Devoir Maison n°5

Corrigé

Option PSI – à remettre le mercredi 28 février 2018

Données et documents :

Sauf indication contraire, les grandeurs indiquées sont données à la température $T = 298$ K.

Numéro atomique :

Élément i	N	O	In	I
$Z(i)$	7	8	49	53

Électronégativité (échelle de Pauling) :

Élément i	H	O	Br
$\chi(i)$	2,20	3,44	2,96

Masse molaire :

Élément i	H	I
$M(i)$ / g·mol^{-1}	1,0	126,9

Longueur caractéristique de liaison :

Liaison	N−O	N=O
Longueur typique	ℓ (N−O) = 143 pm	ℓ (N=O) = 118 pm

Première partie : les ressources inorganiques de la mer

Les sulfures polymétalliques hydrothermaux, présentés en introduction, sont une source d'indium dont l'abondance dans la croûte terrestre est estimée à 0,05 ppm, soit moins de 100000 tonnes au total. Actuellement, 90 % de la production mondiale d'indium sert à l'élaboration des films fins d'ITO (**I**ndium **T**in **O**xide = oxyde d'indium dopé à l'étain) des écrans plats LCD (**L**iquid **C**rystal **D**isplay = écrans à cristaux liquides).

A.1. Propriétés de l'indium

L'indium est l'élément chimique de numéro atomique Z = 49. Il possède deux isotopes naturels : ^{113}In et ^{115}In. Les principaux nombres d'oxydation de l'indium sont 0, +I et +III, le nombre d'oxydation +II étant rarement rencontré et correspondant à des espèces instables. L'indium métal In(s) est un corps simple qui n'existe pas à l'état naturel : dans les minerais, l'indium est le plus souvent contenu dans des sulfures polymétalliques, associé avec du zinc, du plomb, du cuivre ou de l'étain.

1. Donner la définition du terme « corps simple ».

Un **corps simple** est un composé chimique qui n'est constitué d'un **seul élément chimique**, comme par exemple le dihydrogène, le carbone graphite, le carbone diamant, le sodium métallique,...

2. Donner la configuration électronique de l'atome d'indium dans son état fondamental. On précisera quels sont les électrons de valence de l'atome d'indium.

En utilisant la règle de Klechkowski, le principe d'exclusion et la règle de Hund (si l'on devait préciser le remplissage de la dernière sous-couche), on établit sans difficulté la configuration de l'atome d'indium :

La configuration électronique fondamentale de l'atome d'indium est :

$$\mathbf{1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^1}$$

En réordonnant les sous-couches par valeur de n croissante :

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ \mathbf{5s^2\ 5p^1}$

Les électrons de valence sont ceux associés au nombre quantique n principal le plus élevé et ceux des sous-couches (n-1)d ou (n-2)f en cours de remplissage. Ainsi, l'atome d'indium possède 3 électrons de valence, repérés en gras : $\mathbf{5s^2\ 5p^1}$.

3. Proposer une explication au fait que l'indium au nombre d'oxydation +III est plus fréquent dans la nature que l'indium au nombre d'oxydation +II.

Ce degré est plus commun car il correspond au départ des 3 électrons de valence de In, ; avec le degré d'oxydation + II, il resterait un électron seul dans l'orbitale atomique 5s, or celui-ci, seul, part facilement.

A.4. Les ions iodure et le diiode

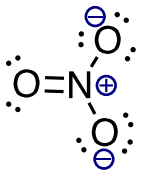
Dans l'eau de mer, on trouve l'élément iode principalement sous forme d'ions iodure. Les algues ainsi que divers animaux marins assimilent ces ions iodure et les concentrent. Ainsi, certaines algues, comme le varech, sont particulièrement riches en iode. Le **document 1**, proposé en début d'énoncé, relate la découverte du diiode par Bernard Courtois en 1811.

Le salpêtre $KNO_3(s)$ contient l'ion nitrate NO_3^-. Expérimentalement, on observe que cet ion est plan, que tous les angles $\widehat{ONO}$ ont pour valeur 120° et que les trois liaisons de cet ion ont la même longueur : 122 pm.

4. Proposer une formule de Lewis pour l'ion nitrate NO_3^-.

NO_3^- :

5+3x6+1 = 24 et 24/2 = **12 doublets à répartir** :



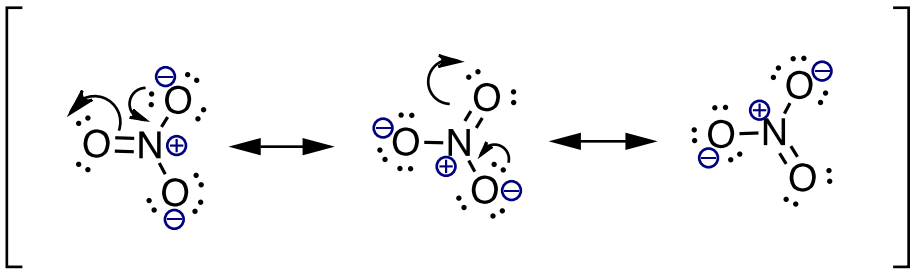
Autour de N, l'environnement est de type AX_3E_0 alors d'après la méthode VSEPR, on prévoit donc une **géométrie plane trigonale avec des angles valant 120°**.

5. Indiquer pourquoi la formule de Lewis proposée à la question précédente ne permet pas permet d'expliquer l'ensemble des observations expérimentales sur la structure de l'ion nitrate.

Avec le seul schéma précédent, nous devrions avoir deux liaisons assez longues (l = 143 pm), car simples, et une plus courte (l = 118 pm), car double. Or cela ne correspond pas aux observations expérimentales : **il faut plusieurs schémas de Lewis, appelé formes mésomères pour mieux décrire l'ion nitrate**.

6. Proposer alors une explication aux observations expérimentales sur la structure de l'ion nitrate, grâce à la théorie de la mésomérie et à la théorie VSEPR.

Proposons les formes mésomères décrivant bien l'ion nitrate :



Ainsi, toutes les liaisons sont équivalentes et elles ont la même longueur : 122 pm, et nous remarquons bien que : **118 < l < 143 pm**

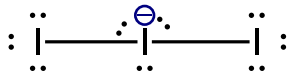
En présence d'ions iodure, le diiode forme l'ion triiodure I_3^-. Expérimentalement, on observe que cet ion est linéaire ($\widehat{III} = 180°$).

7. Proposer une formule de Lewis de l'ion triiodure. En déduire une explication de sa linéarité simple basée sur les répulsions entre doublets libres.

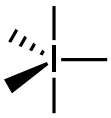
I est un halogène donc possède 7 électrons de valence

I_3^- : 3x7+1 = **22 électrons de valence donc 11 doublets**.

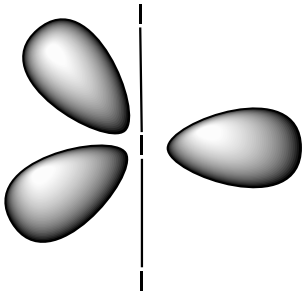
Schéma de Lewis : on place les 3 atomes, on les connecte, on respecte la règle de l'octet pour les 2 atomes terminaux et l'atome central porte donc 3 doublets libres.



Alors la géométrie autour de l'atome central est celle d'un édifice de type AX_2E_3. Elle dérive de la géométrie bipyramidale à base triangulaire (2+3=5) :



Si la géométrie est linéaire, ça signifie donc que les **deux atomes d'iode sont sur l'axe vertical**, donc en position axiale, et **les trois doublets libres dans le plan équatorial** :



Cela peut s'interpréter en disant qu'ainsi placés, **les répulsions entre les paires libres sont moins fortes entre elles car l'angle est le plus grand possible** (120° entre deux paires libres, et non pas 90°). D'où la géométrie linéaire observée pour l 'ion triiodure.

On donne ci-dessous la solubilité *s* du diiode à 25 °C dans différents solvants :

	eau pure	solution aqueuse à 20 $g \cdot L^{-1}$ en KI	cyclohexane
$s(I_2)$ / $g \cdot L^{-1}$	0,34	> 10	21,73

8. Proposer une explication à ces différences de solubilité, basée sur les interactions de faible énergie.

La molécule de diiode est une molécule **apolaire**.

La molécule d'eau est une molécule **polaire**.

Les interactions entre molécules de diiode d'une part et entre molécule d'eau d'autre part sont différentes : il n'y a pas de liaison de même type qui s'établissent entre le diiode et l'eau, et pas de liaisons hydrogène non plus.

Par contre, avec le cyclohexane, molécule apolaire également, les interactions diiode-cyclohexane sont aussi des interactions semblables entre molécules apolaires : cela explique la grande solubilité du diiode dans ce solvant.

Lorsqu'une solution aqueuse contient des ions iodure, I^-, il se forme l'ion triiodure I_3^-, et les ions sont bien solvatés par l'eau par des interactions ions – dipôles, la solubilité du diiode augmente donc par rapport à sa solubilité dans l'eau pure (mais il est donc présent sous la forme d'ions triiodure).

Deuxième partie : cristallographie

On donne : constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}02.10^{23}$ mol^{-1}.

Exercice 1 :

L'argent cristallise dans un système qui peut être décrit par une maille cubique, d'arête a = 408,6 pm. a est appelé « paramètre de la maille ».
La masse volumique de l'argent est $\rho_{Ag} = 10{,}5.10^3$ kg.m^{-3}.
La masse molaire de celui-ci est de 107,9 g.mol^{-1}.

Déterminer N, le nombre d'atomes d'argent dans la maille cubique.

Nous savons que la masse volumique peut s'exprimer à partir du volume et de la masse a de la maille :

Si nous appelons Z le nombre d'atomes d'argent dans la maille, alors :

$$\rho_{Ag} = \frac{masse\ de\ la\ maille}{volume\ de\ la\ maille}$$

$$\rho_{Ag} = \frac{N\ .M_{Ag}}{N_A.a^3}$$

$$10{,}5.10^3 = \frac{N\ .107{,}9.10^{-3}}{N_A.(408{,}6.10^{-12})^3}$$

$$\boxed{N = 3{,}94}$$

Comme le nombre d'atome d'argent est entier, il y a donc **4 atomes d'argent** par maille.

Remarque : nous avons depuis vu que l'argent cristallise dans la structure cubique à faces centrées.

Exercice 2 :

La carboglace, ou CO_2 solide, a une structure cubique, et la maille décrivant cette structure est cubique, de paramètre de maille a (=arête du cube). La maille contient 4 molécules de CO_2.
La masse molaire du dioxyde de carbone est de 44 grammes par mole pour une densité d de 1,56. Calculer le paramètre de maille a.

Nous savons que la masse volumique peut s'exprimer à partir du volume et de la masse a de la maille. Si la densité est 1,56 la masse volumique est égale à : $1{,}56.10^3$ kg.m^{-3}.

$$\rho_{CO2} = \frac{masse\ de\ la\ maille}{volume\ de\ la\ maille}$$

$$\rho_{Ag} = \frac{4\ .M_{CO2}}{N_A.a^3}$$

$$1{,}56.10^3 = \frac{4\ .44{,}0.10^{-3}}{N_A.(a)^3}$$

$$\boxed{\boldsymbol{a = 572\ pm}}$$

FIN