

CENTRALE PC 2013

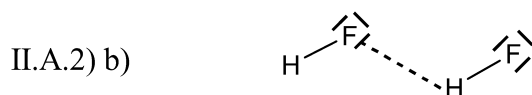
PARTIE II

II.A.1) a) Les halogènes qui sont les éléments de la colonne 17 sont plus électronégatifs que l'hydrogène. Les composés hydrogénés (HX) de la colonne 17 sont donc polaires alors que ceux (H₄Y) de la colonne 14 sont apolaires en raison de la géométrie des molécules de type AX₄. Les interactions de Van der Waals entre molécules de HX sont plus importantes qu'entre molécules H₄Y. Lors de l'ébullition, il y a rupture partielle de ces interactions, il faut fournir plus d'énergie, ici sous forme thermique, aux composés HX.

II.A.1) b) Lorsque l'on passe de Cl à I, la taille de X et donc la polarisabilité de la liaison HX croissent. Il en est de même des interactions de Van der Waals, en ce qui concerne l'induction (Debye) et la dispersion (London).

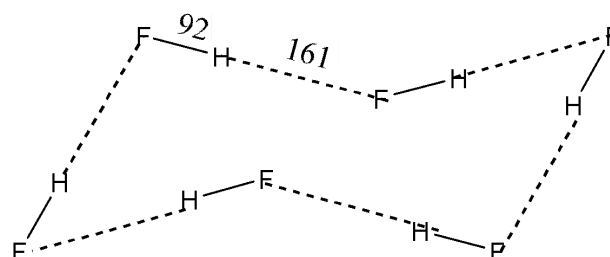
II.A.1) c) Le fluor, élément de petite taille et de forte électronégativité, participe à des liaisons hydrogène importantes qui sont à l'origine de températures de changements d'état « anormalement » élevées.

II.A.2) a) L'association résulte de liaisons hydrogène entre molécules de HF.



II.A.2) c) et d)

La distance de 92 pm correspond à une longueur de liaison covalente, celle de 161 pm correspond à une longueur de liaison hydrogène.



Les liaisons hydrogène, plus faibles que les liaisons covalentes sont plus longues que ces dernières.

II.A.2) e) En notant x la fraction molaire en monomère

$$d = \frac{M}{M_{air}} = \frac{x.M_{HF} + (1-x).M_{(HF)_6}}{M_{air}} = \frac{(6-5x).M_{HF}}{M_{air}} \quad \text{soit} \quad x = 1,2 - \frac{d.M_{air}}{5M_{HF}}$$

θ (°C)	22	63	48	62	70
x	0,629	0,884	0,983	0,999	1,000

II.A.2) f) La dissociation de hexamère en monomère est endothermique car il faut rompre des liaisons hydrogène. Lorsque la température augmente, la dissociation est favorisée, la fraction molaire en monomère croît, donc la densité diminue car la même masse est répartie sur un plus grand nombre de molécules.

II.A.2) g)
$$K_1 = \frac{(x_{HF})^6 . P^5}{(1-x).(P^\circ)^5} = \frac{(x_{HF})^6}{(1-x)}$$
 car la pression totale P est de 1 bar.

T (K)	295	309	321	335	343
K_l	0.167	4,11	53,1	994	
$\ln K_l$	- 1,79	1,41	3,97	6,90	

II.A.2) h) La relation de Van't Hoff s'écrit $\frac{d \ln K_l}{dT} = \frac{\Delta_r H_1^0}{RT^2}$ dont l'intégration, dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, conduit à $\ln K_l = -\frac{\Delta_r H_1^0}{RT} + C$. On réalise une régression linéaire en portant $\ln K_l$ en ordonnée et $1/T$ en abscisse. On obtient un excellent coefficient de corrélation $-0,9998$, la pente vaut $-21,4 \cdot 10^3$ d'où $\Delta_r H_1^0 = 178 \text{ kJ.mol}^{-1}$

II.A.2) i) La dissociation d'une mole de dimère s'accompagne de la rupture de 6 moles de liaisons hydrogène. $D_{LH} = 178/6 = 29,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$

II.B.1) a) Le chlore est en dessous du fluor dans la colonne des halogènes. L'électronégativité du fluor est supérieure à celle du chlore.

II.B.1. b) Situé en dessous du fluor, le chlore génère l'anion chlorure qui a un rayon ionique plus important que celui du fluorure, il est donc plus polarisable.

Chlorure : rayon : 181 pm ; polarisabilité : $46 \times 10^{-30} \text{ m}^3$

Fluorure : rayon : 136 pm ; polarisabilité : $13 \times 10^{-30} \text{ m}^3$

II.B.2) a) cf. cours, rappelons que la structure de type CsCl est cubique (et non cubique centrée), la coordination est [8-8]. En considérant qu'il ne peut y avoir contact anion-anion et, qu'à la limite, cations et anions peuvent être tangents on : $\underline{R^+/R^-} \geq \sqrt{3} - 1$

II.B.2) b) cf. cours, $\sqrt{2} - 1 \geq \underline{R^+/R^-} \geq \sqrt{3} - 1$

II.B.2) c) cf. cours, coordination [8-4] ; $\underline{R^+/R^-} \in \left[\sqrt{\frac{3}{2}} - 1; \sqrt{2} - 1 \right]$

II.B.3) a) NH_4^+ de type AX_4 donc géométrie tétraédrique. Les quatre atomes liés à l'azote étant identiques, le tétraèdre est régulier, les angles de liaison sont égaux à $109,5^\circ$. L'ammoniac NH_3 est de type AX_3E_1 , la forte répulsion due au doublet non liant fait que les angles de liaison sont inférieurs à $109,5^\circ$.

II.B.3) b) En admettant un contact anion-cation, ce dernier a lieu sur une diagonale principale du cube donc, $R^+ + R^- = a_{\text{theo}} \sqrt{3}/2$ soit $a_{\text{theo}} = 380 \text{ pm}$ qui est la valeur tabulée, il y a donc contact. $R^+/R^- = 0,82 > 0,73$, il y a accord avec la condition précitée.

II.B.3) c) L'anion fluorure est moins polarisable que l'anion chlorure, donc le caractère ionique est plus marqué pour NH_4F que pour NH_4Cl .

II.B.3) d) Le rayon de l'anion est inférieur à celui du cation. Il faut alors envisager le contact cation-cation comme cas limite, d'où l'étude du rapport R^-/R^+ qui vaut 0,92.

Une structure possible est de type CsCl.

La coordinence [4-4] respecte la géométrie tétraédrique du cation ammonium, ce qui permet un alignement des atomes N-H---F (liaison hydrogène linéaire). (Pour info, NH_4F adopte une structure de type würtzite.)

Cette situation se trouve dans la glace type diamant.

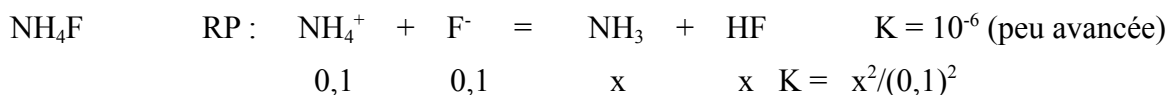
II.B.4) a) Le fluorure d'ammonium est plus soluble que le chlorure d'ammonium. Dans le cristal, on peut penser que les interactions attractives sont un peu plus importantes dans NH_4F que dans NH_4Cl , lorsque l'on se place dans un modèle purement ionique. De plus, dans le fluorure existent des liaisons hydrogène qui sont absentes ou moins marquées qu'avec le chlorure.

La solvation par l'eau de l'anion fluorure est nettement plus importante que celle de l'ion chlorure en raison d'une plus petite taille (interactions-ions-dipôles) et de liaisons hydrogène. Ce dernier critère est prédominant lors de la solubilisation.

NDLR. Un vieux débat qui, sauf erreur de ma part, n'est pas clos est l'existence ou non des LH entre des atomes d'hydrogène et de chlore, d'où les précautions dans le texte.

II.B.3) b)

NH_4Cl : $\text{pH} \approx 5,1$ (classique)



$$x = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{pH} = 3,2 + \log(0,1/10^{-4}) = 6,2$$

On vérifie que

la réaction est peu avancée car $10^{-4} \ll 0,1$

les ions hydroxyde et oxonium sont minoritaires $[\text{HO}^-] < [\text{H}^+] = 10^{-6,2} \ll 10^{-4}$

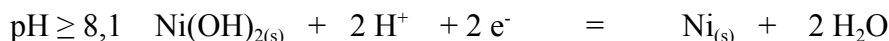
$$\text{pH} = 6,2$$

II.C. On se place dans le modèle simpliste de la liaison métallique dans lequel, en moyenne, approximativement un électron est libéré par atome. Ces électrons sont libres de se déplacer dans tout le solide assurant une forte conductivité électrique.

II.C.1) a) Aux potentiels les plus élevés on trouve les éléments sous la forme la plus oxydée (degré d'oxydation maximale), au pH les plus forts on trouve les formes basiques

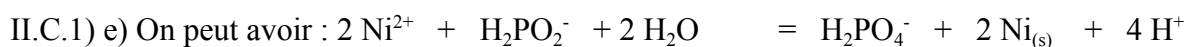


II.C.1) c) pH d'apparition de $\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)} = 8,1$



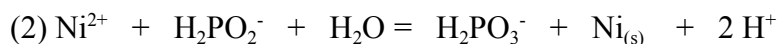
E_f est du type : $\alpha - 0,06 \text{ pH}$, par continuité à $\text{pH} = 8,1$, il vient : $E_f = 0,18 - 0,06 \text{ pH}$

II.C.1) d) Les domaines de Ni^{2+} et de H_2PO_2^- sont disjoints. La seule contrainte porte sur les domaines de prédominance de H_2PO_2^- et de Ni^{2+} pour éviter la précipitation de l'hydroxyde soit $1 < \text{pH} < 8,1$.

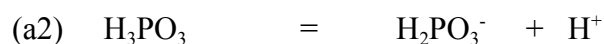
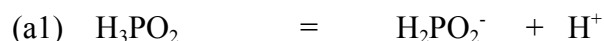
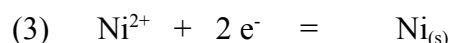
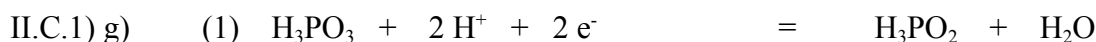


qui serait observée en présence d'un excès de Ni^{2+} .

En présence d'un excès d'hypophosphite, on aurait plutôt :



II.C.1) f) Il y a accord avec la réponse de la question précédente car il est logique que le réducteur soit en excès. Par contre il est surprenant de demander une interprétation cinétique à partir, uniquement, de données thermodynamiques. Peut-être était-il espéré lire que l'écart de potentiel augmentant avec le pH, la constante apparente (ou conditionnelle) augmentait aussi ?



(2) = (3) - (1) - (a1) + (a2) soit $RT \ln(K_2) = 2F(E_3^\circ - E_1^\circ) - RT \ln(K_{a1}) + RT \ln(K_{a2})$

$$K_2 = 1,4 \cdot 10^2$$

II.C.1) h) Il s'agit de la réduction de l'eau par l'hypophosphite



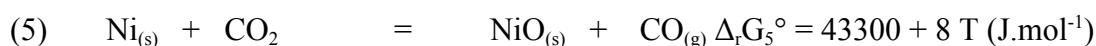
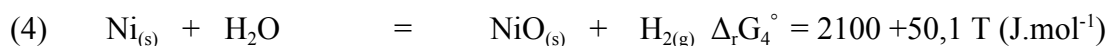
II.C.1) i) (2) produit des H^+ , donc le pH diminue.

II.C.1) j) En milieu basique, la réduction de l'eau est moins importante et le pouvoir réducteur de l'hypophosphite est plus marqué, par contre les cations nickel(II) sont complexés et ont donc un caractère oxydant plus faible. La complexation évite la précipitation de l'hydroxyde.

II.C.1) k) Avec les notations habituelles : $\Delta m = \rho \cdot S \cdot \Delta e = \rho \cdot S \cdot v \cdot \Delta t$ avec $v = 19 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

$$\Delta m = 360 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$$

II.C.2) a) L'eau et le dioxyde de carbone peuvent oxyder le nickel.



II.C.2) b) On évite l'oxydation du nickel, lorsque l'affinité chimique est négative.

$$\mathcal{R} = RT \cdot \ln(K/Q_r) \text{ A } 1273 \text{ K, } K_4 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ et } K_5 = 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ soit } \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} > 2 \cdot 10^{-3} \text{ et } \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} > 6,4 \cdot 10^{-3}$$

II.C.3) a) AEQS à $\text{Ni}(\text{CO})_3$: $r_1 \approx r_{-1} + r_2 \quad r = - \frac{d[\text{Ni}(\text{CO})_4]}{dt} = r_1 - r_{-1} \approx r_2 = k_2[\text{Ni}(\text{CO})_3]$

Grâce à l'AEQS, on obtient $r = \frac{k_1 k_2 c}{4k_{-1}(c_0 - c) + k_2}$

II.C.3) b) La loi de vitesse devient - $\frac{dc}{dt} = \frac{k_1 k_2 c}{4k_{-1}(c_0 - c)}$ soit $c_0 \ln(c_0/c) + (c - c_0) = k_1 \cdot k_2 \cdot t / 4k_{-1}$

II.C.3) c) La loi de vitesse devient - $\frac{dc}{dt} = \frac{k_1 c}{4}$ soit $\ln(c_0/c) = k_1 \cdot t$

II.C.3) d) C'est donc l'hypothèse $k_{-1}[\text{CO}] \gg k_2$ qui convient.