

EXAMEN DE CHIMIE 1  
(MODULE MB)  
Janvier 2001  
(durée: 2h 30)

**Calculatrices interdites**

(Pour les calculs, utiliser les valeurs numériques données à la fin de chaque exercice et simplifier au maximum avant d'effectuer un calcul à la main)

***CORRIGE***

I - ATOMISTIQUE  
(temps conseillé: 35 mn)

Le chlore Cl a pour numéro atomique 17. Il est constitué essentiellement de deux isotopes:  $^{35}\text{Cl}$  et  $^{37}\text{Cl}$ . La masse atomique de l'élément naturel est  $35,5 \text{ g.mol}^{-1}$ .

- 1) Donner la composition en particules élémentaires des noyaux de chacun des isotopes.

	<i>protons</i>	<i>neutrons</i>
$^{35}_{17}\text{Cl}$	17	18
$^{37}_{17}\text{Cl}$	17	20

- 2) Calculer le pourcentage atomique de chacun des isotopes dans l'élément naturel (On confondra la masse molaire des isotopes avec le nombre de masse de ces derniers).

*Soient  $x$  la fraction molaire de l' isotope 37 et  $y$  la fraction molaire de l' isotope 35 :*

*$37x + 35y = 35,5$  avec  $x = 0,25$  et  $y = 0,75$*

*Isotope 37 : 25%                      isotope 35 : 75%*

- 3) Ecrire la structure électronique de l'atome de chlore dans son état énergétique fondamental en plaçant les électrons de valence dans les cases quantiques.



- 4) Déterminer à l'aide du tableau donné à la fin du texte le numéro atomique effectif pour un électron de la couche de valence dans l'approximation monoélectronique de Slater pour Cl et pour  $\text{Cl}^+$ .

*Le numéro effectif  $s'$  appelle aussi la charge effective ou la charge nucléaire effective*

$Z_{\text{eff,Cl}} = 6,1$

$Z_{\text{eff,Cl}^+} = 6,45$

- 5) Donner, sans la calculer, l'expression de l'énergie orbitale (en eV) des électrons de valence pour Cl et  $\text{Cl}^+$ ; en déduire l'expression de l'énergie de 1<sup>ère</sup> ionisation de l'atome de chlore.

*L' énergie orbitale,  $E_{\text{orb}}$  est la somme des énergies des électrons de valence.*

$$E_{orb,Cl} = 7.(-13,6).(Z_{eff,Cl}/n)^2$$

$$E_{orb,Cl^+} = 6.(-13,6)..(Z_{eff,Cl^+}/n)^2$$

$$E_{ionisation} = E_{orb,Cl^+} - E_{orb,Cl}$$

6) Celle-ci est-elle supérieure ou inférieure à celle de  ${}_{35}\text{Br}$ ? de  ${}_{16}\text{S}$ ? Justifiez clairement votre réponse.

$E_{ionisation(Cl)} > E_{ionisation(Br)}$  *appartiennent à la même famille et le brome est placé en dessous du chlore*  
 $E_{ionisation(Cl)} > E_{ionisation(S)}$  *appartiennent à la même période et Cl est placé à droite de S.*

Coefficients de Slater:

	$n' < n - 1$	$n' = n - 1$	$n' = n$	$n' > n$
1s	-	-	0,3	0
ns, np	1	0,85	0,35	0

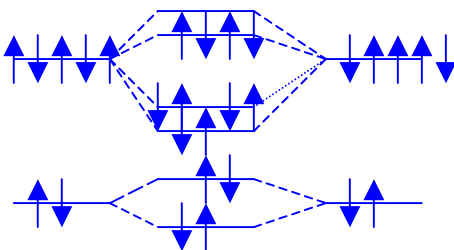
## II - LIAISONS CHIMIQUES (temps conseillé: 50 mn)

On considère maintenant la molécule de  $\text{Cl}_2$ . Les énergies des orbitales 3s et 3p de la couche de valence du chlore sont respectivement -29,1eV et -13,6eV.

*Etablir le diagramme des orbitales moléculaires de  $\text{Cl}_2$  à partir des orbitales atomiques de*

1) L' la couche de valence de Cl, en négligeant l'interaction 3s-3p. Pourquoi peut-on faire cette approximation?

*L' intervalle d' énergie entre 3s et 3p est supérieure à 10eV ,l' interaction 3s-3p peut être négligée*



2) En déduire la structure électronique de la molécule  $\text{Cl}_2$ , son indice de liaison et son état magnétique.

$$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*2} \pi_y^{*2}$$

$$\text{indice de liaison} = 1$$

*La molécule est diamagnétique.*

3) Ecrire l'expression analytique des orbitales moléculaires normalisées de type  $\sigma$  et  $\pi$  en fonction des orbitales atomiques 3s et  $3p_x$ ,  $3p_y$  et  $3p_z$  des atomes Cl(1) et Cl(2) de la molécule. On prendra l'axe z du trièdre de référence comme axe de la liaison et l'on négligera l'intégrale de recouvrement entre les orbitales atomiques.

*on prendra comme constante de normalisation :  $1/\sqrt{2}$*

$$\sigma_s = (1/\sqrt{2})((3s_1) + (3s_2)) \text{ et } \sigma_s^* = (1/\sqrt{2})((3s_1) - (3s_2))$$

$$\sigma_z = (1/\sqrt{2})((3p_{z1}) + (3p_{z2})) \text{ et } \sigma_z^* = (1/\sqrt{2})((3p_{z1}) - (3p_{z2}))$$

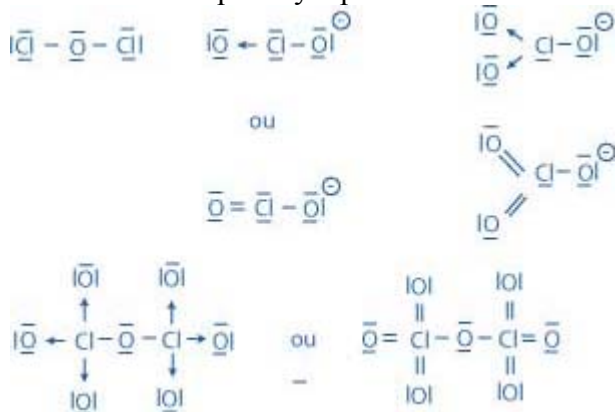
$$\pi_x = (1/\sqrt{2})((3p_{x1}) + (3p_{x2})) \text{ et } \pi_x^* = (1/\sqrt{2})((3p_{x1}) - (3p_{x2}))$$

$$\pi_y = (1/\sqrt{2})((3p_{y1}) + (3p_{y2})) \text{ et } \pi_y^* = (1/\sqrt{2})((3p_{y1}) - (3p_{y2}))$$

- 4) Les combinaisons stables du chlore et de l'oxygène ( $8O$ ) sont nombreuses, on peut citer  $Cl_2O$  (gaz jaune brun),  $ClO_2$  (gaz jaune orange),  $Cl_2O_6$  (liquide rouge),  $Cl_2O_7$  (liquide incolore)  $ClO_3$  (existe à l'état vapeur). Déterminer par un calcul simple les molécules qui à **coup sûr** sont paramagnétiques.

*Si une molécule compte un nombre impair d'électrons elle est paramagnétique.  $ClO_2$  et  $ClO_3$  sont paramagnétique*

- 5) Représenter les schémas de Lewis des molécules et ions suivants:  $Cl_2O$ ,  $ClO_2^-$ ,  $ClO_3^-$  et  $Cl_2O_7$  sachant qu'il n'y a pas de liaisons de covalence entre les atomes d'oxygène



- 6) Donner, en les justifiant, les géométries de ceux-ci par application de la méthode VSEPR.

$Cl_2O$   $AX_2E_2$  molécule en V

$ClO_2^-$   $AX_2E_2$  molécule en V

$ClO_3^-$   $AX_3E$  pyramide à base triangulaire

$Cl_2O_7$  les 2 Cl :  $AX_4$ , un oxygène est entre les 2 atomes de Cl avec des liaisons simples et il a une forme VSEPR  $AX_2E_2$ .

- 7) L'angle de liaison  $\theta$  dans  $Cl_2O$  est de  $110^\circ$  et la longueur des liaisons Cl-O est de  $0,170$  nm, le moment dipolaire de la molécule vaut  $2,7 \cdot 10^{-30}$  C.m.

-Indiquer la polarisation de la liaison Cl-O (on justifiera )

*O est plus électronégatif que Cl d'où  $Cl^{+\delta}-O^{-\delta}$*

-Etablir la relation littérale entre le moment dipolaire de la molécule, le moment dipolaire de la liaison Cl-O et l'angle de liaison  $\theta$ .

-Calculer le moment dipolaire de la liaison Cl-O; en déduire son caractère ionique partiel.

$$\mu_{Cl_2O} = 2 \mu_{ClO} \cos(\theta/2)$$

$$\mu_{ClO} = 2,36 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$$

$$\mu_{ClO} = \delta \cdot e \cdot r$$

$$\delta = 0,085 \text{ caractère ionique partiel : 8 à 9\%}$$

On donne:  $\cos 27,5 = 0,89$   $\cos 55 = 0,57$   $\cos 82,5 = 0,13$   $\cos 110 = -0,34$   $\cos 220 = -0,77$

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

L'ion  $\text{Cl}^-$  donne avec le cation  $\text{Li}^+$  un solide qui cristallise dans le même système que NaCl.

- 1) Quel est ce système? Justifier le fait que LiCl cristallise dans ce système.

*NaCl : structure c.f.c*

*$f=0,42 > 0,414$  les cations s'insèrent préférentiellement dans les sites octaédriques de la structure cfc : milieu des arêtes et centre du cube.*

*Les ions  $\text{Cl}^-$  occupent les sites du réseau c.f.c.*

- 2) Indiquer la position des ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Cl}^-$  dans la maille du cristal.

*$\text{Cl}^-$  : sommets du cube et centre des 6 faces*

- 3) Déterminer le paramètre de maille,  $a$ , du cristal de LiCl à partir des rayons ioniques.

*Les ions sont en contact le long de l'arête du cube :*

$$a = 2r_{\text{Li}^+} + 2r_{\text{Cl}^-} \quad a = 0,514 \text{ nm}$$

- 4) Calculer le nombre d'ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Li}^+$  par maille (le calcul devra être justifié)

$$\text{Cl}^- / \text{maille} : 8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$$

$$\text{Li}^+ : 12 \cdot (1/4) + 1 = 4$$

- 5) Déterminer la coordinence des ions  $\text{Li}^+$  (par rapport à  $\text{Cl}^-$ ) et de  $\text{Cl}^-$  (par rapport à  $\text{Li}^+$ )

*Coordinence : chaque ion  $\text{Li}^+$  a 6 voisins  $\text{Cl}^-$  à  $a/2$*

*Chaque ion  $\text{Cl}^-$  a 6 voisins  $\text{Li}^+$  à  $a/2$*

- 6) Exprimer la compacité  $C$  de la structure en fonction du rapport  $f = r(\text{Li}^+)/r(\text{Cl}^-)$ . Quelle est sa valeur pour LiCl?

*$C = \text{compacité} = \text{Volume des ions} / \text{Volume de la maille}$*

$$C = 2\pi/3 \cdot (1+f^3)/(1+f)^3$$

$$C = 0,78$$

- 7) Calculer la masse volumique du cristal LiCl.

$$\rho = 4(m_{\text{Cl}^-} + m_{\text{Li}^+})/a^3 \quad \rho = 2,07 \text{ g.cm}^{-3}$$

On donne :

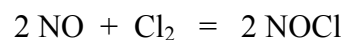
$r(\text{Cl}^-) = 0,181 \text{ nm}$ ,  $r(\text{Li}^+) = 0,076 \text{ nm}$ ,  $a^3 = 0,136 \text{ nm}^3$ , ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10^{-7} \text{ cm}$ ),  $r(\text{Li}^+)/r(\text{Cl}^-) = f = 0,42$   
 $m(\text{Cl}) = 5,9 \cdot 10^{-23} \text{ g.atom}^{-1} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $m(\text{Li}) = 1,15 \cdot 10^{-23} \text{ g.atom}^{-1} = 6,9 \text{ g.mol}^{-1}$ .

On prendra  $\pi = 3,15$   $N = 6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

$$0,42^2 = 0,176 \quad 0,42^3 = 0,074 \quad 0,42^4 = 0,031 \quad 1,42^2 = 2,016 \quad 1,42^3 = 2,86 \quad 1,42^4 = 4,066$$

#### IV - CINÉTIQUE (temps conseillé: 20 mn)

Le chlore moléculaire  $\text{Cl}_2$  réagit avec NO gaz (molécule paramagnétique) selon la réaction:



- 1) Ecrire l'expression générale de la vitesse de la réaction en fonction des ordres partiels  $p$  et  $q$  par rapport à NO et  $\text{Cl}_2$ .

$$v = k[\text{NO}]^p \cdot [\text{Cl}_2]^q$$

- 2) Afin de déterminer les valeurs de p et q on réalise 4 expériences à 25°C dans les conditions initiales suivantes:

t = 0	NO (mol.L <sup>-1</sup> )	Cl <sub>2</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )
a	5.10 <sup>-3</sup>	5.10 <sup>-1</sup>
b	10 <sup>-3</sup>	5.10 <sup>-1</sup>
c	5.10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup>
d	5.10 <sup>-1</sup>	5.10 <sup>-1</sup>

Expliquer l'intérêt de partir de concentrations initiales très différentes en NO et Cl<sub>2</sub>?

*On travaille en dégénérescence d'ordre .*

*Si [Cl<sub>2</sub>]<sub>0</sub> >> [NO]<sub>0</sub> v = k<sub>app</sub>[NO]<sup>p</sup> avec k<sub>app</sub> = k.[Cl<sub>2</sub>]<sub>0</sub><sup>q</sup>*

*Si [NO]<sub>0</sub> >> [Cl<sub>2</sub>]<sub>0</sub> v = k'<sub>app</sub>[Cl<sub>2</sub>]<sup>q</sup> avec k'<sub>app</sub> = k[NO]<sup>p</sup>*

Quelle que soit l'expérience on trouve un temps de demi-réaction égal à 2.10<sup>5</sup> s. Déterminer les valeurs de p et q ainsi que la constante de vitesse vraie de la réaction.

*Si t<sub>1/2</sub> est constante quelque soit la concentration initiale ,*

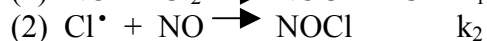
*l'ordre partiel par rapport à ces réactifs est 1 et t<sub>1/2</sub> = ln2/k*

*p=q=1 k<sub>app</sub>=3,5. 10<sup>-6</sup>s<sup>-1</sup> et k=7. 10<sup>-6</sup>mol<sup>-1</sup>.L<sup>+1</sup>.s<sup>-1</sup>*

- 3) La réaction peut-elle être une réaction élémentaire? Pourquoi?

*L'ordre global de la réaction =2 est différent de la stoechiométrie de la réaction. La réaction ne peut pas être élémentaire*

- 4) On propose un mécanisme en 2 étapes:



Quelle est alors l'étape lente de la réaction? Quelle est celle qui possède l'énergie d'activation la plus faible? (on justifiera sa réponse)

*L'étape lente doit être bimoléculaire et impliquer NO et Cl<sub>2</sub> c'est l'étape 1.*

*La réaction qui possède l'énergie d'activation la plus faible est celle qui se fera le plus rapidement. C'est l'étape 2 .*

On donne ln2 = 0,7