

## TD n°1bis - Révisions - Architecture de la matière et cinétique chimique

### 1 Autour de l'élément oxygène

1. Rappeler les différents nombres quantiques qui permettent de décrire l'état quantique d'un électron dans un atome. On donnera les propriétés de chacun d'entre eux.
2. Donner la configuration électronique de l'atome d'oxygène dans son état fondamental. Quelle règle doit-on utiliser? Combien cet atome a-t-il d'électrons de valence? Quel est son spin? Quelles autres règles doit-on utiliser ici pour répondre à cette question? En déduire si l'élément oxygène est paramagnétique ou diamagnétique?
3. A quelle famille appartient le fluor? Quelle est la position du fluor par rapport à l'oxygène dans la classification périodique? Donner la configuration électronique de l'atome de fluor dans son état fondamental. Combien cet atome a-t-il d'électrons de valence? Quel ion forme-t-il préférentiellement?
4. L'oxygène existe sous la forme de trois isotopes de nombres de masse respectifs 16, 17 et 18.
  - (a) Rappeler la définition du terme isotope.
  - (b) Préciser la composition du noyau de chacun des isotopes de l'oxygène.
5. Le plus important des corps purs simples formés avec l'oxygène est le dioxygène  $O_2$ . Proposer une formule de Lewis pour cette molécule (on précisera le nombre d'électrons de valence de la molécule ainsi que les charges formelles éventuelles).

L'ozone ( $O_3$ ) est un gaz qui se caractérise par son odeur forte (ozone, du grec ozein : sentir).

6. Proposer une formule de Lewis et une géométrie pour cette molécule en indiquant les charges formelles éventuelles (on précise que la molécule d'ozone n'est pas cyclique).
7. L'eau  $H_2O$  et l'eau oxygénée (ou peroxyde d'hydrogène)  $H_2O_2$  sont deux molécules contenant l'élément oxygène. Proposer une formule de Lewis et une géométrie pour ces deux molécules.

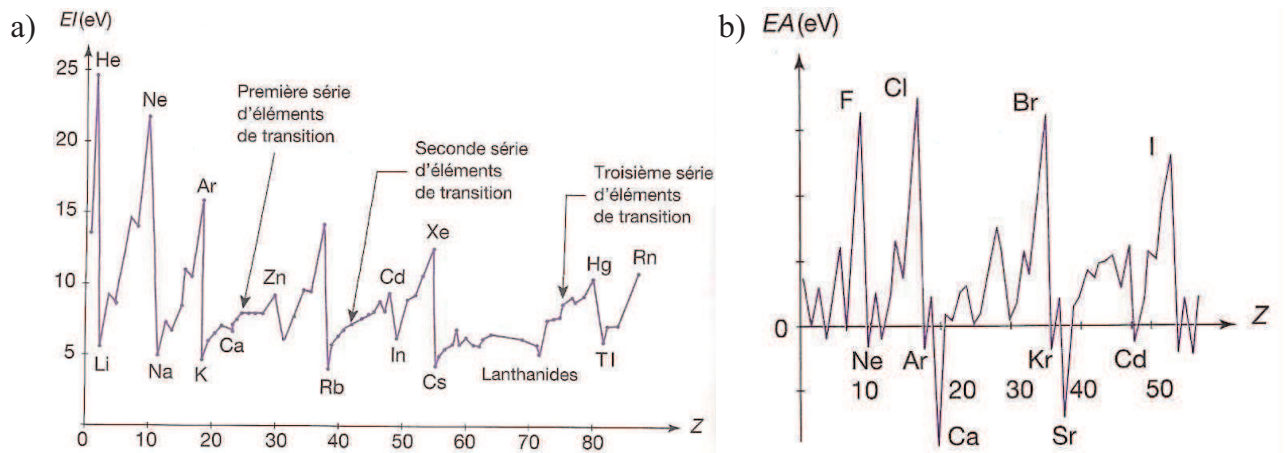
### 2 Configuration électroniques

Donner la configuration électronique des atomes et des ions suivants. On précisera à chaque fois le nombre d'électrons de valence. Pour les éléments comportant une étoile (\*), expliquer pourquoi la configuration la plus stable n'est pas celle prédite par la règle de Klechkowski.

1.  $Cl$  et  $Cl^-$ ,
2.  $Fe$  ( $Z = 26$ ),  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ .
3.  $Cu^{(*)}$  ( $Z = 29$ ),  $Cu^+$  et  $Cu^{2+}$ ,
4.  $Ag^{(*)}$  ( $Z = 47$ ) et  $Ag^+$

### 3 Évolution des propriétés des éléments dans la classification périodique

1. Expliquer l'évolution des graphiques ci-dessous, illustrant (a) l'énergie de première ionisation et (b) l'électroaffinité des différents éléments du tableau périodique.



2. Préciser l'évolution de l'électronégativité des éléments dans la classification périodique. Quand parle-t-on de liaison à caractère ionique ou covalent dans une molécule? On donnera des exemples.
3. Préciser l'évolution du caractère oxydant ou réducteur des éléments dans la classification périodique.

### 4 Formules de Lewis

1. Déterminer la formule de Lewis et la géométrie des molécules ou ions suivants :  $AlCl_3$ ,  $POCl_3$ ,  $HNO_2$  (acide nitreux - présence d'une liaison  $O-H$ ),  $HNO_3$  (acide nitrique - présence d'une liaison  $O-H$ ),  $HCN$  et  $I_3^-$ .
2. Proposer deux formules de Lewis possibles pour  $H_3PO_3$  et déduire la représentation correcte du fait que l'acide phosphoreux est un diacide.

## 5 Cristallographie

### 5.1 Généralités

1. Donner quelques propriétés qui distinguent les cristaux métalliques, les cristaux ioniques, les cristaux covalents et les cristaux moléculaires. On donnera au moins un exemple de chaque type de cristal.
2. Quel est l'ordre de grandeur de l'énergie de liaison et de la distance interatomique dans ces édifices ?
3. Peut-on deviner le type de structure cristalline des cristaux ci-dessous ?

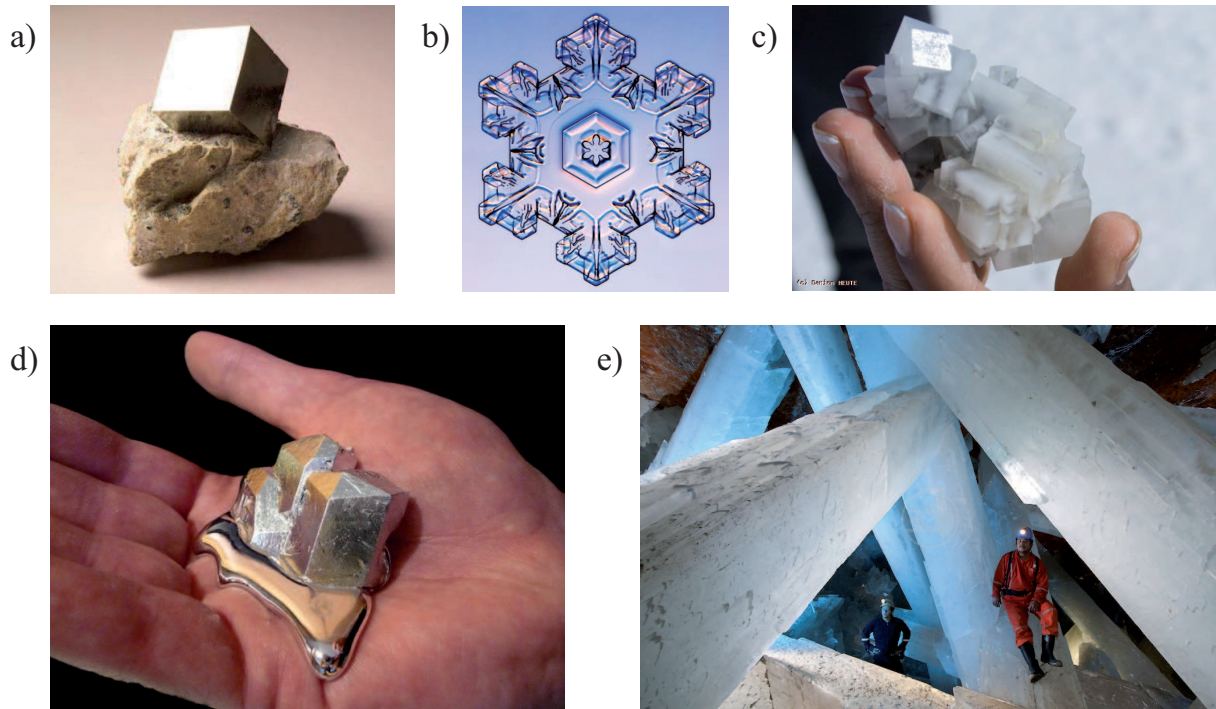


FIGURE 1 – a) *Pyrite de Fer ( $FeS_2$ )*, (b) *Flocon de glace*, (c) *Sel*, (d) *Gallium*, (e) *Cristaux géants de sélénite ou gypse ( $CaSO_4$  hydraté) dans la grotte de Naica (Mexique)*.

### 5.2 Or, cuivre et alliages

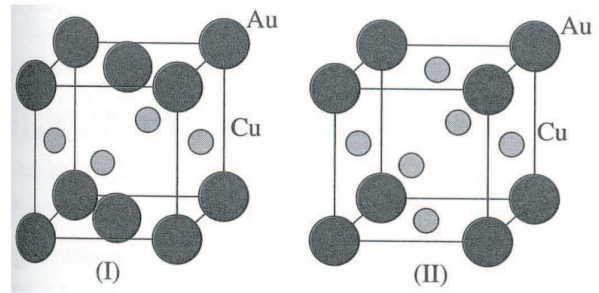
L'or et le cuivre cristallisent tous deux dans le système c.f.c.

1. Représenter en perspective la maille cristalline.
2. Combien d'atomes y a-t-il par maille ?
3. Quels atomes se touchent dans la maille ? Quelle est la coordinence ?  
En déduire un lien entre le paramètre de la maille  $a$  et le rayon d'un atome métallique  $R$ .  
AN : pour l'or, calculer  $R_{Au}$ .
4. Déterminer la compacité de cette structure.
5. Déterminer l'expression de la masse volumique de l'or en fonction de sa masse molaire  $M(Au)$ .
6. Le réseau c.f.c. présente des cavités (sites interstitiels) octaédriques ( $O$ ) et tétraédriques ( $T$ ).
  - (a) Représenter ces sites. Préciser le nombre et la position des deux types de cavités.
  - (b) Calculer le rayon maximal des sphères susceptibles de s'insérer dans ces sites (habitabilités).
7. On considère à présent le cuivre. Déterminer le paramètre cristallin  $a_{Cu}$  et sa masse volumique  $\rho_{Cu}$ .

8. A température ambiante, l'or et le cuivre sont susceptibles de donner deux alliages ordonnés représentés ci-contre.

Donner la formule de ces deux composés.

Données :  $a_{Au} = 410 \text{ pm}$  ;  $M(Au) = 197 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  
 $R_{Cu} = 128 \text{ pm}$  ;  $M(Cu) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$ .



## 6 Cinétique chimique - Oxydation de l'étain par le fer

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'oxydoréduction en solution aqueuse entre les ions fer(III),  $\text{Fe}^{3+}$  et étain(II)  $\text{Sn}^{2+}$  qui se transforment en ions fer(II) et étain(IV).

1. Écrire l'équation de la réaction.
2. L'expérience montre que la vitesse de réaction ne dépend, pour une température donnée, que des concentrations en ions fer(III) et étain(II) par une formule du type :  $v = k[\text{Fe}^{3+}]^a[\text{Sn}^{2+}]^b$ .

On constate qu'en présence d'un grand excès d'ions fer(III) le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale en ions étain(II).

Montrer que l'ordre partiel par rapport à  $\text{Sn}^{2+}$  vaut 1.

3. On réalise maintenant des mélanges tels que les concentrations initiales en ions fer(III) soient les doubles des concentrations initiales en ions étain(II). Pour chaque mélange, on mesure les temps de demi-réaction et on obtient le tableau suivant :

$[\text{Sn}^{2+}]_0$	$c_0$	$1,5 c_0$	$2 c_0$	$3 c_0$
Temps 1/2 réaction	$\tau_0$	$0,44 \tau_0$	$0,25 \tau_0$	$0,11 \tau_0$

Intégrer la loi de vitesse et en déduire une relation liant  $[\text{Sn}^{2+}](t)$  et le temps  $t$ .

4. Montrer qu'on peut écrire  $\ln(\tau_{1/2}) = -a \ln[\text{Sn}^{2+}]_0 + \text{Cste}$ . En déduire la valeur de  $a$ .
5. Commenter les valeurs de  $a$  et  $b$  trouvées.
6. Rappeler la loi d'Arrhénius et en déduire comment évolue la vitesse de réaction avec la température.