

**DM n°7 - Chimie (Révisions de MPSI)**
**À rendre pour le mardi 8 novembre**
**1 Étude de l'arsenic**

1. Il s'agit des règles de :
  - (a) Klechkowski : les sous - couches  $(n, \ell)$  se remplissent selon les valeurs croissantes de  $n + \ell$ . En cas d'égalité de deux valeurs, c'est la sous - couche de plus petit  $n$  qui est remplie en premier.
  - (b) Pauli : deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs 4 nombres quantiques  $n, \ell, m$  et  $m_s$  identiques.
  - (c) Hund : le remplissage d'une sous - couche se fait en utilisant le maximum possible d'électrons de même spin (même valeur de  $m_s$ ).

Pour l'azote N, nous obtenons donc :  $1s^2 2s^2 2p^3$ . Pour le phosphore P :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$  et pour l'arsenic As :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$ .

Tous ces éléments possèdent 5 électrons de valence et se trouvent donc dans la même colonne du tableau périodique. Il s'agit de la famille des *pnictogènes*.

Les schémas de Lewis sont donnés ci-dessous :

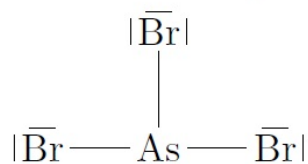


2. C'est la 3<sup>ème</sup> colonne du bloc p, c'est à dire la 15<sup>ème</sup> colonne du tableau. N appartient à la deuxième période ( $n_{max} = 2$ ), P à la troisième ( $n_{max} = 3$ ) et As à la quatrième ( $n_{max} = 4$ ).
3. Il s'agit de l'énergie minimale à fournir à un atome de cet élément sous forme gazeuse pour lui arracher un électron, selon la réaction :



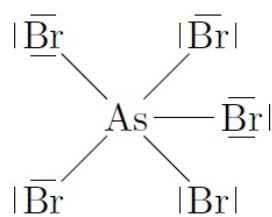
Elle varie en sens inverse des rayons atomiques car plus ceux-ci sont élevés, plus l'électron qui est arraché est loin du noyau et donc moins il subit son attraction. Ces rayons atomiques sont croissants le long d'une colonne du tableau car les électrons de valence sont situés de plus en plus loin du noyau.

4. Elle augmente le long d'une période du tableau, de la gauche vers la droite. L'électronégativité augmente aussi de bas en haut le long d'une colonne du tableau. Plus un élément est électronégatif, plus il a tendance à attirer les électrons et donc plus son caractère oxydant est marqué.
5. Le nombre d'électrons de valence de Br est :  $N_v(\text{Br}) = 7$ . La molécule  $\text{AsBr}_3$  possède donc  $N_e = 5 + 7 \times 3 = 26$  électrons de valence en tout, ce qui donne 13 doublets. On obtient alors (voir le cours pour la démarche systématique à adopter pour construire la représentation de Lewis) :



Dans cette molécule, la règle de l'octet est satisfaite pour chacun des atomes.

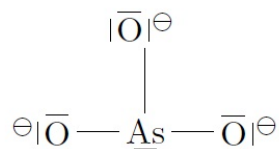
Dans le cas de  $\text{AsBr}_5$ , on obtient  $N_e = 5 + 5 \times 7 = 40$  donc 20 doublets disponibles. Le schéma de Lewis est alors :



Ici, As est *hypervalent* (c'est à dire entouré de plus de 8 électrons). Cela n'est possible que pour les éléments des périodes supérieures ou égales à 3. C'est donc le cas pour As et pour

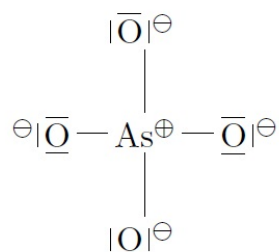
P mais pas pour N :  $\text{NBr}_5$  n'existe pas (mais il n'y a pas de problème pour  $\text{NBr}_3$ ).

6. Le nombre d'électrons de valence de l'oxygène étant  $N_v(\text{O}) = 6$ , nous avons pour  $\text{AsO}_3^{3-}$   $N_e = 5 + 3 \times 6 + 3 = 26$  électrons de valence, ce qui laisse 13 doublets disponibles.

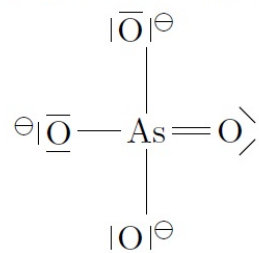


ce qui sera la formule la plus probable.

Pour  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $N_e = 5 + 4 \times 6 + 3 = 32$ . On dispose donc de 16 doublets, ce qui donne une première formule de Lewis :



ce qui est une formule peu probable car elle contient trop de charges formelles. On obtient des formules plus stables (donc plus probables) en prenant un doublet non liant sur un des oxygènes pour constituer une liaison double, ce qui abaisse le nombre de charges formelles ; cela rend aussi As hypervalent mais cela est autorisé. Nous avons donc :

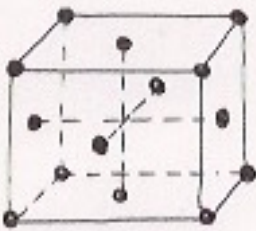


les autres formules étant obtenues par permutation de la liaison double  $\text{As} = \text{O}$ .

7. Dans  $\text{AsO}_3^{3-}$  il y a trois liaisons simples tandis que dans  $\text{AsO}_4^{3-}$ , les 4 liaisons sont intermédiaires entre la liaison simple et la liaison double

## 2 Étude d'un réseau cubique faces centrées

1)



Dans une maille cubique, il y a :

$$N(Rh) = \frac{8}{8} + \frac{6}{2} = 4 \text{ atomes}$$

Sommet — faces

Chaque atome a une masse  $m = \frac{M(Rh)}{N_A}$  où  $N_A$  est la constante d'Avogadro. Le volume de la maille étant  $V_m = a^3$ , la masse volumique est :

$$\rho = \frac{4m}{a^3} = \frac{4M(Rh)}{N_A a^3} \Leftrightarrow a = \left( \frac{4M(Rh)}{N_A \rho} \right)^{1/3}$$

A.N.  $a = 384 \text{ pm}$

Dans une structure cubique faces centrées, les atomes assimilés à des sphères viennent se toucher le long de la diagonale d'une face. On en déduit que :

$$4R = \sqrt{2}a \quad (\Rightarrow) \quad R = \frac{\sqrt{2}}{4}a \quad \text{A.N. } R = 135 \text{ pm}$$

2) La coordination d'un atome est son nombre de plus proches voisins (ppv). Dans une structure cfc, elle est égale à 12.

3)

$$C = \frac{\text{volume atomes}}{\text{volume maille}} = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = \text{A.N. } 0,74$$

74% de l'espace est donc rempli par de la matière.

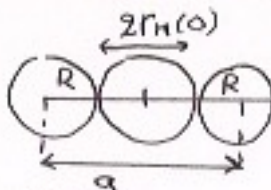
4) Les sites octaédriques sont situés au centre de la maille cubique ainsi qu'au milieu des arêtes. Les sites tétraédriques sont situés aux centres des 8 petits cubes d'arête  $a/2$ .

- Pour les sites O :

$$a = 2R + 2r_{H(O)}$$

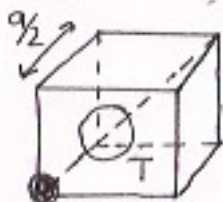
et donc :

$$r_{H(O)} = \frac{a}{2} - R = \text{AN } 56 \text{ pm}$$



On considère un site O long d'une arête du cube.

- Pour les sites T, les sphères sont tangentes à ce de la grande diagonale d'un petit cube d'arête  $a/2$



$$R + r_{H(T)} = \sqrt{3} \frac{a}{2} \times \frac{1}{2} \text{ (demi diagonale)}$$

et donc :

$$r_{H(T)} = \frac{\sqrt{3}a}{4} - R = 30 \text{ pm}$$

5) Calculons le volume occupé par les atomes

- Rhodium :  $N(\text{Rh}) = 8/8 + 6/2 = 4$  atomes

$$\text{donc } V(\text{Rh}) = 4 \times \frac{4\pi}{3} R^3$$

- Atomes dans les sites O :  $N(O) = \frac{1}{4} + \frac{12}{4} = 4$

Il y a donc 4 sites O qui appartiennent en propre à une maille cubique. On a donc :

$$V(O) = 4 \frac{4\pi}{3} r_{H(O)}^3$$

La nouvelle compacité  $C'$  de la structure est donc :

$$C' = 4 \frac{4\pi}{3} \frac{R^3 + r_{H(O)}^3}{a^3} = \text{AN } 0,79$$

On remarque que l'augmentation de la compacité par rapport à la structure c.f.c est assez faible

En ce qui concerne les sites T, il y en a 8 par maille cubique et donc :

$$V(T) = 8 \times \frac{4\pi}{3} R^3$$

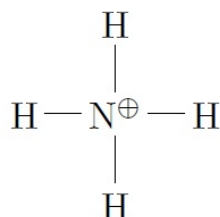
d'où

$$C'' = 4 \frac{4\pi}{3} \frac{R^3 + 2 \times \frac{4\pi}{3} R^3}{a^3} = 0,75$$

Ici, l'augmentation est encore plus faible.

### 3 Étude d'un cristal ionique

- On commence par calculer le nombre d'électrons de valence de chaque atome. N :  $1s^2 / 2s^2 2p^3$  ce qui donne 5 électrons de valence. Pour l'hydrogène il n'y a qu'un seul électrons de valence. On en déduit que dans l'ion  $\text{NH}_4^+$ , il y a  $N_e = 5 + 4 - 1 = 8$  électrons de valence, ce qui donne 4 doublets disponibles. On obtient :



- Les cations et les anions se touchent le long de la grande diagonale du cube, ce qui donne :

$$2r + 2R(\text{Br}) = \sqrt{3}a \implies R(\text{Br}) = \frac{\sqrt{3}a}{2} - r$$

A.N. :  $R(\text{Br}) = 195 \text{ pm}$

- Dans chaque maille cubique, il y a 1 ions  $\text{NH}_4^+$  (au centre) et  $8/8 = 1$  ion  $\text{Br}^-$  (1 sur chaque sommet, comptant pour 1/8) :

la neutralité électrique de la maille est bien respectée. La masse volumique est donnée par :

$$\rho = \frac{m(\text{Br}^-) + m(\text{NH}_4^+)}{a^3} = \frac{M(\text{Br}) + M(\text{NH}_4)}{N_A a^3}$$

ce qui donne :

$$a = \left( \frac{M(\text{Br}) + M(\text{NH}_4)}{N_A \rho} \right)^{\frac{1}{3}}$$

A.N. :  $a = 406$  pm, ce qui donne une différence de l'ordre de 2%. Les deux valeurs de  $a$  sont donc tout à fait concordantes.

4. Comme les anions de rayon  $R$  ne se touchent pas le long de l'arête d'un cube, l'inégalité suivante est vérifiée :

$$2R < a$$

Combiné à l'égalité de la question 2., l'élimination de  $a$  conduit à :

$$2R < \frac{2r + 2R}{\sqrt{3}} \iff \sqrt{3}R < r + R$$

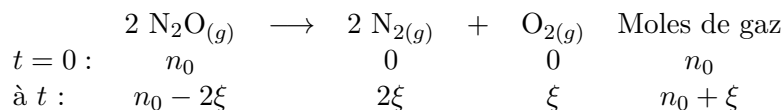
et donc :

$$\sqrt{3} - 1 < \frac{r}{R}$$

ce qu'il fallait montrer.

## 4 Étude d'une cinétique en phase gazeuse

1. a) Le monoxyde de di-azote est introduit seul dans le récipient à l'instant  $t = 0$ . Notons  $n_0$  son nombre de moles à  $t = 0$  et  $\xi$  l'avancement à l'instant  $t$ . Un tableau d'avancement donne :



La pression totale est donnée par la loi des gaz parfaits :

$$P(t) = (n_0 + \xi) \frac{RT}{V} \quad \text{et} \quad P_0 = n_0 \frac{RT}{V}$$

d'où :

$$P(t) = P_0 + x RT$$

- b) la vitesse de réaction s'écrit :  $v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_{(g)}]}{dt}$ . Comme la cinétique est du premier ordre, nous obtenons :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_{(g)}]}{dt} = k [\text{N}_2\text{O}_{(g)}]$$

Comme  $[\text{N}_2\text{O}_{(g)}] = \frac{n_0}{V} - 2x$  et que  $\frac{n_0}{V} = \frac{P_0}{RT}$ , il vient :

$$[\text{N}_2\text{O}_{(g)}] = \frac{P_0}{RT} - 2x = \frac{P_0}{RT} - \frac{2P(t) - 2P_0}{RT} = \frac{3P_0 - 2P(t)}{RT}$$

En reportant dans l'équation différentielle vérifiée par  $[\text{N}_2\text{O}_{(g)}]$ , nous obtenons, après simplification par  $RT$  :

$$\frac{dP}{dt} + 2kP = 3kP_0$$

- c) La solution générale de l'équation différentielle précédente est :

$$P(t) = A \exp(-2kt) + \frac{3}{2}P_0$$

où  $A$  est une constante déterminée par les conditions initiales :  $P(0) = P_0$ , donc  $A = -\frac{P_0}{2}$ . Nous obtenons finalement :

$$P(t) = \frac{P_0}{2} [3 - \exp(-2kt)]$$

2. a) Invertissons la relation précédente pour trouver :

$$-2kt = \ln \left( 3 - \frac{2P(t)}{P_0} \right)$$

Si cette loi est vérifiée, une régression linéaire sur les couples  $(t, \ln(3 - \frac{2P(t)}{P_0}))$  doit donner un coefficient de corrélation  $r$  tel que  $|r| > 0,99$ . De façon alternative, la représentation graphique<sup>1</sup> de

1. Il vaut mieux utiliser un traitement statistique avec régression linéaire ou une représentation graphique pour calculer  $k$  plutôt que de faire un seul calcul en prenant une valeur isolée du tableau. Un seul calcul conduit à un résultat approché qui ne tient pas compte de la dispersion et des erreurs sur les résultats expérimentaux.



$\ln\left(3 - \frac{2P(t)}{P_0}\right)$  en fonction de  $t$  doit donner une droite passant par 0 et dont le coefficient directeur est  $-2k$ .

Un traitement statistique via une régression linéaire donne un coefficient de corrélation  $|r| = 0,99997 > 0,99$  : la loi linéaire est donc vérifiée et la machine à calculer donne directement la meilleure valeur de  $k$  (au sens statistique) :

$$k(793\text{ K}) = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1} \quad \text{ou} \quad 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

b) Le temps de demi réaction  $t_{1/2}$  est celui pour lequel la moitié du réactif a disparu, ce qui correspond à  $\xi = n_0/4$ , d'où :

$$P(t_{1/2}) = (n_0 + \xi) \frac{RT}{V} = \frac{5}{4} n_0 \frac{RT}{V} = \frac{5}{4} P_0$$

d'où :

$$t_{1/2} = -\frac{1}{2k} \ln\left(3 - \frac{5}{2}\right) = 1378 \text{ min} \approx 23 \text{ h}$$

*Remarque : la cinétique étant d'ordre 1, on aurait pu utiliser directement l'expression de  $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{2k} = 8,3 \cdot 10^4 \text{ s} \approx 23 \text{ h}$ .*

3. Le même type de traitement statistique sur les valeurs du second tableau, conduit à une valeur de  $k$  à  $T_2 = 873\text{ K}$  égale à :

$$k(873\text{ K}) = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad \text{ou} \quad 9,0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

*Remarque : on vérifie bien que la constante de vitesse augmente avec la température :  $k(873\text{ K}) > k(793\text{ K})$ .*

Selon la loi d'Arrhenius,  $k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ ,  $A$  étant une constante dont la valeur ne nous importe pas. Le rapport entre  $k(T_1)$  et  $k(T_2)$  est donc égal à :

$$\frac{k(T_1)}{k(T_2)} = \exp\left(-\frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]\right) = \exp\left(-\frac{E_a}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right)$$

d'où :

$$E_a = -R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln\left(\frac{k(T_1)}{k(T_2)}\right)$$

donc :

$$E_a \approx 216 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$