

EXERCICE 1 : Synthèse de l'éthanoate d'éthyle

(Extrait de CCP TSI 2000, environ 50 questions au total en 3h)

L'acide éthanoïque est un intermédiaire important de la chimie organique industrielle. Il sert notamment à la fabrication d'esters. On s'intéresse ici à la synthèse de l'ester éthanoate d'éthyle.

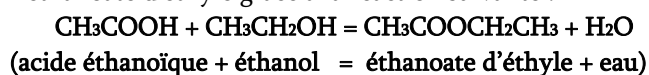
Données : Numéros atomiques : Hydrogène - Z = 1 ; Carbone - Z = 6 ; Oxygène - Z = 8.

1. La molécule d'acide éthanoïque, CH₃COOH.

- 1.1. Donner la configuration électronique des atomes d'hydrogène (H), de carbone (C) et d'oxygène (O).
- 1.2. En déduire la valence la plus courante pour chacun de ces atomes.
- 1.3. Écrire une représentation de Lewis pour la molécule d'acide éthanoïque.
- 1.4. Donner la géométrie de chacun des atomes de Carbone dans cette molécule.

2. Équilibres d'estérification.

On peut préparer l'éthanoate d'éthyle grâce à la réaction suivante :



- 2.1 Écrire les représentations de Lewis des quatre molécules intervenant dans la réaction.
- 2.2 Préciser la géométrie de chaque atome de carbone et d'oxygène.

EXERCICE 2 : Etude de l'élément Argent

(Extrait de Centrale TSI 2004)

Configuration électronique de l'argent

1. L'argent naturel de numéro atomique 47 existe sous deux formes isotopiques : ¹⁰⁷Ag à 51,83%, de masse m₁ = 106,90uma, et ¹⁰⁹Ag à 48,17%, de masse m₂ = 108,90uma.
 - 1.1) Rappeler la définition de l'unité de masse atomique, ainsi que sa valeur en kg (on rappelle la constante d'Avogadro N_A = 6,02.10²³).
 - 1.2) Donner la structure du noyau de chacun de ces deux isotopes.
 - 1.3) Calculer la masse molaire atomique de l'argent naturel (attention à l'unité).
2. Donner la configuration électronique de l'argent dans son état fondamental ; en respectant les trois règles habituelles que vous rappellerez.

À quelle période et quelle colonne de la classification périodique des éléments appartient l'argent ?
3. Le cuivre est situé au-dessus de l'argent dans la classification périodique, donner sa configuration électronique (toujours en respectant les trois règles déjà citées) ; en déduire son numéro atomique.
4. En fait, les configurations électroniques du cuivre et de l'argent se terminent par ns¹ (n-1)d¹⁰. Justifier cette exception.

EXERCICE 3 : L'élément Plomb

(Extrait de CCP TSI 2004)

Données : Numéro atomique du plomb : $Z = 82$

Rayons ioniques : $\text{Pb}^{2+} : r_{\text{Pb}} = 120 \text{ pm}$, $\text{Ti}^{4+} : r_{\text{Ti}} = 68 \text{ pm}$, $\text{O}^{2-} : r_{\text{O}} = 140 \text{ pm}$.

1. Étude de l'atome de plomb

Le plomb existe sous plusieurs formes isotopiques dont les plus abondantes sont les isotopes 206, 207 et 208.

- 1.1. Donner la composition de l'atome de plomb 208.
- 1.2. Quelle est la différence entre les diverses formes isotopiques ?
- 1.3. Dans la classification périodique à 18 colonnes, le plomb est situé dans la 14^{ème} colonne (celle du carbone). En déduire les principaux états d'oxydation du plomb (les ions les plus probables). Donner les formules brutes des oxydes de plomb correspondantes (composés de plomb et d'oxygène).

2. Étude cristallographique

Le titanate de plomb est un solide ionique qui existe à l'état naturel sous le nom de macédonite, il est utilisé dans l'industrie électronique. Sa structure cristalline à haute température est du type perovskite dont la description est la suivante :

- Les ions plomb Pb^{2+} occupent les sommets d'un cube d'arête a
- Les ions oxyde O^{2-} occupent les centres des faces du cube
- L'ion titane Ti^{4+} occupe le centre du cube

- 2.1. Représenter la maille cubique décrite ci-dessus.
- 2.2. En vous référant à la description de la structure, indiquer le nombre d'ions de chaque type par maille, en déduire la formule brute du titanate de plomb et vérifier la neutralité électrique de la maille cubique.
- 2.3. Indiquer pour un ion titane le nombre d'ions oxyde qui sont ses plus proches voisins.
- 2.4. Répondre à la même question pour un ion plomb en considérant les 8 mailles qui entourent l'ion plomb étudié.
- 2.5. Dans les structures ioniques idéales, les ions sont assimilés à des sphères dures et tous les anions sont tangents aux cations qui les entourent. Calculer, dans une structure perovskite idéale, la longueur de l'arête a du titanate de plomb de deux façons différentes : en considérant d'une part que les ions plomb et oxyde sont tangents et d'autre part que les ions titane et oxyde sont tangents (on exprimera la distance entre les centres des ions en fonction des rayons ioniques, puis en fonction de a). La structure du titanate de plomb est-elle une structure ionique idéale ?

EXERCICE 4 : Le Chrome

(Extrait de Centrale TSI 2007)

Du grec khrôma ou du latin chroma (couleur).

Il a été découvert par Louis Vauquelin en 1797. Il est présent dans la croûte terrestre (0,03%), où on le trouve sous forme de chromite (FeCr_2O_4). On le trouve également dans le règne végétal dans la canne à sucre, la levure de bière, les noix, les épices et dans le règne animal dans le foie et les graisses. Il est utilisé dans le chromage des métaux, le tannage du cuir, la teinture de tissus, dans les matériaux d'enregistrement audio et vidéo (oxyde de chrome) ou encore la fabrication de pigments (le chromate de plomb est un pigment jaune et un oxyde de chrome est utilisé dans l'industrie du verre pour donner la couleur vert émeraude). Il est également employé pour faire des alliages comme l'acier inoxydable (70% Fe, 20% Cr, 10% Ni). Plusieurs de ses sels sont de puissants oxydants.

Données : Numéro atomique du chrome : $Z = 24$
 Rayon atomique : $R(\text{Cr}) = 0,118 \text{ pm}$
 Masses molaires : $M(\text{Cr}) = 52,0 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$

1. Configurations électroniques

- 1.1) Donner la configuration électronique du chrome dans son état fondamental, suivant les règles habituelles de remplissage.
- 1.2) Le chrome présente en fait une exception à la règle de remplissage. Proposez une configuration plus stables, et expliquez, en quelques mots, l'origine de cette exception ?
- 1.3) Le chrome est-il un métal de transition ? Justifier la réponse.
- 1.4) Donner la configuration électronique de l'ion Cr^{3+} .
- 1.5) Quel degré d'oxydation maximal (charge de l'ion) peut-on attendre pour le chrome ?

2. Le chrome métallique

Le chrome métallique cristallise dans un réseau cubique centré d'arête a .

- 2.1) Faire un schéma de la maille d'une telle structure.
- 2.2) Combien une maille cubique compte-t-elle, en propre, d'atomes de chrome ?
- 2.3) En supposant qu'il y ait dans une telle structure un contact entre les atomes sur la diagonale du cube, déterminer le paramètre de maille a .
- 2.4) Déduire des résultats précédents la masse volumique du chrome, et sa densité.

3. Les oxydes de chrome

On considère les deux oxydes de chrome CrO_3 et Cr_2O_3 (utilisé dans les rubis artificiels). La structure cristalline de l'un des deux peut être décrite par une maille cubique : les ions chrome occupent les sommets et les ions oxyde O^{2-} le milieu des arêtes.

- 3.1) Quel est le degré d'oxydation du chrome dans chacun de ces deux oxydes ?
- 3.2) Quelle est la formule de l'oxyde décrit par la structure ci-dessus ?

4. Le chrome dans la nature

Le principal minerai de chrome est la chromite $\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{O}_z$. Le chrome s'y trouve sous la forme d'ions Cr^{3+} et l'oxygène sous la forme d'ions O^{2-} . Les ions du fer sont, quant à eux, sous la forme d'ions Fe^{2+} .

La chromite cristallise dans une structure que l'on peut décrire de la manière suivante :

- les ions de l'oxygène forment un réseau cubique à faces centrées
- ceux du chrome occupent les centres de 4 des arêtes et le centre du cube
- un ion du fer se trouve au centre de l'un des petits cubes d'arête $a/2$ contenus dans la maille cubique (a étant le paramètre de la maille).

- 4.1) Représenter la maille conventionnelle du réseau cubique à faces centrées formé par les ions de l'oxygène seuls.
- 4.2) Dénombrer les différents types d'ions contenus dans une maille.
- 4.3) Quelle est la formule de la chromite ?
- 4.4) Sous quel degré d'oxydation q se trouve le fer dans le cristal ?