

**DS 02 Physique-Chimie****COPIE A**

*Cette partie est constituée de 2 exercices indépendants.*

**Exercice 1 : – C'était un K cet Arsène Lupin ! – En F et, un vrai As, avec tout l'or qu'il a volé Aux banques.**

*Les données utiles à la résolution de l'exercice sont regroupées à la fin de cet exercice.*

1. Énoncer les deux règles et principes permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental.
2. Donner la configuration électronique des atomes de phosphore et de soufre dans leur état fondamental. En déduire leur nombre d'électrons de valence.
3. Quel anion peut former l'élément soufre ?
4. Écrire le schéma de Lewis de l'ion sulfite,  $\text{SO}_3^{2-}$ . Prévoir la géométrie autour de l'atome central de soufre.
5. Établir la configuration électronique d'un atome d'or dans l'état fondamental. Identifier les électrons de valence de l'or.  
L'or constitue une exception à l'application des règles de remplissage. Une stabilisation énergétique assez forte se produit si les orbitales d sont totalement remplies. En déduire la configuration électronique réellement observée pour l'atome d'or dans l'état fondamental.  
*L'arsenic, de numéro atomique 33, n'a qu'un seul isotope stable, de nombre de masse 75.*
6. Donner le nombre de protons et le nombre de neutrons de l'isotope stable.
7. Quelle est la structure électronique de l'atome d'arsenic à l'état fondamental ?
8. A quelle ligne et quelle colonne du tableau périodique appartient cet élément ?
9. Donner la structure de Lewis et la géométrie attendue pour la molécule d'arsine  $\text{AsH}_3$  en application de la théorie VSEPR.
10. L'angle mesuré entre deux liaisons As-H dans la molécule d'arsine est de  $92,1^\circ$ . Justifier ce résultat expérimental.
11. Le difluor  $\text{F}_2$ .  
Quel est le schéma de Lewis de la molécule de difluor  $\text{F}_2$  ?  
Quelle est la nature de la liaison chimique entre les deux atomes de fluor dans la molécule de difluor  $\text{F}_2$  ?
12. Le fluorure de potassium  $\text{KF}$ .  
Quel est le schéma de Lewis de la molécule  $\text{KF}$  ?  
Calculer le moment dipolaire de la molécule  $\text{KF}$ .  
Calculer le caractère ionique partiel de la molécule  $\text{KF}$ .  
En déduire la nature de la liaison chimique entre l'atome de potassium et l'atome de fluor dans la molécule  $\text{KF}$ .

**13.** Le fluorure d'hydrogène HF.

Quel est le schéma de Lewis de la molécule HF ?

Calculer le moment dipolaire de la molécule HF.

Calculer le caractère ionique partiel de la molécule HF.

En déduire la nature de la liaison chimique entre l'atome d'hydrogène et l'atome de fluor dans la molécule HF.

### Données

Numéros atomiques Z :

H = 1

O = 8

P = 15

S = 16

Au = 79

Charge élémentaire :  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Atome	${}^1\text{H}$	${}^9\text{F}$	${}^{19}\text{K}$
Électronégativité	2,1	4,0	0,8

Composé	KF	HF
L, longueur de liaison (pm)	213	92
$q_{\text{F}}$ , charge partielle sur le fluor (C)	$- 1,34 \cdot 10^{-19}$	$- 6,56 \cdot 10^{-20}$

### Exercice 2 : voir ou conduire, faut-il choisir ?

Pour tester la vue d'un conducteur, on lui demande d'observer un objet noté AB. Pour cela, on utilise un banc optique sur lequel peuvent glisser un support porte-objet et un support porte-lentille. L'objet et l'œil sont placés respectivement à gauche et à droite de la lentille. L'œil est placé au point S à 10 cm du centre optique O de la lentille. L'observateur utilise une lentille mince divergente de vergence  $-0,5 \delta$  ( $1 \delta = 1 \text{ m}^{-1}$ )

On déplace l'objet AB, la lentille restant fixe ; l'observateur perçoit une image nette quand l'objet se trouve à une distance comprise entre 2,00 m et 5,1 cm de la lentille.

**1.** Faire un schéma simple du système optique. On se place dans les conditions de Gauss. Les définir.

**2.** Après avoir défini punctum remotum (PR) et punctum proximum (PP), déterminer la position de ces deux points en donnant les valeurs littérales puis numériques de  $\overline{SA_R}$  et  $\overline{SA_P}$ .

**3.** Calculer numériquement l'amplitude d'accommodation de cet œil myope définie par :

$$\Delta = \frac{1}{\overline{SA_R}} - \frac{1}{\overline{SA_P}}.$$

**4.** On se propose de corriger la myopie de cet œil, hors du banc optique, par le port d'un verre correcteur assimilé à une lentille mince dont le centre optique O' est situé à 2,0 cm en avant de S. L'axe optique de l'œil et celui de la lentille sont confondus. Le PR pour cet œil corrigé est alors rejeté à l'infini.

**4.1.** Démontrer le théorème des vergences dans le cas de 2 lentilles. Justifier qu'il ne peut pas être utilisé ici.

**4.2.** Déterminer la nature de la lentille correctrice.

**4.3.** Calculer la distance focale image de la lentille.

**4.4.** À quelle distance, comptée à partir de O', se trouve le nouveau PP de l'œil ainsi corrigé ?

**4.5.** Faire la construction géométrique d'un objet AB par le système à 2 lentilles {verre correcteur-œil myope} dans le cas d'une observation sans accommodation. On pourra ne pas respecter l'échelle.

**5.** Décrire en quelques lignes la méthode de focométrie de l'autocollimation. On donnera le schéma synoptique détaillé.

Cette méthode peut-elle être utilisée pour mesurer la distance focale de la lentille de vergence  $-0,5 \delta$  ?

## COPIE B

*Cette partie est constituée de deux exercices indépendants.*

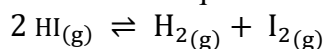
### Exercice 3 : un exo HI, yeah !

La famille des halogènes constitue la 17<sup>ème</sup> colonne de la classification périodique.

1. Indiquer le nombre d'électrons de valence des atomes d'halogène.
2. Indiquer la configuration électronique dans son état fondamental de l'atome de chlore.
3. Attribuer à chaque atome d'halogène son électronégativité (échelle de Pauling) :  
3,0 ; 4,0 ; 2,5 ; 2,8.
4. Plusieurs molécules contenant des halogènes sont utilisées pour la désinfection de l'eau. C'est le cas de l'acide hypochloreux (HOCl).  
Écrire la représentation de Lewis de la molécule d'acide hypochloreux (O est l'atome central et possède 6 électrons de valence) et en déduire sa formule VSEPR.
5. Déduire de la question précédente la géométrie de la molécule d'acide hypochloreux. La dessiner en faisant apparaître les doublets liants et les doublets non liants éventuels.

L'iodure d'hydrogène HI est utilisé en synthèse organique pour réaliser à froid des réactions d'hydroiodation sur les dérivés éthyléniques.

Des vapeurs de diiode peuvent se former par décomposition spontanée d'iodure d'hydrogène gazeux à haute température, selon la réaction d'équation :



Cette réaction est effectuée à température constante de 673 K dans une enceinte fermée de volume constant.

Dans un premier temps, on introduit dans l'enceinte initialement vide, une quantité  $n(\text{HI})_0$  d'iodure d'hydrogène. Après avoir attendu la durée nécessaire pour l'établissement de l'équilibre à partir d'iodure d'hydrogène pur, on trouve que 20 % de l'iodure d'hydrogène s'est décomposé. On considérera que dans des conditions de température et de volume constants, les gaz sont modélisables par des gaz parfaits.

6. Déterminer la constante d'équilibre  $K^0$  de cette réaction à la température considérée.

On donne ci-dessous, l'évolution de la constante de la constante d'équilibre  $K^0$  en fonction de la température.

Température (K)	573	673	800	1500
$K^0$	0,0121	0,016	0,0278	0,065

7. On considère le système précédent à l'équilibre à la température de 673 K. On élève la température au sein du réacteur ; le système est-il encore à l'équilibre ? Si oui pourquoi ? Si non dans quel sens évolue-t-il ?

On considère un nouvel état initial où toutes les quantités de matière des différents gaz considérés sont identiques et égales à  $n_0 = 1,0$  mol.

8. Comment évolue le système ? Déterminer les quantités de matière des différents gaz à l'équilibre.

Le système gazeux obtenu précédemment est mis quantitativement en solution aqueuse. On fabrique ainsi cent litres de solution aqueuse. Sachant que  $H_2$  et  $I_2$  sont indifférents dans l'eau d'un point de vue acido-basique et que HI est un acide plus fort que HCl, on calcule le pH de la solution obtenue :  $pH \approx 1,6$ .

**9.** Pourquoi les acides iodhydriques utilisés contre certaines mucosités de l'appareil respiratoires sont-ils très dilués ?  
(Référence : Bernard CARTON, « IODHYDRIQUE ACIDE », *Encyclopædia Universalis* [en ligne], consulté le 11 novembre 2014)

### Données

Le modèle du gaz parfait décrit le comportement d'un gaz sous certaines conditions. Dans ce modèle, le gaz est caractérisé par l'équation d'état  $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$  ( $P$  pression du gaz,  $T$  température du gaz,  $V$  volume du gaz,  $n$  quantité de matière du gaz,  $R$  constante :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}_{-1}$ )

La pression partielle  $P_i$  du gaz  $i$  dans un mélange est la pression qu'aurait ce gaz s'il occupait seul le volume  $V$  du mélange à la même température  $T$ .

### Exercice 4 : je t'avais dit qu'elle était à focale cette lunette...

On considère une lunette afocale astronomique constituée d'un objectif convergent modélisable par une lentille mince et d'un oculaire convergent modélisable par une lentille mince.

Soit un faisceau de rayons lumineux issu d'un point B situé en dehors de l'axe optique de la lunette et à l'infini. Tracer la marche de ce faisceau à travers la lunette.

La règle de Hund n'est pas nécessaire

**Exercice**

1. Pour établir la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental, on utilise :
- la règle de **Klechkowsky** (l'énergie d'une sous-couche est fonction croissante de la somme  $(n + \ell)$  et en cas d'égalité, fonction croissante de  $n$ , avec  $n$  et  $\ell$  les deux premiers nombres quantiques) ;
  - le principe de **Pauli** (deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques).

CON,  
COM,  
REA

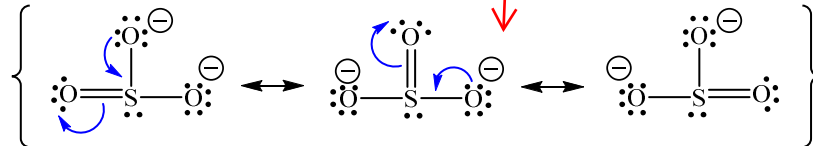
2. Un atome possède autant de protons que d'électrons. Les électrons de valence appartiennent à la couche quantique la plus externe (caractérisée par  $n_{\max}$ ). Ainsi :

Atome	Nombre d'électrons	Configuration électronique fondamentale	Nombre d'électrons de valence
P	15	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	$2+3 = 5$
S	16	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	$2+4 = 6$

3. Un atome de soufre n'a que deux électrons de moins qu'un atome de gaz rare, atome très stable. Par gain de deux électrons, l'atome de soufre devient **isoélectronique** d'un atome de gaz rare : formation de **l'anion sulfure  $S^{2-}$** .

CON,  
COM,  
REA

4. Ion sulfite  $SO_3^{2-}$  :  $6 + 3 \times 6 + 2 = 26$  électrons de valence (en effet, d'après  $Z(O) = 8$ , O et S appartiennent à la même famille) soit 13 doublets à répartir.



$q_S = 6 - (2 - 8/2) = 0$ ,  $\sum q_i = -2$ . Le soufre est situé dans la 3<sup>ème</sup> période, l'hypervalence est possible. Ce sont les mésomères les plus contributifs (i.e. de plus fort poids) cf. règles 1, 2 et 3 de la mésomérie ( $\chi(O) > \chi(S)$ ).

il faut forcément écrire la forme la plus contributive

5. • Avec la même méthode qu'en 1. et 2., sachant qu'un atome d'or possède 79 électrons, on obtient :



Les **électrons des sous-couches 6s et 5d** sont les électrons de valence de cet atome (sous-couche 4f saturée, ce qui n'est pas le cas de la sous couche 5d).

CON,  
COM,  
REA

• On peut proposer **de saturer 5d** avec un électron de 6s pour obtenir la configuration électronique réellement observée (GN = gaz noble) :



seuls les électrons s peuvent "bouger"

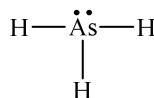
6. Le nombre de protons est le numéro atomique  $Z$  soit ici **33**. Le nombre de neutrons est la différence entre le nombre de masse et le numéro atomique soit ici  $A - Z = 75 - 33 = 42$ .

7. Avec la même méthode qu'en 1. et 2., sachant qu'un atome d'arsenic possède 33 électrons :

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$

8. Puisque  $n_{\max} = 4$ , l'élément est situé à **la quatrième période**. La dernière sous-couche remplie est de type p donc l'élément appartient **au bloc p**. Enfin, l'atome possédant 5 électrons de valence, l'élément arsenic est situé dans **la colonne  $5+10 = 15$** .

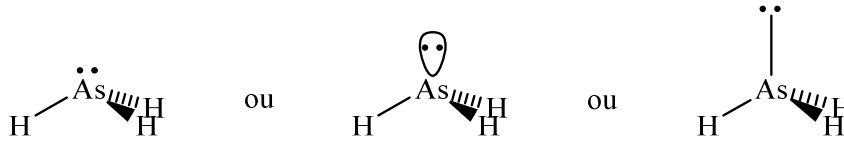
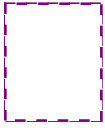
9. • Molécule d'arsine  $AsH_3$  :  $5 + 3 \times 1 = 8$  électrons de valence soit quatre paires à répartir.



$q_H = 1 - (0 - 2/2) = 0$ ,  $q_{As} = 5 - (2 - 6/2) = 0$ ,  $\sum q_i = 0$

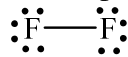
bien différencier disposition et géométrie....

- Molécule de type  $AsX_3E_0$  : les quatre paires de valence se disposent en tétraèdre autour de l'atome d'arsenic d'où une **géométrie pyramidale** (base triangulaire) pour cette molécule.
- Rmq : si l'énoncé demandait de représenter la géométrie de la molécule :



- 10.** L'angle valenciel est **inférieur** à l'angle idéal du tétraèdre (109,5 °). Cela s'explique par la présence d'un **doublet non liant** sur l'atome **central** : la répulsion paire non liante - paire liante **est plus intense** que la répulsion entre deux paires liantes. Les angles entre la paire non liante et chaque paire liante **s'ouvrent** au détriment des angles valenciels qui se **referment**.

- 11.** Molécule de difluor  $F_2$  :  $2 \times 7 = 14$  électrons de valence (en effet un atome d'halogène, famille 17, possède 7 électrons de valence) soit 7 paires à répartir.

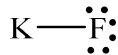


chercher les structures les plus "simples"

$q_F = 7 - (6 - 2/2) = 0, \sum q_i = 0$

Il n'y a pas de différence d'électronégativité entre les atomes liés. La liaison chimique entre les deux atomes de fluor est donc une liaison **purement covalente**.

- 12.** • Molécule de fluorure de potassium KF :  $1+7 = 8$  électrons de valence (en effet un atome alcalin, famille 1, possède 1 électron de valence) soit quatre paires à répartir.



$q_F = 7 - (6 - 2/2) = 0, q_K = 1 - (0 - 2/2) = 0, \sum q_i = 0$

- Le moment dipolaire de la molécule diatomique s'identifie au moment dipolaire de la liaison K-F. Il a pour norme  $\mu = |q_F| \cdot L_{KF}$ .

AN :  $\mu = 1,34 \cdot 10^{-19} (C) \times 92 \cdot 10^{-12} (m) = 1,34 \times 213 \cdot 10^{-31} C \cdot m \approx 2,9 \cdot 10^{-29} C \cdot m$ .

- Le caractère ionique partiel (ou pourcentage d'ionicité) la liaison est donné par la charge partielle portée par les atomes :  $|q_F| = \delta \cdot e$ .

D'où  $\delta = \frac{|q_F|}{e}$

AN :  $\delta = \frac{1,34 \cdot 10^{-19}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = \frac{1,34}{1,6} \approx 0,84$  soit **environ 84 %**.

- La liaison chimique entre les atomes de potassium et de fluor est donc une liaison **iono-covalente** (à cause de la différence d'électronégativité entre les atomes liés), plus proche d'une liaison ionique que d'une liaison covalente ( $\delta > 0,50$ ).

- 13.** On utilise les mêmes méthodes et raisonnements :

Structure de Lewis	$H - \ddot{F}:$
Norme du moment dipolaire	$6,0 \cdot 10^{-30} C \cdot m$
caractère ionique partiel	$\delta \approx 0,41$ soit 41 % environ
Nature de la liaison	<b>ionocovalente</b> , plus proche d'une liaison covalente que d'une liaison ionique. Liaison moins ionique que la liaison K-F car $\Delta\chi_{\text{dans HF}} < \Delta\chi_{\text{dans KF}}$ .

ne pas confondre charge partielle et polarisation

penser à ce caractère ionique pour préciser le poids ionique et covalent d'une liaison

un tableau résume bien

ANA, RAIS

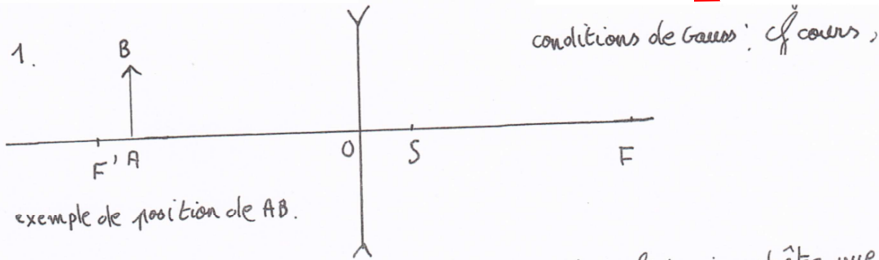
ANA, RAIS



une définition n'est pas une conséquence

CON COM

Exercice :



2. Le PR correspond à la position la plus lointaine d'un objet qui peut être vue nettement.

Le PP correspond à la position la plus proche d'un objet qui peut être vue nettement.

cet objet est situé à la position la plus proche visible

penser à ce schéma synoptique

un PR et un PP ne sont pas des distances

cas PR:  $\overline{OA}_{PR} = -2m = \overline{OF}' = \frac{1}{V}$

Alors  $\frac{1}{\overline{OA}_{PR}} - \frac{1}{\overline{OA}_{PR}} = \frac{1}{f_1} = V$  soit  $\overline{OA}_{PR} = \frac{1}{2V} = -1m$

et  $\overline{SA}_{PR} = \overline{SO} + \overline{OA}_{PR} = -0,1 - 1 = -1,1m$

Le PR est donc à 1,1 m de l'œil.

cas PP:  $\overline{OA}_{PP} = -5,1cm$  alors  $\frac{1}{\overline{OA}_{PP}} - \frac{1}{\overline{OA}_{PP}} = V$  soit  $\overline{OA}_{PP} = \frac{1}{V + \frac{1}{\overline{OA}_{PP}}} \sim -0,05m$

et  $\overline{SA}_{PP} = \overline{SO} + \overline{OA}_{PP} = -10 - 5 \sim -15cm$

3. L'amplitude d'accommodation vaut  $\Delta = \frac{1}{\overline{SA}_{PR}} - \frac{1}{\overline{SA}_{PP}} = -\frac{1}{1,1} + \frac{1}{0,15} = 5,8\delta$

4.1. Dém:  $V = V_1 + V_2$  (cf cours).

Les 2 lentilles (cristallin + verre correcteur) n'étant pas accolées, le théorème n'est pas utilisable.

4.2. Il s'agit d'un œil myope, dont le cristallin est trop convergent. On utilise donc une lentille divergente.

4.3. Il faut que le PR de l'œil corrigé soit rejeté à l'infini.

$\infty \xrightarrow{L} ? \xrightarrow{\text{cristallin}} \text{rétine}$

? est le foyer F' de L par définition.  
F' est confondu avec le PR de l'œil non corrigé

alors  $\overline{SA}_{PR} = \overline{SF}' = \overline{SO}' + \overline{O'F}'$  où O' est le centre optique de L.

donc  $\overline{O'F}' = f' = \overline{SA}_{PR} - \overline{SO}' = \overline{SA}_{PR} + \overline{O'S}$   
 $= -1,1 + 0,02 \sim -1,08m$   
 $\sim -1,1m$

La lentille est bien divergente de distance focale image  $f' \sim -1,1m$

4.4 on cherche la position du PP de l'œil corrigé :

$O A_1 P_P$   $P_P \xrightarrow{L} P_{P \text{ corrigé}}$   $\xrightarrow{\text{crist}} \text{rétine}$

$-\frac{1}{\overline{OA}_{PP \text{ corrigé}}} = \frac{1}{f'}$  donc  $\overline{OA}_{PP \text{ corrigé}} = \frac{1}{\frac{1}{\overline{OA}_{PP \text{ non corrigé}}} - \frac{1}{f'}}$

A.N  $\overline{OA}_{PP \text{ corrigé}} = \frac{1}{\frac{1}{0,02 - 0,15} - \frac{1}{-1,1}} \sim -0,15m$  avec  $\overline{OA}_{PP \text{ non corrigé}} = \overline{O'S} + \overline{SA}_{PP}$

$\overline{OA}_{PP \text{ corrigé}} \sim -15cm$  et  $\overline{SA}_{PP \text{ corrigé}} = \overline{SO}' + \overline{OA}_{PP \text{ corrigé}} = -2 - 15 = -17cm$

démontrer ne consiste pas à énoncer

un peu de cours

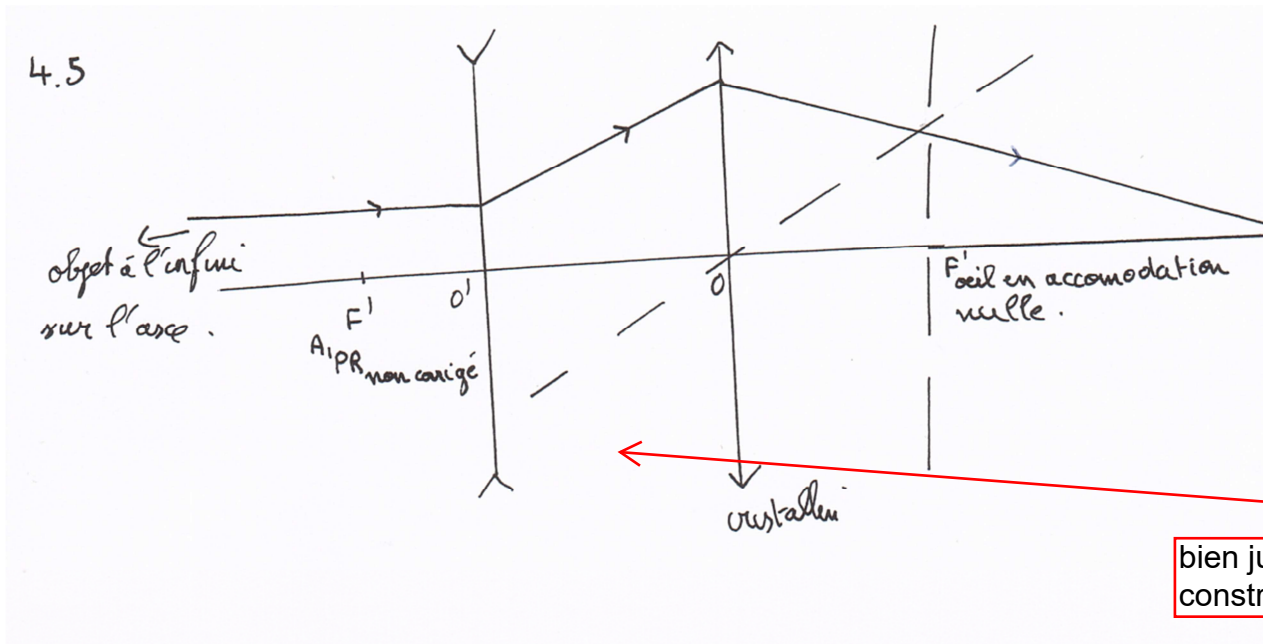
à nouveau penser au schéma synoptique

ANA, RAIS

ANA, RAIS



ANA,  
RAIS



CON,  
REA

**5. • Autocollimation :** on place dans cet ordre un objet réel, la lentille convergente et un miroir plan (MP) bien parallèle à celle-ci (sa position n'aura alors pas d'importance). On déplace l'objet jusqu'à ce que l'image définitive se forme dans le même plan que lui. La distance objet lentille est alors  $f'$  comme le montre le schéma synoptique et les propriétés des foyers :

$$FB \xrightarrow{L_1 \text{ere traversée}} A_{1\infty} B_{1\infty} \xrightarrow{MP} A_{2\infty} B_{2\infty} \xrightarrow{L_2 \text{eme traversée}} FB'$$

Par ailleurs, dans cette situation,  $\gamma = -1$  ce qui facilite la recherche de la position de l'objet.

- Cette méthode nécessite que la lentille possède un plan focal objet réel donc que la lentille soit convergente. On ne peut donc pas directement utiliser l'autocollimation pour mesurer la distance focale de la lentille de vergence  $-0,5 \delta$ .

tp, no comment !!

Il faut expliquer/justifier les réponses, être rigoureux dans ses notations, dans le langage scientifique, dans l'utilisation de la langue française et dans la lecture de l'énoncé.

**Exercice**

une des deux familles à connaître

CON, COM

1. La famille des halogènes est la famille 17 (dans le bloc p). Un atome d'halogène possède alors **7 électrons de valence**.

CON, COM, REA

2. Le chlore est le deuxième élément halogène, situé donc à la période 3. On en déduit ainsi que de la règle de Klechkowsky et du principe de Pauli, la configuration électronique dans son état fondamental de l'atome de chlore :



on sait très bien que la classification est affichée dans les salles 310+312+314... on attend de vous des explications

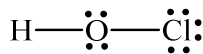
CON, COM

3. Dans une famille, l'électronégativité **décroit vers le bas**. Ainsi,

Halogène	F	Cl	Br	I
Électronégativité	4,0	3,0	2,8	2,5

CON, COM, REA

4. • Molécule d'acide hypochloreux :  $1+6+7 = 14$  électrons de valence soit 7 doublets à répartir.



$$q_O = 6 - (4 - 4/2) = 0, q_{Cl} = 7 - (6 - 2/2) = 0, \sum q_i = 0.$$

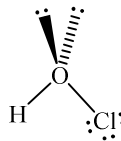
contrôle à effectuer VAL

• Molécule de type **OX<sub>2</sub>E<sub>2</sub>**.

ANA, REA

5. Il y a disposition tétraédrique des quatre doublets de valence autour de l'atome central. La molécule est donc **coudée** (mais avec un angle  $\widehat{HOCl}$  inférieur à  $109,5^\circ$  à cause de la forte répulsion entre les deux doublets non liants de l'atome O).

puisque "tétraédrique", utilisation de la représentation de Cram



attention au voc disposition/géométrie CON

penser à la discussion sur les angles VAL

6. Réalisons un tableau d'avancement molaire :

dans + de 90% des exos de chimie, on a besoin à un moment ou à un autre d'un tableau d'avct/d'avct volumique

Équation de réaction		$2 HI_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + I_{2(g)}$		
État initial	$\xi = 0$	$n(HI)_0$	0	0
État final	$\xi_f$	$n(HI)_0 - 2\xi_f$	$\xi_f$	$\xi_f$

ANA, REA

un tel tableau indique ce qui est présent à une date t donnée dans le réacteur

APP, ANA

Or 20% de l'iodeure d'hydrogène s'est décomposé, donc il en reste 80 % :

$$n(HI)_0 - 2\xi_f = 0,80 \times n(HI)_0 \text{ d'où } \xi_f = 0,10 \times n(HI)_0$$

On applique la loi d'action des masses (i.e. la formule de définition d'une constante thermodynamique d'équilibre) :

REA

$$K^0 = \frac{P(H_2)_{\acute{e}q} \times P(I_2)_{\acute{e}q}}{(P(HI)_{\acute{e}q})^2} = \frac{\left(\frac{n(H_2)_{\acute{e}q} \times RT}{V}\right) \times \left(\frac{n(I_2)_{\acute{e}q} \times RT}{V}\right)}{\left(\frac{n(HI)_{\acute{e}q} \times RT}{V}\right)^2}$$

faire attention à l'état physique des réactifs et des produits. Ici, ce sont des gaz parfaits

$$K^0 = \frac{\xi_f^2}{(n(HI)_0 - 2\xi_f)^2} = \frac{(0,10 \times n(HI)_0)^2}{(0,80 \times n(HI)_0)^2}$$

$$K^0 = \frac{(0,10)^2}{(0,80)^2} \approx 1,6 \times 10^{-2}$$

ne pas poser d'hypothèses abusives, non justifiées et non utiles du genre le volume vaut 1 (et en plus sans unité!) Si une grandeur n'est pas fournie, soit on en a pas besoin, soit on la calcule nous-même

APP, CON

en toute rigueur, la méthode de comparaison  $Q_{Ei}/K^0$  n'est valable qu'à  $T=cste$  donc mieux vaut raisonner ainsi

APP, ANA

7. • La constante d'équilibre est une grandeur qui dépend de la température ; on remarque que pour la réaction étudiée, la constante  $K^0$  **augmente** avec la température donc si l'équilibre est atteint à 673 K, l'augmentation de la température fait que le quotient de réaction ne sera plus égal à la constante d'équilibre ; le système **ne sera donc plus** à l'équilibre.

• Une fois le nouvel état d'équilibre à  $T' > T$  atteint, le quotient de réaction sera égal à  $K^0(T')$ . Puisque  $K^0(T') > K^0(T)$ , les activités des produits sont **plus élevées** et celle du réactif est **plus faible** que dans l'état d'équilibre à  $T$ . On en déduit que le système a évolué selon **le sens direct** de la réaction étudiée.

ANA, REA

8. • Calculons le quotient de réaction à l'état initial :

$$Q_r(\xi = 0) = \frac{P(H_2)_0 \times P(I_2)_0}{(P(HI)_0)^2} = \frac{n_0 \times n_0}{(n_0)^2} = 1$$

$$Q_r(\xi = 0) > K^0(T)$$

L'équilibre se déplace donc **dans le sens indirect**.

• Réalisons un tableau d'avancement molaire :

Équation de réaction		$2 HI_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + I_{2(g)}$		
État initial	$\xi = 0$	$n_0$	$n_0$	$n_0$
État final	$\xi_f < 0$	$n_0 - 2\xi_f$	$n_0 + \xi_f$	$n_0 + \xi_f$

On applique la loi d'action des masses :

$$K^0 = \frac{P(H_2)_{\text{éq}} \times P(I_2)_{\text{éq}}}{(P(HI)_{\text{éq}})^2} = \frac{n(H_2)_{\text{éq}} \times n(I_2)_{\text{éq}}}{(n(HI)_{\text{éq}})^2} = \frac{(n_0 + \xi_f)^2}{(n_0 - 2\xi_f)^2}$$

$$d'où \sqrt{K^0} = \frac{n_0 + \xi_f}{n_0 - 2\xi_f}, \quad \xi_f = \frac{n_0(\sqrt{K^0} - 1)}{1 + 2\sqrt{K^0}}$$

$$A.N : \xi_f = \frac{1,0 \times (\sqrt{1,6 \times 10^{-2}} - 1)}{1 + 2\sqrt{1,6 \times 10^{-2}}} \approx -0,70 \text{ mol}$$

$$n(H_2)_{\text{éq}} = n_0 + \xi_f \approx 0,30 \text{ mol}$$

$$n(I_2)_{\text{éq}} = n_0 + \xi_f \approx 0,30 \text{ mol}$$

$$n(HI)_{\text{éq}} = n_0 - 2\xi_f \approx 2,4 \text{ mol}$$

quand réactifs et produits sont présents à l'EI,  $K^0$  ne permet aucune à elle seule de prévoir un sens d'évolution

pas besoin de calculer un discriminant

les coeff stoechiométriques n'interviennent pas dans la ligne EI: l'expérimentateur choisi lui-même ce qu'il introduit dans le système à  $t=0$

l'EI n'est pas le même qu'à la question 6. Or,  $\xi_f$ ,  $\tau_f$  ou  $\alpha_f$  dépendent des quantités de matière initiales. L'info "20%" de la question 6 n'est pas utilisable ici

signe en accord avec le sens d'évolution prévu: il y a + de HI à l'EF qu'à l'EI (et inversement pour  $I_2$  et  $H_2$ )

VAL

Autre méthode :

Tableau d'avancement de la réaction opposée de la réaction étudiée jusqu'ici :

Équation de réaction		$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$		
État initial	$\xi' = 0$	$n_0$	$n_0$	$n_0$
État final	$\xi'_f > 0$	$n_0 - \xi'_f$	$n_0 - \xi'_f$	$n_0 + 2\xi'_f$

On applique la loi d'action des masses :

$$K'^0 = \frac{1}{K^0} = \frac{(P(HI)_{\text{éq}})^2}{P(H_2)_{\text{éq}} \times P(I_2)_{\text{éq}}} = \frac{(n(HI)_{\text{éq}})^2}{n(H_2)_{\text{éq}} \times n(I_2)_{\text{éq}}} = \frac{(n_0 + 2\xi'_f)^2}{(n_0 - \xi'_f)^2}$$

si on change le sens d'écriture d'une équation de réaction, cela inverse la cste thermodynamique d'équilibre

CON

$$d'o\grave{u} \sqrt{K'^0} = \frac{n_0 + 2\xi'_f}{n_0 - \xi'_f}, \quad \xi'_f = \frac{n_0(\sqrt{K'^0} - 1)}{2 + \sqrt{K'^0}} = \frac{n_0(\frac{1}{\sqrt{K'^0}} - 1)}{2 + \frac{1}{\sqrt{K'^0}}} = \frac{n_0(1 - \sqrt{K'^0})}{1 + 2\sqrt{K'^0}}$$

$$\text{A.N : } \xi'_f = \frac{1,0 \times (1 - \sqrt{1,6 \times 10^{-2}})}{1 + 2\sqrt{1,6 \times 10^{-2}}} \approx \mathbf{0,70 \text{ mol}}$$

$$n(\text{H}_2)_{\acute{e}q} = n_0 - \xi'_f \approx \mathbf{0,30 \text{ mol}}$$

$$n(\text{I}_2)_{\acute{e}q} = n_0 - \xi'_f \approx \mathbf{0,30 \text{ mol}}$$

$$n(\text{HI})_{\acute{e}q} = n_0 + 2\xi'_f \approx \mathbf{2,4 \text{ mol}}$$

méthode RP

*Rmq* : calcul de pH de la solution de HI (voir chapitre 3 de la partie Thermodynamique chimique)

REA

Pour un volume de 100 L de solution aqueuse préparée, la concentration apportée en HI est  $C_i = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

L'acide HI est un acide fort dans l'eau, l'application, après justification de la formule des acides forts grâce à la méthode RP, donne un pH de  $\mathbf{pH = pC_i \approx 1,6}$ .

On **valide** le pH puisque à ce pH, l'autoprotolyse est alors bien **RPS** ( $\mathbf{pH < 6,5}$ ).

APP,

COM

9. Pour des solutions très concentrées en HI, alors le **pH est très bas**. Les mucosités de l'appareil respiratoires seraient détruites mais il y aurait aussi des risques pour les bronches, les bronchioles ; etc. si on n'utilisait pas des solutions très diluées.

le remède ne doit pas être pire que le mal...

c'est bien le but recherché cf. énoncé

seuls les vendeurs de savons parlent de "pH acide". Vous valez mieux que cela.

Nécessite un minimum d'explication quant à la constitution du système optique et quant au tracé des rayons lumineux. Ne pas oublier le SCHEMA SYNOPTIQUE!

l'image intermédiaire sert aussi bien en calcul qu'en construction

APP, ANA

**Exercice**

Le système optique { lunette astronomique } peut être modélisé par un doublet de lentilles minces convergentes.

$$AB \xrightarrow{SO} A'B' \Leftrightarrow AB \xrightarrow{L_1} A_1B_1 \xrightarrow{L_2} A'B'$$

ANA, CON

En configuration **afocale**, la lunette astronomique donne d'un objet **à l'infini** une image **à l'infini** :

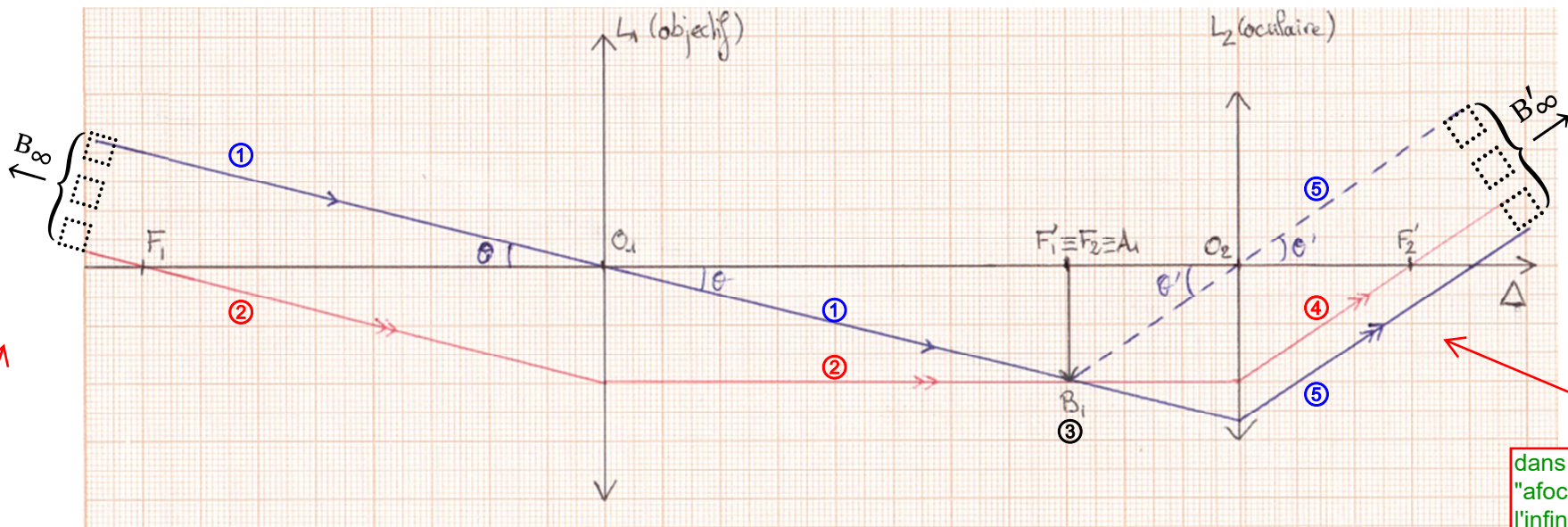
$$A_\infty B_\infty \xrightarrow{L_1} F'_1 \Phi'_1 \equiv F_2 \Phi_2 \xrightarrow{L_2} A'_\infty B'_\infty$$

Par définition des foyers d'une lentille mince, le schéma synoptique montre qu'il faut positionner objectif et oculaire de sorte que le foyer principal **image** de l'objectif **soit confondu** avec le foyer principal **objet** de l'oculaire.

CON, REA

Construction du faisceau de rayons : B étant à l'infini, les rayons issus de lui sont **parallèles** entre eux. On cherche d'abord l'image B<sub>1</sub> par l'objectif puis B<sub>1</sub> sert d'objet pour l'oculaire.

mais NON // Δ car B est "en dehors" de l'axe optique



Rmq :

- On peut inverser les étapes ① et ②.
- Pour ⑤, soit on utilise la propriété des foyers objets secondaires (B<sub>1</sub> en est un pour l'oculaire) soit le rayon fictif (B<sub>1</sub>O<sub>2</sub>).
- Les angles θ et θ' sont ceux qui permettent de définir le grossissement G de la lunette astronomique :  $G = \frac{\theta'}{\theta}$ . **Autotest** : montrer que  $G = \frac{f'_1}{f_2}$ .

non dévié par L<sub>2</sub> car passe par son centre optique

dans ce contexte "afocal" + "objet à l'infini", on doit vérifier que l'image finale est à l'infini

VAL

donc tracé en pointillés...

ne pas laisser de rayons incomplets (en aval ou en amont), les flécher, ne pas oublier l'axe optique, ne pas oublier qu'il est axe de symétrie pour une lentille mince sphérique, nommer les points sans ambiguïté

REA, COM