

---

**Université de Toulon et du Var**  
**Faculté des Sciences et Techniques**  
**DEUG 1 ère Année**  
**EXAMEN DE CHIMIE C11**  
Septembre 2001

---

*Calculatrices programmables non autorisées*

**PARTIE A : ATOMISTIQUE (10)**

**Question I : Orbitales Moléculaires**

- I.1.** Donner une représentation du diagramme de corrélation électronique des orbitales moléculaires du dioxygène O<sub>2</sub>.
- I.2.** On indiquera la nature (orbitales sigma, pi, liantes, anti-liantes...) des orbitales moléculaires formées et l'on précisera si la molécule est diamagnétique ou paramagnétique.
- I.3.** On donnera la valeur de l'indice de liaison de la molécule de dioxygène, ainsi que celle des ions suivants dérivant du dioxygène : O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>. On se servira de ces résultats pour classer par ordre croissant de distance inter-atomique les quatre espèces O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>.
- I.4.** Expliquer brièvement en quoi la théorie des orbitales moléculaires a constitué une avancée dans la description de la molécule de dioxygène par rapport à la description qui en était faite par LEWIS.

**Question II : Configuration Electronique**

- II.1.** Donner la structure électronique des atomes et ions suivants : Fe, Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup>.
- II.2.** Quels oxydes peut-on rencontrer à partir des deux ions du fer ?
- II.3.** Quelles sont les valences formelles des ions dans la magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ?
- II.4.** Comment expliquer, par la théorie de l'hybridation, la formation du complexe Fe (H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup> à partir d'un ion Fe (II) et de six molécules d'eau, considérées chacune comme donneuse d'un doublet électronique ? Préciser la géométrie du complexe formé.

**Question III : Structure de Lewis**

- III.1.** Donner la structure de Lewis des molécules et ions suivants : CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> (l'atome de soufre est l'atome central), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (l'atome de soufre est l'atome central).
- III.2.** Préciser la géométrie dans l'espace de chacune de ces espèces à partir de la théorie VSEPR. Indiquer en quoi la méthode de LEWIS a connu des limites dans la description de ces mêmes espèces.

Données :

*Numéros atomiques des éléments :*

*H : 1. C : 6. N : 7. O : 8. S : 16. Ar : 18 (gaz rare). Fe : 26.*

## PARTIE B : ACIDES ET BASES.

### Question I : Calculs de pH de solutions aqueuses.

**I.1.** On dispose d'une solution aqueuse d'acide HF de  $pK_A=3,2$ . Le pH de la solution est égal à 2,1. Calculer la concentration  $a_0$  de cette solution.

**I.2.** Quel est le pH d'une solution aqueuse 0,1 M de  $NH_3$  de volume V.

On donne  $pK_A(NH_4^+/NH_3) = 9,2$ . Ecrire la réaction de  $NH_3$  avec l'eau. On notera  $\omega = [OH^-]$  avant de calculer la concentration  $h = [H^+]$  puis le pH. Justifier les réponses.

### Question II : Dosages

On notera  $a_0$  et  $b_0$  les concentrations initiales des espèces acides et basiques ;  $a$  et  $b$  les concentrations effectives en cours de dosage avec  $a = a_0 \cdot V_A / (V_A + V_B)$  et  $b = b_0 \cdot V_B / (V_A + V_B)$ ,  $V_A$  et  $V_B$  étant les volumes en acide et en base dans la solution.

L'acide maléique a pour formule  $HOOC-CH=CH-COOH$ . C'est un diacide  $H_2A$ . On donne ci-après (*cf. figure*) la courbe de dosage de cet acide par une base forte. Le pH y est représenté en fonction du rapport  $x=b/a$  (notations du cours).

**II.1.** Ecrire les divers équilibres. Définir les constantes d'acidité  $K_1$  et  $K_2$ .

**II.2.** Définir les points A( $x=0$ ), B( $x=1/2$ ), C( $x=1$ ), D( $x=3/2$ ), E( $x=2$ ) en donnant les expressions des divers pH en fonction de  $a_0$ , des constantes d'acidité  $K_1$  et  $K_2$ .

**II.3.** Evaluer sur la figure les valeurs des divers pH caractéristiques. En déduire les valeurs de  $a_0$ ,  $K_1$  et  $K_2$ ; pour cela, on indiquera les diverses approximations et démonstrations utiles. Les résultats peuvent être donnés sous forme  $10^{-y}$  où y est non entier.

### Acide Maléique /Base forte

