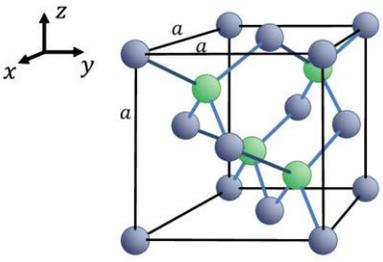
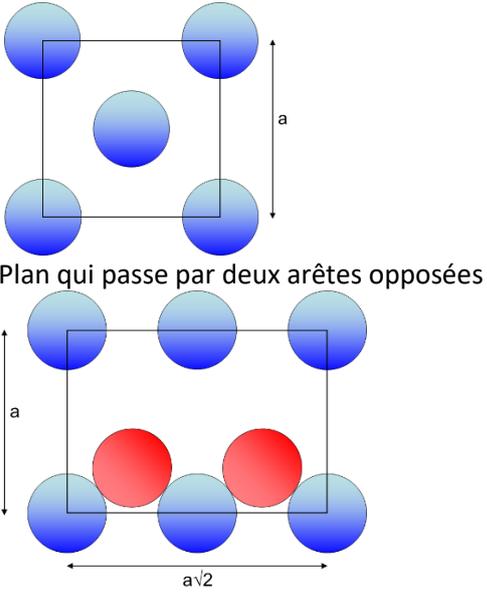
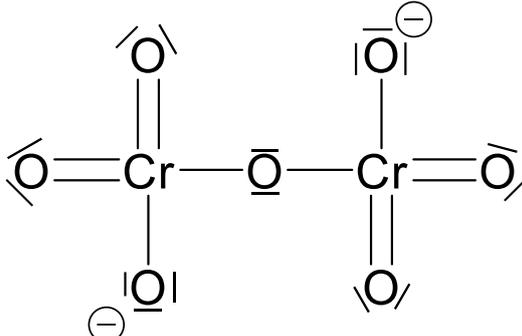
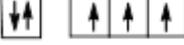
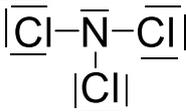
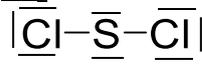
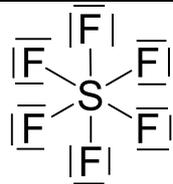


Partie I	
1.	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^2$ L5 C14
2.	$Ge : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$ $Pb : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$
3.	C
4.	
5.	8 atomes dans la maille pour étain $\alpha$ $\rho = X M_{Sn} / N_a a^3$ $a = 6,49 \text{ \AA}$
6.	$r = a\sqrt{3}/8$ $r = 1,41 \text{ \AA}$ $C = 8 \times 4/3 \pi R^3/a^3$ $C = 0,34$ Non compact
7.	Face du cube  Plan qui passe par deux arêtes opposées
8.	Pour $\beta$ , $\rho = 4 M_{Sn} / N_a a^2 c = 7,33 \text{ g.cm}^{-3}$ $C = 0,44$
9.	Volume sous la forme $\alpha = 0,173L$ Volume sous la forme $\beta = 0,136L$
10. bonus	Explication succincte attendue
11.	$(^{+IV})SnO_2 + 4H_3O^+ + 2e^- = (^{+II})Sn^{2+} + 4H_2O$ $(^0)Pb = (^{+II})Pb^{2+} + 2e^-$ $SnO_2 + 4H_3O^+ + Pb \rightarrow Sn^{2+} + 4H_2O + Pb^{2+}$ 2 moles d' $e^-$ échangées par mole de $SnO_2$
12.	$\Delta E^\circ = 0,14 - (-0,13) = 0,27V$ avec $n = 2$ , $\Delta E^\circ = 0,27V > 0,4/2$ La réaction est donc totale (simple flèche)

	$n \text{SnO}_2 = n (\text{Sn}^{2+})$
13.	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow 2\text{K}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 
14.	$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $(+VI)^{*2}\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = (+III)^{*2}\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ $3 \text{Sn}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow 3 \text{SnO}_2 + 2\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ 6 moles d'e <sup>-</sup> échangées par mole d'ion dichromate
15.	$\Delta E^\circ = 1,33 - 0,14 = 1,19\text{V}$ avec $n = 6$ , $\Delta E^\circ = 1,19\text{V} > 0,4/6$ La réaction est donc totale (simple flèche) $\frac{n (\text{Sn}^{2+})}{3} = n (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$
16.	$[\text{Sn}^{2+}] = 3 * [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] * V$
17.	$\text{Teneur en SnO}_2 = \frac{m(\text{SnO}_2)}{m(\text{totale})} = \frac{3 * [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] * V * M(\text{SnO}_2)}{m(\text{totale})}$ $= 5,02\%$
18.	Sinon le dichromate pourrait réagir avec le Pb en excès et pas seulement avec Sn <sup>2+</sup> (Cf potentiels standards)
19.	1 : sp <sup>2</sup> 2 : sp <sup>3</sup> 3 : sp <sup>3</sup> 4 : sp <sup>2</sup>
20.	Liaison (a) : libre rotation empêchée + justification (illustration ou non)  Liaison (b) : libre rotation possible + justification par le fait que ça soit une liaison sigma.
Partie II	
21.	Azote : $1s^2 2s^2 2p^3$  Phosphore : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$  Soufre : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ 
22.	$\text{NCl}_3$  / pyramide trigonale / <109.5° $\text{SCl}_2$  / coudée / <109.5° $\text{SF}_6$



/ octaédrique / 90°

23.  $\text{NCl}_5$  ne peut pas exister : non-respect de la règle de l'octet  
 $\text{PCl}_5$  peut exister : extension de la règle de l'octet (3d)

Partie III : Spectro des alcalins

24.  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^1$   $Z=55$

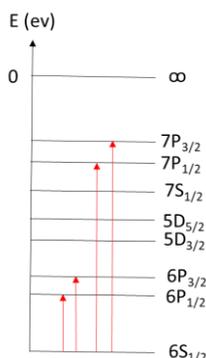
25. Couplage spin-orbite

Valeur de j  $\left| l \pm \frac{1}{2} \right|$

26.  $E_i = 3.89 \text{ eV}$   
 $E_i$  - élevée que  $E_i$  de l'élément qui le précède car c'est un gaz rare (stable)

27. Etant données les règles de sélection, seules sont possibles les transitions :

- $6S_{1/2} \rightarrow 6P_{1/2}$  ( $\Delta l = 1$   $\Delta j = 0$ )  
 $6S_{1/2} \rightarrow 6P_{3/2}$  ( $\Delta l = 1$   $\Delta j = 1$ )  
 $6S_{1/2} \rightarrow 7P_{1/2}$  ( $\Delta l = 1$   $\Delta j = 0$ )  
 $6S_{1/2} \rightarrow 7P_{3/2}$  ( $\Delta l = 1$   $\Delta j = 1$ )



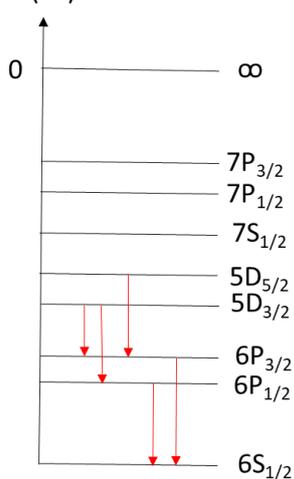
28. 2 Raies bleues

- Gamme :  $400 \text{ nm} < \lambda < 600 \text{ nm}$  /  $4000 \text{ \AA} < \lambda < 6000 \text{ \AA}$
- Identification des raies dans la gamme :  $2,067 < E(\text{eV}) < 3.100$  :



- Vérification que les transitions sont permises et calcul des longueurs d'ondes :  $\lambda = 459 \text{ nm}$  &  $\lambda = 455 \text{ nm}$

29.  $E(\text{eV})$



5 raies

Partie IV : Réactions acido-basiques

30.  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$   
 Espèces présentes en solution :  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$  car la réaction est totale  
 $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$   
 $\text{pH} = 2$

31. Dissolution du sel :  $\text{NaNO}_2 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{NO}_2^-$   
 Espèces présentes en solutions  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{Na}^+$   
 Calcul de la concentration =  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

32.	$\text{NO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $K_T^\circ = \frac{[\text{HNO}_2]_{eq.}}{[\text{NO}_2^-]_{eq.} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq.}} = \frac{1}{K_a} = 10^{3,30}$																								
33.	<p><math>Q_0 = 0 &lt; K_T^\circ</math> et <math>10^{-4} &lt; K_T^\circ &lt; 10^4</math> Donc la réaction est favorisée dans le sens direct et est équilibrée.</p> <table border="1" style="margin-left: 20px;"> <thead> <tr> <th></th> <th><math>\text{NO}_2^-</math></th> <th><math>+</math></th> <th><math>\text{H}_3\text{O}^+</math></th> <th><math>=</math></th> <th><math>\text{HNO}_2</math></th> <th><math>+</math></th> <th><math>\text{H}_2\text{O}</math></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>to</td> <td>0,10</td> <td></td> <td>0,010</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>t</td> <td>0,10 - x</td> <td></td> <td>0,010 - x</td> <td></td> <td>x</td> <td></td> <td>x</td> </tr> </tbody> </table> $K_T^\circ = \frac{[\text{HNO}_2]_{eq.}}{[\text{NO}_2^-]_{eq.} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq.}} = \frac{x}{(0,10 - x)(0,010 - x)} = 10^{3,30}$ $x^2 - 0,1105x + 10^{-3} = 0$ <p>La résolution de l'équation du second degré donne <math>x = 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}</math></p> <p><math>[\text{NO}_2^-] = 1,0 \cdot 10^{-1} - 9,9 \cdot 10^{-3} = 9,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}</math></p> <p><math>[\text{HNO}_2] = 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}</math></p> $K_T^\circ = \frac{[\text{HNO}_2]_{eq.}}{[\text{NO}_2^-]_{eq.} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq.}} \text{ donc } [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq.} = \frac{[\text{HNO}_2]_{eq.}}{[\text{NO}_2^-]_{eq.} \cdot K_T^\circ} = \frac{9,9 \cdot 10^{-3}}{9,0 \cdot 10^{-2} \times 10^{3,3}}$ $= 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ <p><math>[\text{Na}^+] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}</math></p> <p><math>[\text{Cl}^-] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}</math></p>		$\text{NO}_2^-$	$+$	$\text{H}_3\text{O}^+$	$=$	$\text{HNO}_2$	$+$	$\text{H}_2\text{O}$	to	0,10		0,010					t	0,10 - x		0,010 - x		x		x
	$\text{NO}_2^-$	$+$	$\text{H}_3\text{O}^+$	$=$	$\text{HNO}_2$	$+$	$\text{H}_2\text{O}$																		
to	0,10		0,010																						
t	0,10 - x		0,010 - x		x		x																		
34.	<p>PH = 4.3</p> <p>Diagramme de prédominance</p>																								
35. bonus	<p>Taux d'avancement</p> <p><math>n(\text{HCl}) = 97 \text{ mmol}</math></p> <p>Diagramme de prédominance</p>																								