

Correction du DS n°4

1^{ère} Problème : Autour du soufre (≈ 35 min)

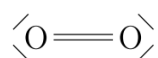
Q1. Lors de la formation d'entités polyatomiques (molécules ou ions), chaque atome s'associe avec d'autres atomes de telle sorte qu'il puisse **acquérir la structure électronique du gaz noble qui le suit** dans la classification périodique.

Pour un atome d'hydrogène, cela revient à avoir **deux électrons** autour de lui : c'est la **règle du duet**.

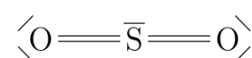
Pour un atome d'un élément du bloc p, cela revient à avoir **huit électrons** autour de lui : c'est la **règle de l'octet**.

Q2. Représentation de Lewis :

a) du dioxygène O_2 ($N_{tot}=2 \times 6=12$)

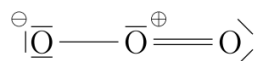


c) du dioxyde de soufre : SO_2 ($N_{tot}=3 \times 6=18$)

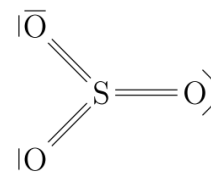


S est hypervalent

b) de l'ozone : O_3 ($N_{tot}=3 \times 6=18$)



d) trioxyde de soufre : SO_3 ($N_{tot}=4 \times 6=24$)

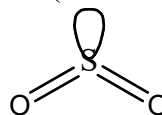


S est hypervalent

O ne peut pas être hypervalent !!!

Q3. On constate que :

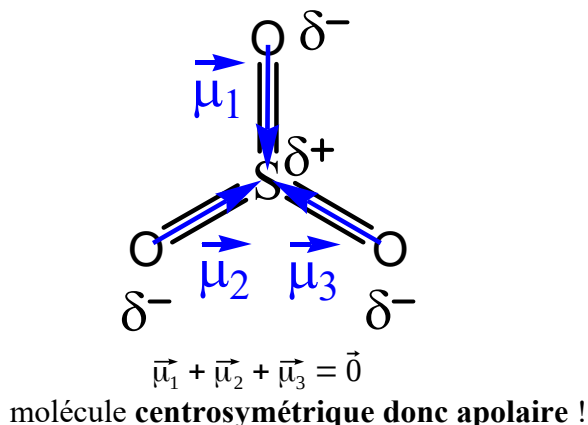
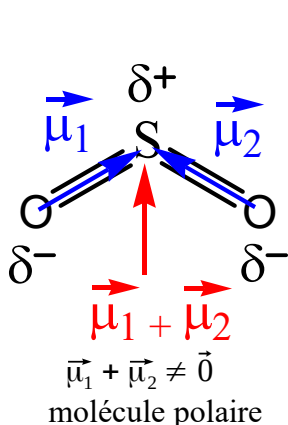
- dans le schéma de Lewis du dioxyde de soufre, l'atome de soufre central possède **3 centres répulsifs** autour de lui, **dont un doublet non liant** (et deux liaisons S=O), ce qui correspond à une **géométrie coudée**, avec $\widehat{OSO} < 120^\circ$:



- dans le schéma de Lewis du trioxyde de soufre, l'atome de soufre central possède **3 centres répulsifs** autour de lui, tous équivalents (doubles liaisons S=O), ce qui correspond à une **géométrie triangulaire** et des angles de liaison rigoureusement égaux à $\widehat{OSO} = 120^\circ$ (cf. schéma de Lewis qui correspond également à une représentation spatiale).

Q4. L'électronégativité d'un atome est sa capacité à attirer les électrons d'une liaison covalente qu'il partage avec un autre atome. Puisque l'oxygène se situe plus haut dans la classification périodique que le soufre, et donc plus proche de l'atome de fluor, c'est l'**oxygène qui est plus électro-négatif que le soufre**.

Q5. Les deux molécules possèdent des liaisons polarisées, mais seul le dioxyde de soufre est polaire grâce à sa géométrie :



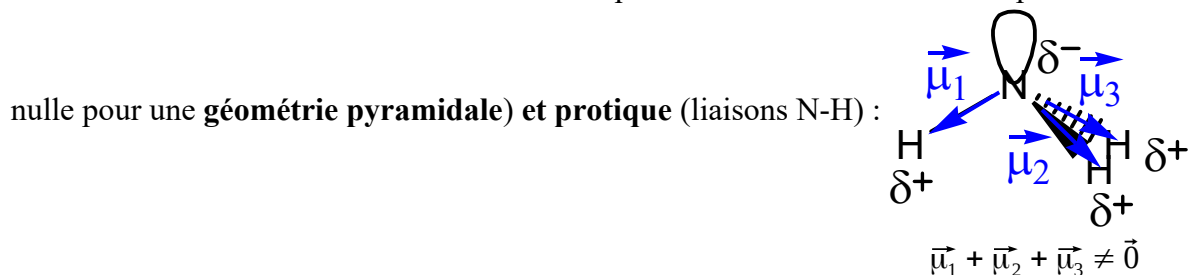
Q6. Schéma de Lewis pour le dioxyde de carbone ($N_{\text{tot}} = 4 + 2 \times 6 = 16$) : $\langle \text{O}=\text{C}=\text{O} \rangle$

Schéma de Lewis pour l'ammoniac ($N_{\text{tot}} = 5 + 3 \times 1 = 8$) :

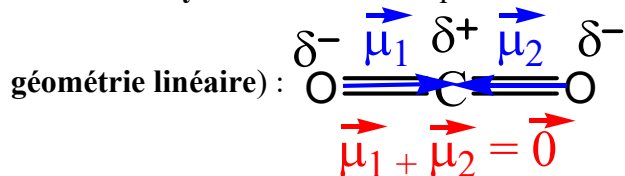
$$\begin{array}{c} \text{H} - \bar{\text{N}} - \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$

Q7. Sachant que l'eau est un **solvant polaire** (moment dipolaire non nul résultant de la somme vectorielle de deux moments dipolaires associés aux liaisons polarisées O-H) **et protique** (possibilité de créer des liaisons hydrogène grâce aux liaisons O-H), elle dissout :

- **très bien l'ammoniac** qui est elle-même une **espèce polaire** (moment dipolaire non nul résultant de la somme vectorielle de deux moments dipolaires associés aux liaisons polarisées N-H non



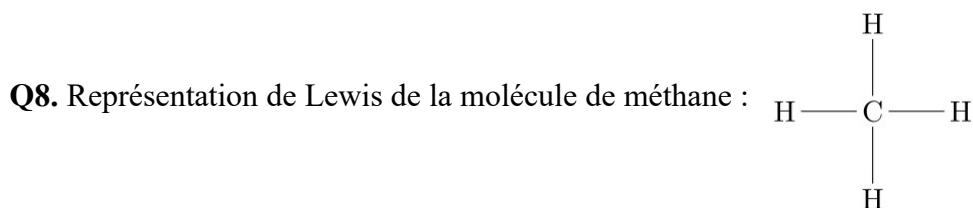
- **bien le dioxyde de soufre** qui est une espèce **polaire** (cf. **Q5**) ;
- **mal le dioxyde de carbone** qui est une espèce **apolaire** (centrosymétrique du fait d'une



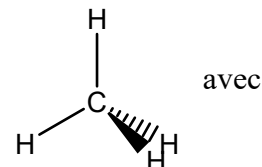
On en déduit la différence de solubilité dans l'eau à température ambiante :

$$s(\text{NH}_3) > s(\text{SO}_2) > s(\text{CO}_2)$$

2^{ème} Problème : Températures d'ébullition (≈ 35 min)



Q9. Il y a **quatre centres répulsifs identiques** (liaisons C-H) autour de l'atome central de carbone. On en déduit que la molécule de méthane possède une **géométrie tétraédrique** :



$$\widehat{\text{HCH}} = 109,5^\circ .$$

Q10. La molécule de méthane est centrosymétrique, donc ne peut pas être polaire. De toutes façons, les liaisons C-H sont très peu polarisées du fait d'une très faible différence d'électronégativité.

Q11. Les **atomes d'une même colonne** possède le **même nombre d'électrons de valence**. On en déduit que les autres molécules de la colonne 14 (SiH_4 , GeH_4 , et SnH_4) ont toutes la **même structure électronique de valence**, et donc la **même géométrie centrosymétrique** que le méthane. Elles sont donc **toutes également apolaires** (même si les liaisons sont de plus en plus polarisées, avec une charge partielle négative sur l'atome d'hydrogène).

Q12. Interpréter l'évolution des températures d'ébullition sous 1 bar des composés hydrogénés de la colonne 14. Nous comparons ici des molécules qui sont incapables d'établir des liaisons hydrogène, et que ne sont pas polaires . Il ne peut donc y avoir **que des interactions de London** (de van der Waals) pour maintenir le corps pur à l'état liquide. Or, ces interactions sont **d'autant plus fortes que la polarisabilité des molécules est grande**. Comme la **polarisabilité augmente avec la taille** de la molécule (et donc avec sa masse molaire), on en déduit que le méthane liquide $\text{CH}_4(l)$ est beaucoup moins cohésif que le silane liquide $\text{SiH}_4(l)$, lui-même moins cohésif que l'hydrure de germanium liquide $\text{GeH}_4(l)$, lui-même moins cohésif que l'hydrure d'étain $\text{SnH}_4(l)$. D'où l'augmentation de la température d'ébullition sous 1 bar lorsque qu'on descend dans la colonne 14 (des cristallogènes).

Q13. Pour l'évolution des températures d'ébullition sous 1 bar des composés hydrogénés de la colonne 17, c'est plus complexe.

D'abord, parce que toutes les **molécules sont polaires**. **Cela rajoute donc des interactions de Keesom et de Debye** en phase liquide. Mais si on suppose (en l'absence de données) que cette polarité est globalement comparable pour les quatre candidats, c'est à nouveau l'augmentation de la taille donc de la polarisabilité des molécules et donc de l'intensité des interactions de London qui fait que les températures d'ébullition sous 1 bar augmentent lorsqu'on passe de HCl à HBr à HI.

Mais on constate une **anomalie pour le corps pur HF**, pour lequel la température d'ébullition est bien plus importante que celle à laquelle on s'attendrait sans prendre en compte une nouvelle interaction très spécifique : **la liaison hydrogène** !

Q14. Je pense qu'il n'est pas raisonnable de chercher à comparer les températures d'ébullition sous 1 bar de SnH_4 et de HI. En effet, HI est polaire contrairement à SnH_4 , mais il est très délicat de comparer leur polarisabilité sans donnée précise : la nature et le nombre d'atomes varient. Et la masse molaire ne saurait à elle seule permettre d'en déduire un élément de comparaison précis du point de vue de la polarisabilité. Mais ce n'est qu'un point de vue, comme celui de mettre (ou non ?) de la moutarde dans une mayonnaise...

3^{ème} Problème : Propriétés du fer et d'un oxyde de fer (≈ 35 min)

Q15. La composition d'un atome de fer constitué du noyau ${}^{54}_{26}\text{Fe}$ est : $Z = 26$ protons ; $N = A - Z = 54 - 26 = 28$ neutrons et enfin autant d'électrons que de protons pour compenser la charge et obtenir ainsi un **atome électriquement neutre, donc 26 électrons.**

Q16. La population en atomes de fer dans la maille s'obtient en décomptant le nombre d'atomes sur des positions équivalentes et en les pondérant par le taux de présence dans la maille. On dénombre ainsi :

1/8 d'atome sur chacun des 8 sommets du cube => 1 atome de fer sur ce type de site

+ 1/2 atome au centre de chacune des 6 faces => 3 atomes de fer sur ce type de site

= **$Z = 4$ atomes de fer** en tout dans cette maille.

Q17. La masse volumique de la structure d'austénite (sans carbone) s'obtient en divisant la masse (de fer) contenue dans une maille par le volume d'une maille, soit :

$$\rho = \frac{Z m_{1 \text{ atome de fer}}}{a^3} = \frac{Z M(\text{Fe})}{N_A a^3}$$

Application numérique :
$$\rho \equiv \frac{4 \times 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times (0,365 \cdot 10^{-7} \text{ cm})^3} \equiv 7,62 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

On en déduit qu'il s'agit d'une **structure de fer γ** !

Q18. Les atomes de fer les plus proches dans la maille sont situés le long de la diagonale d'une face.

Le **théorème de Pythagore** permet de calculer la longueur d de cette diagonale, telle que : $d^2 = a^2 + a^2 = 2 a^2$, et donc $d = a\sqrt{2}$. La distance entre deux atomes est égale à la moitié de cette longueur.

Q19. S'il y a contact entre atomes de fer les plus proches, alors le rayon d'un atome de fer vaut :

$$r_{\text{Fe}} = \frac{a\sqrt{2}}{4}.$$

Or, la longueur d'une arête est égale à la distance entre deux centres de faces opposées, et vaut :

$$a > 2r_{\text{Fe}} = \frac{a\sqrt{2}}{2} \Rightarrow \text{il reste un peu de place pour y insérer potentiellement un petit atome de carbone !}$$

De même, la distance entre un sommet du cube et le centre d'un sous-cube vaut un quart de la grande diagonale du cube, dont le théorème de Pythagore donne là encore l'expression de la longueur D ,

puisque : $D^2 = d^2 + a^2 = 3 a^2$, et donc $D = a\sqrt{3}$. Or $\frac{D}{4} = \frac{a\sqrt{3}}{4} > r_{\text{Fe}} = \frac{a\sqrt{2}}{4}$, et donc là aussi, on a potentiellement la place d'insérer un petit atome de carbone.

Q20. En pratique, les atomes de carbone viennent s'insérer au centre du cube et/ou au milieu des arêtes car ses sites (dits octaédriques) sont tout simplement **plus spacieux** que les centres des sous-cubes

d'arête $a/2$ (sites tétraédriques). En effet : $\frac{a}{2} > \frac{a\sqrt{3}}{4}$!

Q21. L'oxyde ferreux se présente sous la forme d'un composé ionique parce que l'électronégativité de l'oxygène (juste à côté du fluor) est beaucoup plus grande que celle du fer (faible électronégativité puisque son corps pur solide est métallique).

Q22. La population en ions du fer est identique à celle qui a été calculée en **Q16**, puisqu'ils sont disposés selon une structure cubique à faces centrées identique : $Z_{\text{Fe}} = 4$

On calcule la population en ions oxyde : 1 ion O^{2-} situé au centre de la maille + 1/4 d'ion O^{2-} situé au milieu de chacune des 12 arêtes du cube = $Z_{\text{O}} = 4$

Remarque : les plus perspicaces peuvent constater que les ions oxyde forment également une structure cubique à faces centrées, décalée d’une demi-maille par rapport à celle des ions du fer !

Puisqu’il y a autant d’ions du fer que d’ions oxyde, l’oxyde ferreux a pour formule : $\text{FeO}_{(s)}$.

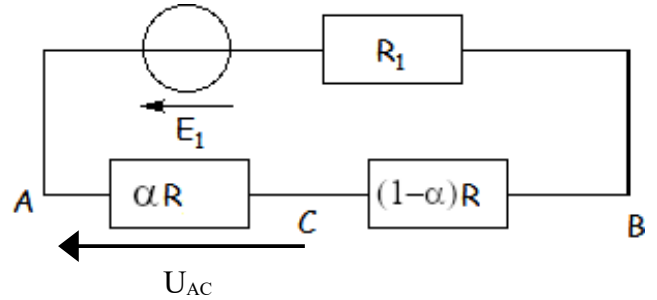
Q23. Pour respecter l’électroneutralité de la matière, on en déduit que la charge de l’ion du fer présent dans l’oxyde ferreux est nécessairement $+ 2 e \Rightarrow \text{FeO}_{(s)} = (\text{Fe}^{2+}, \text{O}^{2-})_{(s)}$

4^{ème} Problème : Utilisation d’un potentiomètre (≈ 35 min)

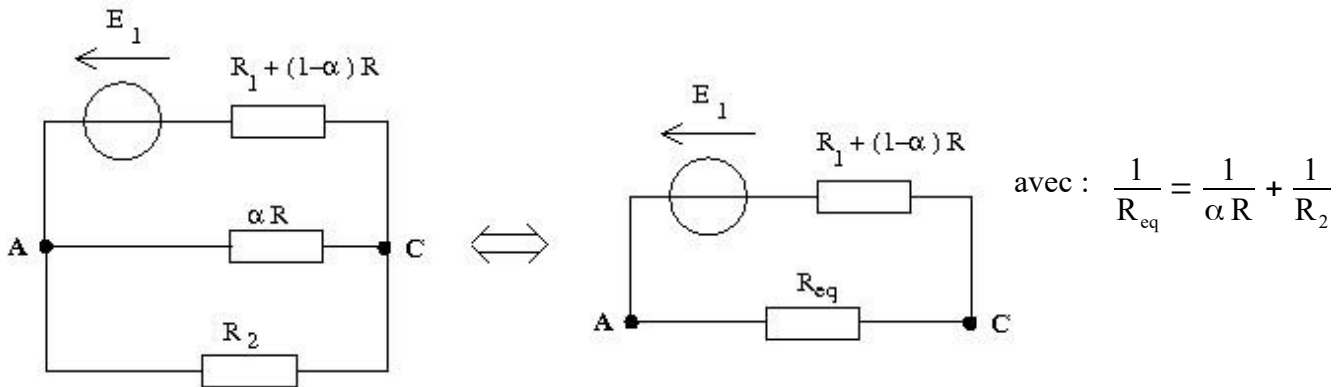
Q24. D’après la loi des ponts diviseurs de tension (dans le cadre de trois résistances en série) :

$$U_{AC} = \frac{\alpha R}{\alpha R + (1-\alpha)R + R_1} E_1$$

Soit :
$$\frac{U_{AC}}{E_1} = \frac{\alpha R}{R + R_1}$$



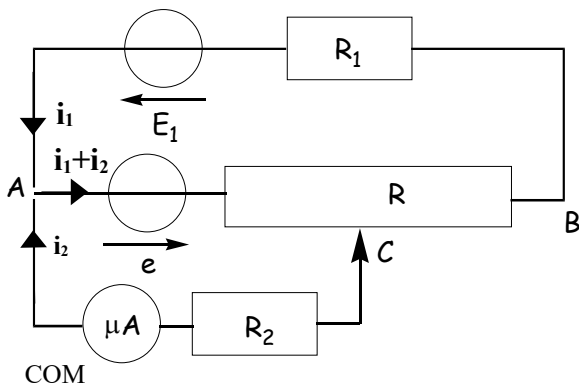
Q25. On peut simplifier le circuit de la figure 5 en associant les deux résistances en parallèle (R_2 et αR) :



La loi des ponts diviseurs de tension donne alors : $U_{AC} = \frac{R_{eq}}{R_{eq} + (1-\alpha)R + R_1} E_1$, soit :

$$\frac{U_{AC}}{E_1} = \frac{1}{1 + (R_1 + (1-\alpha)R) \times \left(\frac{1}{\alpha R} + \frac{1}{R_2} \right)}$$

Q26. Pour appliquer les lois de Kirchhoff, on commence par annoter complètement le schéma :



N.B. : La loi des nœuds a été utilisée dès le schéma pour ne garder que deux inconnues : i_1 et i_2 !

La loi des mailles (couplée à la loi d’Ohm) s’écrit alors, dans la « grande » maille :

$$E_1 = R_1 i_1 + (1-\alpha)R i_1 - R_2 i_2 \quad (1)$$

Et elle s’écrit, dans la maille du bas :

$$e = R_2 i_2 + \alpha R (i_1 + i_2) \quad (2)$$

On extrait alors l'expression de i_1 à partir de l'équation (1) : $i_1 = \frac{E_1 + R_2 i_2}{R_1 + (1-\alpha)R}$

Et on substitue cette expression dans l'équation (2) : $e = (R_2 + \alpha R) i_2 + \alpha R \frac{E_1 + R_2 i_2}{R_1 + (1-\alpha)R}$

Il n'y a plus qu'à factoriser : $e - \frac{\alpha R E_1}{R_1 + (1-\alpha)R} = \left(R_2 + \alpha R + \alpha R \frac{R_2}{R_1 + (1-\alpha)R} \right) i_2$

Soit :
$$i_2 = \frac{e - \frac{\alpha R E_1}{R_1 + (1-\alpha)R}}{R_2 + \alpha R + \alpha R \frac{R_2}{R_1 + (1-\alpha)R}}$$
 (expression très peu simplifiable)

Q27. On mesure donc $i_2 = 0$ lorsque :
$$e = \frac{\alpha R}{R_1 + (1-\alpha)R} E_1$$

5^{ème} Problème : Quelques calculs de puissances (≈ 35 min)

Q28. En notant I l'intensité qui circule dans le circuit, orientée dans le sens de E , on déduit de la loi d'Ohm appliquée au résistor (décrit en convention récepteur) que : $E = R I \Leftrightarrow I = \frac{E}{R}$. On en déduit la puissance

P_g fournie par la source idéale (décrite en convention générateur) :
$$P_g = E I = \frac{E^2}{R} > 0$$

Q29. Par ailleurs, la puissance dissipée par effet Joule dans le résistor vaut :
$$P_J = R I^2 = \frac{E^2}{R}$$

Q30.
$$\rho = \frac{P_J}{P_g} = 1 = 100\%$$
 Ce rapport traduit la **conservation de la puissance** : ici, la totalité de la puissance délivrée par la source est dissipée en chaleur dans le résistor.

Q31. Application numérique :
$$P_g = \frac{12^2}{100} = 1,4 \text{ W}$$

Q32. Les deux résistors étant associés en série, on peut considérer la résistance équivalente $R_{eq} = r + R$ et on est alors ramené au circuit précédent. L'intensité dans le circuit (toujours orientée dans le sens de E) devient donc : $I = \frac{E}{r+R}$, et la puissance fournie par la source devient :
$$P_g = E I = \frac{E^2}{r+R} > 0$$

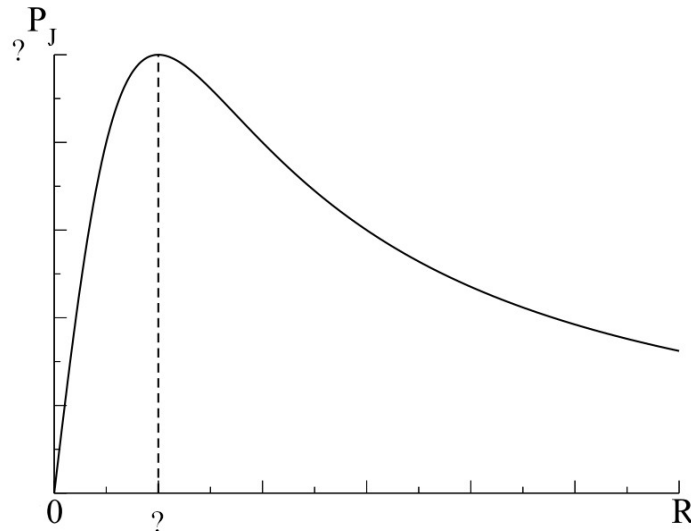
Q33. La puissance dissipée par effet Joule dans la résistance de charge R vaut alors :

$$P_J = R I^2 = R \frac{E^2}{(R+r)^2}$$

Q34.
$$\rho = \frac{P_J}{P_g} = \frac{R}{R+r} < 1 = 100\%$$
 : désormais, il n'y a qu'une fraction de la puissance délivrée par la source idéale qui est dissipée dans la résistance de charge : une autre partie est dissipée dans la résistance interne de la source réelle !

Q35. Pour une source réelle donnée, on optimise le rendement en puissance ρ en choisissant une valeur de R la plus grande possible, puisque $R \gg r \Rightarrow \rho \rightarrow 1$.

Q36. Une étude mathématique très simple prouve que : $P_J \geq 0$, que $P_J(R=0) = 0$, et que $P_J(R \rightarrow \infty) = 0$ (M Pillet va râler sur la façon d'écrire ça...). On en déduit que la courbe représentant $P_J(R)$ va passer par un maximum :



Q37. Pour trouver la valeur de R qui maximise P_J , pour E et r fixés, il suffit de dériver la fonction, et de déterminer l'abscisse pour laquelle cette dérivée s'annule :

$$\frac{dP_J}{dR} = E^2 \left(\frac{(R+r)^2 - R \times 2(R+r)}{(R+r)^4} \right) = \frac{E^2}{(R+r)^3} (r-R)$$

Ainsi $\frac{dP_J}{dR} = 0$ ssi $\boxed{R = r}$

La puissance reçue par la charge est donc maximale lorsque la résistance de charge est égale à la résistance interne de la source réelle. On parle d'adaptation d'impédance !

Q38. Il n'y a aucune contradiction entre les résultats des questions **35** et **37** : ce n'est pas parce que la puissance est maximale que le rendement est le meilleur !

En l'occurrence, lorsque la puissance est maximale $\left(P_J(R=r) = P_{J,\max} = r \frac{E^2}{(2r)^2} = \frac{E^2}{4r} \right)$, alors le

rendement n'est que de $\boxed{\rho = \frac{R}{R+r} = \frac{1}{2} = 50\%}$! Un beau gâchis, donc...