



Concours ITA session 2013

Composition : **Chimie 2**

Durée : **2 Heures**

*Les calculatrices sont autorisées
Cette épreuve comporte trois exercices indépendants*

ATOMISTIQUE

Isotopes du titane :

Isotope	⁴⁶ Ti	⁴⁷ Ti	⁴⁸ Ti	⁴⁹ Ti	⁵⁰ Ti
Abondance atomique (%)	8,0	7,8	73,4	5,5	5,3

Numéros atomiques : Ti : 22

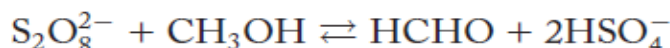
n	1	2	3	4
n*	1	2	3	3,7

électron n° "i" (subit l'effet d'écran)	1s	0,30				
	2s, p	0,85	0,35			
	3s, p	1	0,85	0,35		
	3d	1	1	1	0,35	
	4s, p	1	1	0,85	0,85	0,35
	1s	2s, p	3s, p	3d	4s, p	
	électron n° "j" (crée l'effet d'écran)					

- 1) Donner la définition du terme isotope. Illustrer par un exemple.
- 2) En faisant l'approximation que la masse molaire atomique de chacun des isotopes exprimée en g.mol⁻¹ est égale à son nombre de masse. Calculer la masse molaire atomique de l'élément titane.
- 3) Donner la configuration électronique de l'atome de titane dans son état fondamental.
- 4) On se propose de vérifier que cette configuration est bien celle de l'état fondamental en calculant la différence d'énergie entre cette configuration (notée Ti) et la configuration 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁴ (notée Ti*) en utilisant les règles de Slater.
 - a) Donner l'expression de la différence d'énergie entre les deux configurations (E(Ti*) – E(Ti)) en fonction des énergies des orbitales atomiques E_{3d}(Ti*), E_{3d}(Ti) et E_{4s}(Ti).
 - b) On donne la valeur de l'énergie de ces orbitales atomiques dans le cadre du calcul de Slater : E_{3d}(Ti*) = -13,15 eV, E_{3d}(Ti) = - 20,13 eV et E_{4s}(Ti) = - 9,86 eV. Conclure quand à la position relative de ces deux niveaux.
- 5) Calculer l'énergie de première ionisation de l'atome de titane depuis sa configuration fondamentale par la méthode de Slater.
- 6) Donner la formule VSEPR du chlorure de titane (IV). Indiquer la géométrie de cette molécule.

CINETIQUE CHIMIQUE

Une solution aqueuse de méthanol de concentration 2 mol.L⁻¹ est oxydée par une solution de peroxydisulfate de sodium à la température de 80 °C selon l'équation :

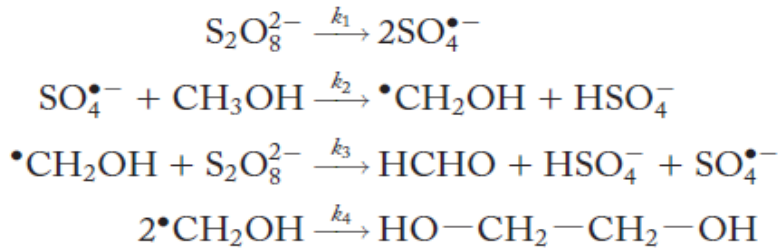


On a réalisé plusieurs expériences pour différentes concentrations de peroxydisulfate. La vitesse initiale de la réaction a été mesurée et reportée dans le tableau suivant :

concentration initiale en peroxydisulfate (mol.L ⁻¹)	0,020	0,015	0,010
vitesse initiale (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	3,96.10 ⁻³	2,57.10 ⁻³	1,40.10 ⁻³

1. Donner l'expression générale de la vitesse en fonction des concentrations des réactifs.

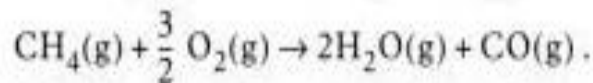
- Montrer que l'on peut déterminer l'ordre partiel α de la réaction par rapport à l'ion peroxodisulfate grâce aux expériences réalisées ; donner en particulier la relation entre v_0 et α .
- Déterminer la valeur de α .
- On propose le mécanisme suivant :



- Quelles sont les réactions d'initiation, de propagation et de rupture dans le mécanisme proposé ?
- Qu'est ce que « l'approximation de l'état quasi stationnaire » ? Peut-on l'appliquer aux radicaux libres ?
- Déterminer l'expression de la **vitesse initiale de formation du méthanal**. Vérifier que l'ordre de la réaction par rapport à l'ion peroxodisulfate ainsi déterminé est en accord avec celui trouvé expérimentalement.

THERMOCHIMIE

Le méthane réagit dans l'air avec la proportion théorique d'oxygène selon l'équation bilan :



En admettant que 10 % de la chaleur dégagée par la réaction soient perdus, déterminer la température atteinte, dite température de flamme, lorsqu'on fait réagir, sous p^0 , du méthane avec la quantité d'air nécessaire à sa disparition complète.

Les gaz sont pris initialement à 25 °C.

Données :

$$\Delta_f H^0(\text{CO}, \text{g}) = -110,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$\Delta_{\text{vap}} H^0(\text{H}_2\text{O}, \ell) = +40,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$\Delta_f H^0(\text{CH}_4, \text{g}) = -74,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -245,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

Capacités calorifiques à pression constante C_p^0 en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$\text{-- pour } \text{N}_2(\text{g}) : C_p^0 = 27,88 + 4,27 \cdot 10^{-3} T ;$$

$$\text{-- pour } \text{CO}(\text{g}) : C_p^0 = 28,42 + 4,10 \cdot 10^{-3} T ;$$

$$\text{-- pour } \text{H}_2\text{O}(\text{g}) : C_p^0 = 30,01 + 10,71 \cdot 10^{-3} T .$$

L'air est formé de 20 % de dioxygène et de 80 % de diazote en volume.

NB : Mélange initial stœchiométrique