

# Corrigé Devoir Surveillé 9

## Chimie inorganique

### Partie 1

1) S:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$  (les  $e^-$  de valence sont soulignés). l'atome de soufre est paramagnétique avec  $2e^-$  célibataires car d'après la règle de Hund, le remplissage des OA  $3p$  se fait ainsi:  $\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$

2) Dans un atome, chaque  $e^-$  ressent l'attraction du noyau de charge  $+Ze$  mais aussi la répulsion des autres  $e^-$ .

La simplification consiste à considérer que chaque  $e^-$  n'est soumis qu'à l'attraction d'un noyau de charge  $Z^*e$ , appelée charge effective, avec  $Z^* < Z$ ; on évalue une répulsion "moyenne" ou écrantage subi par l' $e^-$  considéré et on intègre cette répulsion au terme attractif.  $Z^*$  dépend de l' $e^-$  considéré car dans un atome, les  $e^-$  sont plus ou moins écrantés par les autres  $e^-$  ( $\sigma$  constante d'écran et  $Z^* = Z - \sigma$ )

3) Dans le modèle de Slater, les  $e^- 3s$  et  $3p$  subissent la même constante d'écran:

$$\sigma_{3s,3p} = 5 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 1 = 10,55$$

$$Z^* = Z - \sigma = 16 - 10,55 = \underline{5,45}$$

4)  $EI_1: S_{(g)} \rightarrow S^+_{(g)} + e^-_{(g)}$

donc l' $e^-$  étant envoyé à l'infini sans  $E_0$ :  $EI_1 = E(S^+_{(g)}) - E(S)$

$$\text{soit } EI_1 = \left( \sum_{e^-} E_{el}(S^+) \right) - \left( \sum_{e^-} E_{el}(S) \right)$$

Or l'énergie d'un  $e^-$  vaut:  $E_{el} = -13,6 \times \frac{(Z^*)^2}{(n')^2}$  dans le modèle de Slater.

De  $S_{(g)}$  à  $S^+_{(g)}$ , l'énergie des  $e^- 1s, 2s$  et  $2p$  ne varie pas car la charge effective qu'ils ressentent ne varie pas (ils n'étaient pas écrantés par l' $e^- 3p$  amoché).

$$\text{Finalement: } EI_1 = 5 \times E_{el}(3s,3p)_{S^+} - 6 E_{el}(3s,3p)_S$$

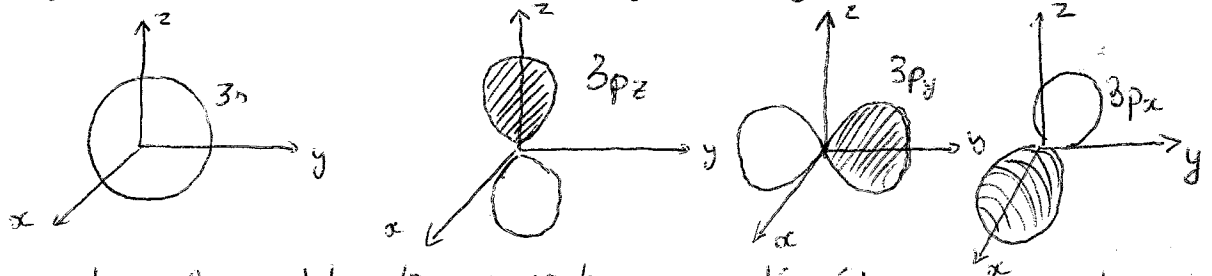
$$\text{Dans } S^+_{(g)} \quad \sigma_{3s,3p} = 10,2 \quad \text{donc } Z^* = 16 - 10,2 = 5,8$$

On obtient:

$$EI_1 = 5 \times (-13,6) \times \frac{5,8^2}{3^2} - 6 \times (-13,6) \times \frac{5,45^2}{3^2} = \underline{151 \text{ eV}}$$

Les valeurs obtenues à l'aide du modèle de Slater ne sont qu'approximatives bien souvent...

5) On représente une surface enveloppe à l'intérieur de laquelle on a 99% de chances de trouver l'e<sup>-</sup>. Cette surface a les mêmes propriétés de symétrie que la fonction  $\psi$  associée. Les changements de couleur concourent à un changement de signe de  $\psi$ .



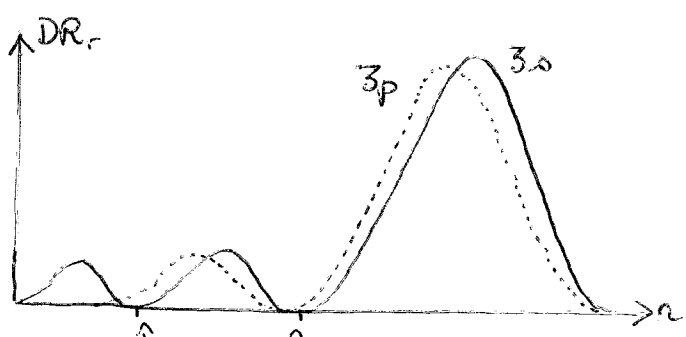
Les surfaces nodales internes ne sont pas représentées (il y a par exemple 2 sphères nodales internes pour l'OA 3s, voir question 9)

6) La fonction  $\psi$  s'écrit:  $\psi(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \times Y_{l,m}(\theta, \phi)$   
 R: partie radiale, Y: partie angulaire.

7) Par cette fonction,  $Y(\theta, \phi)$  et donc  $\psi^2$  ne prennent des valeurs importantes que si  $\theta$  est proche de  $\pi/2$  (plan xOy) et  $\phi$  est proche de  $\pi/2$  ou  $3\pi/2$  (plan yOz). Si l'on combine ces conditions sur  $\theta$  et  $\phi$ , on voit que la densité de probabilité de présence  $\psi^2$  ne sera importante qu'autour de l'axe Oy: il s'agit de l'OA 3py (l'OA 3s a été baptisé "d'entrée de jeu" car les OA de type s sont de symétrie sphérique avec  $Y_{0,0} = \text{cte}$ ).

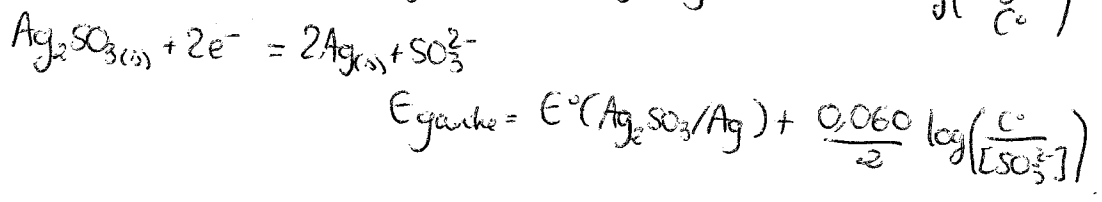
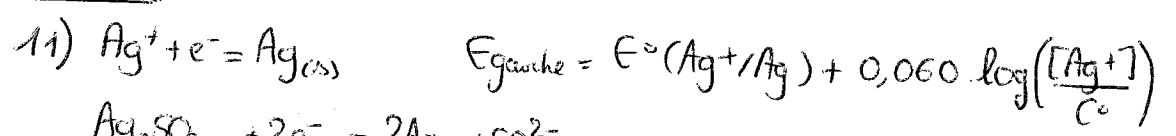
8) Notée  $DR_r$ , c'est la densité de probabilité de présence à une distance r du noyau, c'est-à-dire entre 2 sphères de rayon r et r+dr (concentriques). Elle s'exprime par:  $DR_r = R^2(r) \times r^2$

9) Plus n augmente, plus le rayon de l'OA (valeur de r pour laquelle DR est maximale) est important. Le rayon varie peu avec l en revanche à n fixé.  $DR_r$  est une fonction qui présente n-l maxima. On a donc:



10) Ces OA sont qualifiés de pénétrantes car l'existence de maxima locaux, fait que la densité de probabilité de présence à proximité du noyau est loin d'être négligeable si l'e<sup>-</sup> occupe une de ces OA.

**Partie 2** Rayon des 2 sphères nodales de l'OA 3s (si  $DR_r = 0 \Rightarrow R(r) = 0 \Rightarrow \psi = 0$  !)



12) Si on compare les deux expressions de  $E_{gauche}$  (avec  $0,060 \log \frac{[Ag^+]}{C^\circ} = \frac{0,060}{2} \log \left( \frac{[Ag^+]^2}{(C^\circ)^2} \right)$ )

$$E^\circ(Ag_2SO_3/Ag) = E^\circ(Ag^+/Ag) + \frac{0,060}{2} \log \left( \frac{[Ag^+]^2 [SO_3^{2-}]}{(C^\circ)^3} \right)$$

Or comme  $Ag_2SO_3(s)$  est présent la solution est saturée donc on peut écrire

$$K_s = Q_r = \frac{[Ag^+]^2 [SO_3^{2-}]}{(C^\circ)^3}$$

donc 
$$E^\circ(Ag_2SO_3/Ag) = E^\circ(Ag^+/Ag) + 0,030 \log K_s = E^\circ(Ag^+/Ag) - 0,030 pK_s = 0,40 V$$

13)  $E_{droite} = E(O_2/H_2O) = E^\circ(O_2/H_2O) + \frac{0,060}{4} \log \left[ \frac{P_{O_2} \times [H^+]^4}{P^\circ \times C^{o4}} \right]$   
 $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$

14)  $fem = |ddp| = |E_{droite} - E_{gauche}|$  (ici le calcul montre  $E_{droite} > E_{gauche}$ )

$$fem = E_2^\circ - E_1^\circ + \frac{0,060}{4} \log \left[ \frac{P_{O_2}}{P^\circ} \right] + 0,060 \log \left[ \frac{[H^+]}{C^\circ} \right] - 0,060 \log \left( \frac{[Ag^+]}{C^\circ} \right)$$

or  $K_s = \frac{[Ag^+]^2 [SO_3^{2-}]}{C^{o3}}$        $K = \frac{[H_2SO_3] \times P^\circ}{C^\circ \times P_{SO_2}}$

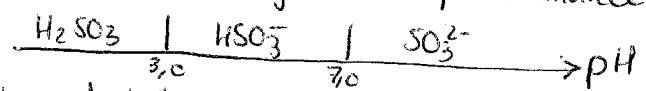
$$K_{A1} = \frac{[HSO_3^-][H_3O^+]}{[H_2SO_3]C^\circ} \quad K_{A2} = \frac{[SO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HSO_3^-]C^\circ}$$

donc  $\frac{K K_{A1} K_{A2}}{K_s} = \frac{P^\circ}{P_{SO_2}} \times \frac{[H_3O^+]^2}{[Ag^+]^2}$

Finalement 
$$\begin{aligned} fem &= E_2^\circ - E_1^\circ + \frac{0,060}{4} \log \left[ \frac{P_{O_2}}{P^\circ} \right] + \frac{0,060}{2} \log \left( \frac{[H^+]^2}{[Ag^+]^2} \right) \\ &= E_2^\circ - E_1^\circ + \frac{0,060}{4} \log \left[ \frac{P_{O_2}}{P^\circ} \right] + \frac{0,060}{2} \log \left[ \frac{P_{SO_2} \times \frac{K K_{A1} K_{A2}}{K_s}}{P^\circ} \right] \\ &= E_2^\circ - E_1^\circ + \frac{0,060}{4} \log \left[ \frac{P_{O_2}}{P^\circ} \right] + \frac{0,060}{2} \log \left[ \frac{P_{SO_2}}{P^\circ} \right] - 0,030 [pK + pK_{A1} + pK_{A2} - pK_s] \end{aligned}$$

15) Application numérique:  $fem = 0,57 V$

16)  $SO_3^{2-}$  est une base et d'après le diagramme de prédominance:

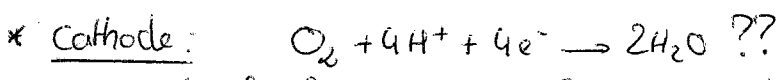


le pH de la solution doit être supérieure à 8 ( $pK_{A2} + 1$ )  $\Rightarrow$  milieu basique!

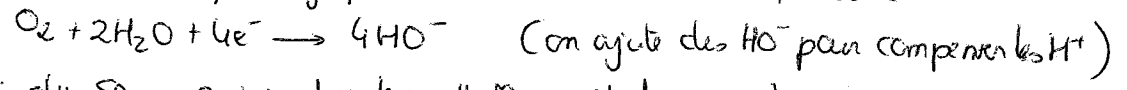
17) Pôle  $\oplus$  à droite ( $E_2 > E_1$ ) et pôle  $\ominus$  à gauche (on compare les  $E_i$ , pas les  $E_i^\circ$ !)  
 Donc à droite: cathode, à gauche: anode.

Equations des réactions?

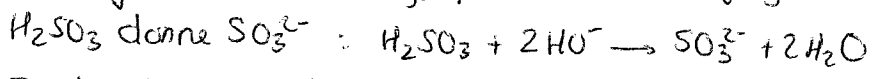
\* anode:  $Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$  ? En réalité comme la solution est saturée les ions  $Ag^+$  formés précipitent et il est plus exact d'écrire  
 $2 Ag + SO_3^{2-} \rightarrow Ag_2SO_3 + 2e^-$



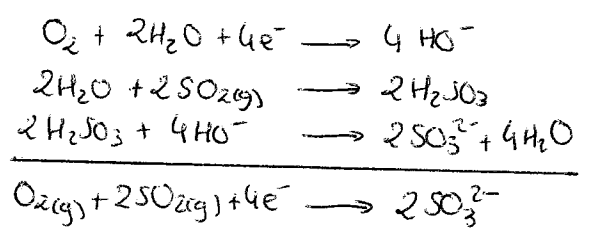
en réalité le milieu est basique (cf question 16) donc il vaut mieux écrire



Or il y a aussi du  $SO_{2(g)}$  qui se dissout en  $H_2SO_3$  ... et dans ce milieu basique

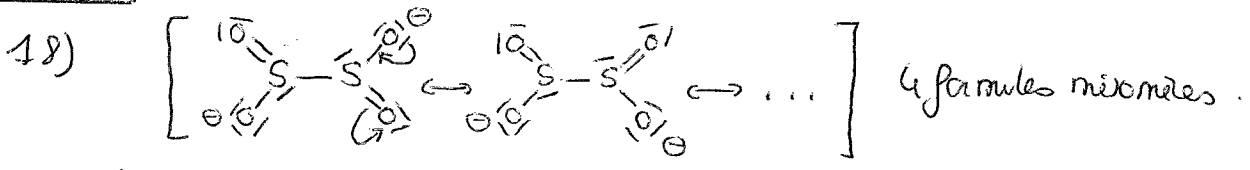


Enfinement, on écrit:

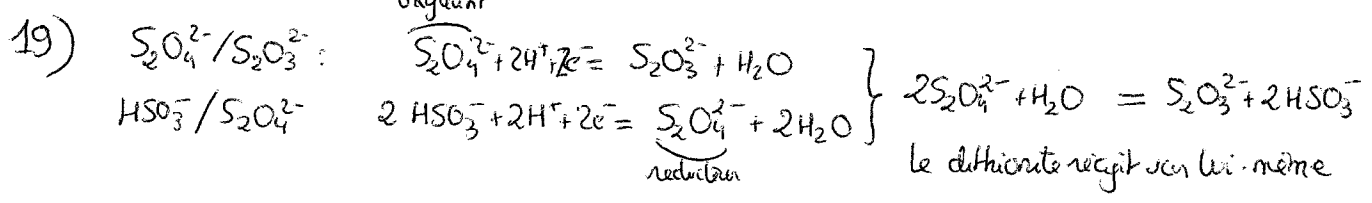


On remarque ainsi en combinant réaction anodique et cathodique que la concentration en  $SO_3^{2-}$  dans l'électrolyte (solution aqueuse contenant des ions) reste constante et celle-ci reste bien saturée (en  $Ag_2SO_3$ )

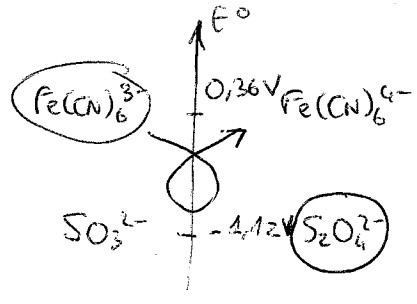
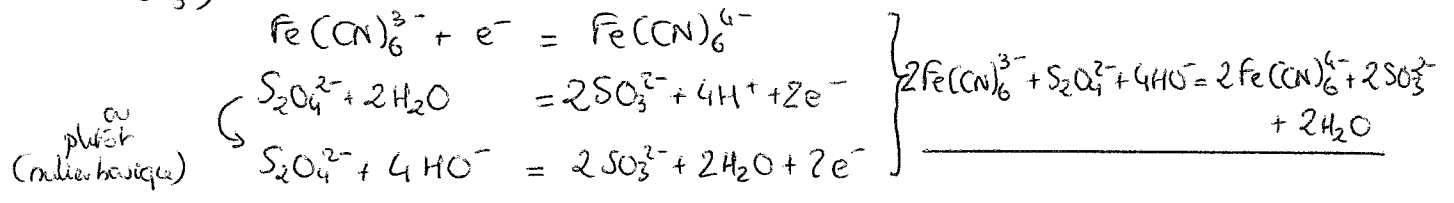
**Partie 3**



Avec les schémas de Lewis ou en utilisant  $2no(S) + 4no(O) = -2$  on obtient  $no(S) = +III$

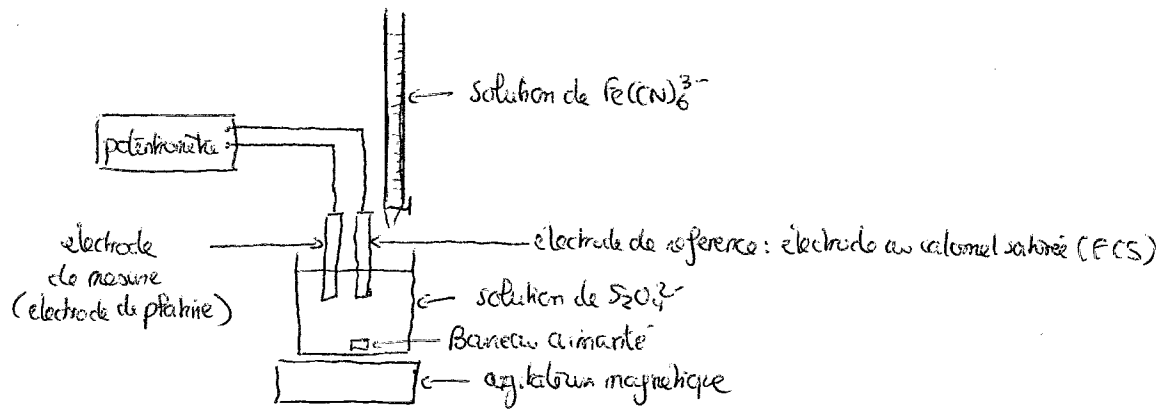


20) le titrant est l'oxydant  $Fe(CN)_6^{3-}$  qui oxyde le dithionite  $S_2O_4^{2-}$  en  $SO_3^{2-}$  (ici le milieu est basique donc on oxyde en  $SO_3^{2-}$ , pas en  $HSO_3^-$  ...  $SO_3^{2-}$  base conjuguée de  $HSO_3^-$ )



→ D'après la règle mnémotechnique "des gamma" la réaction de titrage est bien quantitative.

21)

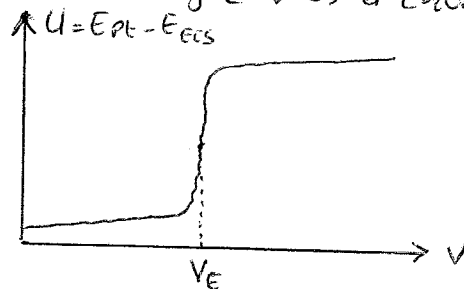


22) Au cours du titrage, on mesure  $U = E_{Pt} - E_{ECS}$

$$\text{or } E_{Pt} = E(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) = E(\text{SO}_3^{2-} / \text{S}_2\text{O}_4^{2-})$$

$$\text{par exemple } E_{Pt} = E^\circ(\text{SO}_3^{2-} / \text{S}_2\text{O}_4^{2-}) + \frac{0,060}{2} \log \frac{[\text{SO}_3^{2-}]^2 (\text{H}^+)^4}{[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]}$$

Or dans le becher au cours du titrage  $[\text{SO}_3^{2-}] \uparrow$  et  $[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}] \downarrow$  donc  $E_{Pt} \uparrow$ . On obtient:



23) lorsque l'on ouvre le flacon,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4(\text{s})$  est oxydé par le dioxygène de l'air en  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5(\text{s})$ . Avec le temps, le dithionite de sodium "vieillit".

- 24) \* le dithionite de sodium impur est placé dans une fiole jaugée de 100 mL et on complète (en agitant par chocuche) avec de l'ammoniac (= solution aqueuse d'ammoniac  $\text{NH}_3$ )  
 \* les 10 mL de la solution sont mélangés à l'aide d'une pipette jaugée ( $\rightarrow$  précis car on va titrer le dithionite des ces 10 mL)  
 \* les 60 mL d'ammoniac peuvent être mesurés à l'aide d'une simple éprouvette graduée

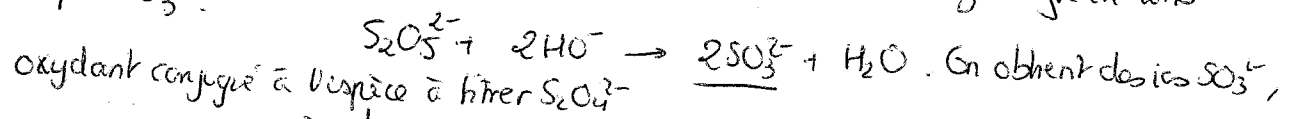
25) On a  $\frac{(m_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}})_{0 \rightarrow V_E}}{2} = (m_{\text{S}_2\text{O}_4^{2-}})_0$  on en déduit  $(m_{\text{S}_2\text{O}_4^{2-}})_0 = \frac{0,0500 \times 12,1 \times 10^{-3}}{2}$  (dans 10 mL)  
 $= 3,03 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  (dans 10 mL)

Donc, dans les 100 mL de la fiole  $n_{\text{S}_2\text{O}_4^{2-}} = 3,03 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Donc les 654 mg de solide impur contenait  $m = n_{\text{S}_2\text{O}_4^{2-}} \times M_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4)} = 527 \text{ mg}$  de dithionite de sodium soit un indice de pureté de 80,5%

26) l'ammoniac est une base donc l'ammoniacque est une solution basique: d'après l'énoncé, il faut travailler en milieu basique pour que l'ion dithionite se dissoute.

27) D'après l'énoncé, en milieu basique l'impureté  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$  s'hydrolyse en ions sulfite  $\text{SO}_3^{2-}$ :



$\Rightarrow$  donc a priori ne devrait pas gêner le titrage pour l'oxydant  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  des ions  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  en solution.