

CHIM103B – Seconde session – Corrigé

I) (/9,5) Architecture moléculaire et liaison chimique

La pollution atmosphérique résulte de la teneur trop élevée, dans l'air, en gaz tels que le dioxyde de carbone, CO_2 , le monoxyde de carbone, CO , le méthane, CH_4 , le monoxyde d'azote, NO , et le sulfure d'hydrogène, H_2S .

1) Etablir les formules de Lewis des molécules CO et NO .

CO : $4 + 6 = 10 e^-$ de valence soit 5 doublets.



NO : $5 + 6 = 11 e^-$ de valence soit 5 doublets et un électron célibataire.



2) Déterminer à l'aide de la méthode VSEPR la géométrie des molécules CO_2 , CH_4 et H_2S : formule AX_nE_m , schéma. Préciser les déformations éventuelles par rapport à la géométrie idéale.

CO_2 : $8 e^-$, 4 doublets, 2 liaisons doubles $\text{C}=\text{O}$, 0 DNL, 2 volumes électroniques, AX_2 , **molécule linéaire**.

CH_4 : $8 e^-$, 4 doublets, 4 liaisons simples $\text{C}-\text{H}$, 0 DNL, 4 volumes électroniques, AX_4 , répartis selon un tétraèdre, **molécule tétraédrique**.

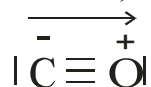
H_2S : $8 e^-$, 4 doublets, 2 liaisons simples $\text{S}-\text{H}$, 2 DNL, 4 volumes électroniques, AX_2E_2 , répartis selon un tétraèdre, **molécule coudée**. Répulsion DNL-DL > répulsion DL-DL, donc angle $\text{H}-\text{S}-\text{H}$ inférieur à $109,47^\circ$ (92°).

3) Parmi les trois molécules CO_2 , CO et H_2S indiquer celles qui sont polaires et représenter leur moment dipolaire.

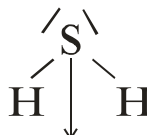
L'électronégativité de O est plus grande que celle de C. Chaque liaison $\text{C}-\text{O}$ est donc polarisée.

Comme CO_2 est linéaire, le moment dipolaire résultant de la somme vectorielle des moments de chaque liaison est nul.

Par contre, CO est polaire. La formule de Lewis de CO fait apparaître des charges. On a donc :



L'électronégativité de S est plus grande que celle de H. Chaque liaison $\text{S}-\text{H}$ est donc polarisée ; la molécule de H_2S est donc polaire.

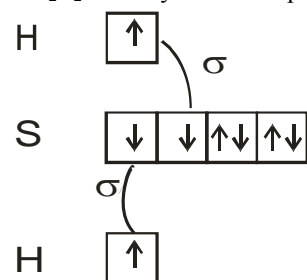


4) Les températures de fusion et d'ébullition de H_2S (sous 1 atm) sont respectivement égales à $-85,5^\circ\text{C}$ et $-59,4^\circ\text{C}$. Comparer ces valeurs aux températures de fusion et d'ébullition de l'eau, H_2O , et commenter.

Les températures de fusion et d'ébullition de l'eau (0°C et 100°C , sous 1 atm, respectivement) sont nettement plus élevées que celles de H_2S . Ceci provient de l'existence de liaisons hydrogène (intermoléculaires) entre les molécules d'eau. S n'est pas assez électronégatif pour envisager l'existence de liaisons hydrogène. Les seules interactions entre les molécules de H_2S sont donc des interactions de type Van der Waals, moins énergétiques.

5) Quel est l'état d'hybridation de l'atome de soufre dans H_2S ? Donner le schéma d'hybridation de cette molécule.

AX_2E_2 donc hybridation sp^3 .



II) (/10,5) Architecture des cristaux : le magnésium et son oxyde.

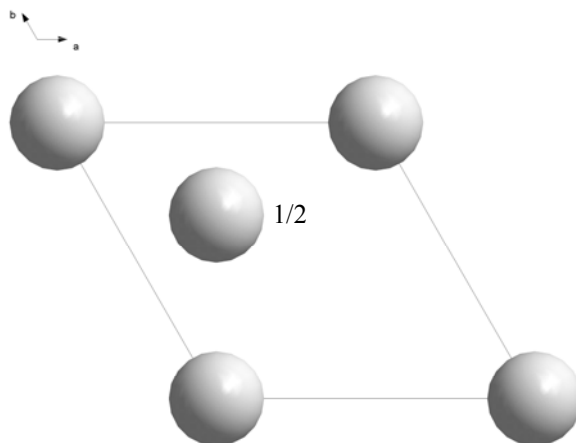
1) Le **magnésium** cristallise selon une structure hexagonale compacte.

a) Préciser les caractéristiques de la maille cristalline et les coordonnées réduites des atomes de magnésium ?

Maille hexagonale, $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$.

$0, 0, 0$; $1/3, 2/3, 1/2$.

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



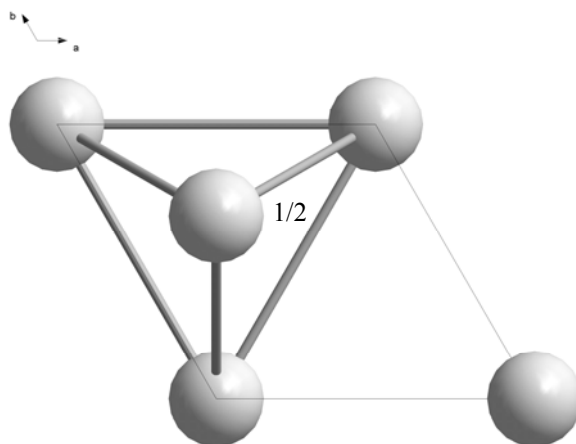
c) Combien y a-t-il d'atomes de magnésium par maille ?

$$2 \left(4x \frac{1}{6} + 4x \frac{1}{6} \right).$$

d) Sachant que le rayon atomique du magnésium est égal à $1,60 \text{ \AA}$, calculer la valeur du paramètre de maille a puis celle du paramètre de maille c .

Les atomes de magnésium sont jointifs selon a . Donc $a = 2 \cdot R = 3,20 \text{ \AA}$.

4 atomes forment un tétraèdre régulier d'arête a . Le paramètre de maille c est égal au double de la hauteur de ce tétraèdre. Donc $c = 2 \cdot h = \frac{2\sqrt{6}}{3} \cdot a = 5,226 \text{ \AA}$.



e) Calculer la compacité du magnésium.

$$v = (\bar{a} \wedge \bar{b}) \cdot \bar{c} = a^2 c \sin 120^\circ = a^3 \frac{2\sqrt{6}\sqrt{3}}{3} \frac{1}{2} = a^3 \sqrt{2}$$

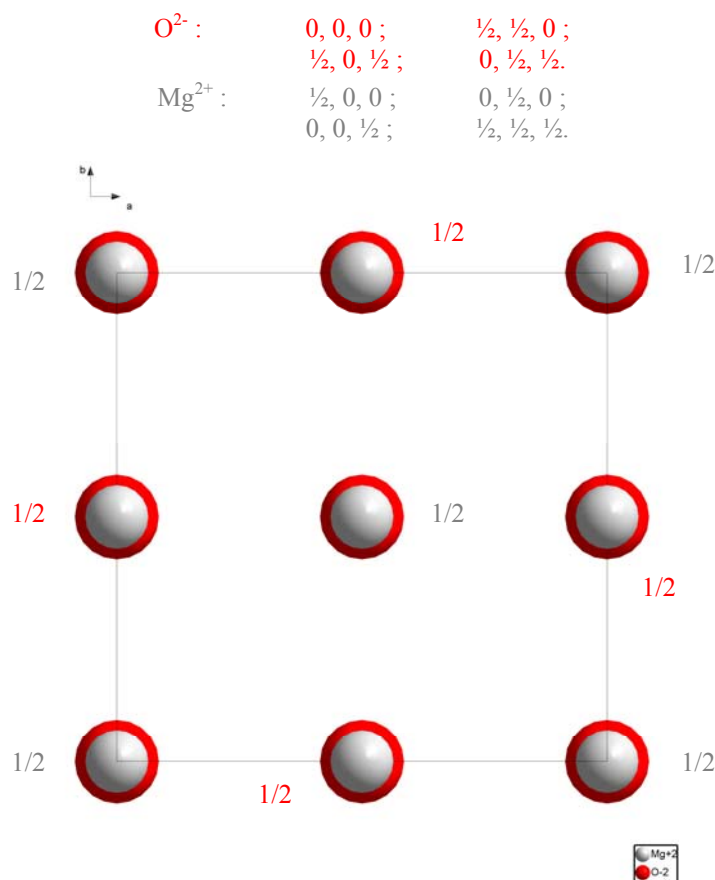
$$\tau = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3}{v} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3}{a^3 \sqrt{2}} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3}{8R^3 \sqrt{2}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$$

f) Calculer la masse volumique du magnésium.

$$\rho = \frac{Z \cdot M}{N \cdot v} = \frac{2 \cdot M_{Mg}}{N \cdot a^3 \sqrt{2}} = 1,74 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

2) L'oxyde de magnésium, MgO , cristallise selon le type NaCl. Le paramètre de maille est égal à $4,20 \text{ \AA}$.

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



b) Calculer la masse volumique de l'oxyde de magnésium.

$$\rho = \frac{Z \cdot M}{N \cdot v} = \frac{4 \cdot M_{\text{MgO}}}{N \cdot a^3} = 3,61 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

c) Quelle est la nature des sites cristallographiques occupés par les cations ?

Sites octaédriques.

Le rayon de l'ion magnésium, Mg^{2+} , est égal à $0,72 \text{ \AA}$.

d) Calculer le rayon de l'ion oxyde, O^{2-} .

Anions et cations sont jointifs selon les arêtes de la maille. Donc $r_{\text{O}^{2-}} + r_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{a}{2}$

$$r_{\text{O}^{2-}} = \frac{a}{2} - r_{\text{Mg}^{2+}} = 1,38 \text{ \AA}$$

Données :

Masses molaires ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : Mg: 24,305 O : 15,999
Nombre d'Avogadro : N=6,02252.10²³ mol⁻¹

Annexe 2 : 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	Etain 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	Meitnerium 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