jeudi 15 janvier 2015

CHIMIE PCSI

Devoir Surveillé n°3

Durée du devoir : **1 heure 45**

L'utilisation de la calculatrice est autorisée

❒ Les exercices sont indépendants, et peuvent être traités dans un ordre quelconque. Beaucoup de questions sont totalement indépendantes les unes des autres dans un même exercice.

❒ Rendez des copies propres, lisibles, et dans lesquelles les numéros des questions seront bien reportés.

❒ Un résultat qui ne sera pas entouré ou souligné sera ignoré par le correcteur…

❒ Il n'est absolument pas nécessaire de tout traiter pour rendre une bonne copie !

Exercice 1 : QCM et petites questions 20 min

1) Associer l'élément chimique à sa famille.

Fluor F Z = 9	❑	❑	Gaz rares
Potassium Z=19	❑	❑	Alcalino-terreux
Argon Ar Z = 18	❑	❑	Halogènes
Calcium Ca Z = 20	❑	❑	Chalcogènes
Sélénium Se Z = 34	❑	❑	Alcalins

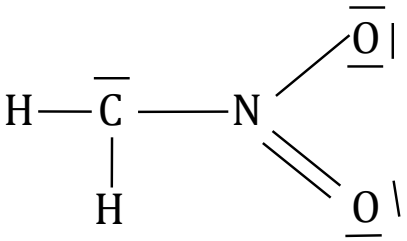
2) Laquelle de ces molécules ou ions est linéaire ? *Données :* $_1$H ;$_6$C ;$_7$N ;$_8$O ;$_{16}$S

CO_2	❑
H_2O	❑
SO_2	❑
NH_2^-	❑

3) Laquelle de ces molécules est un acide de Lewis? *Données :* $_1$H ;$_5$B ;$_7$N ;$_8$O ;$_9$F ;I *est un halogène.*

NH_3	❑
SO_3	❑
BF_3	❑
PI_3	❑

4) Sur cet ion, tous les doublets sont représentés mais aucune charge formelle n'est précisée : calculer la charge formelle portée par les atomes (dans le cas où elle est non nulle). *On précise que les numéros atomiques sont* 1 pour H, 6 pour C, 7 pour N et 8 pour O.



Exercice 2 : du bore à Bohr 30 min

L'élément

Le bore, symbole chimique B, désigne l'élément chimique de numéro atomique Z = 5.

1) Ecrire la configuration électronique fondamentale de l'atome de bore.

2) L'atome de bore possède-t-il des électrons non appariés (« célibataires ») ?

3) Proposer une configuration électronique excitée de l'atome de bore.

4) Ecrire le symbole de tous les éléments chimiques qui appartiennent à la même période (ou ligne) que le bore.

5) Quel élément chimique se trouve juste en dessous de lui dans la classification périodique ?

Bore et boranes

Etudions la molécule de borane, BH_3.

6) Quels sont les électrons de valence de l'atome de bore ? Proposer un schéma de Lewis pour cette molécule. *Le numéro atomique de* H *est* Z = 1.

7) Commenter ce schéma le mieux possible. Comment qualifie-t-on les composés semblables ?

En chimie organique, le borohydrure de sodium $NaBH_4$ est un composé ionique, qui contient un anion monochargé et un cation monochargé.

8) Sachant que le sodium est un alcalin (Z=11), quel est l'ion du sodium présent ?

9) En déduire la formule brute de l'anion. Proposez le schéma de Lewis de cet anion.

10) Commenter : la charge formelle (l*es* charge*s* ?) est-elle en accord avec la différence d'électronégativité observée : $\chi_P(H) = 2,2$ et $\chi_P(B) = 2,0$ dans l'échelle de Pauling ?

Le bore est extrait du *borax* $Na_2B_4O_7,10H_2O$ ou de la *kernite* $Na_2B_4O_7,4H_2O$. Lors de son extraction, le minerai est transformé en oxyde de bore, B_2O_3, par un acide, puis il est réduit par le magnésium $Mg_{(s)}$, lequel est oxydé en oxyde de magnésium.

11) Justifier la stoechiométrie de l'oxyde de bore, B_2O_3. *On rappelle que le numéro atomique de* O *est* Z = 8.

Le numéro atomique du magnésium est Z = 12.

12) Où se situe le magnésium dans la classification périodique ? A quelle famille appartient-il ?

13) Quelle est alors la formule de l'oxyde magnésium ?

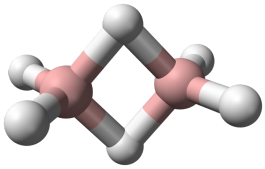
14) Proposer alors l'équation chimique équilibrée de la réduction de l'oxyde de bore par le magnésium, produisant du bore $B_{(s)}$ et de l'oxyde de magnésium.

Le bore obtenu est ensuite obtenu beaucoup plus pur en réduisant un composé volatil du bore comme BCl_3 par le dihydrogène sur un filament chaud en tantale.

15) Ecrire la configuration électronique fondamentale du tantale, de symbole chimique Ta, de numéro atomique Z = 73 et positionner cet élément dans la classification (colonne et période). Comment possède-il d'électrons de valence ?

Le bore forme une série remarquable de composés binaires avec l'hydrogène, les *boranes*. Ces composés comportent le *diborane*, B_2H_6, et des composés plus complexes comme le *décaborane* $B_{10}H_{14}$.

Intéressons-nous au diborane B_2H_6. La représentation que l'on peut en trouver en consultant *Wikipédia* est la suivante :



16) Montrer qu'il n'est pas possible d'écrire un schéma de Lewis valable pour B_2H_6 : pour cela compter le nombre de liaisons formées et le comparer au nombre d'électrons de valence total.

Terminons en remarquant que le bore n'a aucun lien bien évidemment avec Bohr, Niels de son prénom, célèbre physicien danois qui a donné son nom au *bohrium*, de numéro atomique Z = 107.

Non, vous n'allez pas établir la configuration électronique du bohrium !

17) Donner uniquement sa configuration électronique externe sachant qu'il se situe à l'intersection de la 7ème ligne et de la 7ème colonne de la classification.

On voit ici Bohr (*à droite*) jouer à la toupie avec Pauli (*de face*), célèbre pour le principe qui porte son nom. Peut être parlent-ils de *spin* (to spin = tourner…).

18)Enoncer le principe d'exclusion de Pauli.

Données :

numéro atomique des éléments croisés dans cet exercice :

H	B	O	Na	Mg	Ta
1	5	0	11	12	73

Exercice 3 : Autour de l'Arsenic 40 min

Arsenic et vieilles dentelles…

Le mot **arsenic** vient du grec « arsenikos » qui veut dire « mâle ». A l'instar d'Aristote, les anciens pensaient que le monde minéral était vivant et qu'il suivait par conséquent les mêmes lois que le monde animal ou végétal; ainsi, il y avait des éléments « femelles » comme le cuivre et des éléments « mâles » comme l'arsenic. A l'état naturel, on le trouve essentiellement sous forme de sulfures qui ont été utilisés dès l'Antiquité comme pigments de coloration avant que l'on découvre les propriétés toxiques de ses oxydes et, à partir des XIIe et XIIIe siècles, on en fabriquera des poisons. Ce sont d'ailleurs surtout des femmes qui vont « manipuler » cet élément « mâle » à des fins criminelles. Elles préfèrent le poison à l'arme à feu ou à l'arme blanche pour éliminer une rivale, un amant devenu « encombrant » ou un proche parent pour accéder à son héritage. Certaines préparations ou décoctions à base d'arsenic sont restées célèbres : l'aqua Toffana du nom de cette italienne qui aurait empoisonné plusieurs centaines de personnes dont deux papes, « la poudre de succession » utilisée dans l'« affaire des poisons » qui eut un très grand retentissement sous le règne de Louis XIV et faillit l'éclabousser lui-même. L'exécution de la marquise de Brinvilliers en 1676 fut suivie de trente-quatre autres condamnations entre 1679 et 1682.

L'Arsenic, de symbole As a probablement été isolé au 13ème siècle par Albertus Magnus, scientifique, philosophe et théologien allemand. L'élément pur peut être facilement préparé par chauffage d'un minerai, l'arsénopyrite (FeAsS), ou mispickel. Les autres minerais courants sont le réalgar (As_2S_2), orangé, et l'orpiment jaune citron (As_2S_3).

Actuellement, le terme arsenic désigne également l'un des composés les plus importants de l'arsenic, l'anhydride arsénieux, de formule As_2O_3, poison violent.
L'arsenic en lui-même est peu utilisé. Par contre, ses composés ont d'importantes utilisations, en particulier en médecine. Par exemple, l'anhydride arsénieux As_2O_3 est utilisé dans la dévitalisation des dents et pour faciliter les pulpectomies (en très faible quantité donc !). Dans l'industrie, il sert également à blanchir le verre. On le trouve également dans les poisons, tels que la mort-aux-rats. Le trisulfure (As_2S_3), ou orpiment, est utilisé comme pigment jaune dans les peintures. Les arséniates de plomb ont été utilisés comme insecticides.

L'élément As

Le texte débute ainsi : ainsi, il y avait des éléments « femelles » comme le cuivre et des éléments « mâles » comme l'arsenic.

Commençons par le cuivre : le cuivre a pour numéro atomique Z = 29. Sa configuration électronique fondamentale est $[Ar]4s^13d^{10}$, [Ar] désignant la configuration de l'argon.

1) Est-ce la configuration attendue ? Si non, quelle est la règle qui n'est pas respectée ?

2) Quel est l'ion commun du cuivre prévisible à partir de cette configuration ?

De son côté, l'arsenic, As, a un numéro atomique de Z = 33. Tout comme le bore du précédent exercice, c'est un *métalloïde*.

3) Qu'est ce qu'un métalloïde ? Expliquer brièvement.

4) Déterminer la configuration électronique de l'arsenic. Quels sont ses électrons de valence ? Quelle est sa position (ligne, colonne) dans la classification périodique ?

Les composés de l'arsenic

Il existe de nombreux composés moléculaires de l'arsenic. Voici quelques exemples :

$\mathbf{\underline{As}}H_3$; $\mathbf{\underline{As}}F_3$; $\mathbf{\underline{As}}O_2^-$; $H\mathbf{\underline{As}}O_2$; $\mathbf{\underline{As}}O_4^{3-}$; $\mathbf{\underline{As}}F_5$; $\mathbf{\underline{As}}F_6^-$; $CH_3\mathbf{\underline{As}}O(OH)_2$

Le numéro atomique de H est 1, celui de C est 6, celui de O est 8 et celui de F est 9.

L'atome souligné et en gras, est l'atome central, tous les autres atomes autres que H sont liés à cet atome central, les atomes H sont toujours liés à O, sauf dans CH_3 bien entendu.

5) Pour chacun des composés ci-dessus donner un schéma de Lewis. *On rappelle qu'un schéma de Lewis n'est juste que s'il fait apparaître tous les doublets, libres et liants, ainsi que les charges formelles.*

6) Plusieurs formules mésomères peuvent décrire l'ion arséniate AsO_4^{3-} : les dessiner et indiquer quelles sont les plus représentatives de cet ion. Dans cet ion, quels sont donc les atomes qui portent les charges négatives. Quelle charge peut-on leur attribuer dans l'ion réel ?

7) Discuter de la longueur des liaisons dans l'ionAsO_4^{3-}.

8) Préciser la géométrie des composés AsH_3 , AsF_3 , AsO_2^- , AsO_4^{3-} , AsF_5 et AsF_6^- en utilisant la méthode V.S.E.P.R. (schémas en représentation de Cram et noms des géométries). Indiquer, en la justifiant, une valeur approchée des angles entre liaisons. *Attention, on veillera bien à ne pas confondre figure de répulsion et géométrie de l'édifice.*

9) Les édifices AsF_3 et AsF_5 existent : rencontre-t-on aussi les mêmes édifices avec les autres membres de la famille, N et P ? Justifier votre réponse.

L'espèce As_2O_3 est un poison violent. En témoignent les pictogrammes que l'on peut lire sur l'étiquette des flacons de ce produit.

10) Rappeler brièvement le sens de chacun de ces pictogrammes.

11) Rappeler la définition de l'électronégativité χ d'un élément.

12) Rappeler comment varie l'électronégativité d'un élément dans la classification. Indiquer clairement quel est l'élément le plus électronégatif : O ou As ?

Description de l'atome dans un modèle quantique

Dans un modèle très commun de l'atome, appelé modèle de Slater, un électron de valence ne perçoit pas le nombre de charge nucléaire Z du noyau (Z est le numéro atomique et *e* est la charge élémentaire), mais un nombre un peu plus faible car les autres électrons de l'atome masquent en partie cette charge nucléaire : on dit qu'ils font écran, l'électron de valence perçoit une **charge nucléaire effective notée Z*.*e***. Z* est le **nombre de charge effectif**. Des règles permettent de calculer Z* :

$$Z^* = Z - \sigma \qquad \sigma \text{ est appelé } \textbf{constante d'écran}.$$

Dans le cas de l'atome d'arsenic, $\sigma_{As} = 26{,}70$
Dans le cas de l'ion As^+, $\sigma_{As^+} = 26{,}35$

Une valeur approchée du rayon de l'atome ou de l'ion, ρ, est alors donnée par la relation : $\rho = (n^{*2}/Z^*).a_0$ où a_0 est le rayon de l'atome de Bohr : $a_0 = 52{,}9$ pm, n^* est le nombre quantique principal apparent dont la valeur est la suivante en fonction du nombre quantique principal *n* de l'électron de valence de l'atome :

n	1	2	3	4	5	6
*n**	1,0	2,0	3,0	3,7	4,0	4,2

13) Préciser la configuration électronique de l'ion As^+.

14) Calculer le rayon ρ(As) de l'atome d'arsenic dans le modèle de Slater et calculer de même le rayon $\rho(As^+)$ de l'ion As^+ dans ce modèle. Conclusion ?

Le rayon atomique de l'arsenic est de 119 pm, celui du phosphore situé au dessus dans la classification est de 100 pm.

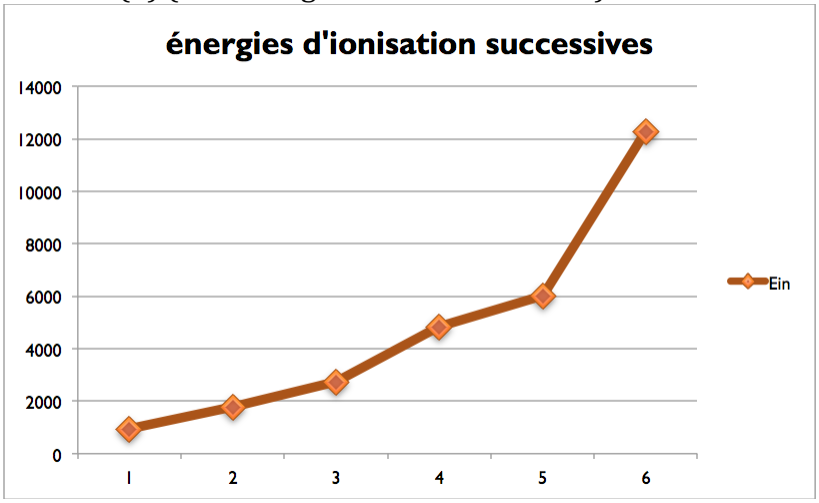
15) Que représente la notation « pm » ?

16) En utilisant l'expression du rayon atomique ci-dessus, interpréter la différence de rayon entre le phosphore et l'arsenic.

L'énergie de première ionisation notée EI1 de l'arsenic est l'énergie à fournir afin d'arracher un électron à l'atome d'arsenic pour former l'ion As^+ : elle est associée à la réaction $\mathbf{As_{(g)} = As^+_{(g)} + e^-}$.
L'énergie de seconde ionisation notée EI_2 de l'arsenic est l'énergie à fournir afin d'arracher un électron à l'ion As^+ pour former l'ion As^{2+} : elle est associée à la réaction $As^+_{(g)} = As^{2+}_{(g)} + e^-$. Et ainsi de suite :

Associée à EI3 : $As^{2+}_{(g)} = As^{3+}_{(g)} + e^-$
Associée à EI4 : $As^{3+}_{(g)} = As^{4+}_{(g)} + e^-$
Associée à EI5 : $As^{4+}_{(g)} = As^{5+}_{(g)} + e^-$
Associée à EI6 : $As^{5+}_{(g)} = As^{6+}_{(g)} + e^-$

Les énergies d'ionisation (EI*n*) successives de l'arsenic ont pour valeur (en kJ.mol^{-1}) : 947, 1 798, 2 735, 4 837, 6 042 et 12 305. Graphiquement, cela donne cette représentation : EI*n* = f(*n*) (où *n* désigne la n^{ième} ionisation) :



17) Commenter le plus complètement possible l'évolution observée.

18) Quelle est la longueur d'onde λ de la radiation qui est capable de provoquer l'ionisation de l'arsenic ? A quelle domaine du spectre électromagnétique appartient-elle ?

Exercice 4 : les métaux du groupe 2 20 min

Les métaux du groupe 2, c'est à dire de la famille des alcalino-terreux, réagissent en général de façon violente avec le dioxygène de l'air, à l'exception du premier d'entre eux, le béryllium. Dans la réaction mise en jeu, il se forme l'oxyde métallique solide correspondant.

Dans cette famille, le baryum, en brûlant dans le dioxygène, donne lieu, en plus de la formation d'un oxyde métallique classique, à celle de *peroxyde métallique*, de formule BaO_2.

1) Ajustez l'équation de la réaction de formation du peroxyde de baryum.

Le peroxyde de baryum est un solide ionique de formule (Ba^{2+}, O_2^{2-}).

2) Donnez une formule de Lewis pour O_2^{2-}, sachant que le numéro atomique de O est 8.

Dans l'air, les métaux du groupe 2 réagissent également avec le diazote pour former des composés appelés nitrures métalliques. Par exemple, le résidu solide issu de la combustion du magnésium dans l'air est en réalité un mélange de l'oxyde et du nitrure de magnésium Mg_3N_2 (voir Fig. 1). On rappelle que le numéro atomique de N est 7 et que

celui du magnésium est 12.

3) Donnez l'équation ajustée associée à la réaction du magnésium avec le diazote. L'élément azote subit-il ici une oxydation ou une réduction ?

4) D'après la stœchiométrie du nitrure de magnésium, quelle est la formule de l'ion nitrure et son schéma de Lewis ?