

CHIM103B – DS2 – L'iode, l'argent et l'iodure d'argent – Corrigé

I) (/8) Architecture moléculaire et liaison chimique

1) Donner la géométrie prévue par la méthode VSEPR (formule AX_nE_m et schéma) et préciser les déformations éventuelles par rapport à la géométrie idéale pour la molécule IOF_5 .

IOF_5 : 14 e^- , 7 D, 1 liaison double I-O, 5 liaisons simples I-F, pas de DNL, 6 volumes électroniques, AX_6 , répartis selon un octaèdre, **molécule octaédrique**. Répulsion liaison double-liaison simple > répulsion liaison simple - liaison simple, donc angles O-I-F (98°) supérieurs à 90° (angles F-I-F inférieurs à 90°).

2) Les trois molécules AF_5 (ClF_5 , BrF_5 et IF_5) adoptent la même géométrie et permettent d'illustrer l'influence de l'électronégativité sur les déformations éventuelles par rapport à la géométrie idéale

a) Donner la géométrie prévue par la méthode VSEPR (formule AX_nE_m et schéma) et préciser les déformations éventuelles par rapport à la géométrie idéale pour les molécules AF_5 (ClF_5 , BrF_5 et IF_5).

AF_5 : 12 e^- , 6 D, 5 liaisons simples A-F, 1 DNL, 6 volumes électroniques, AX_5E , répartis selon un octaèdre, **molécule pyramidale à base carrée**. Répulsion DNL-DL > répulsion DL-DL, donc angles F-A-F inférieurs à 90° .

b) Classer les angles F-Cl-F, F-Br-F et F-I-F dans l'ordre croissant.

Plus la différence d'électronégativité est grande entre A et F, plus le doublet d'électrons de la liaison A-F est proche de F, plus la force de répulsion entre ces doublets diminue, plus l'angle F-A-F diminue. Donc, F-I-F (83°) < F-Br-F (85.1°) < F-Cl-F (86°).

3) Dans le tableau ci-dessous sont rassemblées les longueurs de liaison C-X (X = F, Cl, Br, I) dans les molécules CH_3X .

Molécule CH_3X	CH_3F	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3I
Longueur de la liaison C-X (Å)	1,385	1,784	1,929	2,139

a) Comparer les longueurs de liaison C-X et justifier leur évolution.

Plus on descend dans la colonne des halogènes, plus la longueur de la liaison C-X augmente. Les longueurs de liaison dépendent en effet de la taille des atomes isolés et celle-ci augmente lorsque l'on descend dans la colonne d'une famille.

On rappelle que le moment dipolaire d'une liaison entre deux atomes A et B s'écrit : $\vec{p} = q \cdot \vec{AB}$ avec $q = \delta e$. Il a donc pour norme : $p = q \cdot d_{AB}$ avec d_{AB} , la distance entre A et B.

b) De quoi dépend la charge partielle δe ? Comment évolue, de X = F à X = I, la charge partielle δe portée par l'atome d'halogène participant à une liaison C-X ?

La charge partielle δe dépend de la différence d'électronégativité entre les deux atomes A et B. La charge partielle δe portée par l'atome d'halogène participant à une liaison C-X diminue donc de X = F à X = I.

Dans le tableau ci-dessous sont rassemblées les valeurs des moments dipolaires des liaisons C-X (X = F, Cl, Br, I).

Liaison C-X	C-F	C-Cl	C-Br	C-I
p (Debye)	1,92	2,05	2,01	1,87

c) Interpréter l'évolution de ces valeurs des moments dipolaires.

Plus on descend dans la colonne des halogènes et plus la distance d augmente. D'autre part, plus on descend dans la colonne des halogènes, plus la charge partielle q diminue. Il y a donc deux effets antagonistes. La faible distance C-F explique que le moment dipolaire de la liaison C-F soit plus faible que celui de la liaison C-Cl. Pour le reste de la colonne, la diminution de l'électronégativité de l'halogène explique la diminution du moment dipolaire malgré l'augmentation de la distance C-X.

4) Classer les composés CH_3X (X = F, Cl, Br, I) par ordre de température d'ébullition croissante. Justifier ce classement.

Les températures d'ébullition augmentent avec la taille de la molécule et sa polarisabilité (augmentation des interactions de London). Donc on a, par ordre de température d'ébullition croissante, CH_3F ($-78^\circ C$) < CH_3Cl ($-24^\circ C$) < CH_3Br ($3^\circ C$) < CH_3I ($42^\circ C$).

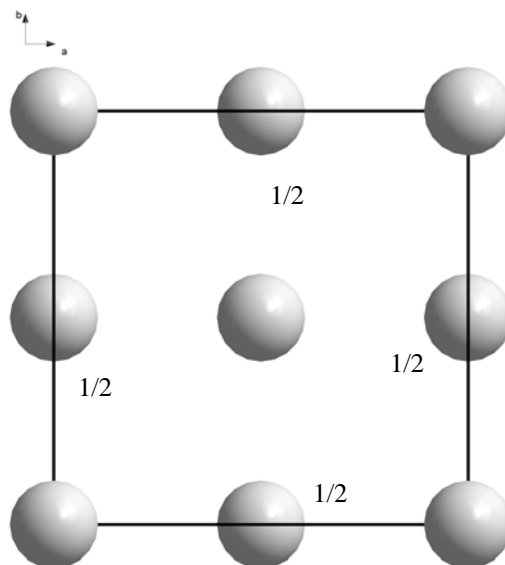
II) (/12) L'état solide périodique

1) L'argent cristallise selon la structure cubique toutes faces centrées. Le paramètre de maille a est égal à $4,086 \text{ \AA}$.

a) Quelles sont les coordonnées réduites des atomes d'argent ?

$$0, 0, 0 ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 ; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} ; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$$

b) Représenter la projection orthogonale de cette structure dans le plan (\bar{a}, \bar{b}) .



c) Calculer la masse volumique de l'argent.

$$\text{La masse volumique est donnée par cette formule : } \rho = \frac{Z \cdot M_{\text{Ag}}}{N \cdot v}$$

avec Z le nombre d'atomes d'argent par maille, N le nombre d'Avogadro et v le volume de la maille.

$$\rho = \frac{4M_{\text{Ag}}}{N \cdot a^3} = 10,50 \text{ g.cm}^{-3}$$

d) En supposant que les atomes sont des sphères indéformables, calculer le rayon d'un atome d'argent.

$$R_{\text{Ag}} = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 1,445 \text{ \AA}$$

e) Quel est le nombre de sites interstitiels (lacunes) octaédriques par maille ? Préciser leurs positions.

Il y a 4 sites interstitiels octaédriques par maille : au centre de chaque arête ($12 \times \frac{1}{4}$) et au centre de la maille (1). Les positions sont donc : $\frac{1}{2}, 0, 0$; $0, \frac{1}{2}, 0$; $0, 0, \frac{1}{2}$ et $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$.

f) Calculer le rayon maximum de l'atome qui pourrait s'insérer dans une lacune octaédrique (sans la déformer).

$$\text{arête octaèdre } a' = 2R_{\text{Ag}}$$

$$r + R_{\text{Ag}} = \frac{a'\sqrt{2}}{2} = R_{\text{Ag}}\sqrt{2}$$

$$r = R_{\text{Ag}}(\sqrt{2} - 1)$$

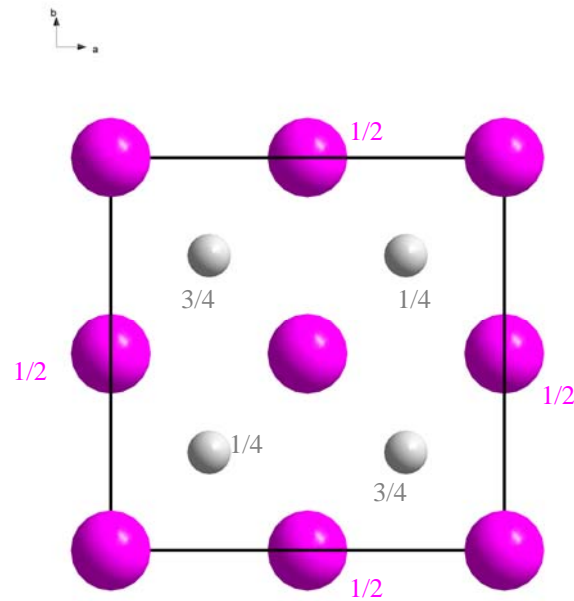
$$r = 0,414R_{\text{Ag}} = 0,598 \text{ \AA}$$

2) L'iodure d'argent AgI présente plusieurs variétés allotropiques suivant les conditions de température et de pression. La variété γ est stable à 20°C . La structure est de type ZnS blende. Le paramètre de maille a est égal à $6,495 \text{ \AA}$.

a) Donner les coordonnées réduites des ions dans cette structure et représenter la projection orthogonale de cette structure dans le plan (\bar{a}, \bar{b}) .

$$\text{I}^- : 0, 0, 0 ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 ; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} ; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$$

$$\text{Ag}^+ : \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} ; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4} ; \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4} ; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}.$$



b) Quelle est la nature des sites cristallographiques occupés par les cations ? Les sites de cette nature sont-ils tous occupés ? Si non, donner les coordonnées des sites de cette nature non occupés.

Les sites cristallographiques occupés par les cations sont les sites tétraédriques du réseau cubique faces centrées des anions. Ils ne sont occupés qu'à moitié. Les sites non occupés ont pour coordonnées :

$$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4} ; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4} ; \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}.$$

c) Déterminer la distance la plus courte entre les cations argent et les anions iode.

$$d_{\text{Ag-I}} = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 2,812 \text{ \AA}$$

d) Calculer la masse volumique de cette variété de AgI.

$$\text{La masse volumique est donnée par cette formule : } \rho = \frac{Z \cdot M_{\text{AgI}}}{N \cdot v}$$

avec Z le nombre d'atomes d'argent et d'iode par maille, N le nombre d'Avogadro et v le volume de la maille.

$$\rho = \frac{4M_{\text{AgI}}}{N \cdot a^3} = 5,69 \text{ g.cm}^{-3}$$

Données :

Masses molaires (g.mol^{-1}) : Ag : 107,87 ; I : 126,90

Nombre d'Avogadro : $N = 6,02252 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Annexe : tableau périodique

Hydrogène 1 H																Hélium 2 He	
Lithium 3 Li	Béryllium 4 Be											Bore 5 B	Carbone 6 C	Azote 7 N	Oxygène 8 O	Fluor 9 F	Néon 10 Ne
Sodium 11 Na	Magnésium 12 Mg											Aluminium 13 Al	Silicium 14 Si	Phosphore 15 P	Soufre 16 S	Chlore 17 Cl	Argon 18 Ar
Potassium 19 K	Calcium 20 Ca	Scandium 21 Sc	Titane 22 Ti	Vanadium 23 V	Chrome 24 Cr	Manganèse 25 Mn	Fer 26 Fe	Cobalt 27 Co	Nickel 28 Ni	Cuivre 29 Cu	Zinc 30 Zn	Gallium 31 Ga	Germanium 32 Ge	Arsenic 33 As	Sélénium 34 Se	Brome 35 Br	Krypton 36 Kr
Rubidium 37 Rb	Strontium 38 Sr	Yttrium 39 Y	Zirconium 40 Zr	Niobium 41 Nb	Molybdène 42 Mo	Technétium 43 Tc	Ruthénium 44 Ru	Rhodium 45 Rh	Palladium 46 Pd	Argent 47 Ag	Cadmium 48 Cd	Indium 49 In	Étain 50 Sn	Antimoine 51 Sb	Tellure 52 Te	Iode 53 I	Xénon 54 Xe
Césium 55 Cs	Baryum 56 Ba	Lutétium 71 Lu	Hafnium 72 Hf	Tantale 73 Ta	Tungstène 74 W	Rhénium 75 Re	Osmium 76 Os	Iridium 77 Ir	Platine 78 Pt	Or 79 Au	Mercure 80 Hg	Thallium 81 Tl	Plomb 82 Pb	Bismuth 83 Bi	Polonium 84 Po	Astate 85 At	Radon 86 Rn
Francium 87 Fr	Radium 88 Ra	Lawrencium 103 Lr	Rutherfordium 104 Rf	Dubnium 105 Db	Seaborgium 106 Sg	Bohrium 107 Bh	Hassium 108 Hs	Meinerium 109 Mt	Ununnilium 110 Uun	Ununonium 111 Uuu	Ununbium 112 Uub						

Lanthane 57 La	Cérium 58 Ce	Praséodyme 59 Pr	Néodyme 60 Nd	Prométhium 61 Pm	Samarium 62 Sm	Europium 63 Eu	Gadolinium 64 Gd	Terbium 65 Tb	Dysprosium 66 Dy	Holmium 67 Ho	Erbium 68 Er	Thulium 69 Tm	Ytterbium 70 Yb
Actinium 89 Ac	Thorium 90 Th	Protactinium 91 Tc	Uranium 92 U	Neptunium 93 Np	Plutonium 94 Pu	Américium 95 A	Curium 96 Cm	Berkélium 97 Bk	Californium 98 Cf	Einsteinium 99 Es	Fermium 100 Fm	Mendélévium 101 Md	Nobélium 102 No