

Exercices

l'intégrale

Nicolas Lescure
Bruno Mombelli

Chimie

**90 exercices et problèmes corrigés
dont 17 à l'aide de *Maple* et *Simultit*
rappels de cours**

1^{re} année PSI et PC

DUNOD

Nicolas Lescure
Bruno Mombelli

CHIMIE

90 exercices et problèmes corrigés dont 17 à l'aide de *Maple* et *Simultit*

Ce recueil d'exercices résolus de chimie couvre le programme de première année des filières PSI et PC.

Chaque chapitre débute par un résumé de cours, suivi de nombreux exercices, qui s'articulent en trois catégories :

- les exercices d'application, qui permettent de dégager les notions essentielles du cours ;
- une rubrique « Qu'en pense-t-on au labo ? », dont le but est de mettre en relation le cours et les TP ; ces exercices sont conçus de manière à donner un sens concret au phénomène étudié ;
- des problèmes de concours enfin, pour vérifier les acquis et préparer à l'examen.

Certaines questions proposent une solution assistée par ordinateur, soit grâce à *Maple*, dont les applications à la chimie sont d'un intérêt parfois méconnu, soit à l'aide de *Simultit*, logiciel de simulation très couramment utilisé. Ici, l'accent est mis sur le raisonnement et la méthode à mettre en œuvre.

Après chaque énoncé, les auteurs donnent des conseils destinés à guider l'étudiant dans sa résolution de l'exercice. La solution est alors proposée, claire et détaillée.

EXERCICES

NICOLAS LESCURE
est professeur
au lycée Montaigne
à Bordeaux.

BRUNO MOMBELLI
est professeur
au lycée Sud Médoc
à Le Taillan.

MATHÉMATIQUES

PHYSIQUE

CHIMIE

SCIENCES DE L'INGÉNIEUR

INFORMATIQUE



9 782100 045433

ISBN 2 10 004543 1
Code 044543

<http://www.dunod.com>





Table des matières

CHAPITRE 1 • STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES MOLÉCULES (PC)	1
RAPPELS DE COURS	1
1. Théorie des orbitales moléculaires	1
1.1 Méthode LCAO (Linear Combinaison of Atomic Orbital)	1
1.2 L'ion H_2^+	1
1.3 Molécules diatomiques homonucléaires A_2	2
1.4 Molécules hétéronucléaires A-B	5
1.5 Ordre de liaison (ou indice de liaison)	5
1.6 Conclusion	5
2. Théorie du champ cristallin	5
2.1 Les complexes	5
2.2 Champ cristallin (J. Bethe)	5
2.3 Champ cristallin octaédrique	6
2.4 Aspect énergétique	6
EXERCICES	7
A. Applications directes du cours	7
A.1 L'ion H_2^+ et la molécule H_2	7
A.2 Diagrammes d'orbitales moléculaires	8
A.3 Quelques propriétés comparées des modèles de Lewis et de chimie quantique	9
A.4 Influence d'un ligand basique sur la réactivité d'un complexe du cobalt II vis-à-vis du dioxygène (d'après Archimède 97)	9
B. Qu'en pense-t-on au labo ?	10
B.1 Propriétés optiques des ions des éléments de transition	10
B.2 Propriétés magnétiques des ions des éléments de transition	12
C. Problèmes de concours	13
C.1 Concours communs polytechniques, PC, PTC, 1998 (1/4)	13
C.2 ENS, Ulm et Lyon, 1997	14
CORRECTION DES EXERCICES	16

CHAPITRE 2 • APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE À LA CHIMIE (PC-PSI)	29
RAPPELS DE COURS	29
1. Grandeurs d'état	29
1.1 Introduction	29
1.2 État standard, grandeurs standard	29
1.3 Rappels sur le gaz parfait	29
2. Énergie interne, enthalpie	30
2.1 Énergie interne, énoncé du premier principe	30
2.2 Travail, chaleur, capacité calorifique molaire c_v	30
2.3 Fonction d'état enthalpie H , capacité calorifique molaire c_p	31
3. Enthalpie et énergie interne de réaction	31
3.1 Grandeurs standard de réaction	31
3.2 Variation de $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r U^0$ avec la température	32
3.3 Relation entre $\Delta_r U^0$ et $\Delta_r H^0$	32
3.4 Loi de Hess	32
3.5 Enthalpie standard de formation	32
3.6 Énergie de liaison	33
4. Autres réactions	33
4.1 Changement d'état	33
4.2 Réaction d'ionisation et réaction d'attachement électronique	33
4.3 Énergie réticulaire, enthalpie standard réticulaire	34
EXERCICES	34
A. Applications directes du cours	34
A.1 Enthalpies standard de réaction	34
A.2 Enthalpie standard de formation, loi de Hess	34
A.3 Variation d'enthalpie	35
A.4 Enthalpie standard de combustion	35
A.5 Température de flamme	36
A.6 Enthalpie réticulaire (d'après CCP 1997)	37
A.7 Coefficients thermoélastiques, équation d'état	37
B. Qu'en pense-t-on au labo ?	38
B.1 Mesures de la capacité calorifique de l'aluminium	38
B.2 Détermination de chaleurs latentes de vaporisation	38
B.3 Enthalpie standard de réaction	40

CHAPITRE 4 • RÉACTIONS DE COMPLEXATION (PC-PSI) 89

RAPPELS DE COURS 89

1. Équilibre de complexation 89
 - 1.1 Loi d'action de masse 89
 - 1.2 Calcul des concentrations des espèces chimiques en solution 90
2. Stabilité d'un complexe 91
3. Dosage complexométrique 91

EXERCICES 91

- A. Applications directes du cours 91
 - A.1 Concentration de complexes en solution 91
 - A.2 pH et stabilité des complexes 92
 - A.3 Étude Simultit 92
- B. Qu'en pense-t-on au labo ? 93
 - Dosage de Ca^{2+} et Mg^{2+} par l'EDTA 93
- C. Problèmes de concours 96
 - Agro, 1998, 3^e partie, dosage de la glycine 96

CORRECTION DES EXERCICES 99

CHAPITRE 5 • RÉACTIONS DE PRÉCIPITATION (PC-PSI) 111

RAPPELS DE COURS 111

1. Équilibre de précipitation-dissolution 111
 - 1.1 Solubilité molaire d'un solide ionique, s 111
 - 1.2 Produit de solubilité (loi d'action de masse) 111
 - 1.3 Condition de précipitation 111
2. Interactions entre espèces chimiques et solubilité 111
 - 2.1 Effet d'ions communs 111
 - 2.2 Précipitation et réaction de complexation associée 112
 - 2.3 Précipitation et réaction acido-basique associée 112
 - 2.4 Conclusion 112
3. Dosage par précipitation 112
 - 3.1 Courbe de dosage 112
 - 3.2 Utilisation d'un indicateur coloré 113

B. Qu'en pense-t-on au labo ?	138
B.1 Mesures potentiométriques, méthode de Gran	138
B.2 Réaction de l'ion argent (I) avec l'ammoniac	139
C. Problème de concours	140
C.1 CCP option MT (1997)	140
C.2 Mines-Ponts, 1998, (partie 1)	142
CORRECTION DES EXERCICES	142
 CHAPITRE 7 • LES ALCÈNES (PC)	161
RAPPELS DE COURS	161
1. Présentation	161
1.1 Définition	161
1.2 État physique dans les conditions ambiantes	161
2. Relation structure-réactivité	161
2.1 Quelques données sur la liaison éthylénique	161
2.2 Polarité d'une liaison éthylénique et conséquence	162
2.3 Structure électronique	162
2.4 Réactivité	162
3. Additions électrophiles (AE)	163
3.1 Bilan	163
3.2 Exemples d'additions	163
3.3 Mécanisme et caractéristiques de ces additions	163
4. Additions radicalaires (AR)	164
4.1 Conditions opératoires	164
4.2 Régiosélectivité	164
EXERCICES	164
A. Applications directes du cours	164
A.1 Aspect thermodynamique des réactions d'addition sur les alcènes	164
A.2 Additions sur les alcènes et régiosélectivité	165
A.3 Concurrence de la réaction du solvant sur une réaction d'addition	165
A.4 Stéréochimie de la réaction de chloration d'alcènes	165
A.5 Additions sur les alcènes, mésomérie et conséquence	165
A.6 Polymérisation radicalaire de l'éthylène	166
B. Qu'en pense-t-on au labo ?	167
B.1 Addition du bromure d'hydrogène sur l'hex-1-ène en milieu radicalaire	167
B.2 Synthèse d'une bromhydrine	167

CHAPITRE 9 • LES MATÉRIAUX POLYMÈRES (PC) 211

RAPPELS DE COURS 211

1. Structure des polymères : du monomère au matériau 211
 - 1.1 Monomères 211
 - 1.2 Structure des polymères 211
 - 1.3 Tacticité : stéréochimie d'une chaîne linéaire 212
 - 1.4 Morphologie des polymères : zones amorphes et zones cristallines 213
 - 1.5 Classification des polymères 214
2. Méthodes de synthèse 214
 - 2.1 Généralités 214
 - 2.2 Polymérisation radicalaire 215
 - 2.3 Polymérisation anionique 215
 - 2.4 Polymérisation cationique 215

EXERCICES 215

- A. Applications directes du cours 215
 - A.1 Formule et structure d'un polymère 215
 - A.2 Quelques propriétés du polyamide 6-6 (nylon) 216
 - A.3 Polymérisation et stéréorégularité 216
 - A.4 Polymérisation du méthacrylate de méthyle 217
 - A.5 Synthèse d'une résine échangeuse d'ions 217
 - A.6 Stéréochimie d'une chaîne polymérique 218
- B. Qu'en pense-t-on au labo ? 218
 - B.1 Exemples de réaction de polymérisation (d'après BUP 708) 218
 - B.2 Plastification d'un polymère 218
- C. Problème de concours 219

Mines d'Albi, Alès, Douai, Nantes (1998) partie 3 219

CORRECTION DES EXERCICES 221

CHAPITRE 10 • STRUCTURES CRISTALLINES. APPLICATION AUX CRISTAUX MÉTALLIQUES (PSI) 233

RAPPELS DE COURS 233

1. Structures cristallines 233
 - 1.1 Généralités 233
 - 1.2 Description du cristal 233
 - 1.3 Les 14 réseaux de Bravais 234
 - 1.4 Différents types de cristaux 237

EXERCICES	254
A. Applications directes du cours	254
A.1 Halogénures ioniques	254
A.2 Stockage du dihydrogène	254
A.3 Le chlorure d'argent	255
A.4 Structure de l'uranite	255
A.5 Le mercure	255
A.6 Cristaux covalents, cristaux moléculaires	256
C. Problème de concours	256
C.1 CONCOURS MT (partie E) 1998 : chimie du bore	256
C.2 ENGEES (option PSI) 1998	258
CORRECTION DES EXERCICES	258
 ANNEXE A • MAPLE	 269
 ANNEXE B • NOMENCLATURE	 281
 Classification périodique des éléments	 283
Index	285