

Ondes, atomes et équilibre chimique

Extrait de l'entête des sujets de la banque PT :

« La **présentation**, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la rédaction, la **clarté et la précision** des raisonnements entreront pour une **part importante** dans l'**appréciation des copies**. En particulier, les résultats non justifiés ne seront pas pris en compte. Les candidats sont invités à encadrer les résultats de leurs calculs. »

Exercice 1 : Expérience d'interférence sur les ultrasons

Un montage expérimental est réalisé au moyen de deux émetteurs d'ultrasons E_1 et E_2 identiques, de fréquence $f = 40$ kHz disposés sur un axe (Oy) à une distance $a = 4,0$ cm.

E_1 et E_2 émettent des ondes acoustiques en phase, de façon isotrope (identiquement dans toutes les directions de l'espace).

On note O le milieu du segment $[E_1 - E_2]$. (Ox) désigne l'axe confondu avec la médiatrice de ce segment. Un microphone récepteur M est placé sur un bras de longueur $OM = R = 0,50$ m pivotant en O . On relève au moyen de M l'amplitude mesurée en fonction de l'angle θ que fait la direction (OM) avec l'axe (Ox) . La vitesse du son dans l'air est $c = 340$ m.s⁻¹.

1. Interfrange

a) Faire une figure permettant de visualiser le problème (on prendra un angle θ de l'ordre de 10°). Tracer l'arc de cercle de centre M passant par E_2 ; on note H son intersection avec la droite (E_1M) . Que représente la distance (E_1H) ?

b) Comme $R \gg a$, on peut assimiler H et le projeté orthogonal de E_2 sur (E_1M) . En déduire une expression du déphasage entre les ondes reçues en M en fonction de l'angle θ , de la distance a et de la longueur d'onde λ .

c) Quelles sont les valeurs de θ comprises dans l'intervalle $[-30^\circ, 30^\circ]$ où l'on enregistre un maximum d'amplitude résultante ?

2. Minima d'amplitude

a) Sur le même intervalle d'étude, quelles sont les valeurs de θ où un minimum d'amplitude est attendu ?

b) Quelle valeur de minimum attend-on théoriquement ? Quels défauts peuvent expliquer un écart entre prévision et observation ?

3. Inversion de phase

Le dispositif est modifié en inversant le signal émis par l'un des émetteurs, ce qui revient à déphaser de π l'un des signaux émis par rapport à l'autre au niveau des émetteurs.

a) Quelles sont les positions des nouveaux points de maximum et de minimum d'amplitude ?

b) Qu'advient-il si l'on inverse également le second signal ?

Exercice 2 : Électronégativité des halogènes

On s'intéresse à l'électronégativité des 4 premiers halogènes du tableau périodique.

1) Structure électronique

a) Donner la structure électronique du chlore ($Z=17$) en même temps que les niveaux énergétiques des orbitales et sous-orbitales et leur remplissage. Vous énoncerez les règles (et/ou principes) utilisées. Conclure sur son comportement oxydant ou réducteur.

b) Rappeler le nom des 4 premiers halogènes du tableau périodique. Les classer par numéro atomique croissant.

On cherche à déterminer quelques valeurs numériques d'électronégativité, en utilisant deux échelles différentes : l'échelle de **Pauling** et l'échelle de **Mulliken**.

2) L'échelle de Pauling (χ)

a) Dans cette échelle historique, qui reste la plus utilisée de nos jours, la différence d'électronégativité entre deux atomes A et B est donnée par :

$$(\chi_A - \chi_B)^2 = k_p (D_{A-B} - \sqrt{D_{A-A} \times D_{B-B}})$$

où D_{i-j} désigne l'énergie de liaison entre l'atome i et l'atome j et $k_p = 1 \text{ eV}^{-1}$ ($1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$).

➤ On donne :

ATOME A	D_{A-A} (kJ.mol ⁻¹)	D_{H-A} (kJ.mol ⁻¹)
Fluor	159	570
Chlore	243	432
Brome	193	366
Iode	151	298

On pose $\chi = 2,20$ pour l'hydrogène et on donne $D_{H-H} = 436 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

b) Pour quelle raison est-il raisonnable de poser que l'électronégativité des halogènes est supérieure à celle de l'hydrogène ?

c) Calculer les électronégativités du chlore et du brome.

d) En déduire la valeur de l'énergie de liaison dans la molécule $BrCl$. Comparer à la valeur expérimentale $D_{Br-Cl} = 218 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

3) L'échelle de Mulliken (χ_M)

a) L'électronégativité selon Mulliken est définie par : $\chi_M = k_M (E_i - E_{att})/2$ où E_i est l'énergie d'ionisation (énergie nécessaire pour faire perdre un électron à l'atome correspondant) et E_{att} (énergie nécessaire pour faire gagner un électron à l'atome correspondant).

	E_i (en eV)	E_{att} (en eV)
Fluor	17,42	-3,40
Chlore	13,01	-3,62
Brome	11,84	-3,37
Iode	10,45	-3,06

b) Calculer l'électronégativité de Mulliken pour les quatre atomes étudiés. On prendra $k_M = 1 \text{ eV}^{-1}$ pour cette question.

c) Les valeurs χ_M ainsi déterminées étant très différentes numériquement de celles de Pauling, on peut tenter de corréliser les deux échelles par une relation affine : $\chi = a\chi_M + b$.

- Porter sur un graphe les points (χ) en fonction des points (χ_M) correspondant aux quatre halogènes étudiés.
- Commenter la disposition des points. La corrélation des deux échelles par une relation affine est-elle pertinente ?
- Déterminer les meilleures valeurs possibles pour a et b .
- Conclure en donnant une formule de calcul de l'électronégativité de Mulliken donnant des valeurs ajustées à celles de l'échelle de Pauling.

Exercice 3 : Détermination des concentrations à l'équilibre dans le cas d'une constante d'équilibre faible

On considère la réaction suivante :



Une enceinte de 0,500 L contient initialement $1,25 \times 10^{-2}$ mol de $H_2S_{(g)}$ à 800°C .

Déterminer la concentration à l'équilibre des réactifs et des produits.