

PARTIE A : Atomistique (11 points)

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

Question I (constitution de l'atome)

(1 point)

Rhutherford et Boltwood en 1911 ont montré qu'une préparation de radium de 1 g libérait $27,8 \cdot 10^{-3}$ mg d'hélium en 1 an et qu'elle émettait $13,8 \cdot 10^{10}$ particules α par seconde (${}^4_2\text{He}^{2+}$). En déduire : la masse d'un atome d'hélium, l'équivalent en grammes de l'unité de masse atomique, le nombre d'Avogadro.

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 deuxième raie de Balmer pour l'ion Li^{2+} (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 potassium ($Z=19$) sachant que son énergie de première ionisation est de $419 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- 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)

- a) Donner les nombres d'oxydation (ou charges formelles) de chaque atome dans les composés suivants : Li_2O , Au, , NaH , N_2 , Fe_3O_4 , NH_4VO_3 et l'anion H_2PO_4^- .
- b) 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 :
- $A : 1s^1 2s^1 2p^4$, $B : [\text{Ar}] 3d^0 4s^0$, $C : 1s^0 1p^1$, $D : [\text{Xe}] 4f^2 6s^2$
- c) Quels sont les deux oxydes d'azote les plus stables (la réponse devra être justifiée) ?

Question IV (Liaison chimique)

(2 points)

- a) Donner la représentation de Lewis des composés suivants : H^+ , He, O_3 , HPO_4^{2-}
- b) Donner la représentation selon la théorie VSEPR (ou Gillespie) du composé PCl_3 (l'atome central est le phosphore) 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 d'une fonction d'onde ψ_{2p} 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 $2p$ 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 à l'intérieure d'une sphère centrée sur le noyau et de rayon $\frac{a_0}{2}$?

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)

- a) Que signifie *LCAO* (ou *CLAO* en français) dans la théorie de Mulliken ?
- b) 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.
- c) Quels sont les deux types de recouvrements auxquels correspondent les notations σ et π ?
- d) Donner le diagramme de corrélation électronique de la molécule O_2 en précisant le caractère liant ou anti-liant de chaque orbitale atomique
- e) Cette molécule est-elle paramagnétique ?
- f) Quel est son indice de liaison (ou ordre de liaison) ?
- g) Cet indice est-il cohérent avec celui que l'on déduit de la représentation de Lewis ?

PARTIE B : Equilibres Acido-Basiques (9 points)

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

Il sera tenu le plus grand compte de la présentation des résultats dans la note finale.

Question I

(2 points)

1. Calculer le pH d' une solution aqueuse d' acide méthanoïque, monoacide faible, de formule HCO_2H , de concentration molaire égale à $0,08 \text{ mol.L}^{-1}$.

On posera, au préalable, les équations fondamentales de conservation de la matière et de conservation de la charge.

2. Après avoir calculé la valeur du pH de la solution on déterminera les concentrations, exprimées en mol.L^{-1} , des différentes espèces en solution.

Question II

(3 points)

On veut neutraliser la solution précédente par une solution aqueuse d' hydroxyde de sodium, de formule $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$, de concentration égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Le volume initial de solution acide est pris égal à 25 mL.

1. Quelle est la valeur du pH à la demi-équivalence ?
2. Quelle est la valeur du pH à l' équivalence ? On demande un calcul justificatif complet.
3. On veut réaliser une solution tampon faisant intervenir le couple acido-basique $\text{HCO}_2\text{H} / \text{HCO}_2^-$.

Indiquer comment on peut, très simplement, préparer cette solution tampon à partir de la solution aqueuse initiale d' acide méthanoïque, neutralisée (en partie) par l' hydroxyde de sodium, de façon à ce que le pouvoir tampon β soit maximal.

4. Quelle sera la valeur maximale β du pouvoir tampon de la solution préparée, sachant que $\beta = C_{\text{totale}} \cdot x \cdot (1 - x) \cdot \ln 10$, avec C_{totale} représentant la concentration totale en espèces HCO_2H et HCO_2^- , et x représentant le rapport $(\text{HCO}_2\text{H}) / C_{\text{totale}}$.

Question III

(4 points)

On veut neutraliser un diacide faible, l' acide sulfureux, de formule H_2SO_3 , par de l' hydroxyde de sodium.

Le volume initial de la solution acide est égal à 50 mL.

La concentration initiale de l'acide est égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

La concentration de l'hydroxyde de sodium est égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

1. Faire un schéma annoté de la courbe de dosage obtenue. Préciser, entre autres, les valeurs des volumes V_e et $2.V_e$, correspondant, respectivement aux première et deuxième neutralisation de l'acide, ainsi que la nature chimique des espèces formées lorsque le volume versé est égal à V_e puis à $2.V_e$.
2. Préciser la nature chimique (nom, formule chimique, ions, famille chimique...) des espèces obtenues à V_e et à $2V_e$.
3. Que vaut le pH de la solution lorsque le volume d'hydroxyde de sodium versé est égal à V_e ?
4. Que vaut le pH lorsque $V = 2.V_e$?

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 $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constantes physiques, à 25° C :

Produit ionique de l'eau, $K_e = (\text{H}_3\text{O}^+).(\text{HO}^-) = 10^{-14}$.

$\text{pK}_a \text{ HCO}_2\text{H} / \text{HCO}_2^- = 3,80$.

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

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