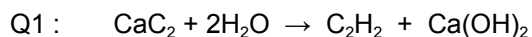


Attention à la question Q10 sur la forme, voire sur le fond.

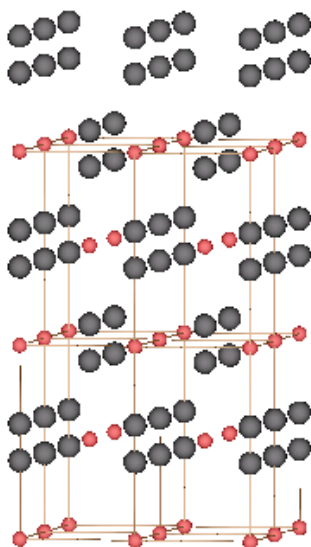
Q2 : Masse molaire du carbure de calcium en g.mol^{-1} $M=64$; 200g correspondent à $200/64=3,125$ mol
 Soit si on prend pour **PRESSIION ATMOSPHERIQUE NORMALE $P=1\text{Atm}=1,013 \cdot 10^5 \text{Pa}$!**, un volume $V=7,21 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$.



Dans la maille cristalline élémentaire de carbure de calcium il y a 4C par maille (0 ; 0 ; 0,406) (0 ; 0 ; 0,594) (1/2 ; 1/2 ; 0,094) (1/2 ; 1/2 ; 0,906) et 2 calcium par maille (0 ; 0 ; 0) et (1/2 ; 1/2 ; 1/2) la masse volumique du carbure est $\rho=(4 \cdot M_{\text{C}}+2 \cdot M_{\text{Ca}})/(a^2 \cdot c \cdot N)$ soit en kg.m^{-3} $\rho=2228$.

Q4 : $\text{C}_1=\text{B}$; $\text{C}_2=\text{C}$; $\text{C}_3=\text{A}$; $\text{C}_4=\text{D}$; Les atomes les plus proches sont soit A et B soit C et D entre lesquels la distance est $d_{\text{cc}}=(0,594-0,406) \cdot c=0,188 \cdot c=2 \cdot 0,94 \cdot c$ soit $d_{\text{cc}}=119,7 \text{ pm}$.

Q5 : En utilisant comme réseau directeur celui des cations Ca^{2+} construite sur la diagonale de face xOy ; on a un réseau quadratique faces centrées dont les paramètres de maille sont $a=547,3 \text{ pm}=387 \cdot \sqrt{2}$ et $c=637,0 \text{ pm}$. (4 entités formulaires par maille) La figure ci-dessous qui part de la maille (ou plutôt du réseau) quadratique centré(e) de Ca^{2+} (en rouge, ou en « petit » si la version est noir et blanc !), montre bien les entités C_2^{2-} ainsi que la « pseudo-maille » multiple quadratique faces centrées (assez loin du « cube » !!)



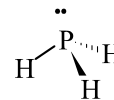
Q6 : La liaison est d'autant plus courte qu'elle est plus forte, or dans l'éthyne la liaison est triple donc plus forte que les simples ou doubles liaisons de l'éthane ou de l'éthène.

Q7 : L'équilibre de dissolution du dihydroxyde de calcium, considéré comme une monobase forte est : $\text{Ca(OH)}_2 \downarrow = \text{Ca(OH)}^+ + \text{OH}^-$ avec une solubilité de $s = 1,6 \text{ g.L}^{-1}$ soit $1,6/74 = 2,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on a une concentration $[\text{OH}^-] = 2,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ soit $\text{pOH} = 1,67$ et $\text{pH} = 12,33$.

Q8 : On a alors deux réactions à prendre en compte :

$\text{Ca(OH)}_2 \downarrow = \text{Ca(OH)}^+ + \text{OH}^-$, d'avancement volumique $X=s$ d'après les hypothèses de l'énoncé, $\text{Ca(OH)}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{OH}^-$ $K_b = 10^{-1.3} = 5 \cdot 10^{-2}$, d'avancement volumique Y (en mol.L^{-1}). On a donc $[\text{OH}^-] = \omega = Y + s$ soit $Y = s - \omega = [\text{Ca}^{2+}]$ et $[\text{Ca(OH)}^+] = X - Y = s - Y = 2s - \omega$ soit $K_b = 5 \cdot 10^{-2} = \omega * (\omega - s) / (2s - \omega)$, la résolution donne $\omega = 3,44 \cdot 10^{-2}$, soit $\text{pOH} = 1,46$ et $\text{pH} = 12,54$.

Q9 : la phosphine PH_3 le phosphore ayant cinq électrons de valence (configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ pour un atome de numéro atomique $Z=15$) la phosphine a huit électrons de valence soit une structure de Lewis avec trois liaisons simples P-H et un doublet non-liant sur le phosphore. Ce qui donne une géométrie modèle AX_3E donc tétraédrique. Le doublet non-liant étant très répulsif puisque non partagé, il ferme les angles $\beta = \text{HPH}$ par rapport à la géométrie idéale donc $\beta < 109^\circ 28'$.



Q10 : La question la plus bizarre et en tous cas mal posée : on ne parle plus depuis longtemps de « variation d'enthalpie (ou entropie) associée à la combustion de l'éthylène » mais d'« enthalpie (ou entropie) standard de réaction » grandeur molaire standard exprimée en J.mol^{-1} (ou $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), la variation d'enthalpie... ΔH elle, est en J.

De plus l'approximation d'Ellingham suppose que $\Delta_r H^\circ$ (et $\Delta_r S^\circ$) sont indépendants de la température soit $\sum_i \nu_i C_{pi}^\circ = 0$;mais pas que $C_{pi}^\circ = 0$ quelque soit i !!, or :

1. Réaction de formation de l'eau : $\text{H}_{2(\text{g})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{g})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$ $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}) = -285,83 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et il n'est pas précisé dans l'énoncé qu'il s'agit d'eau liquide !!!, avec l'approximation d'Ellingham cette valeur est identique à 373K, or à 373K $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ $\Delta_r H^\circ = \Delta_{\text{vap}} H^\circ = +44 \text{ kJ.mol}^{-1}$ heureusement indépendante de T car l'énoncé là encore est bizarre en annonçant « **enthalpie de vaporisation de l'eau à 373K** » pour $\Delta_{\text{vap}} H^\circ_{298}$!!, bref pour $\text{H}_{2(\text{g})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{g})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ $\Delta_r H^\circ_{(\text{kJ.mol}^{-1})} = -285,83 + 44 = -241,83$, valeur valable à toute température.

2. Combustion de l'éthylène : $\text{C}_2\text{H}_2 + 5/2 \text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ $\Delta_r H^\circ_{(\text{kJ.mol}^{-1})} = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) = -241,83 + 2*(-393,51) - 227,40 = -1256,25$.

3. « entropie standard d'ébullition de l'eau à 373K » : à cette température le corps pur est en équilibre donc $\Delta_r G^\circ = 0$ donc $\Delta_r H^\circ_{(\text{Teb})} = T_{\text{eb}} \cdot \Delta_r S^\circ_{(\text{Teb})}$, soit $\Delta_r S^\circ_{(373)} (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}) = 44000/373 = 117,96$.

4. Je donne ma langue au chat on connaît certes $\Delta_r S^\circ$ quelque soit T mais avec seulement $S^\circ_{(298)}$ pour l'eau **supposée liquide ce qui n'est pas précisé** (mais correspond aux valeurs des tables) et sans C_p° cela relève de mission impossible !

5. « enthalpie libre standard de combustion de l'éthylène » à 1500K : on connaît déjà $\Delta_r H^\circ$, on peut calculer $\Delta_r S^\circ_{(298)}$ pour la réaction écrite avec l'eau liquide :

$\Delta_r S^\circ_{(\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})} = 2S^\circ_{\text{CO}_2} + S^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{liq})} - S^\circ_{\text{C}_2\text{H}_2} - 5/2 \cdot S^\circ_{\text{O}_2} = 2*213,77 + 69,95 - 200,93 - 2,5*205,15 = -216,615$. On ajoute à cela l'entropie standard de vaporisation de l'eau, supposée indépendante de T , soit : $\Delta_{\text{vap}} S^\circ_{(\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})} = 117,96$ et l'on obtient la valeur de l'entropie standard de combustion de l'éthylène écrite avec l'eau vapeur $\Delta_r S^\circ_{(\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})} = -216,615 + 117,96 = -98,655$. On a alors $\Delta_r G^\circ_{(1500)} (\text{J.mol}^{-1}) = \Delta_r H^\circ - 1500 \cdot \Delta_r S^\circ = -1256 \cdot 10^3 - 1500 \cdot (-98,655) = -1108,02 \cdot 10^3$.

6. La constante d'équilibre $K^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ/RT) = 3,85 \cdot 10^{38}$, la réaction est quasi-quantitative, heureusement pour les soudeurs au chalumeau oxy-acétylénique.

Q11 : On utilise la loi de Van't Hoff : $d(\ln K^\circ)/dT = \Delta_r H^\circ/RT^2$ soit avec $\Delta_r H^\circ$ indépendant de T , $R \cdot \ln(K^\circ/K'^\circ) = \Delta_r H^\circ \cdot (1/T' - 1/T)$ ici numériquement avec $T \approx T'$, $\Delta T = |(R \cdot T^2 \cdot \ln 10) / \Delta_r H^\circ| = 34,3 \text{ K}$.

Q12 : $(\text{ClO}_4)^-$ tétraoxochlorate(VII) le degré d'oxydation est dans le nom systématique.

Q13 : $3 \text{KClO}_4 + 8 \text{Al} = 4 \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{KCl}$.

Q14 : $8 \text{NH}_4\text{ClO}_4 = 4 \text{N}_2 + 3 \text{HCl} + 5 \text{HClO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$

N.B. : on remarque que dans le passage de 2NH_4^+ à N_2 la variation de N.O. est -3 par azote, alors que dans la réduction de ClO_4^- à HCl , la variation de N.O. est $7 - (-1) = +8$ il faut donc la réduction de 8 azotes pour l'oxydation de 3 chlores pour que les variations des N.O. se compensent, ce que l'on retrouve bien dans le bilan ci-dessus.

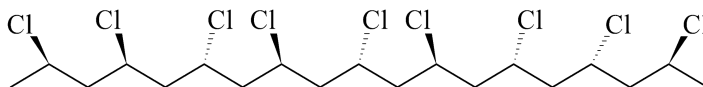
Q15 : [Kr] correspond à 36 électrons : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$.

[Sr], Z=38 a deux électrons supplémentaires dans la sous-couche suivante 5s : [Kr] $5s^2$.

[Ba], Z=56 en obéissant à la règle de Klechkovski est [Kr] $5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2$.

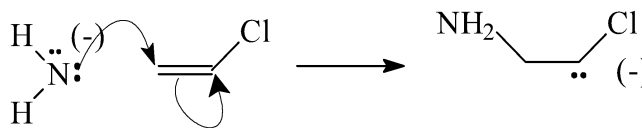
Pour l'atome qui suit le strontium on commence à remplir la sous-couche 4d (cf supra), pour l'atome qui suit le baryum toujours en obéissant à la règle de Klechkovski, on commence à remplir la sous-couche 4f (éléments lanthanides).

Q16 : Dans un polymère atactique il n'y a aucun ordre à grande échelle d'un point de vue stéréochimique : Dans le PVC $(\text{CH}_2\text{CHCl})_n$ atactique les carbones asymétriques sont indifféremment R ou S.

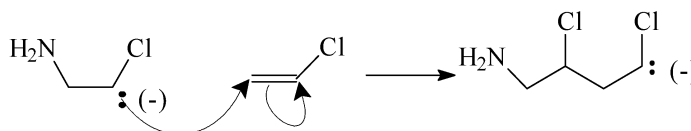


Q17 et Q18:

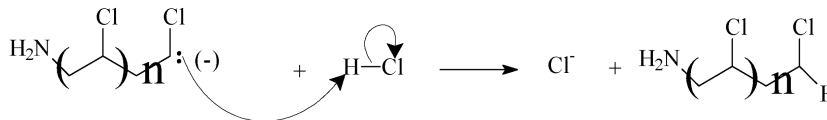
Initiation : addition régiosélective de l'ion amidure sur le carbone non chloré du chlorure de vinyle, pour former un carbanion stabilisé par l'effet inductif attracteur de l'élément chlore.



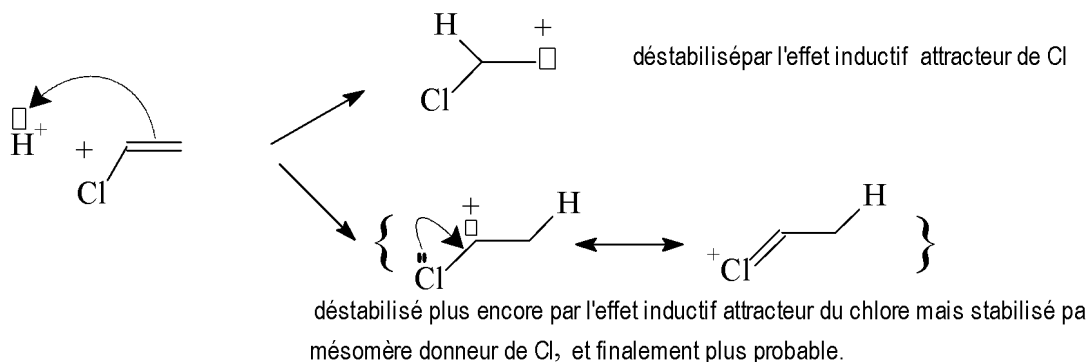
Propagation : même principe de fixation régiosélective de l'anion porteur de chaîne sur le carbone non-chloré, on a une polymérisation tête à queue.



Rupture : l'anion capture un proton sur HCl et libère Cl^- inerte dans le milieu.



La polymérisation anionique fait passer par un intermédiaire réactionnel carbanion dont on vient de voir qu'il est stabilisé (relativement) par l'effet inductif attracteur du chlore. Dans le cas de la polymérisation cationique on formerait un carbocation qui pourrait être :



Au bout du compte bien-entendu, on a toujours une polymérisation tête à queue, mais par un processus plus difficile.