

PCSI 2021/2022

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°3

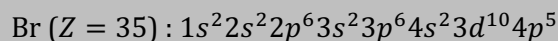


I) Les éléments chimiques dans Breaking Bad

1) a) L'élément chimique de symbole Br est

le brome.

b) Connaissant le numéro atomique du brome figurant sur la carte, $Z = 35$, on remplit les différentes orbitales atomiques avec 35 électrons. On se souvient que l'orbitale $4s$ se remplit avant les orbitales $3d$, la configuration électronique est donc :



La notation « 2-8-18-7 » indique le nombre d'électrons dans chaque couche, c'est-à-dire dans les orbitales d'un nombre quantique n donné :

- couche $n = 1$: 2 électrons ($1s^2$) ;
- couche $n = 2$: 8 électrons ($2s^2 2p^6$) ;
- couche $n = 3$: 18 électrons ($3s^2 3p^6 3d^{10}$) ;
- couche $n = 4$: 7 électrons ($4s^2 4p^5$).

Comme toutes les OA des couches jusqu'à $n = 3$ sont complètes, les électrons de valence sont uniquement ceux de la couche la plus élevée, $n = 4$:

Le brome a 7 électrons de valence : $4s^2 4p^5$.

c) La configuration électronique se terminant par p^5 dans l'ordre de remplissage des OA, le brome est dans la 5^{ème} colonne du bloc p . Ce bloc étant précédé des 2 colonnes du bloc s et des 10 colonnes du bloc d , il s'agit de la colonne $n^2 + 10 + 5 = 17$.

Le brome est dans la colonne n°17 du tableau périodique, c'est donc un halogène.
Les deux premiers halogènes sont le fluor (F) et le chlore (Cl).

d) Le brome a pour numéro atomique $Z = 35$, ce qui signifie que tout atome de cet élément a $Z = 35$ protons dans son noyau. Le nombre de masse A d'un isotope ${}^A\text{X}$ est le nombre total de nucléons (protons et neutrons), on déduit le nombre de neutrons par $N = A - Z = A - 35$, soit :

Isotope ${}^{79}\text{Br}$: $Z = 35$ protons ; $N = 79 - 35 = 44$ neutrons
Isotope ${}^{81}\text{Br}$: $Z = 35$ protons ; $N = 81 - 35 = 46$ neutrons

On sait que la masse molaire d'un isotope X de nombre de masse A vaut $M = A \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, avec une incertitude de l'ordre de : $u(M) \approx 0,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Pour les deux isotopes naturels du brome, on a donc :

| |
|--|
| Isotope ^{79}Br : $M_1 = 79,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $u(M_1) = 0,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| Isotope ^{81}Br : $M_1 = 81,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $u(M_1) = 0,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ |

La masse molaire d'un élément est la moyenne de la masse molaire de ses isotopes, pondérée par l'abondance naturelle. Si on note x la proportion de l'isotope ^{79}Br dans la nature, alors la proportion de l'isotope ^{81}Br est $1 - x$ et la masse molaire de l'élément brome s'écrit :

$$M = x \cdot M_1 + (1 - x)M_2$$

En lisant la valeur de $M = 79,904 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ sur la carte, on peut donc trouver :

$$x = \frac{M - M_2}{M_1 - M_2} = 0,548$$

On sait que $u(M_1) = u(M_2) = 0,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; comme M est fourni sur la carte jusqu'au chiffre des millièmes de $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, on en déduit que $u(M)$ est négligeable. On peut alors estimer l'incertitude sur x par :

$$\frac{u(x)}{x} \approx \sqrt{\left(\frac{u(M - M_2)}{M - M_2}\right)^2 + \left(\frac{u(M_1 - M_2)}{M_1 - M_2}\right)^2}$$

$$\frac{u(x)}{x} \approx \sqrt{\left(\frac{u(M_2)}{M - M_2}\right)^2 + \frac{u(M_1)^2 + u(M_2)^2}{(M_1 - M_2)^2}}$$

$$\frac{u(x)}{x} \approx 0,115$$

Cette incertitude est loin d'être négligeable (plus de 10% !). On trouve : $u(x) \approx 0,115x \approx 0,063$.

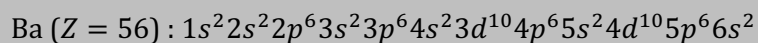
Étant donnée l'estimation grossière ($M_1 = u(M_2) = 0,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) qui sert de base à cette estimation, il semble pertinent d'arrondir l'incertitude à un seul chiffre : $u(x) \approx 0,06$ et de conclure :

| |
|--|
| On peut estimer l'abondance naturelle de ^{79}Br à $(55 \pm 6)\%$. |
|--|

Remarque : la valeur réelle est de 50,7% ... cette estimation est donc correcte.

2) a) Pour retrouver la configuration électronique, on s'aide de l'information figurant sur la carte, donnant le nombre d'électrons dans chaque couche. On voit ainsi que les trois premières couches sont remplies, que la couche 4 contient autant d'électrons que la couche 3, on doit donc avoir le même remplissage des sous-couches. Pour la couche 5, on n'a que 8 électrons, seules les OA 5s et 5p doivent donc être remplies. En dans la couche 6, on a 2 électrons, nécessairement dans 6s.

Selon l'ordre de remplissage, correspondant à l'ordre successif des blocs du tableau périodique, on trouve donc :



La configuration se termine, dans l'ordre de remplissage, par $6s^2$. Le baryum est donc dans la 2^{ème} colonne du bloc s, c'est-à-dire

| |
|--|
| dans la colonne n°2 du tableau périodique. |
|--|

b) Les métaux sont situés à la gauche du tableau périodique. Tous les éléments de la colonne 2 sont des métaux (alcalino-terreux).

| |
|-------------------------|
| Le baryum est un métal. |
|-------------------------|

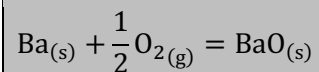
Comme la plupart des métaux, le baryum est un solide gris, brillant, malléable et ductile, très bon

conducteur électrique et thermique, bon réducteur...

c) La forte réactivité du baryum est due à son caractère réducteur : le baryum étant très peu électronégatif, il tend à céder **ses deux électrons de valence** ($6s^2$) à des atomes d'oxygène ou d'azote, beaucoup plus électronégatifs que lui.

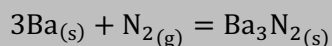
Après réaction avec le dioxygène de l'air, on obtient de l'oxyde de baryum, qui est un **solide ionique** de formule brute **BaO**, puisqu'il est constitué d'ions Ba^{2+} et d'ions O^{2-} (l'oxygène, situé en colonne 16, tend en effet à capter deux électrons pour acquérir la configuration électronique du gaz noble qui le suit, le néon).

L'équation de la réaction est donc :



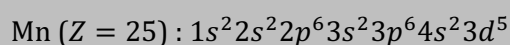
Après réaction avec le diazote de l'air, on obtient du nitrure de baryum, qui est un **solide ionique** de formule brute **Ba₃N₂**, puisqu'il est constitué d'ions Ba^{2+} et d'ions N^{3-} (l'azote, situé en colonne 15, tend en effet à capter trois électrons pour acquérir la configuration électronique du gaz noble qui le suit, le néon).

L'équation de la réaction est donc :



3) Il n'y a aucun élément chimique qui ait pour symbole « Ch » ! Les concepteurs du générique se sont probablement rendu compte de leur erreur, et ont ensuite modifié pour qu'apparaisse le symbole « C » qui, lui, est bien celui d'un élément : le carbone.

4) a) À nouveau, on rappelle que les orbitales atomiques 4s se remplissent avant les 3d. La configuration électronique du manganèse est donc :



La configuration électronique se termine par d^5 : le manganèse est donc

dans le bloc *d* du tableau périodique (5^{ème} colonne de ce bloc).

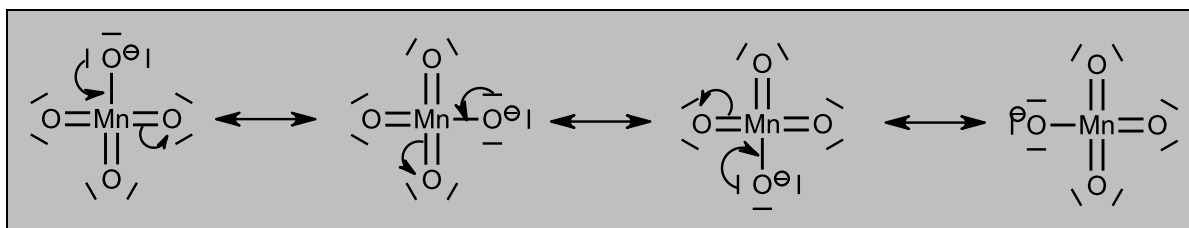
Les électrons de valence du manganèse sont :

- les deux électrons $4s^2$ (couche $n = 4$ la plus élevée contenant des électrons) ;
- les cinq électrons $3d^5$ (orbitales atomiques incomplètes de n inférieur).

Le manganèse a 7 électrons de valence.

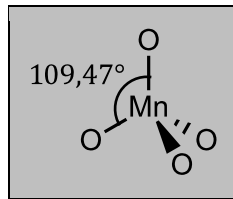
b) Les électrons de valence sont les électrons les plus réactifs de la configuration électronique. En principe, un élément, s'il est oxydé au maximum, peut **céder tous ses électrons de valence**. On peut donc prévoir l'existence d'espèces du manganèse où celui-ci est à l'état d'oxydation « +7 ». C'est donc la version originale qui est correcte.

c) Une seule formule de Lewis laisserait penser qu'une liaison Mn-O est simple et que les trois autres sont doubles. Si c'était le cas, on mesurerait donc une liaison Mn-O plus longue que les trois autres. Or l'expérience montre que les quatre liaisons Mn-O ont exactement la même longueur. Pour rendre compte de cela, on recourt au concept de **mésomérie**. On écrit ainsi les quatre formules mésomères équivalentes suivantes et on admet que l'ion réel est une structure unique intermédiaire entre toutes ces représentations, autrement dit **l'hybride** de ces quatre formules.



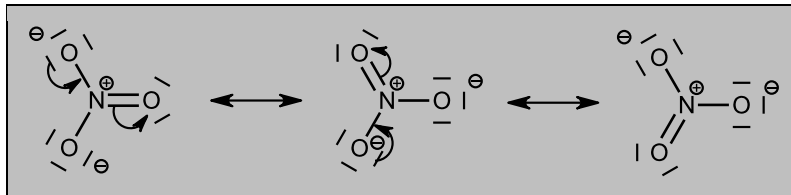
d) D'après les structures de Lewis précédentes, le manganèse est du **type VSPER AX₄**, c'est-à-dire que les quatre liaisons Mn-O se disposent dans l'espace dans les directions d'un tétraèdre régulier, c'est-à-dire en faisant entre elles des angles de **109,47°**.

L'ion étant l'hybride des quatre formules mésomères, les quatre liaisons sont parfaitement équivalentes (ce sont des liaisons hybrides entre liaison simple et liaison double). Le tétraèdre est donc parfaitement **régulier**.

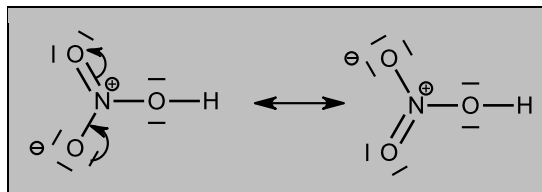


II) Le fulminate de mercure

5) L'ion nitrate peut se représenter par trois formules mésomères rigoureusement équivalentes, ce qui rend compte de l'égalité stricte des trois longueurs de liaison N-O :



L'acide nitrique dérive de l'ion nitrate par protonation de l'un des atomes d'oxygène. La liaison entre N et OH est alors différente des deux autres liaisons N-O, qui restent équivalentes, comme le montrent les deux formules mésomères :



Ainsi, la liaison entre N et OH est une vraie liaison simple, donc plus longue que les deux autres liaisons N-O, de longueurs égales entre elles, cette longueur étant intermédiaire entre une liaison simple et une liaison double.

6) On calcule l'avancement maximal ξ_{max} en faisant l'hypothèse tour à tour que chacun des réactifs serait le réactif limitant :

- si $Hg_{(l)}$ était limitant, on trouverait : $\xi_{max} = n_0 = 0,10 \text{ mol}$;
- si $H^+_{(aq)}$ était limitant, on trouverait : $\xi_{max} = \frac{CV_S}{4} = 0,125 \text{ mol}$;
- si $NO_3^-_{(aq)}$ était limitant, on trouverait : $\xi_{max} = \frac{CV_S}{2} = 0,250 \text{ mol}$.

La plus petite valeur de ξ_{max} trouvée est $\xi_{max} = 0,10 \text{ mol}$. C'est donc cette valeur qui sera l'avancement maximal possible pour la réaction :

Le réactif limitant est le mercure liquide $Hg_{(l)}$.

7) On fait un bilan de matière avec l'hypothèse d'une réaction rigoureusement totale (rupture d'équilibre).

Les quantités apportées de $H^+_{(aq)}$ et $NO_3^-_{(aq)}$ valent toutes deux :

$$CV_S = 0,50 \text{ mol}$$

| | Hg _(ℓ) | H ⁺ _(aq) | NO ₃ ⁻ _(aq) | Hg ²⁺ _(aq) | NO _{2(g)} | H ₂ O _(ℓ) |
|--------------------------|-------------------|--------------------------------|--|----------------------------------|--------------------|---------------------------------|
| apporté | 0,10 | 0,50 | 0,50 | 0 | 0 | solvant |
| bilan si réaction totale | 0 | 0,10 | 0,30 | 0,10 | 0,20 | solvant |

(unité : mol)

On calcule alors le quotient réactionnel dans cet état ; pour cela il faut exprimer les différentes activités des réactants.

Pour les solutés A_i : $a_i = \frac{[A_i]}{c^\circ}$. On divise donc les quantités des solutés par V_S = 0,1 L pour avoir les concentrations en mol/L, ce qui donne :

$$\begin{aligned} a_{\text{H}^+} &= 1,0 \\ a_{\text{Hg}^{2+}} &= 1,0 \\ a_{\text{NO}_3^-} &= 3,0 \end{aligned}$$

Pour les gaz, $a_i = \frac{p_i}{p^\circ}$. On applique la loi des gaz parfaits pour avoir la pression partielle NO₂ en bar :

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{(0,20 \text{ mol})RT}{V_G} = 5,0 \text{ bar}$$

Donc :

$$a_{\text{NO}_2} = 5,0$$

On calcule alors :

$$Q = \frac{1,0 \times (5,0)^2 \times 1^2}{1 \times (1,0)^4 \times (3,0)^2} = 2,8 > K^\circ$$

On trouve donc que lorsque la rupture d'équilibre se produit, le quotient réactionnel aurait dépassé la constante d'équilibre, **ce qui est impossible** ! Par conséquent :

L'hypothèse d'une réaction rigoureusement totale est à rejeter.

8) On fait tout d'abord un tableau d'avancement littéral à l'avancement ξ_{eq} :

| | Hg _(ℓ) | H ⁺ _(aq) | NO ₃ ⁻ _(aq) | Hg ²⁺ _(aq) | NO _{2(g)} | H ₂ O _(ℓ) |
|-----------------------------|----------------------------------|------------------------------------|--|----------------------------------|--------------------|---------------------------------|
| apporté | n ₀ | CV _S | CV _S | 0 | 0 | solvant |
| bilan à ξ = ξ _{eq} | n ₀ - ξ _{eq} | CV _S - 4ξ _{eq} | CV _S - 2ξ _{eq} | ξ _{eq} | 2ξ _{eq} | solvant |

Comme précédemment, on divise les quantités des solutés par V_Sc[°] et on multiplie celle du gaz par $\frac{RT}{V_G p^\circ}$ pour obtenir les activités, et on exprime le quotient réactionnel à l'équilibre Q_{eq}. On trouve :

$$Q_{eq} = \frac{4\xi_{eq}^3}{(CV_S - 4\xi_{eq})^4 (CV_S - 2\xi_{eq})^2} \times \frac{R^2 T^2 V_S^5 (c^\circ)^5}{V_G^2 (p^\circ)^2}$$

Par application de la **loi de Guldberg et Waage** :

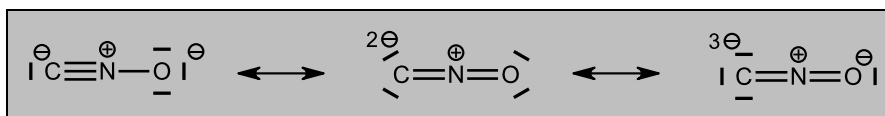
$$Q_{eq} = K^\circ = 0,02$$

9) Dans un état d'équilibre : Q = Q_{eq} = K[°]. Si on souhaite déplacer l'équilibre dans le sens direct, il faut provoquer par une perturbation une baisse de Q. Ainsi, si Q < K[°], le système va **évoluer dans le sens direct**, c'est-à-dire la consommation de mercure, pour retrouver l'équilibre.

Dans l'expression de Q précédente, le volume V_G est au dénominateur. Pour provoquer une baisse de Q, il faut donc tirer sur la paroi, ce qui provoque une augmentation de V_G.

Pour produire davantage de mercure, il faut tirer sur la paroi pour augmenter le volume gazeux V_G disponible.

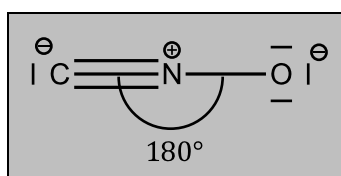
10) Les trois formules mésomères respectant la règle de l'octet sont :



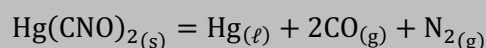
La troisième formule fait apparaître un total de cinq charges formelles contre trois pour les autres ; elle est donc *a priori* moins représentative.

La première formule fait apparaître une charge négative sur l'atome d'oxygène, alors que sur la deuxième, les deux sont portées par l'atome de carbone. Or O est plus électronégatif que C : **la meilleure formule est donc la première.**

Géométrie : L'atome d'azote central réalise deux liaisons et ne porte pas de doublet non liant. Le type VSEPR est donc : **AX₂**. La géométrie est donc **linéaire** (angle 180°).



11) Équation de la réaction :



12) D'après les dimensions du cristal (longueur ℓ et section S , donc volume $V_{\text{cristal}} = \ell S = 20 \text{ cm}^3$), on peut calculer la quantité de matière de fulminate de mercure :

$$n_{\text{fulm}} = \frac{\rho \ell S}{M_{\text{fulm}}} = 0,31 \text{ mol}$$

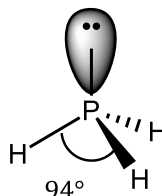
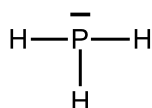
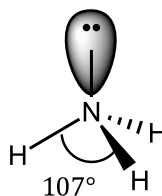
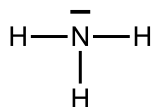
Par bilan de matière de la réaction écrite à la question précédente, on en déduit que la réaction, totale, libère 0,62 mol de gaz CO et 0,31 mol de gaz N₂, soit 0,93 mol de gaz en tout. D'après la loi des gaz parfaits, on trouve qu'à $T = 298 \text{ K}$ sous $p^\circ = 1 \text{ bar}$, ces gaz occupent un volume :

$$V_{\text{gaz}} = \frac{(0,93 \text{ mol})RT}{p^\circ} = 23 \text{ L}$$

Il y a explosion car on passe d'un cristal de 20 cm³ à un volume de 23 L, soit plus de 1000 fois plus en une fraction de seconde, ce qui crée une onde de choc.

III) La phosphine

13) Ces deux molécules ont des structures de Lewis similaires, et leur type VSEPR est AX₃E₁. Leur géométrie dérive du tétraèdre régulier ; comme le doublet non liant est plus répulsif qu'une liaison simple, les angles HNH et HPH mesurent moins de 109°. L'énoncé donne les valeurs expérimentales, respectivement 107° et 94° :

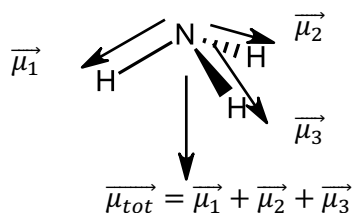


On peut s'étonner d'une valeur aussi faible de la mesure de l'angle HPH dans le cas de la phosphine. On s'écarte en effet des « quelques degrés » de déformations usuellement observés en VSEPR.

La théorie VSEPR est un modèle très efficace pour les éléments de la deuxième période du tableau périodique. Il l'est moins pour les périodes supérieures.

14) On dessine les vecteurs moments dipolaires de chaque liaison et on additionne ces vecteurs : le moment dipolaire résultant n'est pas nul.

Par exemple pour NH_3 (principe identique pour PH_3) :



Ammoniac et phosphine sont des molécules polaires.

Il n'est pas évident de prévoir laquelle de ces deux molécules est la plus polaire. On peut en effet mentionner deux arguments antagonistes :

- Les angles HPH ont une mesure plus petite (94°) que les angles HNH (107°) ... si les trois vecteurs $\vec{\mu}_1$, $\vec{\mu}_2$ et $\vec{\mu}_3$ étaient de même norme, leur somme $\vec{\mu}_{tot}$ serait donc de norme plus importante dans le cas de la phosphine ;

- NH_3 est plus polaire que PH_3 car une liaison N-H est plus polarisée qu'une liaison P-H. En effet, N et P sont plus électronégatifs que H, mais N est plus électronégatif que P (car N est au-dessus de P dans la même colonne du tableau périodique). Les vecteurs $\vec{\mu}_1$, $\vec{\mu}_2$ et $\vec{\mu}_3$ ont donc une norme plus élevée dans le cas de l'ammoniac.

L'expérience montre que l'ammoniac est plus polaire que la phosphine (moments dipolaires respectifs 1,5 D et 0,6 D).

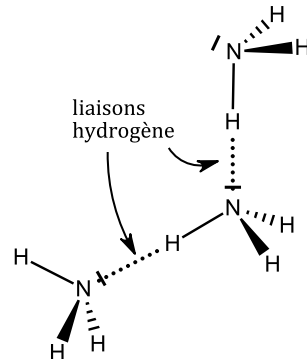
15) La taille des atomes augmente lorsqu'on descend dans une même colonne du tableau périodique. Ceci est dû au fait que les OA de valence appartiennent à des couches plus éloignées du noyau. Ainsi, le phosphore est un atome plus gros que l'azote, avec des électrons de valence moins liés à leur noyau et plus sensibles à l'action d'un champ extérieur :

La phosphine PH_3 est plus polarisable que l'ammoniac NH_3 .

16) Forces de van der Waals de type London : elles sont plus intenses entre molécules PH_3 qu'entre molécules NH_3 car PH_3 est plus polarisable que NH_3 .

Forces de van der Waals de type Keesom : elles sont plus intenses entre molécules NH_3 qu'entre molécules PH_3 car NH_3 est plus polaire que PH_3 .

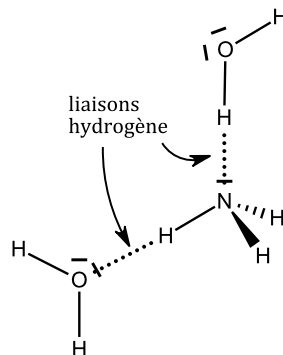
Mais la différence principale entre ces deux molécules est que l'ammoniac est **donneur de liaisons hydrogène**, car une liaison N-H est suffisamment polarisée pour cela, alors que ce n'est pas le cas pour la phosphine. Il peut donc s'établir de nombreuses liaisons hydrogène entre molécules d'ammoniac, comme on le montre sur le schéma ci-dessous.



On en déduit :

L'ammoniac NH_3 a la température d'ébullition la plus élevée : -33°C , contre -88°C pour la phosphine PH_3 .

17) Le fait que l'ammoniac NH_3 soit donneur de liaisons hydrogène, et pas la phosphine PH_3 , permet également d'interpréter la bien meilleure solubilité de l'ammoniac dans l'eau. Il s'établit en effet de très nombreuses liaisons hydrogène entre ces deux molécules :



18) Comme l'indique l'énoncé, la réaction est d'ordre 1, c'est-à-dire que la loi de vitesse est :

$$v = k \cdot [\text{PH}_3]$$

Le volume étant constant, $v = -\frac{d[\text{PH}_3]}{dt}$. L'équation différentielle suivie par la concentration de PH_3 est donc :

$$-\frac{d[\text{PH}_3]}{dt} = k \cdot [\text{PH}_3]$$

On résout cette équation en écrivant :

$$\frac{d[\text{PH}_3]}{[\text{PH}_3]} = -k \cdot dt$$

... et en intégrant entre l'instant initial et un instant quelconque :

$$\int_{[\text{PH}_3]_0}^{[\text{PH}_3]} \frac{d[\text{PH}_3]'}{[\text{PH}_3]'} = -k \int_0^t dt'$$

On obtient alors l'expression **linéaire** du temps :

$$\ln\left(\frac{[\text{PH}_3]}{[\text{PH}_3]_0}\right) = -k \cdot t$$

19) On cherche k , facteur de proportionnalité de la relation linéaire précédente, on calcule donc $-\frac{1}{t} \times \ln\left(\frac{[\text{PH}_3]}{[\text{PH}_3]_0}\right)$ pour tous les points du tableau de valeurs et on calcule la moyenne de ces résultats, leur écart-type, et l'incertitude sur la moyenne en divisant l'écart-type par $\sqrt{9}$ (car on dispose de 9 valeurs pour calculer la moyenne).

On trouve :

$$k = 7,972 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$
$$u(k) = 0,026 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

20) La valeur k précédente a été établie pour $T = 773 \text{ K}$ (500°C). La loi d'Arrhenius s'écrit :

$$k = \mathcal{A} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

La constante k' à $T' = 293 \text{ K}$ (20°C) s'exprime par :

$$k' = \mathcal{A} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT'}\right)$$

En divisant ces deux équations, on élimine le facteur \mathcal{A} inconnu :

$$\frac{k'}{k} = \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right)\right)$$

On en déduit :

$$k' = k \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{T - T'}{TT'}\right)\right)$$

$$k' = 2,6 \cdot 10^{-23} \text{ s}^{-1}$$

Le temps de demi-vie τ se calcule en écrivant, dans la relation linéaire de la question 18, que $[\text{PH}_3] = \frac{[\text{PH}_3]_0}{2}$ pour $t = \tau$, ce qui donne :

$$\tau = \frac{\ln 2}{k'} = 2,7 \cdot 10^{+22} \text{ s} = 8,5 \cdot 10^{14} \text{ années !}$$

La demi-vie de la phosphine à 20°C est de $8,5 \cdot 10^{14}$ années.

Cette durée est bien supérieure à l'âge de l'univers ! La phosphine est très stable à température ambiante.