Colles de Chimie – Programme n°5
Semaines du 13 au 17 octobre

Jeremy Luccioni

Programme

— **Étude d'une réaction chimique** : activités, quotient de réaction, constante d'équilibre, critère d'évolution, déplacement d'équilibre

— **Atomistique** : configuration électronique, nombres quantiques, transitions électroniques, formule de Rydberg, spectres

Planche 1

Questions de cours (15 min)

Question Atomistique : Rappeler les quatre nombres quantiques d'un électron et leurs contraintes mathématiques. Définir une orbitale atomique.

Question Réaction Chimique : Définir le quotient de réaction et la constante d'équilibre. Énoncer la loi d'action des masses et définir les différents types de réactions (quantitative, équilibrée, peu avancée) en fonction de la valeur de K^o.

Exercice : Spectroscopie du diiode et équilibre de sublimation (45 min)

Le diiode est une espèce chimique présentant des propriétés spectroscopiques remarquables. On se propose d'étudier sa structure électronique et son équilibre de sublimation.

Partie 1 : Structure électronique de l'iode

L'iode est l'élément chimique de numéro atomique $Z = 53$.

1. Donner la configuration électronique de l'atome d'iode dans son état fondamental.
2. Identifier les électrons de valence et préciser leur répartition dans les sous-couches.
3. L'ion iodure I^- est très stable. Donner sa configuration électronique et justifier sa stabilité.

Partie 2 : Spectroscopie du diiode

Le diiode gazeux absorbe la lumière visible, ce qui lui confère sa couleur violette caractéristique. Le spectre d'absorption du diiode présente un maximum d'absorbance à la longueur d'onde $\lambda_{max} = 520$ nm.

4. Calculer la fréquence ν du rayonnement correspondant.
5. Calculer l'énergie E en joules puis en électronvolts du photon absorbé.
6. Cette absorption correspond à une transition électronique dans la molécule de diiode. Sachant que l'énergie de cette transition est de l'ordre de 2,4 eV, commenter la cohérence avec le résultat précédent.
7. Le diiode solide est noir. Proposer une explication qualitative à cette différence de couleur entre les phases solide et gazeuse.

Partie 3 : Équilibre de sublimation

On étudie l'équilibre de sublimation du diiode selon la réaction :

$$I_2(s) = I_2(g)$$

À la température $T = 298$ K, la pression de vapeur saturante du diiode vaut $P_{eq} = 0{,}305$ mbar.

8. Définir l'activité d'un solide pur et d'un gaz. En déduire l'expression de la constante d'équilibre K^o pour cet équilibre.
9. Calculer la valeur numérique de K^o à 298 K.
10. Dans un récipient fermé de volume $V = 1{,}0$ L maintenu à 298 K, on introduit 0,50 g de diiode solide. Calculer la pression de vapeur de I_2 à l'équilibre. Le diiode solide est-il entièrement sublimé ?
11. On chauffe maintenant le système à 350 K. Sachant que $K^o(350\text{ K}) = 2{,}1 \times 10^{-3}$, dans quel sens l'équilibre se déplace-t-il ? La réaction de sublimation est-elle endothermique ou exothermique ?

Données : $M(I_2) = 254$ g·mol^{-1} ; $h = 6{,}63 \times 10^{-34}$ J·s ; $c = 3{,}00 \times 10^8$ m·s^{-1} ; 1 eV $= 1{,}60 \times 10^{-19}$ J ; $R = 8{,}314$ J·K^{-1}·mol^{-1} ; $P^o = 1$ bar

Planche 2

Questions de cours (15 min)

Question Atomistique : Énoncer la relation de Planck et donner l'énergie d'un photon émis lors d'une désexcitation d'un atome d'hydrogène.

Question Réaction Chimique : Comment prévoir le sens d'évolution spontané d'un système chimique ? Définir le critère d'évolution en comparant Q_r et K^o. Que se passe-t-il lorsque $Q_r = K^o$?

Exercice : Atome d'hydrogène et synthèse de l'iodure d'hydrogène (45 min)

Partie 1 : Spectre de l'atome d'hydrogène

L'énergie des niveaux électroniques de l'atome d'hydrogène est donnée par :

$$E_n = -\frac{E_0}{n^2} \quad \text{avec} \quad E_0 = 13{,}6 \text{ eV}$$

1. Représenter sur un diagramme énergétique les quatre premiers niveaux d'énergie ($n = 1, 2, 3, 4$).
2. Montrer que pour une transition entre deux niveaux $m \to n$ (avec $m > n$), la longueur d'onde du photon émis s'écrit :
$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$
où R_H est la constante de Rydberg. Exprimer R_H en fonction de E_0, h et c.
3. La série de Balmer correspond aux transitions vers le niveau $n = 2$. On mesure expérimentalement les longueurs d'onde suivantes :

Transition	$3 \to 2$	$4 \to 2$	$5 \to 2$	$6 \to 2$
λ (nm)	656,3	486,1	434,0	410,2

Calculer la constante de Rydberg R_H à partir de la première raie ($3 \to 2$). Donner le résultat en m^{-1}.
4. Calculer la valeur théorique de R_H à partir de la formule établie en question 2. Comparer avec la valeur expérimentale.

Partie 2 : Équilibre de formation de l'iodure d'hydrogène

On étudie la synthèse de l'iodure d'hydrogène gazeux selon la réaction :

$$\text{H}_2\text{(g)} + \text{I}_2\text{(g)} = 2\,\text{HI(g)}$$

À la température $T = 700$ K, la constante d'équilibre vaut $K^o = 54$.

Dans un réacteur de volume constant $V = 2{,}0$ L maintenu à 700 K, on introduit initialement :

— $n^0_{\text{H}_2} = 0{,}20$ mol
— $n^0_{\text{I}_2} = 0{,}20$ mol
— $n^0_{\text{HI}} = 0$ mol

5. Dresser le tableau d'avancement de la réaction.
6. Écrire l'expression de la constante d'équilibre K^o en fonction des pressions partielles.
7. Les réactifs sont-ils introduits en proportions stœchiométriques ?
8. Exprimer les pressions partielles à l'équilibre en fonction de l'avancement ξ_{eq}, du volume V et de la température T.
9. En déduire l'expression de K^o en fonction de ξ_{eq}. Résoudre l'équation pour déterminer ξ_{eq}.
10. Calculer les quantités de matière de chaque espèce à l'équilibre.
11. Calculer le taux d'avancement de la réaction. Quel est le type de cette réaction ?
12. On ajoute maintenant 0,10 mol de HI supplémentaire dans le réacteur à volume et température constants. Calculer le nouveau quotient réactionnel Q_r. Dans quel sens le système évolue-t-il ?

Données : $h = 6{,}63 \times 10^{-34}$ J·s ; $c = 3{,}00 \times 10^8$ m·s^{-1} ; 1 eV $= 1{,}60 \times 10^{-19}$ J ; $R = 8{,}314$ J·K^{-1}·mol^{-1} ; $P^o = 1$ bar

Planche 3

Questions de cours (15 min)

Question Atomistique : Ennoncer les trois règles de remplissage éléctronique des niveaux d'énergie.

Question Réaction Chimique : Définir l'activité chimique d'une espèce gazeuse, d'un soluté, d'un solvant et d'un solide. Comment peut-on déplacer un équilibre chimique ? Citer deux méthodes en justifiant par le critère d'évolution.

Exercice : Lampe spectrale au mercure et équilibre de vaporisation (45 min)

Le mercure est utilisé dans les lampes spectrales qui produisent une lumière caractéristique. On étudie sa structure électronique et l'équilibre entre le mercure liquide et sa vapeur.

Partie 1 : Structure électronique du mercure

Le mercure est l'élément chimique de numéro atomique $Z = 80$.

1. Donner la configuration électronique complète du mercure dans son état fondamental en utilisant la règle de Klechkowski.
2. Identifier les électrons de valence.
3. Justifier pourquoi le mercure appartient au bloc d du tableau périodique.

Partie 2 : Transitions électroniques dans la lampe à vapeur de mercure

Une lampe à vapeur de mercure émet principalement dans le domaine ultraviolet. La raie la plus intense correspond à une transition électronique d'énergie $\Delta E = 4{,}9$ eV.

4. Calculer la longueur d'onde λ du rayonnement émis. Dans quelle région du spectre électromagnétique se situe-t-elle ?
5. Une autre raie visible du mercure a une longueur d'onde $\lambda_2 = 546$ nm (raie verte). Calculer l'énergie de la transition correspondante en eV.
6. Le spectre du mercure comporte également une raie jaune à 579 nm. Calculer la fréquence du rayonnement correspondant.

Partie 3 : Équilibre de vaporisation du mercure

Le mercure liquide est en équilibre avec sa vapeur selon :

$$\mathrm{Hg\,(l)} = \mathrm{Hg\,(g)}$$

À $T_1 = 298$ K, la pression de vapeur saturante vaut $P_1 = 0{,}246$ Pa. À $T_2 = 373$ K, la pression de vapeur saturante vaut $P_2 = 39{,}1$ Pa.

7. Écrire l'expression de la constante d'équilibre K^o pour cet équilibre hétérogène.
8. Calculer les valeurs de K^o à 298 K et à 373 K.
9. Quel est le type de cette réaction à 298 K ? Et à 373 K ?
10. En comparant les deux valeurs de K^o, déterminer si la vaporisation du mercure est endothermique ou exothermique.
11. Dans un récipient fermé de volume $V = 100$ mL maintenu à 298 K, on introduit une goutte de mercure liquide de masse $m = 50$ mg. Calculer la quantité de mercure qui s'évapore à l'équilibre. Le mercure liquide est-il toujours présent ?
12. On chauffe le système précédent à 373 K. Dans quel sens l'équilibre se déplace-t-il ? Justifier qualitativement l'évolution observée en utilisant le principe de Le Chatelier.

Données : $M(\mathrm{Hg}) = 200{,}6\ \mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}$; $h = 6{,}63\times10^{-34}\ \mathrm{J{\cdot}s}$; $c = 3{,}00\times10^{8}\ \mathrm{m{\cdot}s^{-1}}$; $1\ \mathrm{eV} = 1{,}60\times10^{-19}$ J ; $R = 8{,}314\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}}$; $P^o = 1\ \mathrm{bar} = 10^5$ Pa

Planche Bonus (sans question de cours)

Exercice : Analyse du dibrome (60 min)

Le dibrome Br_2 est un halogène qui présente des caractéristiques spectroscopiques et thermodynamiques intéressantes.

Partie 1 : Isotopes et masse molaire du brome

Le brome naturel est constitué de deux isotopes stables : ^{79}Br et ^{81}Br. La masse molaire du brome naturel est $M = 79{,}904$ g·mol^{-1}.

1. Rappeler la définition d'un isotope.
2. Noter x la fraction molaire (abondance) de l'isotope ^{79}Br. Exprimer la masse molaire du brome en fonction de x.
3. Calculer l'abondance relative de chaque isotope dans le brome naturel.

Partie 2 : Structure électronique du brome

Le brome est l'élément de numéro atomique $Z = 35$.

4. Donner la configuration électronique de l'atome de brome dans son état fondamental.
5. Identifier les électrons de valence et préciser leur répartition.
6. L'ion bromure Br^- est isoélectronique d'un gaz noble. Lequel ? Donner sa configuration électronique.
7. L'énergie de première ionisation du brome vaut $E_i = 11{,}8$ eV. Calculer la longueur d'onde maximale d'un rayonnement capable d'ioniser un atome de brome. Dans quelle région du spectre se situe-t-elle ?

Partie 3 : Spectroscopie du dibrome

Le dibrome liquide et gazeux présente une couleur brun-rouge caractéristique. Le spectre d'absorption du Br_2 gazeux montre un maximum d'absorption à $\lambda_{max} = 415$ nm.

8. Calculer l'énergie du photon correspondant en eV.
9. À quelle couleur correspond cette absorption ? Quelle est la couleur complémentaire observée pour le dibrome ?

Partie 4 : Équilibre de vaporisation

On étudie l'équilibre entre le dibrome liquide et sa vapeur :

$$Br_2(l) = Br_2(g)$$

À $T = 298$ K, la pression de vapeur saturante du dibrome vaut $P_{vap} = 280$ mbar.

10. Écrire l'expression de la constante d'équilibre K^o pour cet équilibre.
11. Calculer la valeur de K^o à 298 K.
12. Dans un récipient fermé de volume $V = 500$ mL maintenu à 298 K, on introduit 1,0 mL de dibrome liquide (masse volumique $\rho = 3{,}12$ g·mL^{-1}).
    (a) Calculer la quantité de matière de dibrome introduite.
    (b) Déterminer la pression de vapeur à l'équilibre.
    (c) Calculer la quantité de dibrome vaporisée. Le dibrome liquide est-il encore présent ?
13. On chauffe maintenant le système à 350 K. Sachant que $K^o(350\text{ K}) = 0{,}85$, déterminer si la réaction de vaporisation est endothermique ou exothermique. Justifier.
14. Proposer deux méthodes expérimentales pour favoriser la vaporisation du dibrome en s'appuyant sur le critère d'évolution.

Données : $M(Br_2) = 159{,}8$ g·mol^{-1} ; $h = 6{,}63\times10^{-34}$ J·s ; $c = 3{,}00\times10^{8}$ m·s^{-1} ; 1 eV $= 1{,}60\times10^{-19}$ J ; $R = 8{,}314$ J·K^{-1}·mol^{-1} ; $P^o = 1$ bar