

## Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°9

### Partie I : Propriétés atomiques du chrome

#### Configuration électronique

1) Règle de Klechkowski :

Pour obtenir la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental, on remplit les orbitales atomiques dans l'ordre croissant de  $n + \ell$  et, en cas d'égalité, dans l'ordre croissant de  $n$ .

La configuration électronique du chrome devrait donc être, selon cette règle :

$$(\mathcal{C}_1) : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$$

2) Le nombre quantique principal le plus élevé de la configuration est  $n_{max} = 4$  (orbitale 4s) : le chrome est donc dans la quatrième période.

Selon la règle de Klechkowski appliquée strictement (configuration  $\mathcal{C}_1$ ), la configuration électronique se termine en  $4s^2 3d^4$ . Le chrome est donc dans la 4<sup>ème</sup> colonne du bloc  $d$ , ce bloc étant précédé des deux colonnes du bloc  $s$ . Le chrome est donc dans la 6<sup>ème</sup> colonne du tableau périodique.

Le chrome est situé dans la 4<sup>ème</sup> période et dans la 6<sup>ème</sup> colonne du tableau périodique.

3) Dans le modèle de Slater, chaque électron est décrit comme l'électron d'un système hydrogénoïde simplifié, qui ressent l'attraction d'un noyau qui aurait un numéro atomique  $Z^*$ .

Le numéro atomique ressenti  $Z^*$  s'estime en diminuant le numéro atomique  $Z$  d'un **effet d'écran**  $\sigma$  ( $Z^* = Z - \sigma$ ), dû aux autres électrons, qui masquent une partie de la charge nucléaire.

4) On applique la formule  $Z^* = Z - \sigma$  en estimant l'effet d'écran grâce aux données du tableau de Slater :

$$\begin{aligned} Z_{4s}^*(\mathcal{C}_0) &= 24 - (10 \times 1 + 13 \times 0,85) = 2,95 \\ Z_{3d}^*(\mathcal{C}_0) &= 24 - (18 \times 1 + 4 \times 0,35) = 4,60 \end{aligned}$$

5) De même pour  $(\mathcal{C}_1)$  :

$$\begin{aligned} Z_{4s}^*(\mathcal{C}_1) &= 24 - (10 \times 1 + 12 \times 0,55 + 0,35) = 3,45 \\ Z_{3d}^*(\mathcal{C}_1) &= 24 - (18 \times 1 + 3 \times 0,35) = 4,95 \end{aligned}$$

6) Les effets d'écran, donc les contributions énergétiques, des électrons 1s, 2s, 2p, 3s et 3p sont les mêmes dans les deux configurations électroniques, donc la différence :

$$\begin{aligned} \Delta E &= 2E_{1s}(\mathcal{C}_1) + 8E_{2s,2p}(\mathcal{C}_1) + 8E_{3s,3p}(\mathcal{C}_1) + 2E_{4s}(\mathcal{C}_1) + 4E_{3d}(\mathcal{C}_1) \\ &\quad - 2E_{1s}(\mathcal{C}_0) - 8E_{2s,2p}(\mathcal{C}_0) - 8E_{3s,3p}(\mathcal{C}_0) - E_{4s}(\mathcal{C}_0) - 5E_{3d}(\mathcal{C}_0) \end{aligned}$$

... se simplifie en :

$$\Delta E = 2E_{4s}(\mathcal{C}_1) + 4E_{3d}(\mathcal{C}_1) - E_{4s}(\mathcal{C}_0) - 5E_{3d}(\mathcal{C}_0)$$

On exprime alors la contribution de chaque électron et on effectue l'application numérique :

$$\Delta E = -2A \left( \frac{3,45^2}{3,7^2} \right) - 4A \left( \frac{4,95^2}{3^2} \right) + A \left( \frac{2,95^2}{3,7^2} \right) + 5A \left( \frac{4,6^2}{3^2} \right)$$

$$\Delta E = -3,2 \text{ eV}$$

7) ( $C_1$ ) est une configuration électronique excitée, donc d'énergie supérieure à celle de ( $C_0$ ), qui est l'état fondamental, donc on s'attendait à trouver  $\Delta E > 0$  !

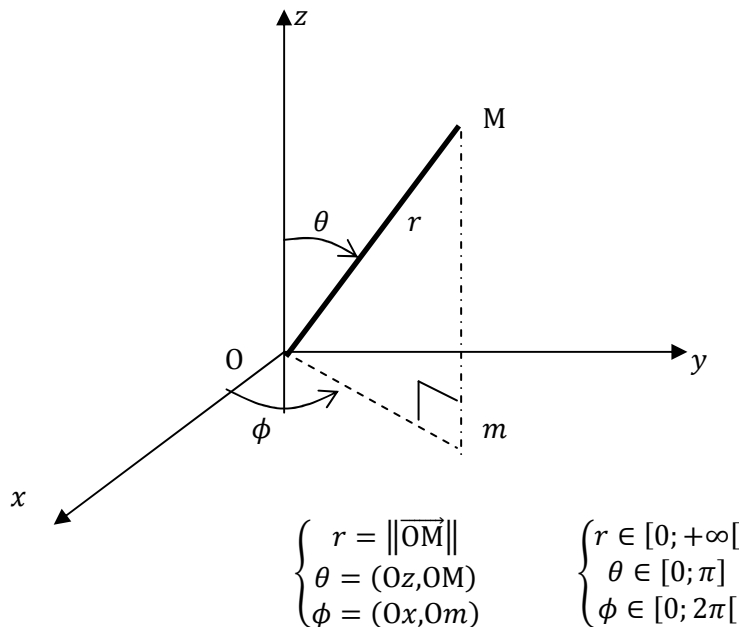
On en conclut que la méthode de Slater est inadaptée pour comparer la stabilité de deux configurations électroniques, en tout cas lorsqu'elles sont trop proches en énergie. Ceci est dû au caractère bien trop simplificateur de ce modèle. On ne peut l'utiliser que pour estimer grossièrement des énergies d'ionisation, ou bien pour interpréter des tendances générales (évolution des rayons atomiques ou des énergies d'ionisation dans le tableau périodique, comparaison du rayon d'un atome et de ses ions, etc...).

### Électron 4s du chrome

8) La lettre « s » est la nomenclature de l'état  $\ell = 0$  de moment cinétique, pour lequel on a nécessairement  $m_\ell = 0$ . Une OA 4s a donc pour nombres quantiques :

$$\begin{cases} n = 4 \\ \ell = 0 \\ m_\ell = 0 \end{cases}$$

9) Coordonnées sphériques :



10) Une orbitale atomique est à variables séparables, c'est-à-dire qu'elle peut s'exprimer comme le produit d'une fonction de  $r$  uniquement, la partie radiale  $R(r)$ , et d'une fonction de  $\theta$  et de  $\phi$ , la partie angulaire  $Y(\theta, \phi)$  :

$$\Phi(r, \theta, \phi) = R(r) \times Y(\theta, \phi)$$

La partie angulaire de l'orbitale 4s est une **constante**. Il en va de même pour toutes les OA  $ns$ , car la partie angulaire n'est étiquetée que par les nombres  $\ell$  et  $m_\ell$ , qui valent 0 pour toutes pour toutes les OA  $ns$ .

Par conséquent, si  $Y(\theta, \phi) = Cte = K$ , une OA  $ns$  a pour expression  $\Phi(r, \theta, \phi) = R(r) \times K$ . Elle ne dépend que de  $r$ , c'est-à-dire que tout point d'une sphère de centre O et de rayon  $r$  a même valeur de  $\Phi$  :

Les OA  $ns$  sont à symétrie sphérique.

11) Le fait qu'une OA soit normée signifie que la probabilité de trouver l'électron dans l'espace entier vaut 1, ce qui s'exprime mathématiquement par :

$$P_{\text{espace}} = \int_{\text{espace}} \Phi^2 \cdot dV = \int_{r=0}^{+\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \Phi^2 r^2 \sin \theta \cdot dr \cdot d\theta \cdot d\phi = 1$$

**12)** La fonction de distribution radiale  $D(r)$  est une fonction qui exprime la distribution de la probabilité en fonction du rayon  $r$  uniquement, à tous angles confondus.

Mathématiquement, on définit  $D(r)$  par :

$$D(r) = \frac{dP_r}{dr}$$

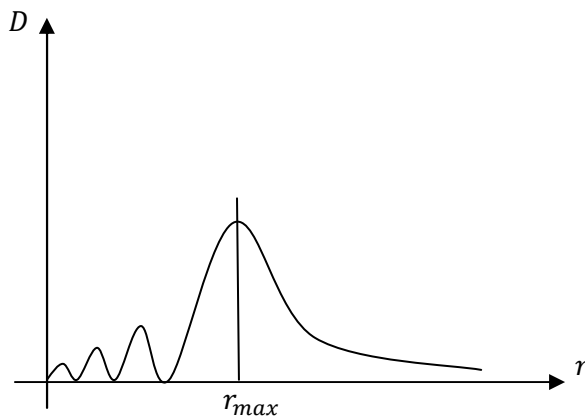
... où  $dP_r$  représente la probabilité élémentaire de trouver l'électron dans une coquille sphérique de rayon  $r$  et d'épaisseur  $dr$ .

**13)** Une surface nodale est un ensemble de points pour lesquels la fonction  $\Phi$  s'annule.

On sait qu'une OA de niveau  $n$  possède  $n - 1$  surfaces nodales. Dans une OA  $s$ , la partie angulaire est constante donc ne peut s'annuler ; les surfaces nodales sont donc dues à l'annulation de la partie radiale, il s'agit donc nécessairement de sphères nodales :

L'OA 4s possède 3 sphères nodales.

On retrouve les trois rayons d'annulation de  $\Phi$  donc de  $D$  :



**14)** D'après l'allure de la fonction  $D$ , on voit que la densité de probabilité de présence est surtout élevée à une certaine distance du noyau, au voisinage de  $r_{max}$  ; cependant, on trouve également des maxima locaux de  $D$  à proximité immédiate du noyau. Cette probabilité non négligeable de trouver l'électron dans une zone très rapprochée du noyau, à l'intérieur des OA des couches inférieures, permet de qualifier cette OA de pénétrante.

**15)** Le rayon d'une OA est le rayon le plus probable pour l'électron, c'est-à-dire le rayon du maximum de la fonction de distribution radiale  $D$ . On l'a noté  $r_{max}$  sur le graphe précédent.

**16)** Le Danois **Niels Bohr** est considéré comme l'un des pères fondateurs de la physique quantique, puisqu'il est l'auteur d'un modèle de description de l'atome d'hydrogène qui intègre pour la première fois correctement la quantification. Selon ce modèle, l'électron décrit des orbites circulaires autour du noyau, mais seuls certains rayons sont possibles, dont le plus petit d'entre eux correspond à l'état fondamental de l'atome. Bohr a estimé ce rayon à  $a_0 = 0,0529$  nm.

Après le développement de la physique quantique et résolution de l'équation de Schrödinger, la notion de trajectoire circulaire a été abandonnée, mais la constante  $a_0$  introduite par Bohr s'est retrouvée être le maximum de la fonction  $D_{1s}$  de l'hydrogène, donc le rayon de l'atome d'hydrogène défini par la théorie quantique.

**17)** La fonction  $\Phi$  fournie dans l'énoncé ne s'annule clairement pour aucune autre valeur que pour  $r = 0$  (point O). Le point O n'est pas considéré comme une « surface » nodale, car on ne peut pas placer

de sphère à proprement parler en ce point.

L'OA 4s de Slater n'a pas de surface nodale.

On retrouve le fait que le modèle de Slater décrit les OA de manière très simplifiée, puisqu'on a dit précédemment que l'OA correcte possédait 3 sphères nodales !

**18)** Comme on l'a rappelé précédemment, le rayon d'une OA est le rayon du maximum de la fonction de distribution radiale  $D$ . Il faut donc exprimer la fonction  $D$  et la dériver pour trouver son maximum...

On rappelle tout d'abord qu'une coquille sphérique a pour volume  $dV_r = 4\pi r^2 dr$ . Comme l'OA 4s est à symétrie sphérique, tout point d'une coquille a la même valeur de densité de probabilité volumique  $\rho = \Phi^2$ , d'où la probabilité dans une coquille :  $dP_r = \rho dV_r = 4\pi r^2 \Phi^2 dr$ .

D'où l'expression de  $D$  :

$$D = \frac{dP_r}{dr} = 4\pi r^2 \Phi^2 = \frac{4\pi N^2}{a_0^{5,4}} \times r^{7,4} \times \exp\left(-1,6 \frac{r}{a_0}\right)$$

On dérive  $D$  (en notant  $\lambda = \frac{4\pi N^2}{a_0^{5,4}}$ ) :

$$\frac{dD}{dr} = \lambda r^{6,4} \exp\left(-1,6 \frac{r}{a_0}\right) \times \left(7,4 + r \left(-\frac{1,6}{a_0}\right)\right)$$

Cette dérivée s'annule pour  $r = \frac{7,4}{1,6} a_0$ , est positive avant et négative après. La fonction  $D$  est donc maximale pour  $r = \frac{7,4}{1,6} a_0 = 4,6 a_0$ .

Le rayon de l'OA 4s de Slater est de  $4,6 a_0$ .

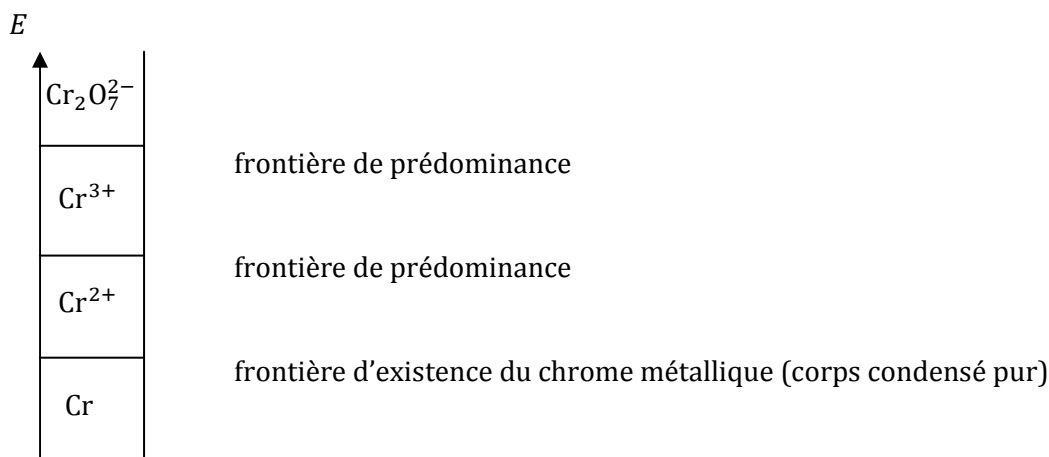
## Partie II : Les ions du chrome en solution aqueuse acide

### Tracé du diagramme de stabilité des espèces du chrome

**19)** Il n'y a pas de liaison O – O dans  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , donc les atomes d'oxygène sont au nombre d'oxydation – II. On en déduit que le chrome est +VI. Les autres *n. o.* du chrome sont évidents :

+VI dans  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$   
 +III dans  $\text{Cr}^{3+}$   
 +II dans  $\text{Cr}^{2+}$   
 0 dans Cr

**20)** A priori, à moins d'une espèce qui se dismuterait, ce qui est peu probable au vu des  $E^0$  des couples, on devrait avoir (classement par *n. o.* croissant quand  $E$  augmente) :



21) Couple  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  :  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

$$E = E_1^0 + \frac{e^0}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

Couple  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$  :  $\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$

$$E = E_2^0 + e^0 \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Cr}^{2+}]}$$

Couples  $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}$  :  $\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$

$$E = E_3^0 + \frac{e^0}{2} \log [\text{Cr}^{2+}]$$

22) La concentration de tracé est la concentration totale en atomes de chrome dissous, en absence de chrome solide, soit :

$$C_{tra} = 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + [\text{Cr}^{3+}] + [\text{Cr}^{2+}]$$

À la frontière  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ , en supposant le chrome absent et  $[\text{Cr}^{2+}]$  négligeables, l'égalité de concentration en atomes donne  $2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{fr} = [\text{Cr}^{3+}]_{fr}$ , soit  $C_{tra} = 4[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{fr} = 2[\text{Cr}^{3+}]_{fr}$ , d'où :

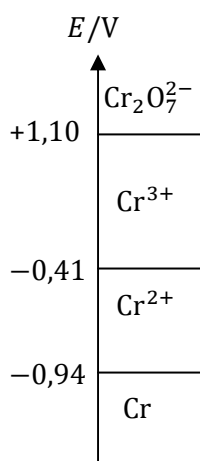
$$E_{fr1} = E_1^0 + \frac{e^0}{6} \log \left( \frac{0,1^{14}}{C_{tra}} \right) = +1,10 \text{ V}$$

À la frontière  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ , en supposant le chrome absent et  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$  négligeable, on trouve  $[\text{Cr}^{3+}]_{fr} = [\text{Cr}^{2+}]_{fr}$ , donc simplement :

$$E_{fr2} = E_2^0 = -0,41 \text{ V}$$

Enfin, la frontière  $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}$  est une frontière d'existence, qui exprime que la formule de Nernst est juste applicable (limite de présence du chrome) avec  $[\text{Cr}^{2+}] = C_{tra}$  si les deux autres espèces dissoutes du chrome sont négligeables. On trouve :

$$E_{fr3} = E_3^0 + \frac{e^0}{2} \log C_{tra} = -0,94 \text{ V}$$



### Application à une réaction de médimutation

23) On calcule les quantités apportées :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ion } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} : C_0V = 0,00400 \text{ mol} \\ \text{Chrome} : n_0 = 0,00200 \text{ mol} \end{array} \right.$$

D'après le diagramme, **ces espèces sont dans des domaines disjoints donc incompatibles**. Elles devraient réagir fortement l'une sur l'autre selon une médimutation conduisant à  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Cr}^{2+}$ . Étant

donné l'excès de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , il en restera après cette réaction. Il faudra donc ensuite envisager une médiamutation entre  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et  $\text{Cr}^{2+}$ . Pour éviter d'avoir à écrire deux réactions quasi-totales de suite, on va directement écrire la réaction conduisant à  $\text{Cr}^{3+}$  (couples  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  avec  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}$ ).

	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	+ 2Cr	+ 14H <sup>+</sup>	$\rightleftharpoons$	4Cr <sup>3+</sup>	+ 7H <sub>2</sub> O	
apporté	0,00400	0,00200	0,1 (tampon)		0		
bilan si totale	0,00300	0	0,1 (tampon)		0,00400		(bilan en moles)

Si on fait le bilan de cette réaction en la considérant totale, on montre que **le système est équivalent à un système où on aurait apporté :**

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ion } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} : 0,00300 \text{ mol} \\ \text{Ion } \text{Cr}^{3+} : 0,00400 \text{ mol} \end{array} \right.$$

Ce système est stable, il s'agit de deux espèces d'un même couple, on devrait donc être à un potentiel à l'équilibre proche de 1,10 V.

Si on fait l'hypothèse que les réactions que l'on pourrait écrire à partir d'un tel système (dismutation de  $\text{Cr}^{3+}$ ) sont négligeables, alors on suppose que les concentrations d'équilibre (calculées en divisant les quantités de matière ci-dessus par le volume  $V = 100 \text{ mL}$ ), sont :

$$\boxed{\begin{array}{l} [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,0300 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{Cr}^{3+}] = 0,0400 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{array}}$$

On en déduit le potentiel d'équilibre :

$$\boxed{E = E_1^0 + \frac{e^0}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = +1,10 \text{ V}}$$

Comme la concentration totale apportée en chrome est de  $2C_0 + \frac{n_0}{V} = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , qui est la concentration de tracé choisie à la question 22, on peut directement utiliser le diagramme pour dire qu'étant **en-dehors du domaine d'existence** du chrome métallique :

le chrome métallique est rigoureusement absent.

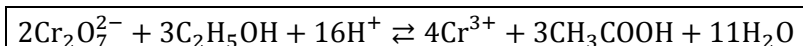
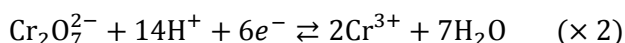
Enfin, on vérifie que la concentration  $[\text{Cr}^{2+}]$  est bien négligeable en utilisant l'unicité du potentiel :

$$E = E_2^0 + e^0 \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Cr}^{2+}]} = +1,10 \text{ V} \Rightarrow \boxed{[\text{Cr}^{2+}] = 3 \cdot 10^{-27} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

Cette concentration est bien totalement négligeable devant les autres : le résultat est valide.

### Partie III : Utilisation des ions dichromate pour contrôler la teneur en éthanol d'un vin

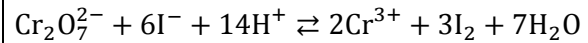
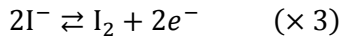
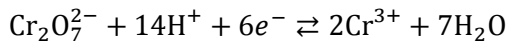
24) Oxydation de l'éthanol par les ions dichromate :



25) On apporte une quantité  $\frac{m_0}{M}$  d'ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Le réactif limitant étant l'éthanol, l'avancement maximal vaut  $\xi_{max} = \frac{n_0}{3}$ . Il reste donc après la réaction une quantité d'ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  égale à :

$$\boxed{n_r = \frac{m_0}{M} - \frac{2}{3}n_0}$$

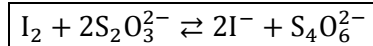
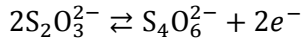
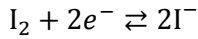
26) Oxydation des ions iodure par les ions dichromate :



27) Le réactif limitant est cette fois l'ion dichromate. La quantité de diiode formé est donc :

$$\boxed{n_{\text{I}_2} = 3n_r = \frac{3m_0}{M} - 2n_0}$$

28) La réaction de titrage est celle de la réduction du diiode par les ions thiosulfate :



29) Pour suivre un titrage par potentiométrie, on constitue une pile en associant :

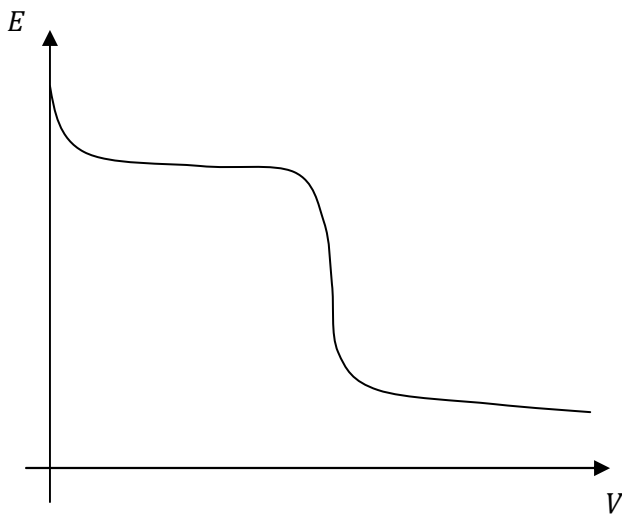
- une électrode de travail, ici un **fil de platine**, qui est indicatrice des différents couples oxydant/ réducteur dissous dans la solution ;
- une électrode de référence : l'électrode standard à hydrogène (pour un montage théorique), ou, au laboratoire, l'électrode de référence au calomel.

30) L'ion thiosulfate est un **réducteur** dans la réaction de titrage : par conséquent, le potentiel de

Nernst  $E = E_5^0 + \frac{e^0}{2} \log \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} = E_6^0 + \frac{e^0}{2} \log \frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}$  ne peut que décroître tout au long du titrage.

Cette décroissance se fait en trois étapes :

- avant l'équivalence, le diiode  $\text{I}_2$  est progressivement converti en ions iodure  $\text{I}^-$  : les concentrations de ces deux espèces évoluent progressivement mais sans changer d'ordre de grandeur ; le potentiel de Nernst varie donc peu et reste voisin de  $E_5^0$  ;
- à l'équivalence, le diiode est brusquement épuisé ; en tendant vers 0, la concentration  $[\text{I}_2]$  change de grandeur ;  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$  change également d'ordre de grandeur car il était quasi-totalement consommé et commence maintenant à s'accumuler : on observe donc un **saut de potentiel** ;
- enfin, après l'équivalence, les ions thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , qui ne réagissent plus, s'accumulent progressivement sans que leur concentration ne change d'ordre de grandeur et se mêlent aux ions  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  créés au début du titrage. Le potentiel reste voisin de  $E_6^0$ .



31) À l'équivalence, les réactifs de la réaction de titrage ont été apportés dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage, on trouve donc :

$$n_{1_2} = \frac{C_2 V_e}{2} = 5,60 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

32) On reprend la relation de la question 27 pour trouver :

$$n_0 = \frac{3 m_0}{2 M} - \frac{n_{1_2}}{2} = 2,30 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

La concentration en éthanol dans la solution étudiée est donc de  $C_0 = \frac{n_0}{V_0}$ . Cette solution étant constituée en diluant 1000 fois le vin, on en déduit que le vin contient une concentration en éthanol de :

$$C_{vin} = \frac{1000 n_0}{V_0} = 2,30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Un litre de vin contient donc 2,30 mol d'éthanol, ce qui correspond à un volume de  $(2,30 \text{ mol}) \times \frac{M}{\rho} = 0,134 \text{ L}$  d'éthanol pur.

Le degré alcoolique du vin est donc  $d = 13,4^\circ$ .