Colles de Chimie – Programme n°6
Semaines du 03 au 07 novembre

Jeremy Luccioni

Programme

— **Atomistique** : représentation de l'atome, isotopes, masses atomiques et molaires, nombres quantiques, configuration électronique, transitions électroniques, formule de Rydberg

— **Tableau périodique** : construction, position des éléments, familles chimiques, rayon atomique, électronégativité

— **TP2 : Conductimétrie** : principe, loi de Kohlrausch, applications aux dosages conductimétriques

Planche 1

Questions de cours

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

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

Question Tableau périodique : Expliquer la construction du tableau périodique. Comment détermine-t-on la position d'un élément (période et colonne) à partir de sa configuration électronique ?

Question Conductimétrie : Définir la conductivité d'une solution et énoncer la loi de Kohlrausch. Expliquer le principe d'un dosage conductimétrique.

Exercice n°8 : Dosage du carbonate de lithium

On dose 2 mL d'une solution saturée de Li_2CO_3 par une solution $AgNO_3$ 0,1 mol·L^{-1}.

1. Que se passe-t-il au cours du dosage ?
2. Quelle est l'équation de la réaction ?
3. Tracer l'allure des variations de la conductivité σ de la solution en fonction du volume de solution $AgNO_3$ ajouté.
4. Par quel facteur faut-il multiplier σ pour linéariser la courbe obtenue ? Comment déterminer le volume d'équivalence ?
5. Sachant que le volume d'équivalence vaut 7,1 mL, déterminer la solubilité et le produit de solubilité de Li_2CO_3 dans l'eau à 20 °C.
6. La même expérience reproduite à 60 °C donne un volume d'équivalence égal à 5,45 mL. Calculer l'enthalpie standard de dissolution du carbonate de lithium en précisant les approximations effectuées.
7. Quelle autre manipulation proposeriez-vous pour déterminer l'enthalpie standard de dissolution du carbonate de lithium dans l'eau.

Planche 3

Questions de cours

Question Atomistique : Définir l'électronégativité. Comment évolue-t-elle dans le tableau périodique ? Quel lien existe-t-il entre électronégativité et caractère oxydant ou réducteur ?

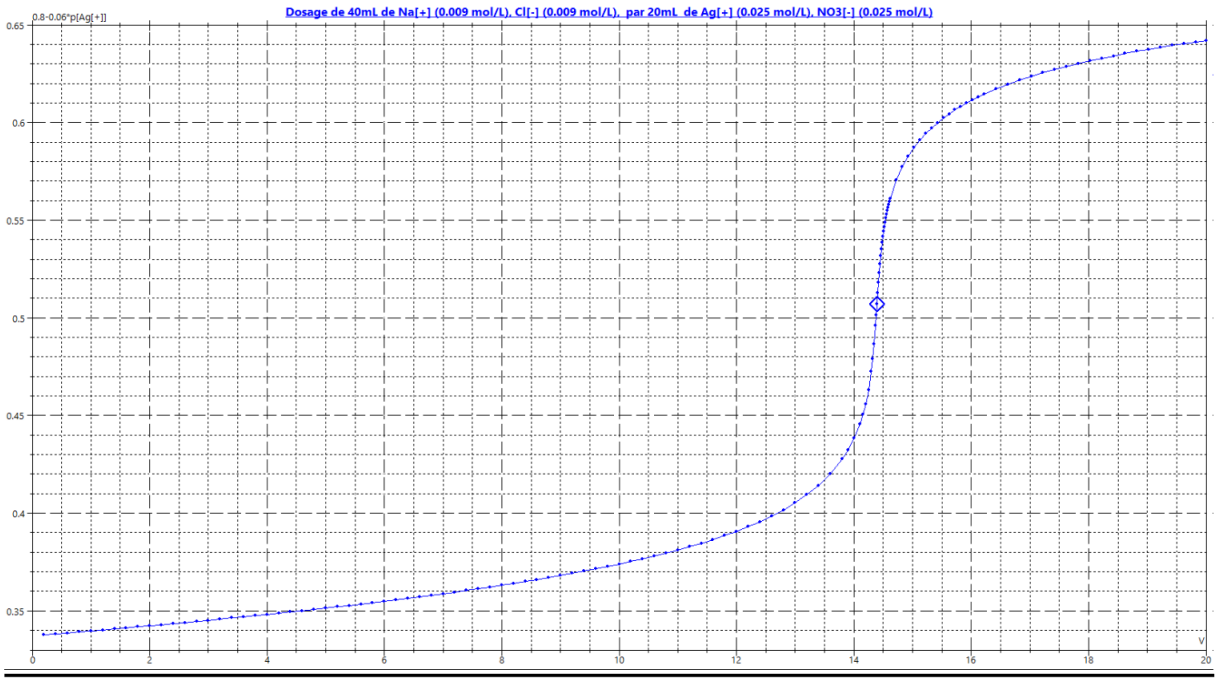
Question Conductimétrie : Définir la résistance, la conductance et la conductivité d'une portion de solution. Qu'est-ce que la constante de cellule ?

Exercice n°13 : Dosage conductimétrique du chlorure de sodium

On réalise le dosage conductimétrique d'une solution de chlorure de sodium par du nitrate d'argent.

1. Écrire la réaction de dosage et donner sa cte d'équilibre. Conclure.
2. Définir l'équivalence. Calculer la concentration d'ions Ag^+ restant à l'équivalence.
3. Rappeler le principe d'une mesure conductimétrique. Pourquoi est-il nécessaire d'appliquer une tension alternative pour réaliser cette mesure ? On rajoute souvent un volume V_0 d'eau distillée lors d'une mesure conductimétrique avec $V_0 \gg V$. Expliquer.
4. Donner l'allure de la courbe de conductimétrie de ce dosage.

On donne ci-dessous la courbe représentant l'évolution du potentiel d'une électrode d'argent plongeant dans la solution lors du dosage de 40 mL d'une solution de chlorure de sodium (concentration C_0) par une solution de nitrate d'argent à la concentration $c = 2{,}5 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1}.



5. Déterminer la concentration C_0 de la solution de chlorure de sodium ($V_{eq} = 14{,}4$ mL).
6. Exprimer $E(Ag^+/Ag)$ en fonction du volume avant et après l'équivalence.
7. Comment déterminer le potentiel standard du couple Ag^+/Ag.