

Université de Toulon-Var, Faculté des Sciences & Techniques

DEUG SM-SV-STU (1^{ère} année)

Session de **janvier 2003**

Epreuve de C11 : Atomistique et Equilibres acido-basiques

Durée de l'épreuve : 3 heures

Rédiger les parties A et & B sur DEUX copies séparées

Formulaire en fin de sujet

PARTIE A : Atomistique (11 points)

Les valeurs des constantes physiques sont données en fin de sujet.

Question I (constitution de l'atome)

(1 point)

- a) Proposer deux atomes qui possèdent le même numéro atomique mais qui diffèrent par leur nombre de neutrons.
- b) Proposer deux atomes qui possèdent le même nombre de nucléons mais des numéros atomiques différents
- c) Proposer deux atomes qui possèdent le même nombre de neutrons mais des numéros atomiques différents
- d) Proposer deux ions qui possèdent le même nombre de protons et le même nombre de neutrons mais qui diffèrent par leur nombre d'électrons

Question II (modèle de l'atome de Bohr, effet d'écran, énergie d'ionisation)

(2 points)

- a) Calculer le facteur de conversion A qui lie l'énergie d'un photon, exprimée en électron-volts (eV) à sa longueur d'onde, exprimée en micromètres (μm) suivant la relation suivante :

$$E(\text{eV}) = \frac{A}{\lambda(\mu\text{m})}$$

- b) Calculer la longueur d'onde de la première raie de Balmer pour l'ion He^+ (on rappelle que la série de Balmer correspond au retour de l'électron vers un niveau $n=2$).
- c) Calculer la constante d'écran associée à l'atome de lithium sachant que son énergie de première ionisation est de $520 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- d) Comment évolue l'énergie de première ionisation des métaux alcalins lorsque Z augmente (la réponse devra être justifiée) ?
- e) Comparer les énergies de première ionisation de He et de He^+ en basant votre discussion sur la théorie de l'atome de Bohr et de la notion d'effet d'écran.
- f) Montrer que la longueur d'onde λ associée à un faisceau monocinétique d'électrons est inversement proportionnelle à la racine carrée de la tension d'accélération U à laquelle ils sont soumis. On rappelle que l'énergie d'une particule de charge q soumise à une tension d'accélération U est égale au produit $|q U|$.

Question III (Structures électroniques et propriétés)

(2 points)

- Donner les nombres d'oxydation (ou charges formelles) de chaque atome dans les composés suivants : CaO, LiH, N₂, Fe₃O₄, NH₄Cl et l'anion IO₃⁻.
- Identifier parmi les configurations électroniques suivantes celles qui correspondent à des états fondamentaux, excités et impossibles en indiquant le cas échéant l'atome (ou l'ion) auquel ils peuvent correspondre :
 $A : 1s^0 2s^1 2p^0$, $B : [Ar] 3d^2 4s^2$, $C : 1s^0 1p^1$, $D : [Xe] 4f^2 6s^2$
- Quels sont les deux oxydes de phosphore les plus stables (la réponse devra être justifiée) ?

Question IV (Liaison chimique)

(2 points)

- Donner la représentation de Lewis des composés suivants : H⁺, Ne, NO₃⁻, SO₂
- Donner la représentation selon la théorie VSEPR (ou Gillespie) du composé SF₄ (l'atome central est le soufre) en précisant la forme idéale puis les déformations éventuelles que l'on peut attendre en précisant leurs origines.

Question V (Orbitales atomiques)

(2 points)

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

(au choix) Donner l'expression de la fonction ψ_{3s} de l'atome d'hydrogène. Décrire avec un maximum de précision la (ou les) surface(s) nodale(s). Que vaut la probabilité de trouver un électron 3s sur cette (ou ces) surfaces ?

(au choix) Quelle est la probabilité de présence de l'électron 1s d'un atome d'hydrogène dans l'état fondamental entre les deux sphères centrées sur le noyau et de rayons $\frac{a_0}{2}$ et a_0 ?

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

Question VI (Orbitales Moléculaires)

(2 points)

- Que signifie LCAO (ou CLAO en français) dans la théorie de Mulliken ?
- Quelles sont les deux conditions essentielles pour qu'il y ait recouvrement de 2 orbitales atomiques pour donner lieu à la formation de deux orbitales moléculaires.
- Quels sont les deux types de recouvrements auxquels correspondent les notations σ et π ?
- Donner le diagramme de corrélation électronique de la molécule F₂ en précisant le caractère liant ou anti-liant de chaque orbitale atomique
- Cette molécule est-elle paramagnétique ?
- Quel est son indice de liaison (ou ordre de liaison) ?
- Cet indice est-il cohérent avec celui que l'on déduit de la représentation de Lewis ?

PARTIE B : Equilibres Acido-Basiques (9 points)

Question I (pH de solutions aqueuses simples)

(1,5 points)

- Quelle est la concentration d'une solution d'acide chlorhydrique de $\text{pH}=2$
- Quel est le pH d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $a_0=10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$
- Quel est le pH d'une solution d'ammoniaque de concentration $b_0=10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ (on donne $\text{pK}_a (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,25$).

Question II (questions de cours)

(2 points)

- Donner la réaction d'équilibre d'un acide faible en solution aqueuse
- Démontrer que la constante de dissociation peut s'écrire sous la forme $K_a = \frac{h^2}{c-h}$ dans les conditions d'approximation que l'on précisera.
- En déduire la relation $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \text{Log } c)$ en précisant son domaine de validité.

Question III (solutions tampons)

(2 points)

- On mélange 25 mL d'une solution d'acide éthanóique de concentration $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$ et 25 mL d'une solution d'éthanoate de sodium de concentration $0,015 \text{ mol.l}^{-1}$. Sachant que le pH de la solution est de 4,63, calculer le pK_a du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$.
- Après avoir rappelé la définition d'une solution tampon, calculer le pouvoir tampon β de cette solution (on rappelle la relation $\beta = c \times (1-x) \text{Ln}10$ avec $x = [\text{CH}_3\text{COO}^-]/c$)
- Que doit-on faire pour avoir le pouvoir tampon β maximum ?

Question IV (produits de solubilités)

(1 points)

Quel est le pH de début de précipitation de l'hydroxyde de magnésium à 25°C , lorsqu'à une solution aqueuse de chlorure de magnésium à $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$, on verse une solution concentrée d'hydroxyde de sodium ?

On donne les valeurs suivantes à 25°C :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{HO}^-] = 10^{-14}$$

$$\text{Solubilité du chlorure de magnésium } \text{MgCl}_2 = 542,5 \text{ g.l}^{-1}$$

$$K_s \text{ de } \text{Mg}(\text{OH})_2 = 1,2 \times 10^{-11}$$

Question V (problème)

(2,5 points)

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

(au choix)

Indiquer qualitativement comment évolue le pH d'une solution d'acide fluorhydrique (HF) si l'on y ajoute le sel NaF, justifier votre réponse ? Application numérique : calculer les pH d'une solution d'acide fluorhydrique de concentration $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et de 100 mL de cette même solution à laquelle on ajoute 10 g de fluorure de sodium (NaF) [On donne $pK_a(\text{HF}/\text{F}^-)=3,17$]

(au choix)

On réalise une solution aqueuse C en mélangeant 100 ml d'une solution A contenant $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide acétique et 50 ml d'une solution B contenant 10 g.L^{-1} d'éthanoate de sodium (ou acétate de sodium) NaCH_3COO . Quels sont les pH des trois solutions A, B et C ?

[On donne $pK_a \text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^- = 4,75$]

(au choix)

On réalise le dosage de 100 mL d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 . ($pK_{a1} = -7,5$ et $pK_{a2} = 1,9$) de concentration $C_A = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en ajoutant un volume V de soude de concentration $C_B = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- Ecrire les réactions de dosage en indiquant s'il s'agit de réaction(s) totale(s) ou d'équilibre(s)
- Donner les pH pour les volumes de soude versés suivants : $V=0$, V_{eq} et $2 V_{\text{eq}}$. (où V_{eq} correspond au volume à l'équivalence)
- Après avoir rappeler le principe du changement de coloration de la solution au voisinage du volume équivalent, proposer un indicateur coloré que l'on pourrait utiliser pour mettre en évidence la deuxième équivalence (on se rapportera au tableau ci-dessous)

On donne :

Constante de Planck, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

Charge de l'électron, $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$

Célérité de la lumière $c = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

$E_0 = -13.56 \text{ eV}$

Nombre d'Avogadro $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$