

EXAMEN DE CHIMIE 1

Janvier 2003
(durée: 2h 30)

Corrigé

Toutes les parties sont indépendantes - 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)

I- Atomistique- l'élément sodium Na (45 min)

L'élément sodium a un numéro atomique égal à 11.

1) Décrire la composition du noyau de l'isotope naturel, pour lequel le nombre de masse est égal à 23.

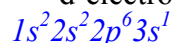
$$Z=11 \text{ protons} \quad A=Z+N \quad N=23-11=12 \text{ neutrons}$$

2) Les lampes à vapeur de sodium émettent un rayonnement de longueur d'onde égale à 589 nm. A quel domaine du spectre électromagnétique appartient ce rayonnement ? Donner l'expression de la fréquence correspondante et poser le calcul dans le système international d'unités. En donner une valeur **approchée**.

$$\lambda = 589 \text{ nm} \text{ il s'agit du domaine du visible}$$

$$\nu = c/\lambda \approx 5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

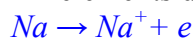
3) Donner la configuration électronique de l'élément sodium et indiquer le nombre d'électrons de valence. A quelle famille de la classification périodique appartient-il ?



un électron de valence

Il fait partie de la famille des alcalins

4) Définir l'énergie de première ionisation d'un élément. En utilisant le modèle de Slater et le tableau des coefficients donné ci-après, déterminer une valeur **approchée** de l'énergie de première ionisation du sodium. La comparer à celles du lithium ($Z = 3$) et du magnésium ($Z = 12$). Justifier votre réponse en considérant la position relative de ces éléments dans la classification périodique.



$$I = E(Na^+) - E(Na) = -E_{3s} = 13,6 \cdot Z_{\text{eff}}^2 / 3^2$$

$$\text{Pour un électron } 3s \quad \sigma = 8,0,85 + 2 \cdot 1 = 8,8$$

$$Z_{\text{eff}} = 2,2$$

$$I = 13,6 \cdot (2,2)^2 / 9 \approx 7 \text{ eV}$$

Li

Na Mg

L' énergie d' ionisation diminue le long d' une colonne (de haut en bas) et augmente sur une ligne de gauche à droite

D'où $I(\text{Mg}) > I(\text{Na})$ et $I(\text{Na}) < I(\text{Li})$

5) Pour un ion hydrogénoïde, l'orbitale atomique 3s est de la forme :

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

avec :

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

et

$$R_{n,l}(r) = K \left[6 - \frac{4Zr}{a_0} + \frac{4Z^2r^2}{9a_0^2} \right] e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$$

pour simplifier les calculs, on pose $\rho = 2Zr / 3a_0$ et l'expression de R devient alors :

$$R_{n,l}(\rho) = K (6 - 6\rho + \rho^2) e^{-\frac{\rho}{2}}$$

- a) Préciser les noms des nombres quantiques n, l et m, ainsi que leurs valeurs dans le cas présent.

n : nombre quantique principal

l : nombre quantique secondaire ou azimutal

m : nombre quantique magnétique

n=3, l=0, m=0

- b) Pour quelles valeurs de ρ la densité électronique radiale s'annule-t-elle ? Expliciter la forme des surfaces de densité nulle.

La densité radiale est proportionnelle à $r^2 R^2$ ou $\rho^2 R(\rho)^2$ et s'annule pour $\rho = 3 + \sqrt{3}$ et $\rho = 3 - \sqrt{3}$

comme $Y_{l,m}(\theta, \phi) = \text{constante}$ les surfaces d'isodensité et en particulier de densité nulle sont des sphères.

- c) Exprimer la condition de normalisation permettant de calculer la constante K.

$$\iiint \psi^2 d\tau = 1 \quad d\tau = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$$

- d) Calculer K en choisissant ρ comme variable. Pour cela on exprimera r et dr en fonction de ρ et d ρ et on donne :

$$\int_0^\infty \rho^n e^{-\rho} d\rho = n!$$

$$\text{et } 36 \times 2! - 72 \times 3! + 48 \times 4! - 12 \times 5! + 6! = 72$$

$$I = \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \right)^2 \left(\int_0^{2\pi} d\phi \right) \left(\int_0^\pi \sin\theta d\theta \right) \left(\int_0^\infty r^2 R(r)^2 dr \right)$$

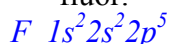
$$I = \frac{1}{4\pi} \times 2\pi \times 2 \left(\frac{3a_0}{2Z} \right)^3 \int_0^\infty \rho^2 R(\rho)^2 d\rho = K^2 \left(\frac{3a_0}{2Z} \right)^3 \int_0^\infty (36\rho^2 - 72\rho^3 + 48\rho^4 - 12\rho^5 + \rho^6) e^{-\rho} d\rho$$

$$I = K^2 \left(\frac{3a_0}{2Z} \right)^3 (36 \times 2! - 72 \times 3! + 48 \times 4! - 12 \times 5! + 6!)$$

$$K = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \times \frac{1}{9\sqrt{3}}$$

II- Liaison chimique – structure électronique des halogénures d'hydrogène HX (25 min)

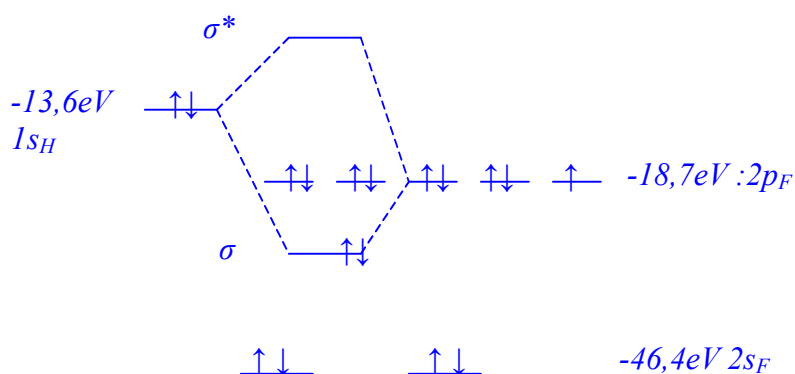
1) Sachant que son numéro atomique est égal à 9 écrire la configuration électronique du fluor.



2) Les énergies des orbitales atomiques de valence du fluor sont égales à -46,4 et -18,7 eV. Placer sur un diagramme d'énergie les niveaux correspondant, ainsi que celui de l'atome d'hydrogène.

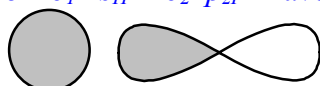
Voir question suivante

3) Compléter le diagramme précédent en faisant apparaître les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires de HF.



4) Ecrire chaque orbitale moléculaire sous forme d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques. En donner une représentation schématique.

$$\sigma = c_1 1s_H + c_2 2p_{zF} \quad \text{avec } c_2 > c_1 > 0$$



$$\sigma^* = c'_1 1s_H - c'_2 2p_{zF} \quad \text{avec } c'_1 > c'_2 > 0$$



5) Commenter la polarité de la liaison HF.

Dans le développement de σ comme combinaison linéaire de $1s_H$ et $2p_z$ le coefficient de $2p_z$ est supérieur à celui de $1s_H$. La densité électronique sur le fluor sera donc supérieure à celle sur l'hydrogène et la liaison polarisée : $H^{+\delta} F^{-\delta}$

→ sens du moment dipolaire

6) On donne pour différents halogénures d'hydrogène la longueur de la liaison HX, ainsi que son moment dipolaire.

	HF	HCl	HBr	HI
d H-X (pm)	92	127	141	160
μ (Debye)	1,74	1,07	0,788	0,381

a) Commenter les variations de longueur de liaison et de moment dipolaire.

De haut en bas d' une colonne $r(X)$ augmente et $\chi(X)$ diminue d'où $d(HX)$ augmente et μ diminue.

b) Pour quel halogénure la liaison HX sera-t-elle la plus covalente ?

C' est donc pour HI que la liaison sera la plus covalente (μ le plus faible et distance la plus longue)

c) Poser le calcul du caractère ionique de la liaison HI et en déduire une valeur **approchée**.

$$\% \text{ ionicité} = \frac{\mu_{\text{exp}}}{\text{exd}} \approx 5\%$$

III- Cinétique (40 min)

On s'intéresse ici à la réaction $\text{CO} + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}$ en phase gazeuse

1) Ecrire l'expression générale de la vitesse de la réaction en fonction des concentrations en monoxyde de carbone et dioxyde d'azote.

$$v = k[\text{CO}]^\alpha [\text{NO}_2]^\beta$$

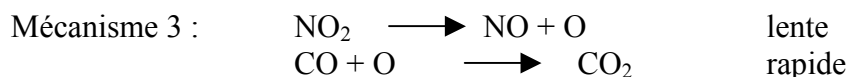
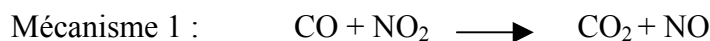
2) On précise que l'ordre partiel de la réaction par rapport à CO est nul. Par ailleurs, le temps de demi-réaction varie en fonction de la concentration initiale en NO_2 de la façon suivante :

$[\text{NO}_2]_0 \text{ mol L}^{-1}$	$t_{1/2} \text{ s}$
0,1	20
0,05	40

En déduire l'ordre de la réaction, en justifiant votre réponse, ainsi que la valeur de la constante de vitesse observée.

$\alpha=0$ $t_{1/2}$ dépend de la concentration initiale est multiplié par 2 si $[\text{NO}_2]_0$ est divisé par 2 donc $\beta=2$
 pour une réaction d'ordre 2 $t_{1/2} = 1 / (k \cdot [\text{NO}_2]_0)$
 d'où $k = 0,5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

3) On propose pour la réaction précédente trois mécanismes :



Quel mécanisme retiendrez-vous ? Justifiez votre réponse.

Si la réaction était élémentaire comme pour le mécanisme 1 on aurait $\alpha=1$ et $\beta=1$

Pour les mécanisme 2 et 3 l'étape lente impose sa vitesse ; la réaction étant d'ordre 2 par rapport à NO_2 on retiendra le mécanisme 2

- 4) Au dessus de 500 K, le mécanisme de la réaction est différent. Le tableau suivant donne les vitesses initiales mesurées pour différentes valeurs des concentrations initiales en CO et NO₂ à une température T > 500K.

expérience	[CO] ₀ mol L ⁻¹	[NO ₂] ₀ mol L ⁻¹	v _{initiale} mol L ⁻¹ h ⁻¹
1	5,1 10 ⁻⁴	0,35 10 ⁻⁴	3,4 10 ⁻⁸
2	5,1 10 ⁻⁴	0,70 10 ⁻⁴	6,8 10 ⁻⁸
3	5,1 10 ⁻⁴	0,18 10 ⁻⁴	1,7 10 ⁻⁸
4	1 10 ⁻³	0,35 10 ⁻⁴	6,8 10 ⁻⁸
5	1,5 10 ⁻³	0,35 10 ⁻⁴	10,2 10 ⁻⁸

En déduire l'ordre partiel de chacun des réactifs, ainsi que la valeur de la constante de vitesse à cette température.

La comparaison des expériences 1,2 et 3 indique que β=1 (si [NO₂]₀ est multiplié par 2 la vitesse initiale est multiplié par 2)

Par comparaison des expériences 1 et 4 ou 4 et 5 on en déduit α=1

$$v_i = k[\text{CO}][\text{NO}_2]$$

$$k = 3,4 / (0,35 \times 5,1) = 2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

IV- Etude du solide cristallisé NaI (30 min)

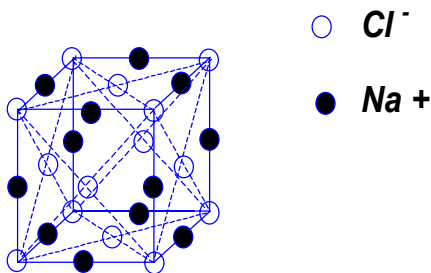
NaI cristallise selon une structure de type NaCl

- 1) Donner le type de réseau cristallin.

c.f.c

- 2) Décrire le solide NaI :

- a) en représentant une maille élémentaire et en indiquant les positions des anions et des cations



L'ion I remplace l'ion Cl

- b) en indiquant la coordinence de chaque type d'ion

coordinence 6-6

- c) en indiquant le nombre de motifs (groupements formulaires) NaI présents dans une maille

Z=4

- 3) Calculer la valeur du paramètre de maille, connaissant les rayons ioniques $r(\text{Na}^+) = 102$ pm et $r(\text{I}^-) = 220$ pm.

$$a = 2(r^+ + r^-) = 2 \times 322 = 644 \text{ pm}$$

- 4) Retrouver les valeurs limites des rapports $r(\text{cation})/r(\text{anion})$ compatibles avec une structure de ce type, dans l'hypothèse où les ions pourraient être assimilés à des sphères dures. Vérifier que le rapport $r(\text{Na}^+)/r(\text{I}^-)$ est en accord ces valeurs.

Le cation doit être suffisamment gros pour empêcher le contact anion-anion le long de la diagonale d'une face.

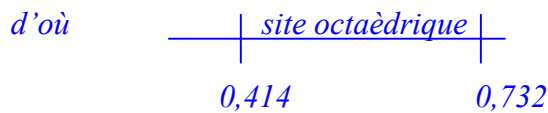
$$a\sqrt{2} \geq 4r^- \text{ soit } 2(r^+ + r^-) \sqrt{2} \geq 4r^-$$

$$\frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{2} - 1$$

La limite supérieure peut être retrouvée à partir de la structure de type CsCl. C'est la limite inférieure pour placer un cation en site cubique

$$a\sqrt{3} = 2(r^+ + r^-) \text{ et } a \geq 2r^-$$

$$\frac{r^+}{r^-} \geq 0,732$$



ici $\frac{r_{\text{Na}^+}}{r^-} = 0,46$

- Données :** $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ $\sqrt{3} = 1,732$
 1 Rydberg = 13,6 eV 1 Debye = $1/3 \cdot 10^{-29} \text{ C m}$
 charge de l'électron $e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Valeurs du coefficient d'écran σ_{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