

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)

Corrigé

I - ATOMISTIQUE
(temps conseillé: 35 mn)

Le chlore Cl a pour numéro atomique 17. Il est constitué essentiellement de deux isotopes: ^{35}Cl et ^{37}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 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 Cl^+ ; en déduire l'expression de l'énergie de 1^{ère} ionisation de l'atome de chlore.

L' énergie orbitale, E_{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

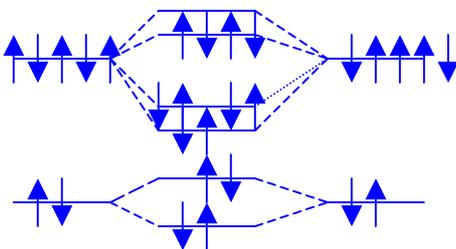
II - LIAISONS CHIMIQUES (temps conseillé: 50 mn)

On considère maintenant la molécule de 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 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 Cl_2 , son indice de liaison et son état magnétique.

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

indice de liaison=1

La molécule est diamagnétique.

3) Ecrire l'expression analytique des orbitales moléculaires normalisées de type σ et π 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 : $1/\sqrt{2}$

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

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

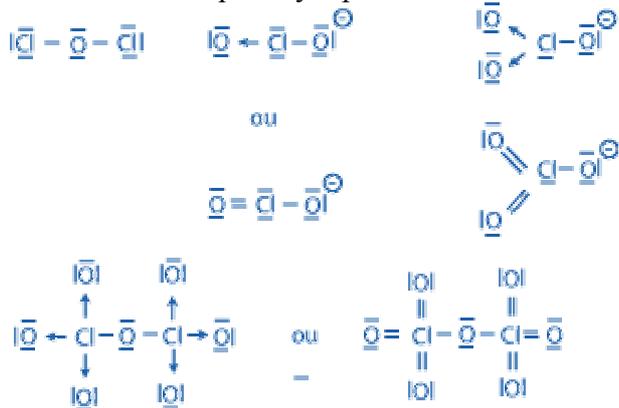
$$\pi_x = (1/\sqrt{2})((3p_{x1}) + (3p_{x2})) \text{ et } \pi_x^* = (1/\sqrt{2})((3p_{x1}) - (3p_{x2}))$$

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

- 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 θ dans Cl_2O est de 110° 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 θ .

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

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

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

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

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

On donne: $\cos 27,5 = 0,89$ $\cos 55 = 0,57$ $\cos 82,5 = 0,13$ $\cos 110 = -0,34$ $\cos 220 = -0,77$
 $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

(temps conseillé: 45 mn)

L'ion Cl^- donne avec le cation 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 Cl^- occupent les sites du réseau c.f.c.

- 2) Indiquer la position des ions Li^+ et Cl^- dans la maille du cristal.

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 Cl^- et Li^+ par maille (le calcul devra être justifié)

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

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

- 5) Déterminer la coordinence des ions Li^+ (par rapport à Cl^-) et de Cl^- (par rapport à Li^+)

Coordinence : chaque ion Li^+ a 6 voisins Cl^- à $a/2$

Chaque ion Cl^- a 6 voisins 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?

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

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

$$C = 0,78$$

- 7) Calculer la masse volumique du cristal LiCl.

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

On donne :

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

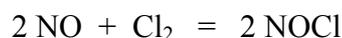
On prendra $\pi = 3,15$ $N = 6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

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

IV - CINÉTIQUE

(temps conseillé: 20 mn)

Le chlore moléculaire 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 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 ⁻¹)	Cl ₂ (mol.L ⁻¹)
a	5.10 ⁻³	5.10 ⁻¹
b	10 ⁻³	5.10 ⁻¹
c	5.10 ⁻¹	10 ⁻³
d	5.10 ⁻¹	5.10 ⁻¹

Expliquer l'intérêt de partir de concentrations initiales très différentes en NO et Cl₂?

On travaille en dégénérescence d'ordre .

Si [Cl₂]₀ >> [NO]₀ v = k_{app}[NO]^p avec k_{app} = k.[Cl₂]₀^q

Si [NO]₀ >> [Cl₂]₀ v = k'_{app}[Cl₂]^q avec k'_{app} = k[NO]^p

Quelle que soit l'expérience on trouve un temps de demi-réaction égal à 2.10⁵ s. Déterminer les valeurs de p et q ainsi que la constante de vitesse vraie de la réaction.

Si t_{1/2} est constante quelque soit la concentration initiale ,

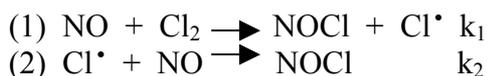
l'ordre partiel par rapport à ces réactifs est 1 et t_{1/2} = ln2/k

p=q=1 k_{app}=3,5. 10⁻⁶s⁻¹ et k=7. 10⁻⁶mol⁻¹.L⁺¹.s⁻¹

- 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 bimoléculaire et impliquer NO et Cl₂ 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