

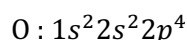
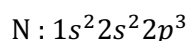
# PCSI 2018/2019

## option PSI

### Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°5

#### I) Oxydes d'azote

1) L'azote et l'oxygène sont les 5<sup>ème</sup> et 6<sup>ème</sup> éléments de la deuxième période du tableau périodique, leurs numéros atomiques sont respectivement  $Z = 7$  et  $Z = 8$  ; leurs configurations électroniques dans l'état fondamental sont donc :



Les électrons de valence sont ceux des OA de nombre quantique principal le plus élevé, ici  $n_{max} = 2$  ; donc des OA  $2s$  et  $2p$  (il n'y a pas d'OA incomplète de  $n$  inférieur).

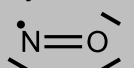
L'azote a donc 5 électrons de valence ( $2s^2 2p^3$ ) et l'oxygène en a 6 ( $2s^2 2p^4$ ).

2) Pour  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$ , il faut placer respectivement  $5 + 6 = 11$  et  $5 + 2 \times 6 = 17$  électrons de valence, soit un nombre **impair** d'électrons dans les deux cas : il y a donc nécessairement un électron célibataire à placer. L'oxygène devant respecter l'octet en priorité (plus électronégatif), on fait porter l'électron célibataire par l'azote, qui se voit donc entouré de 7 électrons (le plus proche possible de l'octet).

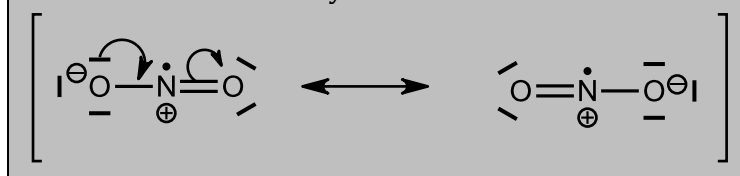
**Attention :** N et O étant en deuxième période, ils ne peuvent dépasser l'octet ! **L'hypervalence est impossible !**

On obtient les structures suivantes :

Monoxyde d'azote :

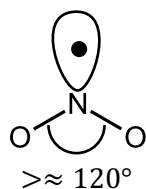


Dioxyde d'azote :

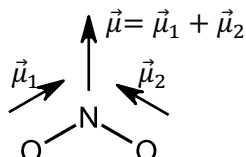


Le dioxyde d'azote est une molécule symétrique, les deux liaisons  $\text{NO}$  sont de même longueur, d'où l'écriture de deux formules mésomères, la molécule réelle étant l'hybride de ces deux formules.

3) On détermine tout d'abord la géométrie de la molécule  $\text{NO}_2$  en utilisant la méthode VSEPR. L'électron célibataire occupe une direction dans l'espace, mais est moins répulsif qu'un doublet liant. Le type VSEPR est donc  $\text{AX}_2\text{e}_1$ , géométrie dérivant du triangle équilatéral (angles de base de  $120^\circ$ ). Compte tenu de l'électron célibataire, la géométrie est donc **coudée**, avec un angle  $\widehat{\text{ONO}}$  mesurant un peu plus de  $120^\circ$  :



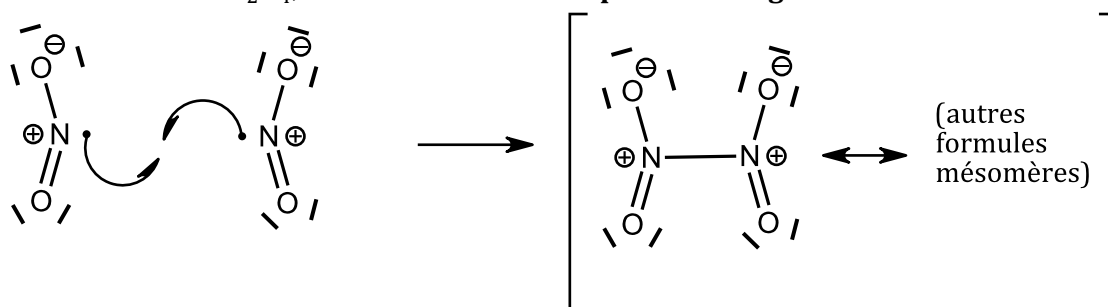
D'après les structures de Lewis, l'atome d'azote porte une charge positive, et les atomes d'oxygène se répartissent une charge négative. Chaque liaison N-O est donc polarisée. On dessine les deux vecteurs moment dipolaire de liaison et on les additionne pour trouver le vecteur moment dipolaire total  $\vec{\mu}$  de la molécule :



La molécule  $\text{NO}_2$  est polaire.

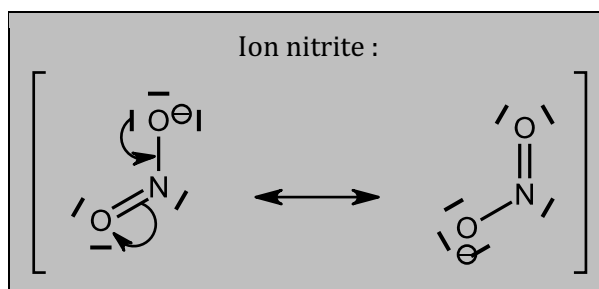
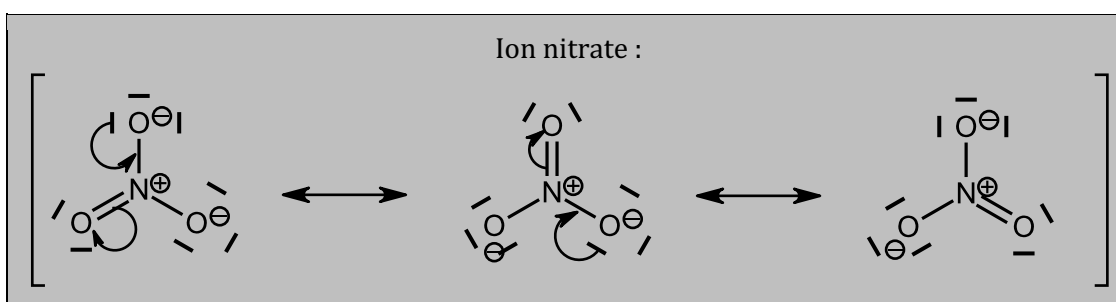
4) La relative instabilité de  $\text{NO}_2$  pourrait s'expliquer par le fait que l'azote y porte un électron célibataire et ne vérifie pas la règle de l'octet.

Ainsi, si deux électrons célibataires de deux molécules s'apparient pour former une liaison covalente, on obtient une molécule  $\text{N}_2\text{O}_4$ , où **tous les atomes respectent la règle de l'octet** :



5)  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NO}_2^-$  possèdent un nombre d'électrons pair ( $5 + 3 \times 6 + 1 = 24$  pour  $\text{NO}_3^-$  et  $5 + 2 \times 6 + 1 = 18$  pour  $\text{NO}_2^-$ ). Il est alors possible de respecter la règle de l'octet pour tous les atomes.

On obtient les structures de Lewis suivantes (la nécessité d'écrire des formules mésomères est expliquée dans la question suivante) :



6) Dans l'ion nitrate, les trois liaisons N-O sont équivalentes. On rend compte de ce fait en écrivant

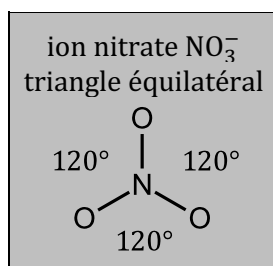
trois formules mésomères. Ainsi, l'ion nitrate est **l'hybride** de ces trois formules. Les trois liaisons N-O sont donc intermédiaires entre liaison simple et liaison double et ont rigoureusement la même longueur, que l'on note  $\ell_1$ .

De même, dans  $\text{NO}_2^-$ , l'ion nitrite est **l'hybride** des deux formules mésomères écrites précédemment, ce qui montre que les deux liaisons N-O sont équivalentes, intermédiaires entre liaison simple et double et ont exactement la même longueur  $\ell_2$ .

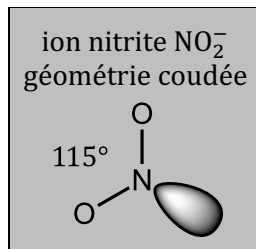
#### Comparaison de $\ell_1$ et $\ell_2$ :

Dans  $\text{NO}_3^-$ , la liaison N-O est double dans une formule mésomère sur trois, alors que dans  $\text{NO}_2^-$ , elle est double dans une formule mésomère sur deux. On en déduit que la liaison N-O de  $\text{NO}_2^-$  a un caractère de liaison double plus marqué que celle de  $\text{NO}_3^-$ , ce qui pourrait interpréter le fait qu'elle soit plus courte :  $\ell_2 < \ell_1$ .

7) Le type VSEPR de l'ion  $\text{NO}_3^-$  est  **$\text{AX}_3$** . Les trois liaisons N-O sont rigoureusement équivalentes (même longueur, même caractère répulsif), comme on l'a dit à la question précédente. La géométrie est donc le **triangle équilatéral**, avec des angles mesurant exactement  $120^\circ$ .



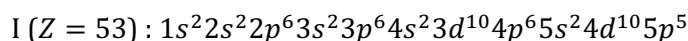
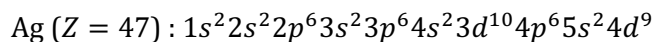
Pour l'ion nitrite  $\text{NO}_2^-$ , le type VSEPR est  **$\text{AX}_2\text{E}_1$** . La géométrie dérive du triangle équilatéral, mais l'un des sommets étant occupé par un doublet non liant, plus répulsif qu'une liaison hybride simple/double, l'angle  $\widehat{\text{ONO}}$  s'en trouve légèrement refermé. Ceci est cohérent avec la valeur expérimentale de  $115^\circ$ , légèrement inférieure à  $120^\circ$ .



## II) L'iodure d'argent

### Étude de la phase $\gamma$

1) On applique la règle de Klechkowski pour trouver la configuration électronique d'un atome d'argent et d'un atome d'iode dans leur état fondamental :



Le nombre quantique principal le plus élevé vaut  $n_{\text{max}} = 5$  dans ces deux configurations : l'argent et l'iode sont donc tous les deux dans la **cinquième période** de la classification.

La configuration électronique de Ag se termine par  $d^9$  : Ag est donc dans 9<sup>ème</sup> colonne du bloc *d*. Ce bloc étant précédé des deux colonnes du bloc *s*, c'est la **colonne n°11** du tableau périodique.

La configuration électronique de I se termine par  $p^5$  : I est donc dans la 5<sup>ème</sup> colonne du bloc *p*. Ce bloc étant précédé des 2 colonnes du bloc *s* et des 10 colonnes du bloc *d*, c'est la **colonne n°17** du tableau périodique.

L'argent est situé (période 5 ; colonne 11).  
L'iode est situé (période 5 ; colonne 17).

L'électronégativité augmente de gauche à droite dans une même ligne du tableau périodique, donc :

L'iode est plus électronégatif que l'argent.

2) Si la liaison est majoritairement ionique, on modélise le cristal par un empilement d'ions  $\text{Ag}^+$  de rayons  $R(\text{Ag}^+) = 100 \text{ pm}$  et d'ions  $\text{I}^-$  de rayons  $R(\text{I}^-) = 216 \text{ pm}$  en tangence.

Cette tangence se faisant le long de la grande diagonale du cube, d'arête notée  $a$ , on obtient la relation :

$$\frac{a\sqrt{3}}{4} = R(\text{Ag}^+) + R(\text{I}^-)$$

On peut alors estimer l'arête du cube :

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}}(R(\text{Ag}^+) + R(\text{I}^-)) = 730 \text{ pm}$$

La maille contenant  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$  ions  $\text{Ag}^+$  et 4 ions  $\text{I}^-$ , on peut en déduire la masse volumique :

$$\rho = \frac{4M(\text{Ag}) + 4M(\text{I})}{N_a \cdot a^3} = 4,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

3) La masse volumique expérimentale de  $\text{AgI}$  est environ **30% plus élevée** que ce qu'on vient d'estimer ! On en déduit que l'arête du cube doit être plus courte que ce qu'on avait prévu à partir des rayons ioniques. Le modèle ionique parfait des sphères dures est donc mis en défaut et doit être adapté : les ions sont visiblement interpénétrés, ce qui peut s'expliquer par le fait que la liaison  $\text{Ag-I}$  possède un **caractère covalent** marqué. Ceci est cohérent avec le fait que  $\text{Ag}$  et  $\text{I}$  ne sont pas très éloignés dans le tableau périodique, et donc que leur différence d'électronégativité n'est pas assez grande pour une liaison purement ionique.

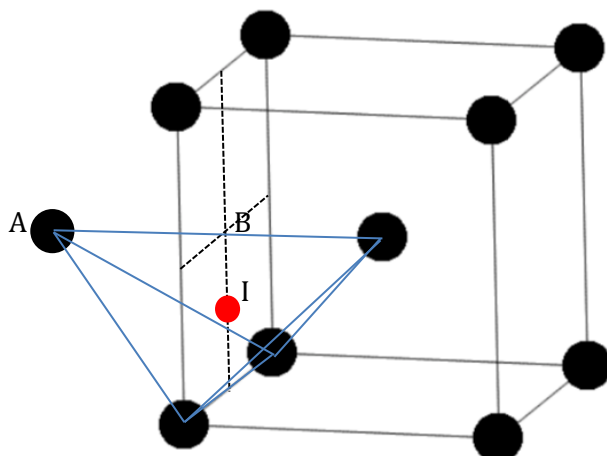
### Étude de la phase $\alpha$

4) La plus courte distance entre ions  $\text{I}^-$  est celle entre le centre du cube et un sommet, soit :

$$d = \frac{a\sqrt{3}}{2} = 436 \text{ pm}$$

Or  $2 \times R(\text{I}^-) = 432 \text{ pm} < d = 436 \text{ pm}$  : les ions  $\text{I}^-$  ne sont donc pas en tangence (mais on n'en est pas loin, ils ne sont séparés que de 4 pm !).

5) On représente par un point rouge noté I la position  $(0; \frac{1}{2}; \frac{1}{4})$  indiquée dans l'énoncé. Il faut ajouter un ion  $\text{I}^-$  (point A, centre de la maille voisine) pour faire apparaître l'interstice tétraédrique (contours en bleu) :



6) Le point B étant le centre de la face de gauche, le triangle ABI est rectangle en B. On y applique le théorème de Pythagore :

$$AI^2 = AB^2 + BI^2$$

La taille de l'interstice tétraédrique est le rayon  $R_T$  de l'atome placé en I lorsqu'il est tangent aux quatre ions  $I^-$  formant l'interstice, en particulier celui au point A. On a donc :

$$(R_T + R(I^-))^2 = \left(\frac{a_\alpha}{2}\right)^2 + \left(\frac{a_\alpha}{4}\right)^2 = \frac{5}{16} a_\alpha^2$$

On en déduit :

$$R_T = \frac{a_\alpha \sqrt{5}}{4} - R(I^-) = 66 \text{ pm}$$

Ce rayon est très inférieur au rayon tabulé pour  $Ag^+$  ( $R(Ag^+) = 100 \text{ pm}$ ). Dans le modèle ionique des sphères dures, le cation  $Ag^+$  ne pourrait pas occuper ces interstices... alors que c'est bien le cas dans la réalité ! On en déduit à nouveau que le modèle ionique n'est pas très adapté ; les ions sont interpénétrés à cause du caractère covalent des liaisons Ag-I.

7) Il y a quatre interstices tétraédriques équivalents sur chaque face. La population en interstices tétraédriques est donc de  $(6 \times 4) \times \frac{1}{2} = 12 \text{ par maille}$ .

La population en ions  $I^-$  est de  $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2 \text{ ions par maille}$ . Comme la formule brute du cristal est AgI, on en déduit qu'il y a nécessairement également **2 ions  $Ag^+$  par maille**.

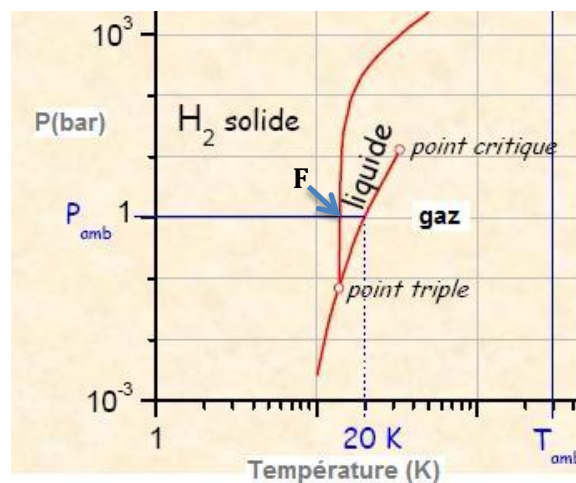
Les ions  $Ag^+$  occupent donc  $\frac{2}{12} = \frac{1}{6}$  des sites tétraédriques disponibles.

Par conséquent,  $\frac{5}{6}$  des sites tétraédriques sont inoccupés et peuvent être vus comme des « lacunes » de  $Ag^+$ . Sous l'effet d'un champ électrique, les ions  $Ag^+$  peuvent se déplacer d'une lacune à l'autre, ce qui assure la conductivité électrique du solide ionique.

### III) Stockage de dihydrogène dans un alliage fer-titane

#### Le corps simple hydrogène

1) On trouve l'information sur la température de fusion à  $p_{atm} \approx 1 \text{ bar}$  dans le **document 1**. Il s'agit de la température de l'équilibre solide/liquide à la pression de 1 bar, notée  $P_{amb}$  sur le diagramme, c'est donc l'abscisse du point **F** ci-dessous :



Une lecture correcte de l'échelle logarithmique donne  $T_{fus} = 14 \text{ K}$ . La précision du document ne permet pas de donner de chiffre significatif supplémentaire.

On rappelle que, par définition,  $\frac{\theta}{^{\circ}\text{C}} = \frac{T}{\text{K}} - 273,15$ . Les chiffres après la virgule n'étant pas à retenir ici étant donné la précision sur  $T_{fus}$ , on trouve :  $\theta_{fus} = (14 - 273)^{\circ}\text{C} = -259^{\circ}\text{C}$ .

La température de fusion du dihydrogène est de 14 K, c'est-à-dire  $-259^{\circ}\text{C}$ .

2) Comme la formule «  $\text{H}_2$  » le rappelle, l'hydrogène solide est constitué de petites molécules individualisées, liées les unes aux autres par des forces de van der Waals (de type London uniquement car les molécules  $\text{H}_2$  sont apolaires) :

L'hydrogène solide à pression atmosphérique est un cristal moléculaire.

*On pouvait exclure la réponse « cristal ionique » qui ne peut concerner que des corps composés (au moins deux éléments), exclure la réponse « cristal métallique », le document 2 expliquant que cet état ne peut éventuellement être obtenu qu'à des pressions considérables et exclure la réponse « cristal macrocovalent » car l'hydrogène étant monovalent, il ne peut pas constituer de chaînes covalentes d'atomes.*

Les propriétés physiques caractéristiques des cristaux moléculaires sont :

- des températures de fusion parmi les plus basses du tableau périodique ;
- il existe toujours des solvants pour les dissoudre ;
- ce sont des isolants électriques.

3) On peut par exemple citer le **diiodure  $\text{I}_2$** , qui est solide à température ambiante (sa température de fusion est de  $114^{\circ}\text{C}$ ). Comme pour  $\text{H}_2$ , la molécule  $\text{I}_2$  est apolaire, la cohésion du cristal est donc assurée par des forces de van der Waals de type London. Mais comme l'atome d'iode est beaucoup plus gros donc beaucoup plus **polarisable** que l'atome d'hydrogène, les forces de London entre molécules  $\text{I}_2$  sont beaucoup plus intenses que celles entre molécules  $\text{H}_2$ .

On peut également citer **l'eau  $\text{H}_2\text{O}$** , dont la température de fusion est de  $0^{\circ}\text{C}$ . Dans ce cas, les molécules sont polaires, donc liées par des forces de Keesom et de Debye en plus des forces de London. Et surtout, les molécules sont liées par des **liaisons hydrogène**, qui sont des forces intermoléculaires particulièrement intenses.

4) L'hydrogène est le premier élément du tableau périodique, il est donc situé à la première ligne et dans la première colonne de la classification. Or tous les autres éléments de cette colonne sont les **métaux alcalins**. (lithium, sodium...). On pourrait donc s'attendre à ce que l'hydrogène soit également un métal alcalin, ou tout au moins un métalloïde car il est juste situé à la frontière entre métaux et non métaux.

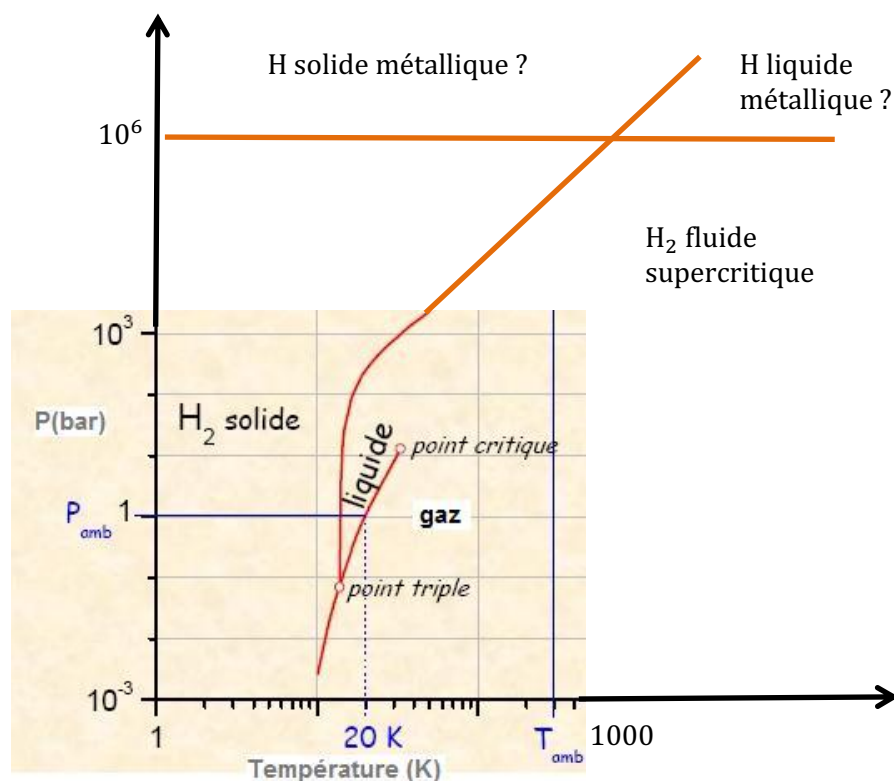
En réalité, bien que situé tout à gauche de la classification, l'hydrogène a une électronégativité bien plus élevée que les autres éléments de sa colonne, qui le fait appartenir à la catégorie des non métaux dans les conditions usuelles. Son électronégativité est proche de celle du carbone.

5) Le **document 2** indique que les physiciens pensent avoir « obtenu la métallisation de l'hydrogène fluide à 1,4 mégabar » ( $1,4 \cdot 10^6$  bar), il s'agit d'« hydrogène liquide », à une température de « quelque 3000 degrés ».

La transition entre l'hydrogène « fluide » (il s'agit de fluide supercritique dans ce domaine) et le liquide métallique doit se produire « entre 0,93 et 1,4 mégabar ».

En outre, la théorie prévoit un hydrogène métallique « solide à très basse température » à de telles pressions.

Pour rendre compte de ces informations, on peut compléter le diagramme du document 1 ainsi :



6) En raison de la nature de la liaison métallique (nuage d'électrons de valence délocalisés entre les atomes), les métaux sont de bons conducteurs électriques. La « chute de presque quatre ordres de grandeur » de la résistivité au voisinage de  $10^6$  bar est donc un bon indice d'une transition de phase vers un état métallique.

Cependant, dans ces conditions extrêmes, il pourrait s'agir d'une « ionisation » (passage vers un état de type plasma  $H \rightarrow H^+ + e^-$ , où électrons et protons sont dissociés et peuvent donc conduire la courant électrique). Il pourrait aussi s'agir d'une transition vers un état de métalloïde.

Pour s'assurer qu'il s'agit bien d'un métal, il faudrait pouvoir mesurer d'autres propriétés :

- l'évolution de la conductivité avec la température : pour les métaux, elle diminue quand la température augmente ;
- la conductivité thermique, bonne pour les métaux ;
- l'aspect opaque et réfléchissant caractéristique des métaux...

Des mesures spectroscopiques pourraient également confirmer la disparition des liaisons covalentes.

### Le fer et le titane

7) La maille cubique centrée du fer n'est pas compacte.

Par contre, la maille dessinée dans l'énoncé pour le titane est la maille hexagonale compacte : c'est un prisme droit à base losange d'angle  $60^\circ$ . Le plan de base est un plan d'empilement compact (couche A) et le plan supérieur lui est superposable (nouvelle couche A). Le plan intermédiaire montre un atome d'une couche B, empilé sur trois atomes de la couche A inférieure et sur trois atomes de la couche A supérieure.

Le titane cristallise dans un empilement compact de type ABA.

8) Dans le titane, les atomes modélisés comme des sphères sont en tangence le long de l'arête de la base du prisme, donc :

$$R_{Ti} = \frac{a}{2} = 148 \text{ pm}$$

Dans le cas du fer, la maille est cubique centrée. La tangence entre les sphères se fait donc le long de la grande diagonale du cube, soit :

$$R_{\text{Fe}} = \frac{a'\sqrt{3}}{4} = 123 \text{ pm}$$

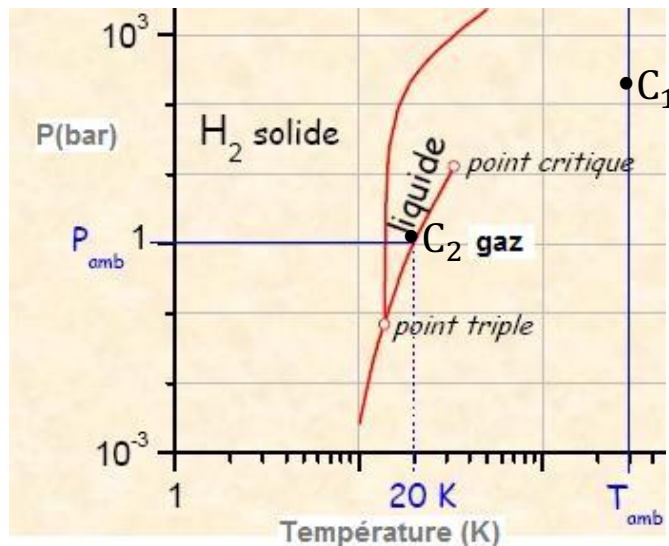
9) Les rayons du fer et du titane sont relativement proches (20% d'écart). On peut donc exclure la formation d'alliages d'insertion, qui nécessitent des rayons très différents. De plus, il s'agit de deux éléments proches dans la classification, d'électronégativités voisines :

Fer et titane donnent des alliages de substitution.

### Stockage de l'hydrogène dans un alliage fer-titane

10) La première forme de stockage est : « sous forme gazeuse à haute pression > 200 bar ». Les bouteilles sont alors conservées et manipulées à température ambiante  $T_{\text{amb}}$  : **point C<sub>1</sub>**. On remarque que dans ces conditions, le dihydrogène est davantage supercritique que gazeux.

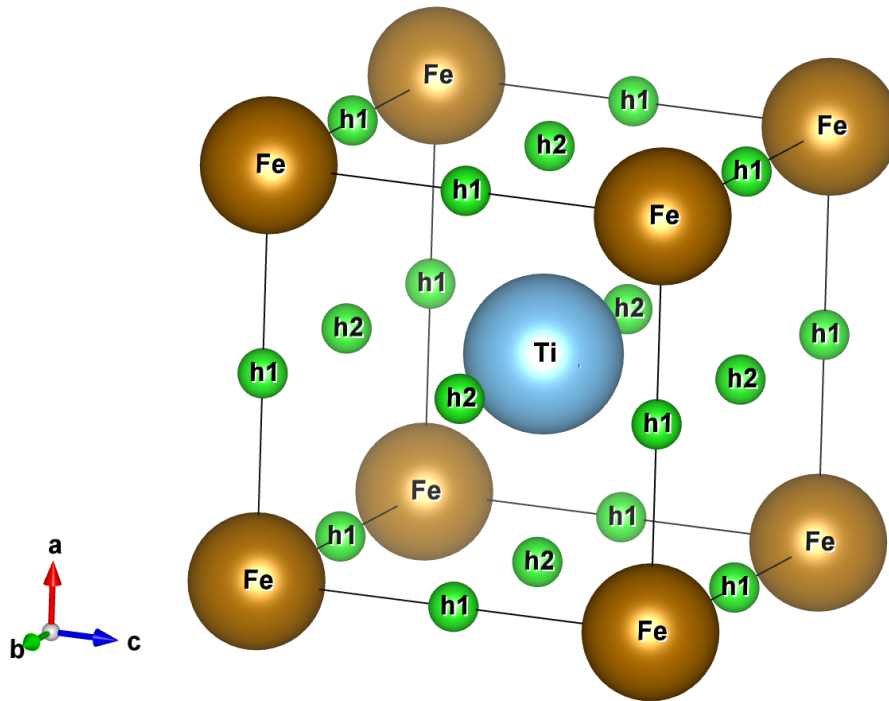
La deuxième forme est « la méthode cryogénique ». L'hydrogène n'est alors pas pressurisé (on est donc à pression atmosphérique  $P_{\text{amb}}$ ) et est « sous forme liquide à  $-253^\circ\text{C}$  », soit à 20 K : **point C<sub>2</sub>**.



La compression isotherme d'un gaz ou sa liquéfaction augmente fortement la densité. Ceci est nécessaire pour stocker une quantité de matière importante de dihydrogène dans le volume restreint d'un réservoir automobile, et assurer ainsi au véhicule une autonomie suffisante.

11) Maille de l'alliage fer-titane (en vert les interstices octaédriques mentionnés dans l'énoncé) :





Pour trouver la formule brute de l'alliage, on détermine la population :

$$\text{Nombre de Fe par maille} : 8 \times \frac{1}{8} = 1$$

Nombre de Ti par maille : 1

L'alliage a pour formule brute TiFe.

On détermine également la population des sites octaédriques :

$$\text{Milieux des arêtes (sites h1)} : 12 \times \frac{1}{4} = 3 \text{ par maille}$$

$$\text{Centre des faces (sites h2)} : 6 \times \frac{1}{2} = 3 \text{ par maille}$$

Il y a 6 sites octaédriques par maille.

**12)** Une tangence Fe-Fe le long de l'arête du cube impliquerait  $a'' = 2R_{\text{Fe}} = 246 \text{ pm}$  ; une tangence Ti-Ti (avec le centre d'un cube adjacent) impliquerait  $a'' = 2R_{\text{Ti}} = a = 295 \text{ pm}$  ; une tangence Fe-Ti le long de la grande diagonale du cube impliquerait :

$$R_{\text{Fe}} + R_{\text{Ti}} = \frac{a''\sqrt{3}}{2} \Rightarrow a'' = \frac{2}{\sqrt{3}}(R_{\text{Fe}} + R_{\text{Ti}}) = 313 \text{ pm}$$

Cette dernière valeur est la plus élevée : il y a donc bien tangence Fe-Ti et non pas tangence Fe-Fe ni Ti-Ti.

$$a'' = 313 \text{ pm}$$

**13)** Comme on l'a déjà évoqué à la question 12, il existe deux types de sites octaédriques :

- les sites situés aux milieux des arêtes (**sites h1**), au nombre de **3 par maille**, situés entre deux atomes de fer à la distance  $\frac{a''}{2}$  et 4 atomes de titane à la distance  $\frac{a''\sqrt{2}}{2}$ .

Or  $\frac{a''}{2} - R_{\text{Fe}} = 34 \text{ pm}$  et  $\frac{a''\sqrt{2}}{2} - R_{\text{Ti}} = 73 \text{ pm}$ . Les atomes de fer sont donc beaucoup plus proches et l'habitabilité du site est de **34 pm**.

- les sites situés aux centres des faces (**sites h2**), au nombre de **3 par maille**, situés entre deux atomes de titane à la distance  $\frac{a''}{2}$  et 4 atomes de fer à la distance  $\frac{a''\sqrt{2}}{2}$ .

Or  $\frac{a''}{2} - R_{\text{Ti}} = 8,5 \text{ pm}$  et  $\frac{a''\sqrt{2}}{2} - R_{\text{Fe}} = 98 \text{ pm}$ . Les atomes de titane sont donc beaucoup plus

proches et l'habitabilité du site est de **8,5 pm**.

**14)** On constate qu'à moins de 10% près, le rayon de l'atome d'hydrogène correspond à l'habitabilité du site h1. Les atomes H pourront donc s'insérer dans ces positions quasiment sans déformation. L'occupation des sites h2, beaucoup trop petits, semble, par contre, impossible.

Les atomes d'hydrogène s'insèrent dans les sites h1 (milieux des arêtes).

**15)** D'après les populations déterminées à la question 12, si tous les sites h1 sont occupés par des atomes H, alors la formule brute du matériau est :



La masse volumique est alors :

$$\rho = \frac{M_{\text{Ti}} + M_{\text{Fe}} + 3M_{\text{H}}}{N_a \times a'^3}$$

L'application numérique donne :

$\rho = 5,8 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

**16)** D'après la photo, on peut estimer le « pain » à un cylindre d'environ 40 cm de diamètre, donc de rayon  $R \approx 20$  cm et d'épaisseur  $e \approx 3$  cm. Son volume est donc :

$$V = \pi R^2 \times e \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 4 \text{ L}$$

D'après la masse volumique calculée précédemment, la masse du pain est donc :

$$m_p = \rho V = 23 \text{ kg}$$

Mais pour connaître la quantité d'énergie, c'est la masse d'hydrogène contenue dans le pain qu'il faut calculer. Or la masse volumique d'hydrogène dans le pain est seulement  $\rho_H = \frac{3M_H}{N_a \times a'^3} = 163 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , donc :

$$m_H = \rho_H V = 0,65 \text{ kg}$$

Enfin, le document 3 indique que 24 kg d'hydrogène permettent de délivrer 800 kWh. Comme on en a ici 0,65 kg, on en déduit que le pain peut délivrer  $\frac{0,65}{24} \times 800 \text{ kWh} \approx 20 \text{ kWh}$  :

Le « pain » photographié peut délivrer environ 20 kWh d'énergie.

Remarque : Ce mode de stockage de l'hydrogène est intéressant car il est réalisé sous pression et température ambiantes. Ceci dit, une même masse de 23 kg d'essence renfermerait plus de 10 fois plus d'énergie... Le problème de l'autonomie des voitures à hydrogène n'est donc pas complètement résolu avec l'alliage fer-titane. On peut penser que l'alliage proposé par McPhy energy absorbe une masse volumique d'hydrogène supérieure dans un matériau globalement moins dense...