

EXAMEN DE CHIMIE 1

Janvier 2002  
(durée: 2h 30)

**Calculatrices interdites**

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

*Corrigé*

**L'oxygène**

**1 L'atome d'oxygène**

L'élément oxygène a été découvert en 1774 indépendamment par J. Priestley, au Royaume Uni et C. W. Scheele, en Suède. A. L. Lavoisier le reconnaît comme un élément et lui donne son nom en 1777. Son numéro atomique est égal à 8.

1-1 On compte actuellement 3 isotopes stables de l'oxygène  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$ . L'isotope  $^{15}\text{O}$  est radioactif avec une période égale à 122 secondes.

1-1-1 Définir le terme d'isotope.

*Deux isotopes d'un même élément ont même numéro atomique mais un nombre de masse différent*

1-1-2 Donner la composition du noyau de l'isotope  $^{18}\text{O}$ .

*8 protons, 10 neutrons*

1-1-3 Que définit la période radioactive ? Au bout de quelle durée reste-t-il 1% de radioactivité résiduelle ? (On rappelle que la radioactivité suit une loi cinétique d'ordre 1)

$$T=805s$$

1-2 Ecrire la configuration électronique de l'oxygène en précisant les électrons de valence.

*$1s^2 2s^2 2p^4$  Les électrons de valence sont soulignés.*

1-3 En utilisant le modèle de Slater, calculer la charge nucléaire effective s'exerçant sur les électrons de valence.

$$Z_{\text{eff},O} = 4,55$$

1-4 Energie d'ionisation

1-4-1 Définir et calculer, en eV, l'énergie de première ionisation.

*$I = \text{Energie pour arracher 1 électron} : \text{O} \longrightarrow \text{O}^+ + e^-$*

$$I = E_{\text{O}^+} - E_{\text{O}}$$

$$Z_{\text{eff},\text{O}^+} = 4,9$$

$$E_{\text{O}} = 2E_{1s} + 6E_{(2s,2p)}$$

$$E_{\text{O}^+} = 2E_{1s} + 5E'_{(2s,2p)}$$

$$I = 14,16\text{eV}$$

1-4-2 Comment varie l'énergie d'ionisation le long d'une période de la classification périodique ? Comparer la valeur déterminée en 1-4-1 aux énergies d'ionisation pour  ${}_{7}\text{N}$  et  ${}_{9}\text{F}$ , respectivement égales à 14,6 et 17,4 eV. Commenter.

*Le long d'une période l'énergie augmente avec Z.*

*On remarque que  $I_{\text{O}} < I_{\text{N}}$ . En effet la couche 2p de l'azote est à moitié remplie ce qui correspond à une augmentation de l'énergie.*

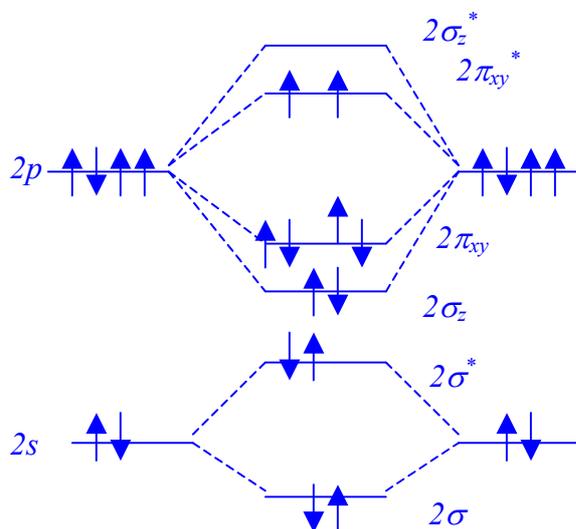
1-5 La raie principale du spectre d'émission de l'oxygène est située à 844 nm. A quelle domaine du spectre électromagnétique appartient-elle ?

*844nm : limite du visible(800nm) donc proche de l'infrarouge.*

## 2 Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires du dioxygène

2-1 Construire le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires de  $\text{O}_2$ . Les énergies des orbitales atomiques 2s et 2p sont respectivement égales à  $-32,4$  et  $-15,9$  eV. Déterminer l'indice de liaison.

*La différence d'énergie entre le niveau 2s et le niveau 2p est supérieure à 10eV il n'y a donc pas d'interaction entre les niveaux 2s et 2p. Le diagramme est le suivant :*



*ordre de liaison = 2*

2-2 Représenter schématiquement la forme des orbitales moléculaires participant à la liaison. Indiquer leur caractère liant ou anti-liant.

2-3 Ecrire la configuration électronique de  $\text{O}_2$  dans son état fondamental. Par quelle propriété physique est-elle confirmée ?

*$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*1} \pi_y^{*1}$ . Cette molécule est paramagnétique car deux électrons sont célibataires dans les niveaux antiliants  $\pi_x^{*1} \pi_y^{*1}$ .*

2-4 Les solides ioniques  $\text{K}_2\text{O}_2$  et  $\text{KO}_2$  ont pu être étudiés par diffraction des rayons X. La longueur de la liaison entre les deux atomes d'oxygène est de 0,150 nm dans  $\text{K}_2\text{O}_2$  alors qu'elle est de 0,128 nm dans  $\text{KO}_2$ . Justifier leur ordre relatif, à partir de l'indice de liaison des deux anions  $\text{O}_2^{2-}$  et  $\text{O}_2^-$ , respectivement.

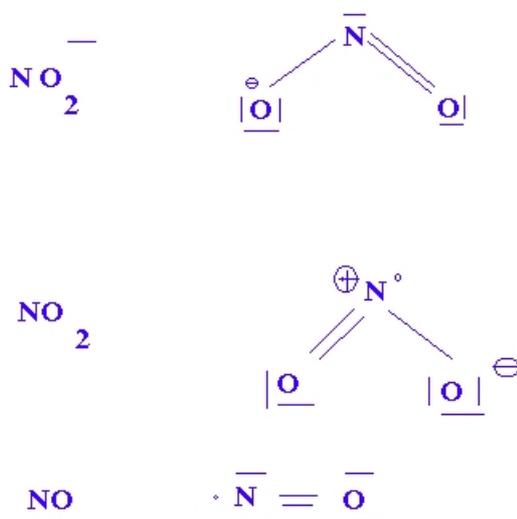
*$\text{O}_2^-$  indice de liaison  $n = 1,5$*

*$\text{O}_2^{2-}$   $n = 1$*

## 3 Structure géométriques de quelques oxydes d'azote

L'oxygène forme avec l'azote de nombreux oxydes, parmi lesquels  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$ , gaz respectivement incolore et brun.

3-1 Ecrire les formules de Lewis de  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{NO}$ . Quelle est la particularité commune aux deux derniers?



*Dans  $\text{NO}_2^-$ , un électron en plus, l'azote possédera un doublet les liaisons sont identiques à celles dans  $\text{NO}_2$ . Dans  $\text{NO}$ , l'azote possède un électron libre et un doublet et partage avec O une liaison double.*

*$\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$  présentent un électron célibataire, ce sont des radicaux.*

3-2 En appliquant la méthode VSEPR, déterminer la géométrie de  $\text{NO}_2^-$ . Quelle modification attendez-vous pour  $\text{NO}_2$  ?

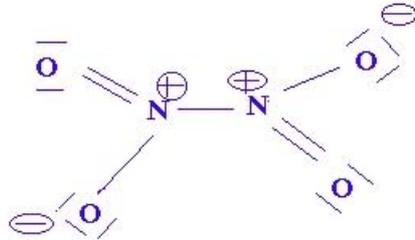
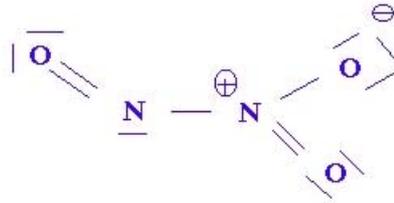
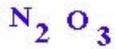
*utiliser l'analogie avec la molécule  $\text{SO}_2$  pour retrouver la forme VSEPR de  $\text{NO}_2^-$ . Vous devez trouver une forme  $\text{AX}_2\text{E}$ . Pour  $\text{NO}_2$ , l'angle  $\text{ONO}$  sera supérieur à l'angle  $\text{ONO}$  dans  $\text{NO}_2^-$ .*

*$\text{NO}_2$  présente une forme intermédiaire entre  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{NO}_2^+$  ( $\text{AX}_2$ ).*

3-3 La réaction entre  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$  conduit à un composé bleu de formule  $\text{N}_2\text{O}_3$ . Par ailleurs  $\text{NO}_2$  peut se dimériser en  $\text{N}_2\text{O}_4$ , incolore. La formation des oxydes  $\text{N}_2\text{O}_3$  et  $\text{N}_2\text{O}_4$  correspond à la formation d'une liaison covalente entre les deux atomes d'azote.

Pourquoi était-ce prévisible ? Donner la géométrie des oxydes  $\text{N}_2\text{O}_3$  et  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

*Pour  $\text{N}_2\text{O}_3$ , il y a formation d'une liaison covalente par mise en commun des deux électrons célibataires, un des azote a une charge partielle positive et un des oxygène a une charge partielle négative. Pour  $\text{N}_2\text{O}_4$ , il y a aussi mise en commun des deux électrons célibataires pour former une liaison covalente entre les deux atomes d'azote. Chaque azote aura une charge partielle positive. La molécule est symétrique.*



#### 4 Etude structurale de la zircone

L'une des formes de la zircone  $\text{ZrO}_2$  cristallise à haute température selon la structure de type fluorine (type  $\text{CaF}_2$ ). Elle est constituée de cations  $\text{Zr}^{4+}$  et d'ions oxydes  $\text{O}^{2-}$ .

4-1

4-1-1 Représenter une maille élémentaire en indiquant la position des différents ions.

*La structure de la zircone est analogue à la structure antifuorine : les ions  $\text{Zn}^{4+}$  occupent les positions d'une structure c.f.c et les ions  $\text{O}^{2-}$  occupent un site tétraédrique sur deux.*

4-1-2 Déterminer le nombre d'entités formulaires (ou motifs) par maille élémentaire.

*Le nombre d'entités formulaires est de 4.*

4-1-3 Préciser la coordinence du zirconium et de l'oxygène.

*Coordinence : 4 pour  $\text{O}^{2-}$  et 8 pour  $\text{Zn}^{4+}$*

4-2 La distance Zr-O est de 0,220 nm. En déduire la valeur du paramètre de maille a.

*Les ions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{Zn}^{4+}$  sont en contact le long de la diagonale principale de la maille. La*

*somme de leur rayon est égale à  $\sqrt{3}\frac{a}{4}$ . D'où  $a=0,5\text{nm}$*

4-3 Poser le calcul de la masse volumique de la zircone et le simplifier au maximum avant d'en donner un ordre de grandeur.

$$\rho = 4 \frac{M_{\text{Zn}^{4+}} + 2M_{\text{O}^{2-}}}{a^3} \quad \text{d'où } \rho = 6,6 \text{kg.m}^{-3}$$

4-4 Il est possible de remplacer certains des ions du zirconium par des cations  $\text{Ca}^{2+}$ . Montrer alors que tous les sites tétraédriques ne sont pas remplis et que les composés obtenus obéissent à la formule brute  $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$ .

*La formule proposée doit être telle que l'électronéutralité soit vérifiée. Donc :*

*$4(1-x) + 2x = 2(2-x)$  ce qui est effectivement vérifiée.*

## 5 Mécanisme de la décomposition de l'ozone

L'ozone, de formule  $O_3$ , se décompose sous l'effet des radiations UV en dioxygène.

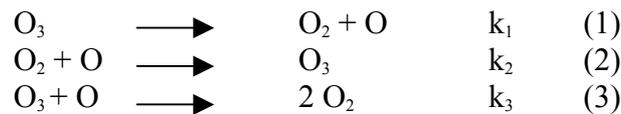
5-1 Quelle est la formule de Lewis de l'ozone ? En proposer une géométrie par la méthode VSEPR.

*Remarque que le nombre total d'électrons pour  $O_3$  et le même que pour l'ion  $NO_2^-$  donc la formule de Lewis sera la même.*

5-2 Ecrire l'équation bilan de la décomposition de l'ozone.



5-3 Le mécanisme proposé est le suivant :



La réaction de décomposition de l'ozone en  $O_2$  et  $O$  est rapide et équilibrée, c'est-à-dire que la vitesse de la réaction (1) est égale à la vitesse de la réaction (2). La réaction (3) est lente.

5-3-1 Quelle est l'étape cinétiquement déterminante de la réaction ?

*L'étape cinétiquement déterminante est l'étape (3) car elle est la plus lente.*

5-3-2 Préciser la molécularité de chacune des étapes.

*Réaction(1) : molécularité :1*

*Réaction(2) et (3) molécularité :2*

5-3-3 Quelle est l'expression de la vitesse globale de décomposition de l'ozone?

$$v = k_3 [O_3] \cdot [O]$$

$$\text{comme } k_1 [O_3] = k_2 [O_2] \cdot [O]$$

$$v = k_1 k_3 [O_3]^2 / (k_2 [O_2])$$

5-3-4 A quelle expression de la vitesse globale conduit l'approximation de l'état quasi-stationnaire (A.E.Q.S.)? Est-elle compatible avec l'expression précédente ?

*L'hypothèse de l'A.E.Q.S conduit à la relation :*

$$k_1 [O_3] = k_2 [O_2] [O] + k_3 [O_3] \cdot [O]$$

$$\text{comme } v = k_3 [O_3] \cdot [O]$$

$$v = k_1 k_3 [O_3]^2 / (k_2 [O_2] + k_3 [O_3])$$

*On retrouve l'équation de question 5-3-3 si  $k_3 [O_3]$  est négligeable devant  $k_2 [O_2]$ .*

**Données :**

$$\ln 2 = 0,69$$

$$\ln 10 = 2,3$$

$$\log 2 = 0,30$$

$$\sqrt{3} = 1,7$$

$$M(\text{Zr}) = 91 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$N_A = 6.10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$1 \text{ Ry} = 13,6 \text{ eV}$$

Valeurs du coefficient d'écran  $\sigma_{ij}$  exercé par un électron "i" sur l'électron "j"

		Etat de l'électron "i"				
		1s	2s,2p	3s,3p	3d	4s,4p
j	1s	0,31	0	0	0	0
	2s,2p	0,85	0,35	0	0	0
	3s,3p	1	0,85	0,35	0	0
	3d	1	1	1	0,35	0
	4s,4p	1	1	0,85	0,85	0,35