

**DM 1**

# SOLUTIONS AQUEUSES ET ORBITALES MOLÉCULAIRES pour le 27/09/2024

Les parties grisées sont **facultatives**, sauf pour Mme JACQUES, M. MEYNARD, Mme MONDOR et M. NICOLS qui doivent obligatoirement les traiter.

## Exercice I : Schémas de Lewis pour s'entraîner

Donner les schémas de LEWIS des molécules suivantes.

- $\text{NH}_3$
- $\text{NH}_4^+$
- $\text{N}_2\text{O}$
- $\text{S}_6\text{O}_6^{2-}$
- $\text{BH}_3$
- $\text{NO}$
- $\text{N}_2\text{O}_4$
- $\text{H}_3\text{CMgBr}$
- $\text{AlH}_3$
- $\text{NO}_2$
- $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
- $\text{AlH}_4^-$

## Problème II : Autour du zinc

### Partie A : atomistique

**II.A.1.** Citer les règles utilisées pour établir la configuration électronique à l'état fondamental d'un atome ou d'un ion. En outre, préciser leurs noms.

**II.A.2.** Établir la configuration électronique à l'état fondamental du zinc  ${}_{30}\text{Zn}$ .

**II.A.3.** Identifier les électrons de cœur et les électrons de valence.

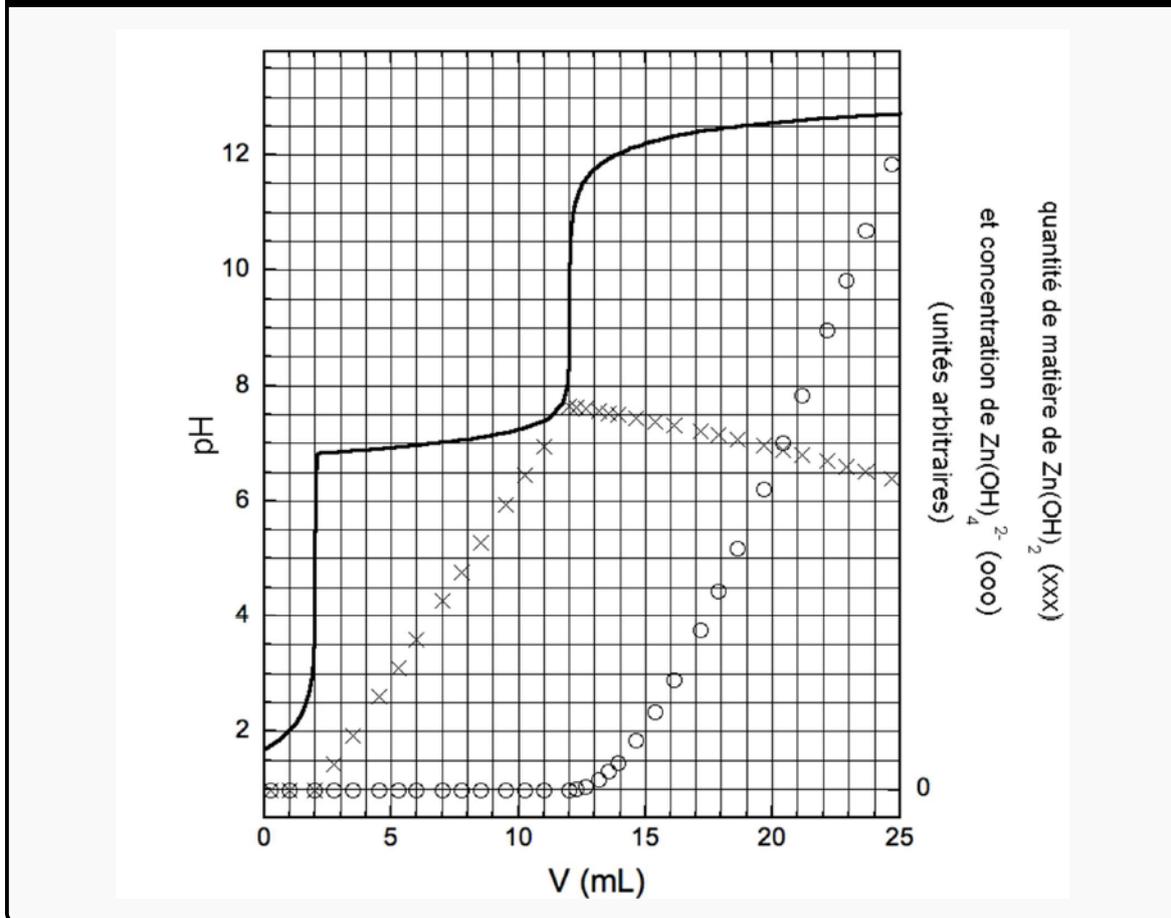
**II.A.4.** Le zinc forme volontiers l'ion zinc (II)  $\text{Zn}^{2+}$  en solution. Justifier cette affirmation.

### Partie B : Dissolution de zinc solide en milieu acide

La plupart des métaux, notés  $\text{M}_{(s)}$ , sont facilement dissous en cations métalliques solubles  $\text{M}_{(aq)}^{z+}$  par l'action d'une solution aqueuse d'acide fort.

Du zinc solide  $\text{Zn}_{(s)}$  est ainsi intégralement dissous en  $\text{Zn}_{(aq)}^{2+}$  par l'action de 20 mL d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+, \text{Cl}_{(aq)}^-$ ) concentré en excès. Le titrage pH-métrique de ce mélange par de la soude (concentration  $C_{\text{OH}} = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) est ensuite réalisé. Les évolutions de la quantité de matière en  $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$  (xxx) et de la concentration en ion  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]_{(aq)}^{2-}$  (ooo), appelé « complexe » sont également tracées.

Figure II.1 : évolution du pH et des quantités de matière/concentrations des espèces au cours du titrage



II.B.1. Identifier les espèces présentes dans le bécher avant le titrage.

II.B.2. Écrire les équations des réactions se déroulant entre  $V = 0$  mL et  $V = V_{e,1}$  puis entre  $V = V_{e,1}$  et  $V = V_{e,2}$ . Calculer leur constantes thermodynamiques d'équilibre. Justifier leur ordre de déroulement.

II.B.3. Exploiter le titrage pour déterminer la concentration initiale  $C$  en ions  $Zn^{2+}_{(aq)}$  suite à la dissolution de l'échantillon solide de  $Zn_{(s)}$  (avant le début du titrage). Aucun calcul d'incertitude-type n'est demandé.

II.B.4. Calculer la masse de zinc initialement dissoute.

II.B.5. Déterminer par le calcul le pH de précipitation d'une solution aqueuse de  $Zn^{2+}_{(aq)}$  à la concentration initiale  $C$ . Comparer avec le graphique.

II.B.6. Déterminer la valeur de la quantité de matière maximale formée en  $Zn(OH)_{2(s)}$  notée  $n_{max}$ . Calculer le volume de titrant nécessaire pour former cette quantité.

**II.B.7.** Proposer une équation de réaction justifiant la diminution de la quantité de matière en  $\text{Zn(OH)}_{2(s)}$  à partir de  $V = 12 \text{ mL}$ . Calculer sa constante thermodynamique d'équilibre.

**II.B.8.** Ce titrage peut également être suivi par conductimétrie. Réaliser un schéma (**précis et légendé**) d'une cellule conductimétrique.

**II.B.9.** À l'aide d'un tableau d'évolution des quantités de matière, prévoir l'allure de l'évolution de la conductivité au cours du titrage.

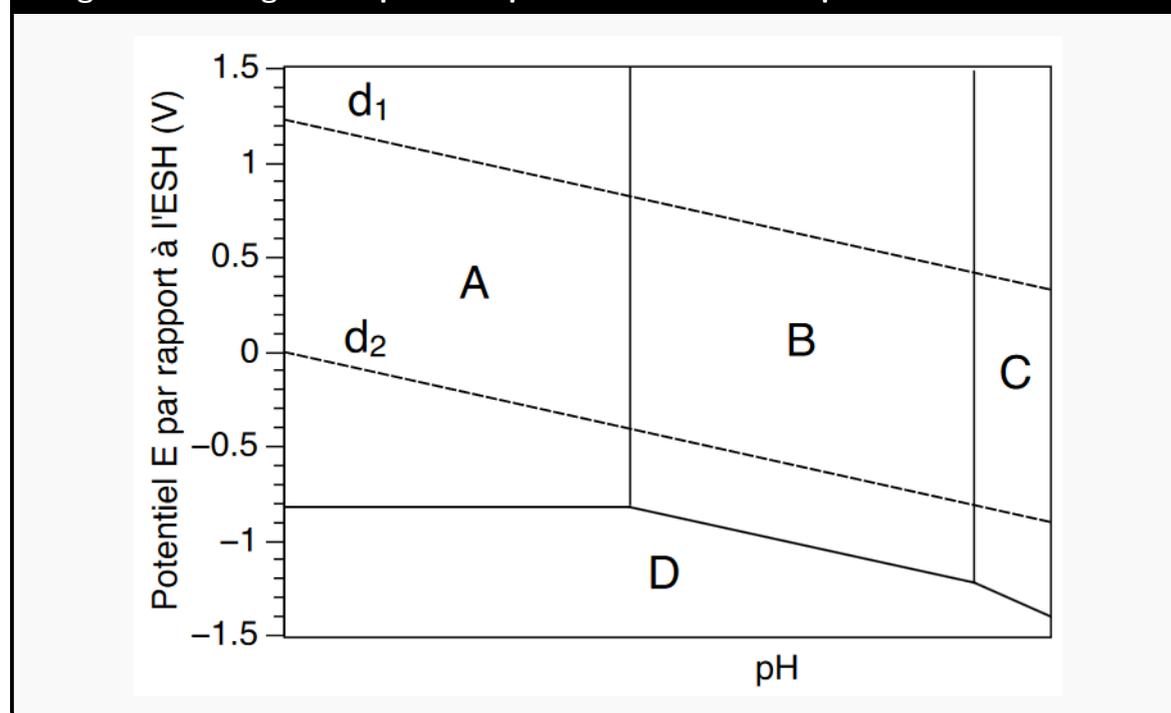
Dans une autre expérience, de la soude concentrée est ajoutée (sans variation de volume) à une solution aqueuse contenant la quantité  $n_{\text{max}}$  de  $\text{Zn(OH)}_{2(s)}$  déterminée à la question **I.A.6**. La réaction dont l'équation a été écrite à la question **I.A.7** s'applique.

**II.B.10.** Déterminer le pH à imposer pour atteindre la limite de dissolution de  $\text{Zn(OH)}_{2(s)}$ .

### Partie C : Diagramme potentiel-pH du zinc

La figure suivante montre le diagramme potentiel-pH du zinc, établi pour une concentration  $[\text{Zn}]_{\text{T}} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  à la limite de solubilité. Les espèces prises en compte sont les suivantes :  $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{Zn(OH)}_{2(s)}$ ,  $\text{Zn}_{(s)}$  et  $\text{Zn(OH)}_{4(aq)}^{2-}$ .

Figure II.2 : diagramme potentiel-pH du zinc en milieu aqueux à 25 °C.



**II.C.1.** Attribuer, en justifiant, les quatre domaines A, B, C et D du diagramme aux espèces présentées en introduction.

**II.C.2.** Calculer la valeur du pH de précipitation de l'espèce  $\text{Zn(OH)}_{2(s)}$  dans les conditions de l'expérience. Identifier la frontière correspondante sur le diagramme  $E$ -pH.

**II.C.3.** Déterminer par le calcul les équations des droites aux frontières **A-D**, **B-D** et **C-D**.

**II.C.4.** Indiquer la signification des droites en pointillés  $d_1$  et  $d_2$  sur la figure. Donner les demi-équations rédox correspondantes.

**II.C.5.** Le zinc solide n'est pas stable en solution aqueuse. Expliquer et écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique associée.

### **Partie D : Détermination de l'épaisseur de zinc déposé sur une rondelle**

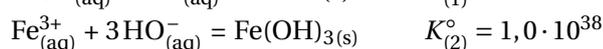
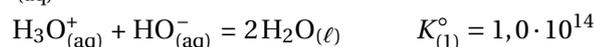
Le but de cette partie est d'évaluer expérimentalement l'épaisseur d'une couche de zinc déposé sur une rondelle en acier.

La surface métallique  $S = 9,6 \pm 0,4 \text{ cm}^2$  de la rondelle en acier zingué est dans un premier temps oxydée par l'acide nitrique ( $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{NO}_3^-_{(aq)}$ ) concentré pour dissoudre tout le zinc et une partie du fer en ions solubles  $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$ ,  $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$  et  $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ . Le titrage pH-métrique simultané des ions  $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$  et  $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ , suivi du titrage redox des ions  $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$  permet d'accéder à la quantité totale de zinc, puis à l'épaisseur  $e$  de zinc déposé sur la surface de la rondelle.

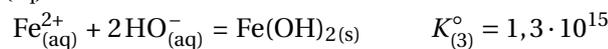
Le traitement de la rondelle par l'acide conduit à l'obtention d'une solution  $S_0$  d'un volume total  $V_0 = 100 \text{ mL}$  contenant tous les ions cités ci-avant.

Dans un premier temps, on titre par pH-métrie un volume  $V_1 = 50,0 \pm 0,1 \text{ mL}$  de  $S_0$  par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à la concentration molaire  $C = 0,050 \pm 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La courbe pH-métrique obtenue montre deux sauts (figure II.3) :

- le premier saut pour un volume versé  $V_{\text{éq},1} = 8,8 \pm 0,1 \text{ mL}$  correspond au titrage simultané des ions  $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$  et  $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$  selon les équations de réaction :

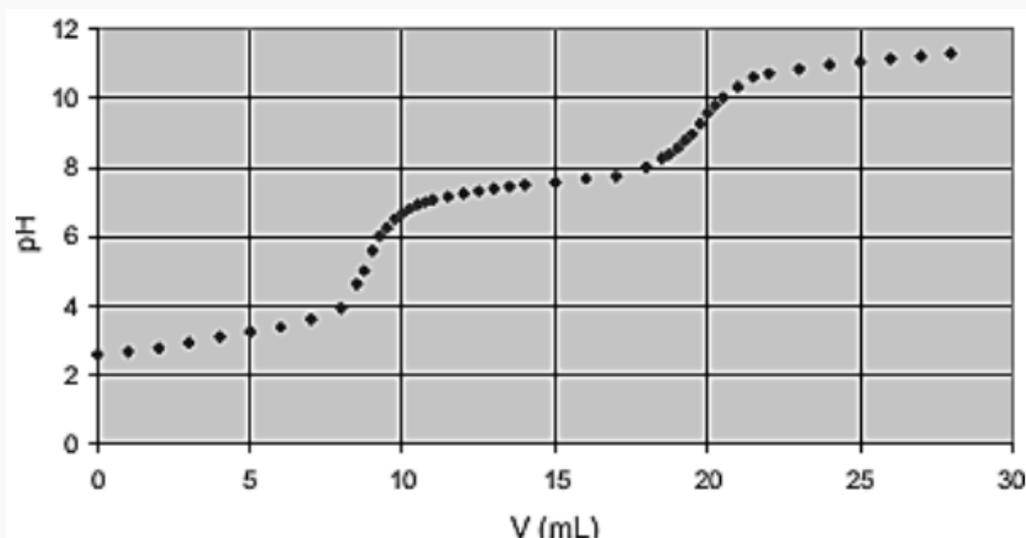


- le second saut pour un volume versé  $V_{\text{éq},2} = 19,8 \pm 0,1 \text{ mL}$  correspond au titrage simultané des ions  $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$  et  $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$  selon les équations de réaction :



Tous les résultats numériques doivent être présentés avec un nombre de chiffres significatifs pertinents et l'incertitude-type correspondante.

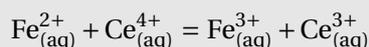
Figure II.3 : courbe du titrage pH-métrique de 50 mL de solution  $S_0$  par de la soude



- II.D.1.** Rappeler le nom et le rôle des électrodes nécessaires à un titrage pH-métrique.
- II.D.2.** Indiquer la valeur du  $pK_s$  des espèces  $Fe(OH)_3(s)$ ,  $Fe(OH)_2(s)$  et  $Zn(OH)_2(s)$ .
- II.D.3.** Justifier que les ions  $H_3O^+_{(aq)}$  et  $Fe^{3+}_{(aq)}$  soient titrés simultanément et avant les ions  $Zn^{2+}_{(aq)}$  et  $Fe^{2+}_{(aq)}$ .
- II.D.4.** Déterminer la quantité de matière totale en ions  $Zn^{2+}_{(aq)}$  et ions  $Fe^{2+}_{(aq)}$  dans les 100 mL de solution  $S_0$ .
- II.D.5.** Une fois le titrage terminé, peut-on verser le contenu du bécher à l'évier?

Dans un second temps, on titre en présence d'un indicateur coloré rédox (ferroïne) un volume  $V_2 = 10,0 \pm 0,1$  mL de la solution  $S_0$  par une solution de sulfate cérique ( $Ce^{4+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$ ) à la concentration  $C' = (2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

Seuls les ions  $Fe^{2+}_{(aq)}$  réagissent selon l'équation :



Le volume versé à l'équivalence vaut  $V_{\text{éq},3} = 18,3 \pm 0,1$  mL.

- II.D.6.** Déterminer la quantité de matière en ions  $Fe^{2+}_{(aq)}$  dans les 100 mL de solution  $S_0$ .
- II.D.7.** En déduire la quantité de matière en ions  $Zn^{2+}_{(aq)}$  dans les 100 mL de solution  $S_0$ .

**II.D.8.** En déduire l'épaisseur  $e$  de zinc déposé sur la rondelle en  $\mu\text{m}$ .

**II.D.9.** Proposer, en langage Python, un programme permettant de tracer les courbes de suivi des quantités de matière en chacun des quatre ions impliqués en fonction du volume de Cérium versé.

### Problème III : L'électron en chimie, de l'atome au métal

#### Partie A : De l'atome à la molécule

**III.A.1.** Écrire la configuration électronique des atomes de phosphore et de soufre dans leur état fondamental. Donner, pour chacun d'eux, leur nombre d'électrons de valence et indiquer la place des éléments phosphore et soufre dans la classification périodique des éléments.

**III.A.2.** Écrire la configuration électronique des atomes d'hydrogène et de fluor dans leur état fondamental. Dénombrer les électrons de valence pour ces atomes.

**III.A.3.** Proposer un schéma de LEWIS représentatif de la molécule de fluorure d'hydrogène HF.

Dans l'optique de tracer puis d'exploiter le diagramme des orbitales moléculaires (OM) de la molécule de fluorure d'hydrogène HF, il convient de procéder par combinaison des OA. L'axe  $z$  est choisi comme axe internucléaire de la molécule.

#### III.A.4. Questions préliminaires

**III.A.4.a.** Rappeler en quoi consiste la méthode CLOA (combinaison linéaire d'orbitales atomiques). Préciser quelles sont les OA prises en compte pour établir des OM.

**III.A.4.b.** Rappeler les règles de construction des OM d'une molécule diatomique. *Indication : les règles utilisées pour construire les diagrammes d'OM des molécules homonucléaires sont généralisables aux molécules hétéronucléaires.*

**III.A.4.c.** Justifier la position relative des niveaux d'énergie des OA des atomes d'hydrogène et de fluor.

**III.A.4.d.** Justifier soigneusement le fait que l'interaction entre l'orbitale  $1s$  de l'atome d'hydrogène et l'orbitale  $2s$  de l'atome de fluor puisse être négligée.

**III.A.4.e.** Préciser les interactions entre OA de l'atome d'hydrogène et OA de l'atome de fluor à prendre en compte.

**III.A.5.** Proposer une représentation conventionnelle pour chacune des OM de HF.

**III.A.6.** Identifier la symétrie  $\sigma$  ou  $\pi$  de chacune des OM. Préciser également le caractère liant,

non liant ou antiliant de chacune des OM.

**III.A.7.** Placer les électrons dans le diagramme d'OM de la molécule HF

**III.A.8.** Calculer l'indice de liaison de HF. Commenter.

**Partie B : L'électron solvaté dans l'ammoniac**

Lorsque du sodium est ajouté dans de l'ammoniac liquide, une solution dont la couleur devient bleu foncé est obtenue. La mesure de la conductivité de cette solution montre qu'il existe des espèces ioniques en solution. Plus précisément, la formation d'électrons solvatés dans l'ammoniac est observée.

**III.B.1.** Écrire l'équation de la réaction de formation, en présence de sodium, de l'électron solvaté dans l'ammoniac. L'électron solvaté se note  $e_{(am)}^-$ .

Expérimentalement, l'électron solvaté dans l'ammoniac liquide est formé à la date  $t = 0$ , puis sa cinétique de disparition est étudiée en mesurant l'évolution de l'absorbance de la solution en fonction du temps. La solution étudiée est placée dans une cellule de 1 cm d'épaisseur à une longueur d'onde de 800 nm.

Les évolutions de l'absorbance  $A$ , mesurée à 800 nm, ainsi que de l'opposé de la dérivée de l'absorbance par rapport au temps, sont données dans le tableau ci-après. Cette absorbance est considérée comme étant uniquement due à la présence de l'électron solvaté dans la solution.

temps / $\mu s$	absorbance $A$	$\frac{dA}{dt} / 10^5 s^{-1}$
0	0,298	
0,2	0,189	3,104
0,4	0,141	1,845
0,6	0,113	1,256
0,8	0,093	0,906
1,0	0,078	0,679
1,2	0,065	0,507
1,4	0,056	0,402
1,6	0,049	0,328
1,8	0,043	0,269
2,0	0,038	0,225
2,5	0,028	0,146
3,0	0,022	0,106
3,5	0,017	0,076

**III.B.2.** Déterminer la valeur de la concentration en quantité de matière (en  $mol \cdot L^{-1}$ ) en électron solvaté à la date  $t = 0$ .

**III.B.3.** En étudiant les données relatives à l'intervalle de temps  $[0 \mu\text{s} ; 1 \mu\text{s}]$  et en utilisant la méthode intégrale, montrer que la réaction de disparition de l'électron suit une loi de vitesse d'ordre 2 durant la première microseconde. En déduire la valeur de sa constante de vitesse.

**Fin de l'énoncé**

## Données

- Constante d'AVOGADRO :  $\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23}$
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- Produit ionique de l'eau à 298 K :  $K_e = 10^{-14}$
- Numéros atomiques et masses molaires atomiques :

élément	H	C	N	O	Fe	Co	Ni	Zn
<b>Z</b>	1	6	7	8	26	27	30	
<b>M / g · mol<sup>-1</sup></b>	1,0	12,0	14,0	16,0	55,8	58,9	58,7	65,4

- Masse volumique du zinc :  $\rho_{\text{Zn}} = 7,14 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
- Potentiels rédox standard :

couple	Zn <sup>2+</sup> <sub>(aq)</sub> /Zn <sub>(s)</sub>	Fe <sup>2+</sup> <sub>(aq)</sub> /Fe <sub>(s)</sub>	Fe <sup>3+</sup> <sub>(aq)</sub> /Fe <sup>2+</sup> <sub>(aq)</sub>	H <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub> /H <sub>2(g)</sub>	O <sub>2(g)</sub> /H <sub>2O<sub>(l)</sub></sub>
<b>E° / V</b>	-0,76	-0,44	0,77	0,00	1,23

- Niveaux d'énergie de différentes orbitales atomiques :

$$\mathcal{E}_{1s}(\text{H}) = -13,6 \text{ eV}$$

$$\mathcal{E}_{2s}(\text{F}) = -37,9 \text{ eV}$$

$$\mathcal{E}_{2p}(\text{F}) = -19,4 \text{ eV}$$

- Coefficient d'extinction molaire de l'électron dans l'ammoniac à 800 nm, à 25 °C :

$$\varepsilon = 4700 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

- $\text{p}K_s = 15,7$
- $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + 4\text{HO}_{(\text{aq})}^- = [\text{Zn}(\text{OH})_{4(\text{aq})}]^{2-} : \log K^\circ = 15,0$
- Conductivités molaires ioniques à 25 °C :

ion	H <sub>3</sub> O <sub>(aq)</sub> <sup>+</sup>	HO <sub>(aq)</sub> <sup>-</sup>	Zn <sup>2+</sup> <sub>(aq)</sub>	Na <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub>
<b><math>\lambda_i^\circ / \text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}</math></b>	34,9	19,8	10,6	5,0

## Coup de pouce

### • Problème 2

#### \* Partie A

**II.A.4.** Utiliser la configuration électronique et tenter d'écrire celle de l'ion de-  
mandé.

#### \* Partie B

**II.B.2** Attention à l'ordre de déroulement. Pour comparer, il faut se ramener à  
la même stœchiométrie de réactif titrant ! Or ici, il y a un piège.

**II.B.3** *À la première équivalence, j'ai versé assez de... :-)*

**II.B.5** Utiliser le critère de solubilité vu en PCSI. Considérer l'état thermodyna-  
mique de la formation du premier grain de précipité puis écrire GW.

**II.B.6** La quantité maximale de  $Zn(OH)_2^{(s)}$  formée correspond à la quantité de  
 $Zn^{(s)}$  initialement dissoute.

**II.B.7** Une fois la réaction trouvée, une combinaison linéaire s'impose pour  
déterminer sa  $K^\circ$ .

**II.B.8** Utiliser la fiche TP n° 3.

**II.B.9** Utiliser le TP n° 3.

**II.B.10** Dresser un bilan de matière, puis appliquer GW.

#### \* Partie C

**II.C.2** Utiliser le critère de solubilité vu en PCSI. Considérer l'état thermodyna-  
mique de la formation du premier grain de précipité puis écrire GW.

#### \* Partie D

**II.D.1** Utiliser la fiche TP n° 2.

**II.D.8** Quel est le lien entre la masse et le volume ? Quel est le lien entre le  
volume et l'épaisseur, sur la rondelle ?

**II.D.9** Utiliser le TP n° 4.