

Équilibres & architecture de la matière

Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

2018-11-14

Question de cours :

Construction du tableau périodique & évolution de quelques grandeurs chimiques au sein du tableau périodique. Vous pourrez donner quelques conséquences de ces évolutions.

Exercice 1.A : Conductivité électrique

La conductivité électrique noté σ d'un conducteur est lié à la mobilité μ des porteurs de charges par $\sigma_k = n_k \cdot e \cdot \mu_k$ où n_k est la densité volumique du porteur de charge k , μ_k la mobilité du porteur de charge k et e la charge élémentaire. On aura alors :

$$\sigma = \sum_k \sigma_k = \sum_k n_k \cdot e \cdot \mu_k \quad (1)$$

- 1 Représenter la maille du cuivre métallique qui est de structure *CFC* et la structure du silicium qui est de structure diamant. Vous préciserez les axes, la multiplicité de maille ainsi que la compacité associée.
- 2 Dans le cas du cuivre métallique ($a = 361$ pm pour $\sigma = 5.8 \cdot 10^7$ S m⁻¹ à 20 °C), la mobilité est $\mu = 4.4 \cdot 10^{-3}$ m s⁻² V⁻¹, à 20 °C; en déduire le nombre d'électrons de conduction par atome de cuivre.
- 3 Que peut-on dire de la conductivité électrique du silicium (structure diamant de paramètre $a = 357$ pm) à 300 K, $\sigma_{Si} = 3.8 \cdot 10^{-4}$ S m⁻¹? Cette conductivité résulte du déplacement d'électrons (densité n_- ; mobilité $\mu_- = 0.13$ m s⁻² V⁻¹ à 300 K) et des trous résultants (densité n_+ ; mobilité $\mu_+ = 0.05$ m s⁻² V⁻¹ à 300 K). Déterminer le nombre de porteurs d'électrons libre par atomes de silicium. Conclure.
- 4 Comment justifier que la conductivité d'un métal diminue avec la température alors que celle d'un semi-conducteur augmente avec la température?
- 5 Qu'appelle-t-on un dopage d'un semi-conducteur? Illustrer vos propos sur un exemple de votre choix en vous appuyant sur le tableau périodique fourni par le correcteur. Estimer la conductivité du silicium dopé au phosphore (5 ppm).

Exercice 2.A : Agent de contraste en IRM (inspiré de ENS PC 2009)

On va chercher ici à s'intéresser à la conception d'un agent de contraste de phase très employé en IRM.

1 Choix du métal

La configuration électronique du gadolinium à l'état atomique est $[\text{Xe}]6s^2 4f^7 5d^1$ (soit $Z = 64$). Les tableaux et consignent respectivement les énergies des orbitales de valence, et les énergies d'ionisation successives de cet élément.

- 1 Le degré d'oxydation stable du gadolinium est le degré $+III$. À l'aide du tableau 1, donner, en justifiant, la configuration électronique des ions Gd^{3+} .
- 2 Interpréter les valeurs du tableau, et justifier la stabilité du degré $+III$ d'oxydation du gadolinium.
- 3 Un agent de contraste d'IRM efficace doit porter une valeur de spin élevée. Donner la valeur de spin total des ions Gd^{3+} , puis montrer, à l'aide d'une analyse bloc par bloc de la classification périodique, que le gadolinium est le meilleur choix de métal pour fabriquer un agent de contraste d'IRM.

2 Choix du ligand

Le gadolinium libre est toxique pour l'homme. Pour «masquer» sa toxicité, on complexe le gadolinium par des ligands polydentates (DTPA) ou macrocycliques (DOTA). Les complexes ainsi formés sont plus stables que leurs homologues formés à partir de ligands monodentates.

Étude de l'effet chélate. Un complexe avec un ligand chélatant (polydentate) est plus stable qu'un complexe des ligands monodentates. C'est l'effet chélate. Pour comprendre cette affirmation, on étudie les réactions de complexation dans l'eau du nickel II avec plusieurs ligands. Afin de tirer des conclusions, on comparera entre elles les réactions de complexations offrant la même sphère de coordination au métal. On précise qu'en solution aqueuse, les ions nickel II «libres» sont en fait présents sous la forme $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Le tableau 3 présente les grandeurs thermodynamiques associées aux réactions de complexations présentées

- 1 Écrire l'équation-bilan des réactions de complexation 5 et 6 en prenant comme réactif le nickel II sous la forme $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.
- 2 En comparant les réactions conduisant à des complexes offrant la même sphère de coordination au nickel, déterminer quelle est la principale contribution à l'effet chélate.
- 3 Fournir une interprétation moléculaire à cette contribution principale
- 4 Interpréter l'évolution de l'enthalpie standard de réaction quand on compare les réaction 2, 4 et 6.

Étude de l'effet macrocycle

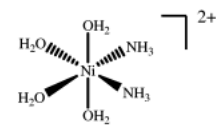
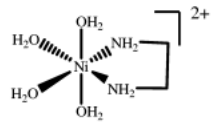
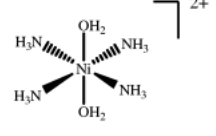
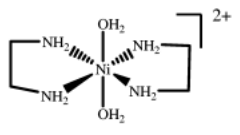
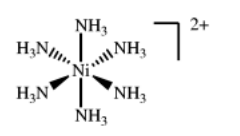
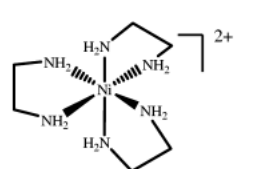
Un complexe formé à partir d'un ligand macrocyclique est plus stable que son homologue formé à partir d'un ligand acyclique. C'est l'effet macrocycle. Afin de comprendre les réactions de complexation du nickel II (sous forme $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$) avec les deux ligands de la figure . Les données thermodynamiques liées à ces réactions sont présentées dans le tableau 4.

La formation du complexe peut être décrite, de manière très schématisée, par la succession d'étapes suivantes :

Étape 1 : réorganisation du ligand autour du métal.

Étape 2 : réaction de complexation entre le métal et le ligand réorganisé.

- 6 La réorganisation du ligand **A** autour du métal est défavorable enthalpiquement. Proposer une interprétation.
- 7 Déterminer le signe de l'entropie standard de réorganisation du ligand **A**.
- 8 Que peut-on dire de l'entropie standard et de l'enthalpie standard de réorganisation du ligand **B** ?
- 9 Les données thermodynamiques associées à l'étape 2 peuvent être considérées comme identiques pour les deux ligands. Justifier cette hypothèse, puis évaluer le signe des contributions enthalpique et entropique associées à cette étape.
- 10 Expliquer les différences entre les valeurs des enthalpies et entropies standard pour les réactions des ligands **A** et **B**, puis conclure quant à la nature de l'effet macrocycle.

Réaction de Complexation	Ligand	Complexe
1	NH_3	
2	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	
3	NH_3	
4	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	
5	NH_3	
6	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	

Quelques réactions de complexation du nickel II ($\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$).

FIGURE 1 – Ligands **A** et **B** pour l'étude de l'effet macrocycle

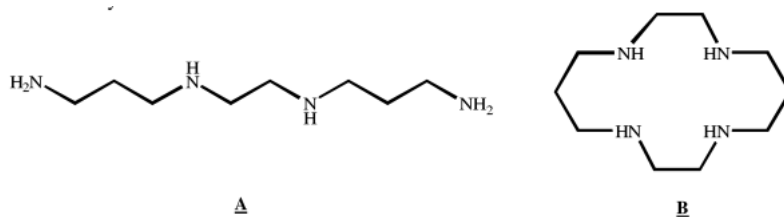


FIGURE 2 – Ligands **A** et **B** pour l'étude de l'effet macrocycle

Energies des orbitales de valence

Orbitale	6s	4f	5d	6p
Energie (en eV)	-22	-59	-28	-17

tableau 1 : énergies des orbitales de valence du gadolinium en eV.

Energies d'ionisation

Energie (en kJ.mol ⁻¹)	1° ionisation (I ₁)	2° ionisation (I ₂)	3° ionisation (I ₃)	4° ionisation (I ₄)	I ₁ + I ₂ + I ₃
Gd	593	1167	1990	4250	3750

tableau 2 : énergies d'ionisation du gadolinium en kJ.mol⁻¹.

Effet chélate

Réaction	log K	$\Delta_r G^\circ$ (en kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_r H^\circ$ (en kJ.mol ⁻¹)	$T\Delta_r S^\circ$ (en kJ.mol ⁻¹)
1	5,06	-28,8	-32,6	-3,8
2	7,35	-41,9	-37,7	4,2
3	8,09	-46,5	-65,3	-18,8
4	13,5	-77,4	-76,6	0,8
5	9,05	-51,7	-100	-48,3
6	17,6	-101	-117	-16,0

tableau 3 : grandeurs thermodynamiques des réactions de formation de quelques complexes de Ni²⁺ à 25°C présentées dans l'Annexe 2.

Effet macrocycle

	Ligand A	Ligand B
log K°	11,2	15,3
$\Delta_r H^\circ$ (en kJ.mol ⁻¹)	-44,4	-61,9
$\Delta_r S^\circ$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	66,5	85,8

tableau 4 : données thermodynamiques relatives à l'effet macrocycle à 25 °C.

FIGURE 3 – Données exercice 2.A

Équilibres & architecture de la matière

Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

2018-11-14

Question de cours :

Grandeurs de réaction : origine et expression. Vous partirez des identités thermodynamiques et remonterez aux grandeurs de réactions associées aux fonctions d'états ainsi qu'à la constante de réaction.

Exercice 1.B : Étude de la structure d'une ferrite

L'oxyde Fe_3O_4 peut être décrit comme un empilement cubique compact (cubique à faces centrées) des ions oxyde, les ions fer (II) et fer (III) se plaçant dans les sites interstitiels.

- 1 Réaliser un schéma en perspective représentant les ions oxyde présents dans une maille élémentaire.
- 2 De combien d'ions oxyde est constitué le motif de cet empilement ?
- 3 Déterminer le rayon des sites tétraédriques.
- 4 Déterminer le rayon des sites octaédriques.
- 5 En ne tenant compte que de critères purement géométriques, est-il possible de placer les ions fer dans les sites interstitiels sans déformation de l'empilement des ions oxydes ? Discuter.
- 6 Dans le cas de l'oxyde de fer Fe_3O_4 les ions fer(III) se placent dans des sites octaédriques, les ions fer(II) se placent pour moitié dans des sites octaédriques et pour moitié dans les sites tétraédriques. Quelles proportions de chaque type de sites sont occupées par des ions fer ?
- 7 Préciser les dimensions de la maille élémentaire de l'oxyde Fe_3O_4 .

Données :

ions	O_2^-	Fe^{2+}	Fe^{3+}
rayons (en pm)	140	76	64

FIGURE 4 – Rayons ioniques

Exercice 2.B : Synthèse industrielle de l'éthanthiol (inspiré de l'agro-véto 2012)

A. Atomistique et propriétés physiques

- 1 Donner la configuration électronique de l'atome d'oxygène et de l'atome de soufre dans leur état fondamental. Dans quelle colonne se trouvent ces éléments dans la classification périodique ?

- 2 En déduire, de l'atome d'oxygène et de soufre, lequel est le plus volumineux. Lequel est le plus électronégatif? Justifier rapidement.
- 3 Les thiols sont beaucoup moins solubles dans l'eau que les alcools correspondants. Par exemple, la solubilité de l'éthanethiol est de 6.8 g L^{-1} dans l'eau à 20°C , alors que l'éthanol est soluble en toute proportion dans l'eau. En revanche, les thiols sont solubles en milieu très basique. Interpréter chacune de ces deux observations expérimentales.
- 4 Donner une représentation de Lewis et la géométrie selon la théorie VSEPR de la molécule de sulfure d'hydrogène H_2S d'une part, et de l'ion sulfate SO_4^{2-} d'autre part. Comparer les valeurs des angles de liaisons entre chaque espèce.

B. Synthèse industrielle de l'éthanethiol

L'éthanethiol peut être obtenu industriellement par réaction entre le sulfure de dihydrogène et l'éthène en phase gazeuse, dans un réacteur maintenu à 200°C sous pression de 1 bar en présence d'un catalyseur à base d'oxyde de chrome Cr_2O_3 . L'équation de réaction de la réaction étudiée est :



- 5 Calculer l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction à 298 K. Commenter le signe de l'entropie standard de réaction.
- 6 En considérant les enthalpies standard et les entropies standard indépendantes de la température, donner l'expression de l'enthalpie libre standard de la réaction pour toute température T .
- 7 Calculer la constante d'équilibre de la réaction à 200°C .
- 8 Définir et déterminer la variance du système dans le cas où l'équilibre est réalisé en partant d'éthène et de sulfure d'hydrogène dans des proportions stoechiométriques. Commenter.
- 9 Quelle est l'influence d'une augmentation de température à pression constante sur l'équilibre? Quelle est l'influence d'une augmentation de pression à température constante sur l'équilibre?
- 10 Le mélange initial contient $n(\text{C}_2\text{H}_4) = n(\text{H}_2\text{S}) = n_0 = 3 \text{ mol}$. Sur la base de considérations thermodynamiques, déterminer le taux de conversion de l'éthène en éthanethiol, à 200°C et pression fixée à 1.00 bar. On rappelle que le taux de conversion est le rapport de la quantité de thiol formé par la quantité d'alcène.

Données :

Espèces	$\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ$ (en kJ mol^{-1})	52.4	-20.6	-37.4
S_m° (en $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	219.3	205.8	286.0

FIGURE 5 – Données thermodynamiques à 298 K

Équilibres & architecture de la matière

Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

2018-11-14

Question de cours :

Types de cristaux : origine de la cohésion et conséquences sur leurs propriétés.

Exercice 1.C : Transition électronique d'un hydrogènoïde

I Energie d'un photon

- 1 Rappeler l'expression de l'énergie E d'un photon en fonction de la fréquence ν de l'onde électromagnétique correspondante puis de sa longueur d'onde λ . Précisez les unités de chaque grandeur et constantes.
- 2 Etablir la loi numérique entre l'énergie E du photon exprimée en eV et la longueur d'onde λ en nm.

II Hydrogènoïdes

- 1 Rappeler la formule de l'énergie d'un hydrogènoïde en fonction de Z le nombre atomique de l'hydrogènoïde, n le nombre quantique principal et d'une constante dont vous préciserez le nom et l'unité.
- 2 Sur un diagramme d'énergie, représenter les niveaux d'énergie de l'hydrogènoïde en indiquant l'état fondamental et les deux premiers niveaux excités. Les énergies seront exprimées en fonction du numéro atomique Z .
- 3 Combien d'orbitales atomiques (OA) sont associées au niveau $n = 4$? Donner le nom de chaque OA.

III Absorption et émission

- 1 A l'aide d'un schéma clair, définir les processus d'absorption et d'émission.
- 2 L'électron d'un hydrogènoïde passe d'un niveau d'énergie (de nombre quantique principal n) à un niveau d'énergie plus élevé (de nombre quantique principal m) en absorbant un photon de longueur d'onde λ . Établir une relation entre λ , n , m et Z .

IV Effet photoélectrique L'effet photoélectrique désigne l'émission d'électrons par ionisation lorsqu'un matériau, généralement métallique, est exposé à un rayonnement électromagnétique de fréquence suffisamment élevée. Albert Einstein fût le premier, en 1905, à expliquer l'effet photoélectrique (en proposant la dualité onde-corpuscule). Cela lui valut le prix Nobel de physique en 1921

- 1 A quoi correspond selon vous l'énergie de première ionisation d'un atome? Quelle est sa valeur pour un ion hydrogènoïde, sachant que c'est une énergie qu'il est nécessaire de fournir?
- 2 On ionise un atome d'hydrogène dans son état fondamental grâce à un flux de photons d'énergie 14.2 eV. En considérant que l'électron absorbe l'intégralité de l'énergie fournie par le photon, et que l'énergie excédentaire après le processus d'ionisation est transformée en énergie cinétique, calculer la vitesse v de l'électron après ionisation.

Exercice 2.C : Réaction chimique, évaluation des variations d'enthalpie libre, enthalpie et entropie (inspiré de E3A 2001)

Tous les systèmes réactionnels envisagés dans ce problème sont fermés et en contact avec un thermostat de température $T_0 = 298 \text{ K}$ et un réservoir de pression $P_0 = 1 \text{ bar}$.

Dans toutes les transformations considérées dans le problème, les états initiaux et finaux sont des états d'équilibre physique où le système est à la température T_0 et à la pression P^0 .

On notera $R = 8,31 \text{ J K}^{-1}$ la constante des gaz parfaits. La pression standard est $P^0 = 1 \text{ bar}$. Tous les gaz sont supposés parfaits, et les mélanges considérés sont tous idéaux. Les résultats numériques seront donnés avec 2 chiffres significatifs.

I. Préliminaires Au cours d'une réaction chimique, le système réactionnel subit une transformation durant laquelle son entropie varie de ΔS , son enthalpie de ΔH et son enthalpie libre de ΔG , et au cours de laquelle il échange une chaleur Q avec le thermostat. On note par ailleurs S_{cr} l'entropie créée au cours du processus, qu'on appelle aussi parfois « création d'entropie », « entropie produite » ou « variation d'entropie de l'univers ».

- 1 Exprimer S_{cr} en fonction de ΔS , Q et T_0 . Comment se exprime le deuxième principe de la thermodynamique ? Indiquer en quoi il s'agit d'un principe d'évolution.
- 2 Démontrer soigneusement que $\Delta H = Q$.
- 3 Exprimer ΔG en fonction de T_0 et S_{cr} . Que peut-on dire du signe de ΔG ?

II. Formation du chlorure d'hydrogène Le système réactionnel est initialement constitué d'un mélange homogène de 1 mol de $\text{H}_2(\text{g})$ et de 1 mol de $\text{Cl}_2(\text{g})$. Ces deux gaz réagissent selon la réaction :



pour laquelle on donne $\Delta_r H^0 = -185 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^0 = 20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

- 1 Évaluer numériquement la constante d'équilibre K^0 de l'équation 3 à 298 K. Dans toute la suite, on suppose la réaction totale. Commenter.
- 2 Quelle est la variation d'enthalpie ΔH du système réactionnel entre l'état initial et l'état d'équilibre ? Commenter son signe. On rappelle que pour un mélange d'espèces physico-chimiques indexées par i , contenant une quantité de matière n_i de l'espèce i , l'enthalpie libre s'écrit $G = \sum n_i \mu_i$, où μ_i désigne le potentiel chimique de l'espèce i dans le mélange i considéré.
- 3 Rappeler sans démonstration l'expression du potentiel chimique μ_i d'un gaz parfait i dans un mélange idéal de gaz parfaits, à température T , à 0 pression (totale) P en fonction de son potentiel chimique standard $\mu_i(T)$, de sa fraction molaire x_i en phase gazeuse, de la température et de la pression.
- 4 Calculer la variation d'enthalpie libre ΔG du système réactionnel en fonction de $\Delta_r G^0$, R et T_0 . En déduire numériquement l'entropie créée S_{cr} , puis la variation d'entropie ΔS du système. Comparer ΔS et S_{cr} . Quelle est la source principale de création d'entropie dans ce processus ?

III. Dissociation de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ On envisage maintenant la réaction de dissociation :



Le système réactionnel comprend initialement 1 mol de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$. On donne les valeurs thermodynamiques suivantes :

- 1 Calculer numériquement les enthalpie et entropie molaires standard de réaction de la réaction 4. Comparer l'entropie molaire standard de réaction à celle de la réaction 3. Interpréter physiquement. Calculer numériquement la constante d'équilibre de cette réaction.

Espèces	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	$\text{NO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ$ (en kJ mol^{-1})	9.16	33.2
S_m°	304	240

FIGURE 6 – Données thermodynamiques à 298 K

- 2 Calculer numériquement l'avancement ξ de la réaction à l'équilibre. Déterminer les quantités de chaque gaz .
- 3 Exprimer ΔH en fonction de ξ et $\Delta_r H^\circ$ et l'évaluer numériquement. Interpréter physiquement.
- 4 Un calcul similaire à celui effectué en question II.4 conduit à une entropie créée $S_{cr} = 3,1 \text{ J K}^{-1}$. Calculer numériquement ΔS et le comparer à S_{cr} . Quelle est ici la source principale de création d'entropie ? Comparer au résultat du II.4.