

Université de Toulon-Var
Faculté des Sciences & Techniques
DEUG SM-SV-STU (1^{ère} année)

Session de janvier 2002

Epreuve de C11 : Atomistique et Equilibres acido-basiques

Durée de l'épreuve : 3 heures

Remarques importantes !

- Rédiger les parties A et & B sur DEUX copies séparées
 - Formulaire en fin de sujet
 - Calculatrices programmables non autorisées
-

PARTIE A : Atomistique (11 points)

Question I : Question de cours (2 points)

Démontrer que l'énergie de l'électron pour les atomes hydrogénoïdes, dans le modèle de Bohr, peut s'écrire sous la forme :

$$E_n(\text{eV}) = E_0 (Z/n)^2$$

avec $E_0 = -13.56 \text{ eV}$, Z représente le numéro atomique de l'élément et n le niveau sur lequel se situe l'électron. On donne les relations suivantes :

$$2 \pi R = n \lambda ; F = -A/R^2 ; E_P = -A/R, \text{ avec } A = Ze^2/(4\pi\epsilon_0) > 0 ;$$

(où R représente le rayon de l'orbite de Bohr, e la charge de l'électron, h la constante de Planck, et λ la longueur d'onde associée à l'électron).

Question II : Structures Electroniques et Propriétés (3 points)

II.1. Une cellule photoélectrique réagit pour une longueur d'onde maximale de 680 nm.

- a) Quelle est l'énergie nécessaire pour extraire un électron de la photocathode ?
- b) Si l'on éclaire cette cathode avec une radiation de longueur d'onde 400 nm, quelle est la vitesse maximale des photoélectrons émis ?

II.2. Un électron est soumis à une accélération sous une tension de 150 kV. Calculer sa longueur d'onde et son énergie (exprimée en eV).

II.3. Calculer les longueurs des trois premières raies d'émission de la série de Balmer (retour de l'électron vers le niveau $n=2$) pour l'ion He^+ . Représenter ces transitions sur un diagramme d'énergie.

II.4. Calculer la constante d'écran associée à l'atome de sodium sachant que son énergie d'ionisation est de $496 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

II.5. Donner la structure électronique des atomes et ions suivants : V, V^{5+} , H^+ et Cl. On rappelle les numéros atomiques : pour V, $Z = 23$ et pour Cl, $Z = 17$.

II.6. La décomposition thermique de l'hexavanadate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ conduit à la formation de dioxyde de vanadium VO_2 , de diazote et d'eau. Ecrire et équilibrer la réaction bilan.

Question III : Structure de Lewis (2 points)

III.1. Donner la structure de Lewis des molécules et ions suivants : CCl_4 , O_3 (molécule linéaire) et PO_4^{3-} .

III.2. Donner la représentation de POCl_3 (l'atome central est souligné) à partir de la théorie VSEPR. On indiquera dans un premier temps les angles idéaux de la structure et l'on précisera ensuite le sens des déformations que l'on peut attendre. Que signifie le « R » dans les abréviations « VSEPR » ?

Question III : Orbitales Atomiques (2 points)

- L'étudiant ne traitera qu'une seule question au choix -

III. (au choix) Donner l'expression de la fonction ψ_{2s} de l'atome d'hydrogène. Décrire avec un maximum de précision la surface nodale. Que vaut la probabilité de trouver un électron $2s$ sur cette surface ?

III. (au choix) Quelle est la probabilité de présence de l'électron $1s$ d'un atome d'hydrogène dans l'état fondamental à l'intérieur d'une sphère de rayon $2 a_0$?

Donnée : $\int x^2 e^{-bx} dx = -\frac{1}{b^3} e^{-bx} (b^2 x^2 + 2bx + 2)$

Question IV : Orbitales Moléculaires (2 points)

IV.1. Donner une représentation du diagramme de corrélation électronique des orbitales moléculaires du diazote N_2 .

IV.2. Pour quelles raisons observe-t-on dans cette molécule, une interaction entre les orbitales $2s$ et $2p$?

IV.3. Indiquer la nature (orbitales σ , π , liantes, anti-liantes....) des orbitales moléculaires formées et l'on précisera si la molécule est diamagnétique ou paramagnétique. En déduire l'expression de la configuration électronique de cette molécule.

IV.4. Donner la valeur de l'indice de liaison de la molécule de diazote, ainsi que celle des ions suivants dérivant du diazote : N_2^+ , N_2^- , N_2^{2-} . On se servira de ces résultats pour classer par ordre croissant de distance inter-atomique les quatre espèces N_2 , N_2^+ , N_2^- , N_2^{2-} .

PARTIE B : Equilibres Acido-Basiques (9 points)

Question I : Questions de cours (2 points)

I.1. (au choix) Classer par ordre d'acidité croissante les oxydes suivants : CO_2 , NO_2 , Al_2O_3 , Li_2O , MgO en justifiant votre réponse.

I.1 (au choix) Donner pour chaque théorie acide-base (Arrhenius, Bronsted-Lowry, Lewis et Lux-Flood) un exemple d'acide et un exemple de base.

I.2. Donner les pK_A des couples $(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O})$ et $(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-)$ à 25°C . Peut-on observer des pH négatifs en solution aqueuse (justifier votre réponse) ?

I.3. (au choix) Ecrire les réactions d'équilibres se produisant dans une solution aqueuse de base faible B^- . En déduire l'expression des constantes associées à chacun de ces équilibres.

I.3. (au choix) On réalise des expériences d'équilibres acido-basiques en solution non-aqueuse. Le solvant choisi est l'ammoniac liquide $\text{NH}_3(\text{l})$. Ecrire la réaction correspondant à l'auto-protolyse du solvant. Donner l'expression de la constante d'équilibre que l'on notera K_{solvant} .

Question II : Calculs de pH de solutions aqueuses (2 points)

II.1. Démontrer que, dans le cas où le milieu est suffisamment acide (c'est à dire $\text{pH} < 6$), la concentration a_0 d'un acide faible en solution aqueuse peut s'écrire sous la forme :

$$a_0 = \frac{h^2}{K_A} + h$$

où $\omega = [\text{OH}^-]$ et $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$.

II.2. On dispose de deux solutions aqueuses S1 et S2 d'acide acétique ayant pour pH respectifs $\text{pH}(S1) = 3,4$ et $\text{pH}(S2) = 5,4$. Calculer les concentrations $a_0(S1)$ et $a_0(S2)$ de ces deux solutions. (on donne $\text{pK}_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$).

II.3. On mélange des volumes identiques des solutions S1 et S2, calculer le pH de la nouvelle solution avec deux décimales. On expliquera pourquoi l'on ne peut pas faire la simple somme des ions H_3O^+ présents séparément dans chacune des deux solutions.

Question III : Dosages (2 points)

- L'étudiant traitera au choix la question A ou bien la question B -

A. On considère le dosage du carbonate de disodium Na_2CO_3 ($V_0 = 100\text{mL}$, de concentration initiale b_0 inconnue) par l'acide chlorhydrique ($a_0 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$).

A.1. Montrer que le carbonate de disodium peut être considéré comme une dibase (on écrira les réactions correspondant aux différents équilibres en présence).

A.2. Calculer la concentration b_0 sachant que le pH initial est égal à 12,65. On justifiera les approximations.

A.3. Donner l'allure générale de la courbe de dosage en respectant pour chaque point particulier le caractère acide ou basique de la solution.

A.4. Indiquer l'intérêt de réaliser une expérience de titration pour connaître la concentration initiale du carbonate de disodium alors que celle-ci peut être déterminée à partir du pH initial (question II.2.).

A.5. Calculer le volume d'acide versé à chacune des équivalences.

A.6. Démontrer que pour la première équivalence

$$\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_{A1} + \text{pK}_{A2})$$

A.7. Montrer que le pH de la deuxième équivalence peut s'écrire :

$$\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_{A1} - \log b)$$

à condition que $\text{pH} < (\text{pK}_{A1}) - 1$, c'est à dire à condition que la solution ne soit pas trop diluée.

A.8. Indiquer dans un tableau les pH attendus pour les volumes $V=0$, $V_{\text{eq}}/2$, V_{eq} , $3/2 V_{\text{eq}}$, $2 V_{\text{eq}}$, et V_{∞} .

B. On considère le dosage de l'acide sulfhydrique H_2S , diacide faible dont on donne les deux valeurs de pK_a en fin de sujet, ($V_0 = 100\text{mL}$, de concentration $a_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) par l'hydroxyde de sodium, NaOH , base forte ($b_0 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$).

B.1. Calculer le pH aux points particuliers importants en justifiant les approximations utilisées. On restera très succinct au niveau des démonstrations.

B.2. Calculer le pH pour les volumes $V=1,5 \text{ mL}$ et $V=22 \text{ mL}$.

B.3. Donner l'allure générale de la courbe de dosage. Faire un tracé sommaire.

Question IV : Sels, effet tampon (1,5 points)

IV.1. Calculer le pH d'une solution de chlorure de sodium NaCl à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Calculer le pH d'une solution de chlorure d'ammonium NH_4Cl à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

IV.2. Proposer une méthode pour réaliser une solution tampon « phosphate » de $\text{pH}=7,00$ à partir des phosphates NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4 (on utilisera la relation : $\text{pH} = \text{pK}_A + \log(c/c')$ dans laquelle c représente la concentration de l'espèce basique et c' , la concentration de l'espèce acide conjuguée).

Question V : Produit de solubilité (1,5 points)

On verse 100 mL d'une solution aqueuse de sulfate d'ammonium de concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans un becher contenant 100 mL d'une solution de nitrate de plomb (II) à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Qu'observe-t-on ? Calculer la concentration des différentes espèces en solution ainsi que la masse de précipité qui s'est éventuellement formé.

On donne à 25°C :

- solubilité de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 700 g.L^{-1}
- solubilité de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$: 1270 g.L^{-1}
- solubilité de NH_4NO_3 : 1183 g.L^{-1}
- produit de solubilité (K_s) de PbSO_4 : 10^{-8}

Documents joints :

- Classification périodique des éléments
- Constantes physiques (h , c , e , m_e et N_A)

- Tableau récapitulatif des OA
- Liste des pK_a de quelques couples acide/base