Nom : _____

Prénom : _____

Lycée : _____

Problème I : Chimie scintillante

1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	Total Problème I
2	4	5	3	3	3	4	24



Un feu d'artifice est composé d'un dispositif de propulsion (qui emmène la charge en altitude) et de pastilles (aussi appelées « étoiles ») qui s'enflamment en vol. C'est la combustion de ces pastilles qui provoque le *bang* et libère l'énergie nécessaire à l'excitation des atomes métalliques, eux aussi contenus dans les pastilles, pour produire les couleurs observables depuis le sol.

Partie A : combustion – chaleur – température – bang !

Considérons que le combustible des pastilles est constitué d'un monomère de cellulose de formule chimique $C_6H_{10}O_5$.

a) Dresser l'équation de combustion complète de la cellulose.

$$C_6H_{10}O_5 + 6\ O_2 \rightarrow 6\ CO_2 + 5\ H_2O \qquad (2)$$

Une capsule contient typiquement 0.200 g de cellulose, dont l'enthalpie de formation à 25°C est $\Delta_f H^\circ = -1275\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. En outre, les enthalpies de formation standard de CO_2 et H_2O gazeux sont, à 25°C, respectivement de -393.5 et $-241.8\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b) A partir des données ci-dessus, quelle énergie thermique sera libérée par la combustion de 0.200 g de cellulose sous pression standard ($p = 1$ bar) et à 25°C ?

$\Delta_r H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ(\text{produits}) - \sum \Delta_f H^\circ(\text{réactifs})$

$= (6\cdot(-393,5)+5\cdot(-241,8)) - (-1275+6\cdot 0) = -2295\text{kJ/mol de cellulose} \qquad (2)$

Moles de cellulose dans 0,200 g :

$$n = \frac{0,200}{162,14} \approx 0,001233\ \text{mol} \qquad (1)$$

$Q=0,001233\cdot(-2295)\approx -2,83\text{kJ} \qquad (1)$

Si la combustion se déroule de manière adiabatique, c'est-à-dire que toute l'énergie de combustion sert uniquement à chauffer les produits gazeux formés par la réaction, il est possible d'estimer la température des gaz après la combustion. On considérera que les gaz produits absorbent toute l'énergie thermique produite par la combustion, que la température de l'atmosphère autour de la capsule est initialement de 25°C, et que la pression qui règne autour de la capsule est constante à la pression standard ($p = 1$ bar).



c) Quelle est la température atteinte par les gaz après la combustion ? Les capacités calorifiques molaires moyennes du CO_2 et de H_2O gazeux sont respectivement de 50 et 36 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, et sont constantes dans l'intervalle de température considéré.

Selon la stœchiométrie :

$$1 \text{ mol cellulose} \longrightarrow 6 \text{ mol } CO2 + 5 \text{ mol } H2O = 11 \text{ mol de gaz}$$

Donc pour 0,001233 mol de cellulose :

$n_{CO2} = 6 \cdot 0{,}001233 \approx 0{,}007398$ mol (1)

$n_{H2O} = 5 \cdot 0{,}001233 \approx 0{,}006165$ mol (1)

Si toute l'énergie sert à chauffer les gaz :

$$Q = \sum_i n_i \, C_{p,i} \Delta T$$

$\Delta T = \frac{Q}{n_{CO2} C_{p,CO2} + n_{H2O} C_{p,H2O}} = 2830/0{,}5918 \approx 4781$K (2)

$Tf = Ti + \Delta T \approx 298 + 4781 \approx 5080$ K (1)



L'onde de choc provoquée par la détente adiabatique instantanée des gaz produits lors de la combustion explosive dans l'atmosphère vont produire le *bang* caractéristique du feu d'artifice.

d) Calculer le volume final (en L), qui sera occupé par les gaz émis lors de la combustion de 0.200 g de cellulose. Considérer que les gaz produits se comportent comme le gaz parfait et qu'ils sont instantanément chauffés à la température finale calculée au point C.

Si vous n'avez pas réussi à calculer la température au point C, utiliser la valeur de T_{finale} *= 2000 K.*

$n_{\text{tot}} = 0{,}007398 + 0{,}006165 = 0{,}013563\ \text{mol}$ (1)

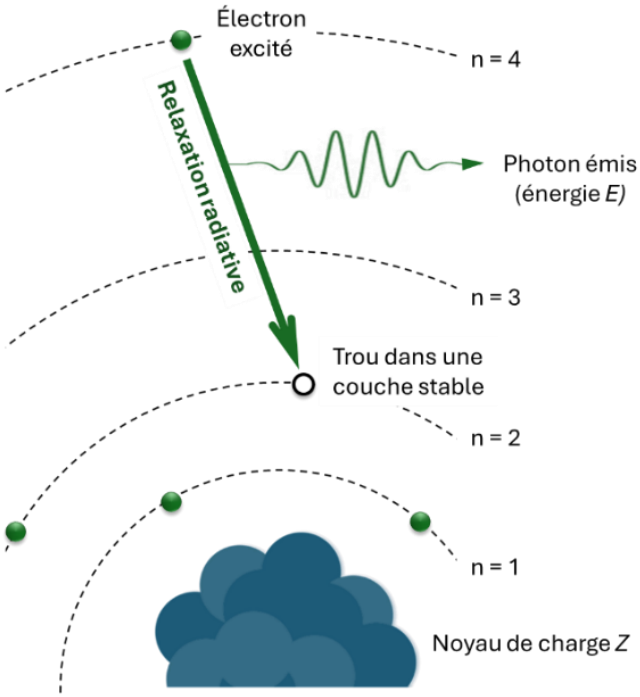
PV=nRT⇒V=nRT/P

$V = \frac{0{,}013563 \cdot 8{,}314 \cdot 5080}{10^5} = 5{,}73\ \text{L}$ (2)

(Pour $T_{fin} = 2000\ \text{K}$: $V = \frac{0{,}013563 \cdot 8{,}314 \cdot 2000}{10^5} = 2{,}26\ \text{L}$)

Partie B : transitions radiatives

Lors de l'explosion des capsules pyrotechniques, les atomes métalliques, présents dans la charge, sont fortement chauffés. Leurs électrons sont alors excités vers des niveaux d'énergie (couches électroniques) instables de haute énergie appelés états excités (n_i), desquels ils vont redescendre vers un état plus stable (n_f). Ce faisant, ils émettent de la lumière : l'énergie est dissipée sous la forme d'un photon d'énergie E bien précise et caractéristique de chaque élément.



Il est possible de modéliser ces transitions, en s'inspirant du modèle simplifié de Bohr : la différence d'énergie entre deux niveaux n_i et n_f correspond à l'énergie du photon émis, *E (en eV)*, selon l'expression mathématique ci-dessous.

$$E\ (en\ eV) = \frac{1240}{\lambda\ (en\ nm)} = 13.6 \cdot Z_{Eff}^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$$

où Z_{Eff} est la charge effective positive du noyau que perçoit l'électron en transition compte tenu de l'écrantage dû aux électrons de cœur

e) Parmi les propositions suivantes, laquelle/lesquelles est/sont vraie(s) ?

3x (1)

	Les électrons de cœurs sont ceux les plus éloignés du noyau.
X	Les électrons de cœurs sont ceux qui sont le plus proche du noyau.
X	Les électrons de cœurs sont ceux le plus stabilisés dans l'atome.
	Les électrons de cœurs sont ceux les moins stabilisés dans l'atome.
X	Les électrons de cœurs ne participent pas aux liaisons chimiques.

Parmi les charges les plus classiques en pyrotechnie, on retrouve les sels chlorés ou nitrés de strontium, baryum, cuivre, sodium ainsi que la poudre d'aluminium, qui donnent respectivement les couleurs rouge, verte, bleue, orange et blanche.

f) Dans le cas du Sr, la transition a lieu entre les niveaux d'énergie 5 et 4, et l'électron impliqué est caractérisé par un Z_{Eff} de 2.50. Quelle longueur d'onde est associée à cette transition et correspond à un photon rouge ?

$\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} = \frac{1}{16} - \frac{1}{25} = 0{,}0225$ (1)

$E = 13{,}6 \cdot (2{,}5)^2 \cdot 0{,}0225 = 1{,}9125eV$ (1)

⇨ $\lambda = 649\ nm$ ➔ *rouge* (1)

g) La couleur orange du sodium ($\lambda = 589$ nm) est produite par les transitions des électrons excités dans la couche n = 3. Sachant que l'électron impliqué est caractérisé par un Z_{Eff} de 1.06, sur quel niveau d'énergie retombe-t-il pour produire un photon de $\lambda = 589$ nm ?

$E = \frac{1240}{589} \approx 2{,}106$ eV (1)

$\frac{1}{n_f^2} = \frac{E}{13{,}6\, Z_{\text{eff}}^2} + \frac{1}{n_i^2}$ =0,1379+0,1111 ≈ 0,249 (2)

➔ $n_f = 2$ (1)

Nom : _____

Prénom : _____

Lycée : _____

Problème II : Χρώμα

2a	2b	2c	2d	2e	Total Problème II
7	5	5	7	4	28

Le chrome a une densité de $\rho = 7{,}14\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Le rayon atomique est de 1,25 Å. Le chrome cristallise dans un système cubique régulier, soit centré sur le corps, soit centré sur les faces.

a) Déterminer dans lequel des deux types de réseau cristallin le chrome cristallise et fournir un calcul transparent à l'appui de votre conclusion.

$r = 1{,}25\ \text{Å} = 1{,}25 \cdot 10^{-10}\ \text{m} = 1{,}25 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}$

Cubique centré :

Longeur d'arrête $a = \frac{4\,r}{\sqrt{3}} = \frac{4 \cdot 1{,}25 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}}{\sqrt{3}} = 2{,}887 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}$ (2)

2 atomes par maille élémentaire

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{n \cdot M}{V} = \frac{2 \cdot 52}{\text{N}_\text{A} \cdot (2{,}88 \cdot 10^{-8})^3} = 7{,}18\,\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$ (1)

Cubique à faces centrées :

Longeur d'arrête $a = \frac{4\,r}{\sqrt{2}} = \frac{4 \cdot 1{,}25 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}}{\sqrt{2}} = 3{,}536 \cdot 10^{-8}\text{cm}$ (2)

4 atomes par maille élémentaire

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{n \cdot M}{V} = \frac{4 \cdot 52}{\text{N}_\text{A} \cdot (3{,}536 \cdot 10^{-8})^3} = 7{,}81\,\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$ (1)

Le chrome cristallise dans une structure cubique centrée. (1)

Les lames de rasoir sont fabriquées à partir d'un alliage fer-chrome. 0,1331 g d'une telle lame a été dissoute dans de l'acide sulfurique dilué chauffé, formant des ions fer(II) et chrome(III). Dans la solution obtenue, le fer a été titré avec une solution de permanganate ($c = 0{,}0205\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) formant des ions fer (III). Le volume utilisé est 20,08 cm^3. Les ions chrome(III) n'ont pas réagi dans ces conditions.

b) Donner les équations ioniques équilibrées pour la dissolution du fer, la dissolution du chrome et de la réaction du dosage.

$Fe + 2\ H_3O^+ \longrightarrow Fe^{2+} + H_2 + 2\ H_2O$
ou
$Fe + 2\ H^+ \longrightarrow Fe^{2+} + H_2$ (1)

$2\ Cr + 6\ H_3O^+ \longrightarrow 2\ Cr^{3+} + 3\ H_2 + 6\ H_2O$
ou
$2\ Cr + 6\ H^+ \longrightarrow 2\ Cr^{3+} + 3\ H_2$ (1)

$5\ Fe^{2+} + MnO_4^- + 8\ H_3O^+ \longrightarrow 5\ Fe^{3+} + Mn^{2+} + 12\ H_2O$
ou
$5\ Fe^{2+} + MnO_4^- + 8\ H^+ \longrightarrow 5\ Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4\ H_2O$ (3)

c) Calculer les fractions massiques de fer et de chrome dans l'alliage.

$n(MnO_4^-) = c \cdot V = 0{,}0205\ mol \cdot 0{,}02008\ L = 4{,}116 \cdot 10^{-4}\ mol$
$n(Fe^{2+}) = 5\ n(MnO_4^-) = 5 \cdot 4{,}116^{-4}\ mol = 2{,}058 \cdot 10^{-3}\ mol$
$m(Fe^{2+}) = n \cdot M = 2{,}058 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot 55{,}8\ \frac{g}{mol} = 0{,}115\ g$ 5x(1)
$\omega(Fe) = \frac{m(Fe)}{m(lâme)} \cdot 100 = \frac{0{,}115\ g}{0{,}1331\ g} \cdot 100 = 86{,}4\ \%$
$\omega(Cr) = 100\ \% - \omega(Fe) = 100 - 86{,}4\ \% = 13{,}6\ \%$

Les revêtements métalliques au chrome peuvent être produits par électrolyse. Une cellule électrolytique a été remplie avec 100 L d'une solution aqueuse contenant $230\ g \cdot L^{-1}$ d' « acide chromique anhydre » (H_2CrO_4). L'électrolyse a ensuite été effectuée à un courant de 1500 A pendant 10 heures. Les objets chromés ont servi de cathode, tandis que l'anode est restée inchangée. L'augmentation de masse au niveau de la cathode était de 670 g.

d) Calculer le rendement actuel en pourcentage pour le processus décrit.

$H_2CrO_4 + 6\,H^+ + 6\,e^- \rightleftharpoons Cr + 4\,H_2O$ (3)

$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \Leftrightarrow n = \frac{I \cdot t}{z \cdot F}$

$n = \frac{1500\ A \cdot (10 \cdot 60 \cdot 60) s}{6 \cdot 96485 \frac{C}{mol}} = 93{,}28$ mol (avec un rendement de 100 %) (2)

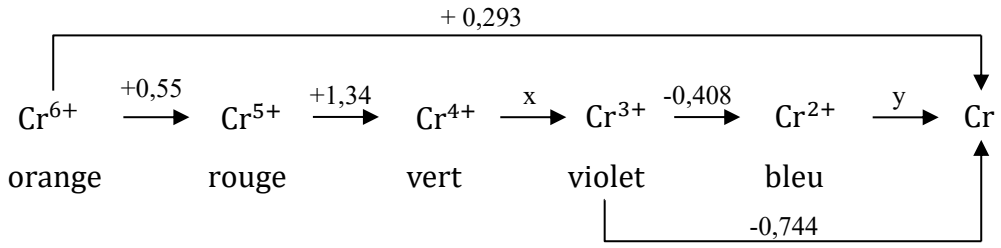
Rendement actuel :

$\%(Cr) = \frac{\Delta m(Cathode)}{n \cdot M} \cdot 100 = \frac{670\ g}{93{,}28\ mol \cdot 52 \frac{g}{mol}} \cdot 100 = 13{,}81\ \%$ (2)

Les composés du chrome présentent un aspect multicolore (Χρώμα = couleur) dépendant du degré d'oxydation du chrome.

Les potentiels de réduction standard (à pH=0) de ces différents ions peuvent être représentés dans un diagramme de Latimer, où chaque flèche (allant de gauche à droite) représente le potentiel de réduction $E°$ par électron gagné.

Les processus à potentiel positif se déroulent spontanément, tandis que ceux à potentiel négatif ne se déroulent que sous tension.



e) Calculer x et y à l'aide du diagramme.

$0{,}55 + 1{,}34 + x - 3 \cdot 0{,}744 = 6 \cdot 0{,}293$ (1)

$\Rightarrow x = 2{,}1$ (1)

$-0{,}408 + 2\,y = 3 \cdot (-0{,}744)$ (1)

$y = -0{,}912$ (1)

Nom : _____

Prénom : _____

Lycée : _____

Problème III : Le monobromure d'astate

3a	3b	3c	3d	3e	3f	3g	3h	Total Problème III
2	5	2	1	2	2	2	5	21

Le composé BrAt a une durée de vie limitée dû à la désintégration radioactive de l'astate. L'astate est l'élément naturellement présent le plus rare dans la croûte terrestre, avec une masse totale estimée à 30 g à tout moment.

a) Estimer combien d'atomes d'astate existent naturellement sur Terre à tout moment. Supposons que tout l'astate soit l'isotope naturellement présent le plus stable, ^{219}At.

$n = m/M = 30/219 \approx 0{,}137$ mol (1)

$N \approx 8{,}2 \times 10^{22}$ atomes (1)

L'astate peut être synthétisé à partir du bismuth par une réaction nucléaire. Le bismuth est obtenu comme sous-produit du raffinage du plomb. Pendant la purification, le magnésium et le calcium sont ajoutés pour former un alliage de plomb et de bismuth. L'alliage A contient 7,91 % de Ca et 9,60 % de Mg en masse. Il n'y a pas de plomb dans l'alliage A.

b) Déterminer la formule empirique de l'alliage A**.**

Calcul des quantités de matière :

$$n(\mathrm{Ca}) = \frac{7{,}91}{40{,}08} \approx 0{,}197 \quad (1)$$

$$n(\mathrm{Mg}) = \frac{9{,}60}{24{,}31} \approx 0{,}395 \quad (1)$$

$$n(\mathrm{Bi}) = \frac{82{,}49}{208{,}98} \approx 0{,}395 \quad (1)$$

On divise par la plus petite valeur (0,197) pour obtenir les rapports :

$\mathrm{Ca{:}Mg{:}Bi} = 1 : \frac{0{,}395}{0{,}197} : \frac{0{,}395}{0{,}197} \approx 1 : 2 : 2$ (1)

$\mathrm{CaMg_2Bi_2}$ (1)

L'alliage A est séparé d'un deuxième alliage, qui contient du plomb, en le faisant réagir avec du chlore gazeux, pour former du bismuth et deux composés ioniques B et C dans un rapport 2:1.

c) Écrire les formules des composés B et C.

B: $MgCl_2$ (1) C: $CaCl_2$ (1)

L'astate peut être obtenu en bombardant des atomes de bismuth avec des particules alpha. Les particules alpha sont des noyaux de ^{4}He à haute énergie, émis par une source radioactive. Lorsqu'une particule alpha entre en collision avec un noyau de bismuth, elle forme un isotope d'astate, ${}^{x}_{y}$At, et deux neutrons :

$$^{209}_{83}\mathrm{Bi} + \alpha \rightarrow {}^{x}_{y}\mathrm{At} + 2\ {}^{1}_{0}n$$

d) Écrire la masse et les numéros atomiques de l'isotope d'astate, ${}^{x}_{y}$At, qui est formé.

x = 211 ; y = 85 (1)

La plupart des atomes de bismuth ne réagissent pas et doivent être retirés du mélange réactionnel. Après addition d'acide nitrique concentré, le bismuth réagit pour former du nitrate de bismuth, un gaz incolore avec une masse molaire de 30,01 $g \cdot mol^{-1}$, et un troisième composé inorganique. Du pur astate, At_2, est isolé par extraction dans un liquide organique avec un solvant organique.

e) Écrire une équation pour la réaction du bismuth avec l'acide nitrique concentré.

$Bi + 4\ HNO_3 \rightarrow Bi(NO_3)_3 + 2\ H_2O + NO$ (2)

BrAt peut etre synthétisé à partir de l'astate en deux etapes. Tout d'abord, Br_2 reagit avec D pour former le compose E. Le compose E reagit avec l'astate pour former BrAt. Le spectre de masse du compose E montre deux pics majeurs de rapport m/z a 205,82 et 207,82.

f) Écrire les formules de D et E.

D : I_2 (1) E : BrI (1)

Le ^{211}At est un émetteur α utilisé pour la radiothérapie ciblée avec une demi-vie de 432 minutes. Un chercheur prépare un radiopharmaceutique consistant en un anticorps monoclonal marqué avec du ^{211}At. La dose injectée contient 20 MBq de ^{211}At. Après l'injection, l'anticorps suit une cinétique d'élimination sanguine approximativement exponentielle avec une demi-vie biologique de 10 heures.

La demi-vie effective (T_{eff}) est le temps nécessaire pour que la radioactivité d'une substance dans un organisme vivant soit réduite de moitié, combinant la décroissance radioactive physique (T_p) et l'élimination biologique (T_b) :

$$\frac{1}{T_{eff}} = \frac{1}{T_p} + \frac{1}{T_b}$$

g) Calculer la demi-vie effective du radiopharmaceutique dans le sang.

$\frac{1}{t_{eff}} = \frac{1}{7,2} + \frac{1}{10} = 0,2389$ ➔ $t_{eff} = 4,19$ h (2)

h) Calculer la fraction de l'activité injectée qui restera dans le sang après 12 heures.

$A = A_0 \left(\frac{1}{2}\right)^{t/t_{eff}}$ (3)

$\frac{A}{A_0} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{12}{4,19}} \approx \left(\frac{1}{2}\right)^{2,865} \approx 0,137$ (2)

≈ **13,7 %** de l'activité injectée reste dans le sang après 12 heures.

Nom : _____

Prénom : _____

Lycée : _____

Problème IV : Les époxydes

4a	4b	4c	4d	4e	4f	4g	4h	Total Problème IV
1	2	2	2	4	4	6	6	27

L'époxy est une famille de plastiques extrêmement résistante et chimiquement durable. Il a une variété d'applications, notamment des adhésifs haute résistance, la fibre de carbone et des meubles décoratifs.

Le plastique époxy est synthétisé à partir de molécules d'époxyde. Un époxyde contient un cycle à trois atomes avec deux atomes de carbone et un atome d'oxygène. Les époxydes sont très réactifs en raison de la contrainte de cycle dans l'anneau à trois atomes.

Exemples d'époxydes :



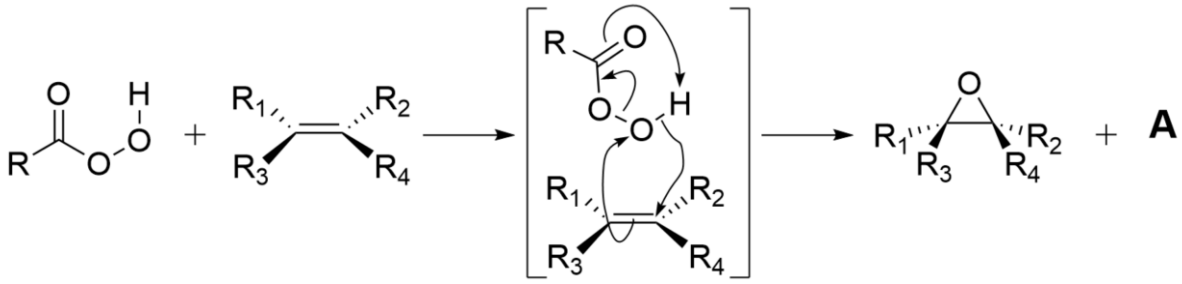
a) Indiquer la formule générale d'un époxyde qui contient *n* atomes de carbone.

$C_nH_{2n}O$ (1)

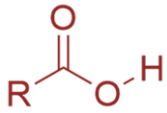
b) Cocher l'angle de liaison approximatif C – C – O pour les molécules suivantes :

	60°	90°	104.5°	107°	109.5°	120°	180°
$C_2H_5OC_2H_5$					X (1)		
	X (1)						

Une méthode courante pour former des époxydes est la réaction des alcènes avec des peracides organiques. Le mécanisme de cette réaction est illustré avec l'état de transition indiqué entre crochets.

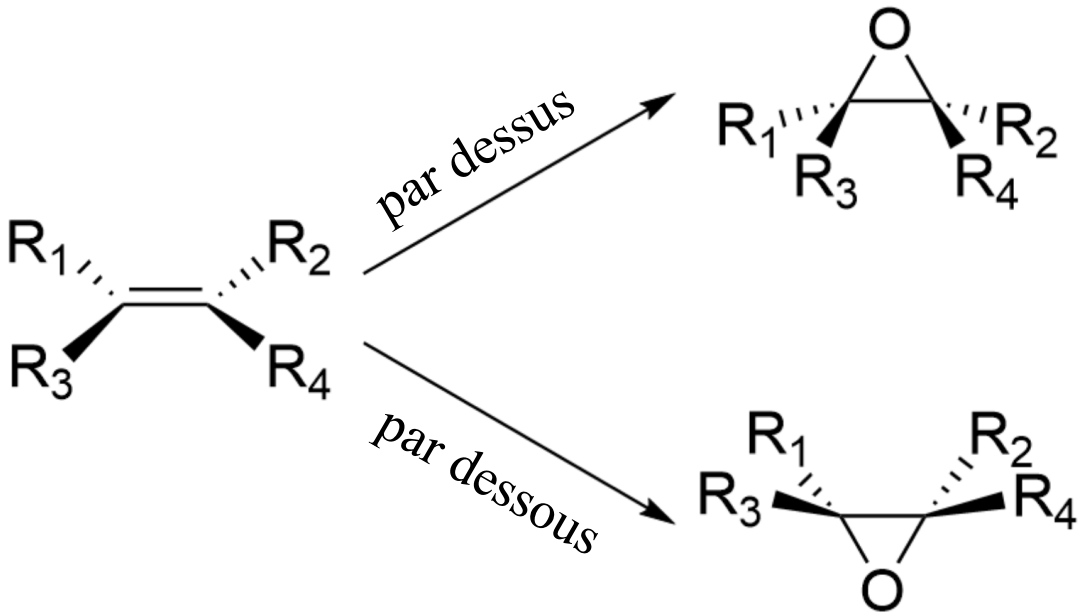


c) Dessiner la structure du composé **A**.

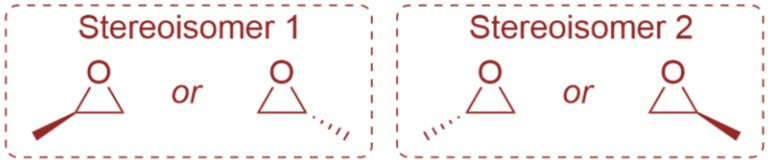


(2)

Ces peracides peuvent ajouter un atome d'oxygène soit au-dessus, soit en dessous de la double liaison, selon l'orientation de l'approche. Cela peut entraîner la formation de stéréoisomères.

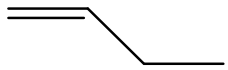
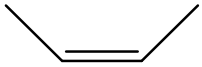
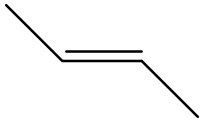
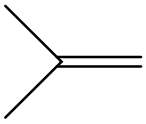


d) Dessiner les structures des deux stéréoisomères formés lorsque le propène réagit avec un peracide.

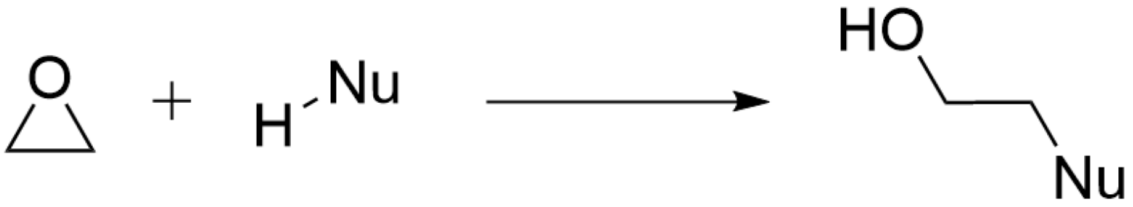


2x (1)

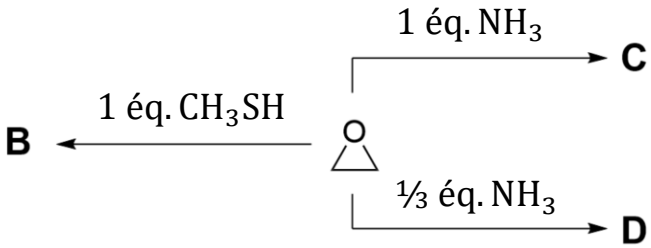
e) Cocher le nombre d'isomères d'époxyde qui seraient formés lors de la réaction de chacun des isomères de C_4H_8 avec un peracide.

Isomère de C_4H_8	**1**	**2**	**3**	**4**
		X (1)		
	X (1)			
		X (1)		
	X (1)			

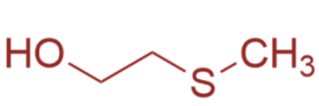
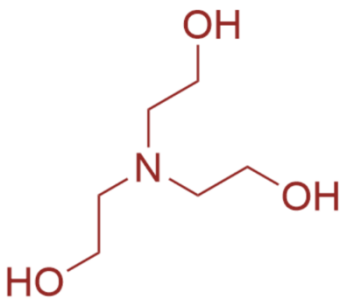
Lorsque les époxydes réagissent avec des nucléophiles, leur cycle à trois atomes s'ouvre, comme illustré dans le schéma général ci-dessous.



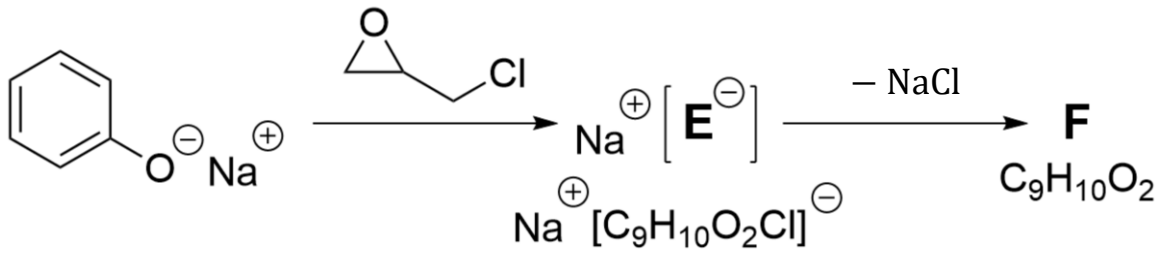
Considérer les réactions suivantes :



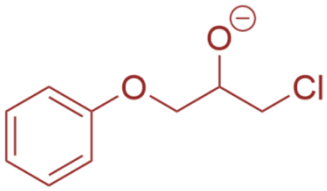
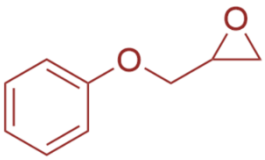
f) Dessinez les structures des composés **B**, **C** et **D**.

 (1)	 (1)	 (2)
B	**C**	**D**

Un époxyde particulièrement utile est appelé épichlorhydrine (C_3H_5OCl). Le phénoxyde de sodium réagit avec l'épichlorhydrine pour former l'anion intermédiaire $\mathbf{E}^-$, qui cyclise ensuite pour former l'époxyde **F**.



g) Dessinez les structures de l'anion intermédiaire $\mathbf{E}^-$ et du composé **F**. La stéréochimie n'est pas requise.

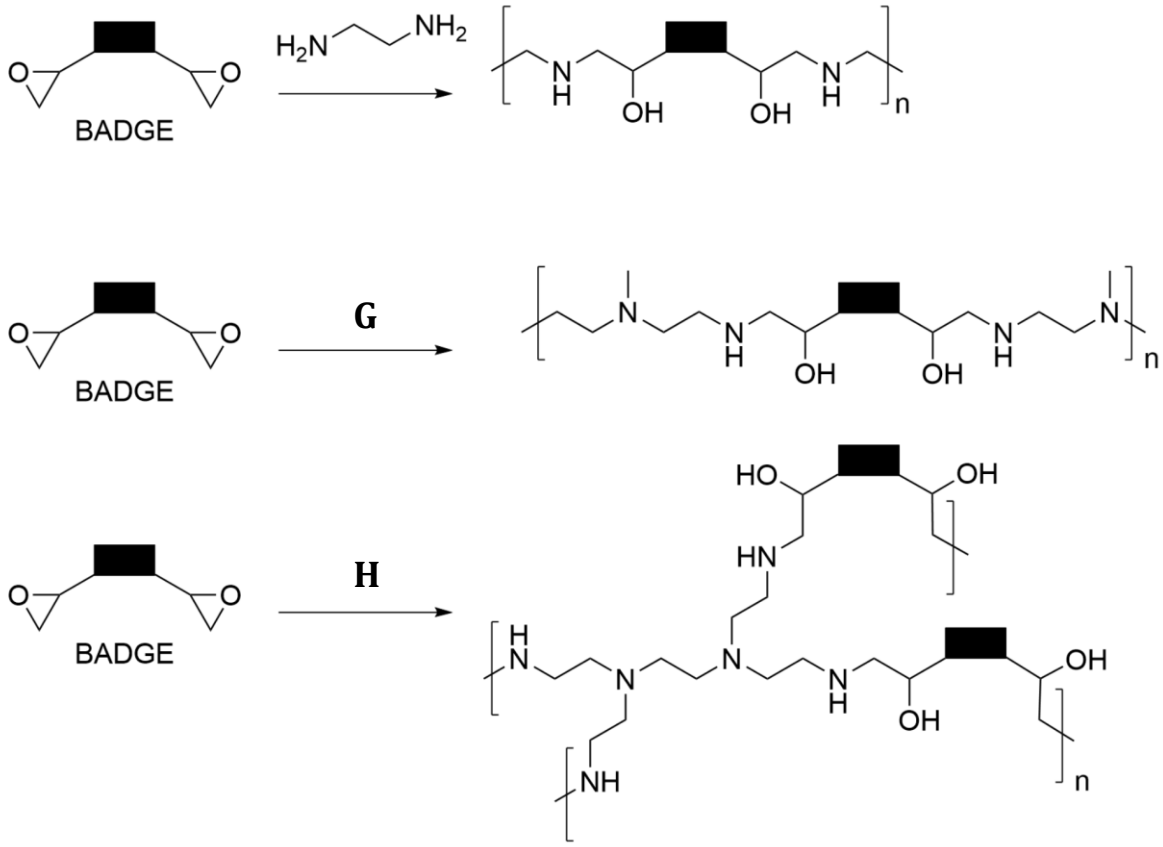
 (3)	 (3)
E^-	**F**

Pour fabriquer du plastique époxy, une résine époxy (qui contient l'époxyde) est mélangée avec un durcisseur (qui contient le nucléophile).

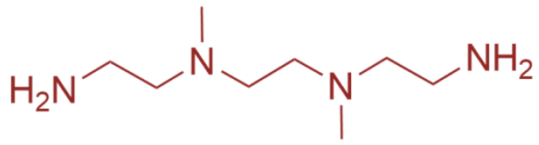
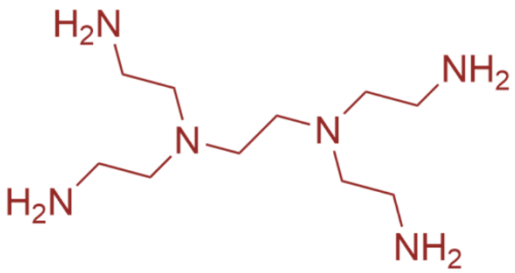


Un ingrédient courant dans la résine époxy est le bisphénol A diglycidyl éther, communément appelé **BADGE**. Celui-ci réagit avec un durcisseur pour former l'époxy. Les unités répétitives de certains époxydes sont illustrées. La structure de BADGE a été simplifiée par un bloc rectangulaire.





h) Dessinez les structures des durcisseurs **G** et **H**.

 (3)	 (3)
G	**H**