

Université de Toulon-Var  
Faculté des Sciences & Techniques  
DEUG SM-SV-STU (1<sup>ère</sup> année)

Session de septembre 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  $\lambda$  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 720 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 500 nm, quelle est la vitesse maximale des photoélectrons émis ?

**II.2.** Un électron est soumis à une accélération sous une tension de 100 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 Lyman (retour de l'électron vers le niveau  $n=1$ ) pour l'ion  $\text{Li}^{2+}$ . Représenter ces transitions sur un diagramme d'énergie.

**II.4.** Calculer la constante d'écran associée à l'atome de potassium ( $Z=19$ ) sachant que son énergie d'ionisation est de  $419 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**II.5.** Quels sont les degrés d'oxydation du manganèse ( $Z=25$ ) dans les composés suivants  $MnO$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$ . Lequel de ces composés présente un caractère magnétique maximum (justifier votre réponse à partir des structures électronique) ?

**II.6.** Quels sont, dans la liste ci-dessous, les molécules ou ions susceptibles d'exister (justifier votre réponse) ?

$Na_2O$ ,  $Mn_2O_8$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $PCl_8$ ,  $PO_6$ ,  $NaP_2O_9$

### **Question III : Structure de Lewis (2 points)**

**III.1.** On considère l'hydrogéné-sulfate de sodium. Ecrire la formule chimique. Représenter l'ion hydrogéné-sulfate selon la représentation de LEWIS. Définir les liaisons essentiellement ioniques et les liaisons essentiellement covalentes. Préciser les N.O. de chaque élément.

**III.2.** Donner la représentation de l'ion tetrachloroiodate à partir de la théorie VSEPR. On indiquera dans un premier temps les angles idéaux de la structure. Peut-on attendre des déformations, si oui, lesquelles ?

### **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  $\psi_{2p}$  de l'atome d'hydrogène. Décrire avec un maximum de précision la surface nodale. Que vaut la probabilité de trouver un électron  $2p$  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  $a_0$  ?

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

### **Question IV : Orbitales Moléculaires (2 points)**

**IV.1.** Donner une représentation du diagramme de corrélation électronique des orbitales moléculaires du dioxygène.

**IV.2.** Observe-t-on dans cette molécule, une interaction entre les orbitales  $2s$  et  $2p$  ? (justifier votre réponse)

**IV.3.** Indiquer la nature (orbitales  $\sigma$ ,  $\pi$ , 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 dioxygène, ainsi que celle des ions suivants dérivant du dioxygène :  $O_2^+$ ,  $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$ . On se servira de ces résultats pour classer par ordre croissant de distance inter-atomique les quatre espèces  $O_2$ ,  $O_2^+$ ,  $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$ .

## PARTIE B : Equilibres Acido-Basiques (9 points)

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

### Question I- (2 points)

Calculer le pH d'une solution aqueuse d'ammoniac,  $\text{NH}_3$ , de concentration égale à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . On écrira l'ensemble des relations simples (conservation de la masse, conservation de la charge, constantes d'équilibre) permettant d'accéder au résultat. Les approximations éventuellement faites seront justifiées par un minimum de raisonnement.

### Question II- (2 points)

On dispose d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration égale à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le volume de cette solution est égal à 100 mL. On neutralise la solution par de l'hydroxyde de sodium en pastilles, sans que le volume global soit modifié de façon notable. Que vaut le pH de la solution à l'équivalence ?

### Question III- (2 points)

On dispose d'une solution aqueuse de dioxyde de soufre,  $\text{SO}_2$ , qu'on appellera « acide sulfureux », et dont la formule sera considérée comme étant  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . L'acide sulfureux est un diacide faible. La concentration initiale  $C_0$  de l'acide est de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le volume initial,  $V_0$ , est de 100 mL. On neutralise ce diacide par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration égale à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . On appelle «  $V_e$  » le volume d'hydroxyde de sodium nécessaire pour atteindre la première équivalence du dosage.

1. On demande de calculer le pH de la solution lorsque le volume d'hydroxyde de sodium versé  $V$  est égal à : 0 mL ;  $V_e$  mL ;  $2.V_e$  mL ;  $3.V_e$  mL.
2. Que vaut le pH lorsque  $V = 0,5.V_e$  mL ?

### Question IV- (2 points)

Comment réaliser une solution tampon de pH égal à 5,0, le pKa du couple acidobasique acide éthanoïque /ion éthanoate ? Quelles seront les propriétés de cette solution ?

### Question V- (1 points)

Quel est le pH de début de précipitation de l'hydroxyde d'argent, lorsqu'à une solution aqueuse de nitrate d'argent à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ , on verse une solution concentrée d'hydroxyde de sodium ?

### Données. Constantes physiques

Température  $25^\circ\text{C}$ .

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

$$\text{pK}_a \text{ NH}_4^+/\text{NH}_3 = 9,25.$$

$$\text{pK}_a \text{ CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CO}_2^- = 4,75.$$

$$\text{pK}_{a1} \text{ H}_2\text{SO}_3 / \text{HSO}_3^- = 2,00.$$

$$\text{pK}_{a2} \text{ HSO}_3^- / \text{SO}_3^{2-} = 7,00.$$

$$K_s \text{ AgOH} = 10^{-7,6}.$$