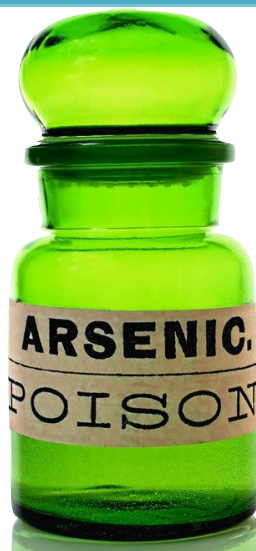


jeudi 15 janvier 2015

## CHIMIE PCSI CORRIGE



1

### Devoir Surveillé n°3

## Exercice 1 : QCM et petites questions **20 min**

1) Associer l'élément chimique à sa famille.

Fluor F Z = 9	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Gaz rares
Potassium Z=19	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Alcalino-terreux
Argon Ar Z = 18	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Halogènes
Calcium Ca Z = 20	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Chalcogènes
Sélénium Se Z = 34	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Alcalins

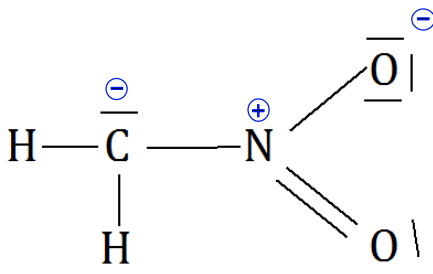
2) Laquelle de ces molécules ou ions est linéaire ? *Données :  $1\text{H}$  ;  $6\text{C}$  ;  $7\text{N}$  ;  $8\text{O}$  ;  $16\text{S}$*

$\text{CO}_2$	<input checked="" type="checkbox"/>
$\text{H}_2\text{O}$	<input type="checkbox"/>
$\text{SO}_2$	<input type="checkbox"/>
$\text{NH}_2^-$	<input type="checkbox"/>

3) Laquelle de ces molécules est un acide de Lewis? *Données :  $1\text{H}$  ;  $5\text{B}$  ;  $7\text{N}$  ;  $8\text{O}$  ;  $9\text{F}$  ; I est un halogène.*

$\text{NH}_3$	<input type="checkbox"/>
$\text{SO}_3$	<input type="checkbox"/>
$\text{BF}_3$	<input checked="" type="checkbox"/>
$\text{PI}_3$	<input type="checkbox"/>

- 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.*



2

## 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.

**$1s^2 2s^2 2s^1$**

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

Il n'y a qu'un seul électron occupant l'une de des 3 orbitales atomiques 2p : l'atome de bore possède **un électron non apparié**, il est **paramagnétique**.

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

**Un atome de bore excité possède toujours 5 électrons**, il ne faut pas confondre « excité » et « ionisé ».

Dans un état excité, l'atome de bore a par exemple la configuration  **$1s^2 2s^1 2s^2$**  ou bien encore  **$1s^2 2s^2 2s^0 2p^1$**

Dans son état ionisé (première ionisation), le bore a perdu un électron et la configuration est celle de l'ion  **$B^+$**  :  **$1s^2 2s^2$** .

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

La seconde période est la suivante : **Li Be B C N O F Ne**

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

Sous le bore, on trouve **l'aluminium**, de configuration  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ , de numéro atomique  $Z=13$ , de symbole **Al**.

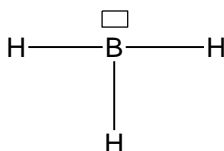
### Bore et boranes

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  $Z = 1$ .*

Le bore possède **3 électrons de valence** :  $1s^2 / 2s^2 2p^1$

$BH_3$  possède 6 électrons de valence et le schéma de Lewis que l'on peut proposer est celui-ci :



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

Sur ce schéma de Lewis, la règle du duet est bien respectée par chaque atome d'hydrogène, mais le bore ne satisfait pas à la règle de l'octet parce qu'il lui manque un doublet. **C'est un acide au sens de Lewis.**

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

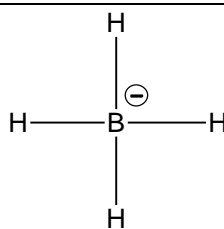
- 8) Sachant que le sodium est un alcalin ( $Z=11$ ), quel est l'ion du sodium présent ?

Le seul ion du sodium, alcalin, dont on puisse raisonnablement envisager la formation est l'ion  **$Na^+$**  (ion isoélectronique du néon).

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

S'il y a l'ion  $Na^+$ , c'est que l'anion du borohydrure est l'ion  **$BH_4^-$** .

Son schéma de Lewis est le suivant :



10) Commenter : la charge formelle (les charges ?) 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 ?

Nous faisons porter la charge formelle à l'atome de bore, et **cela n'est pas en accord avec les différences d'électronégativités de B et de H** : H est en effet plus électronégatif que B.

Attention, il ne s'agit que de charges formelles, et dans l'ion réel, les atomes d'hydrogène portent une charge réelle  $\delta^-$ , faisant ainsi de  $BH_4^-$  non pas un donneur de proton  $H^+$ , mais donneur d'ions hydruure  $H^-$ .

**$NaBH_4$  est un ion très utilisé en chimie organique car c'est un réducteur doux.**

Le bore est extrait du *borax*  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  ou de la *kernite*  $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ . 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  $Z = 8$ .

B possède 3 électrons de valence.

Lié à O, il va les céder car il est moins électronégatif que O. Il peut céder ses 3 électrons de valence.

De son côté, O va accepter les deux électrons qui lui manquent afin d'acquies la configuration électronique fondamentale de Ne.

B peut donner 3 électrons : « **2 B** » peuvent donner 6 électrons,

O peut accepter 2 électrons : « **3 O** » peuvent accepter 6 électrons.

D'où la stoechiométrie : 2B et 3O soit :  **$B_2O_3$** .

Le numéro atomique du magnésium est  $Z = 12$ .

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

**$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$**

«  $3s^2$  » = **3** : Mg est **un alcalinoterreux situé dans la seconde colonne** de la classification et

$n_{\max} = 3$  : Mg est situé dans la **troisième période**.

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

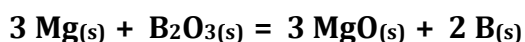
Mg va céder 2 électrons et O en accepter 2 : très rapidement, nous pouvons proposer la formule **MgO**.



**Fig.1 Combustion d'un ruban de magnésium dans l'air.**

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.

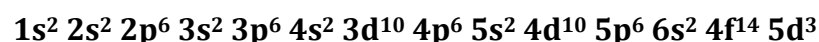
Proposons une réaction d'oxydoréduction équilibrée :



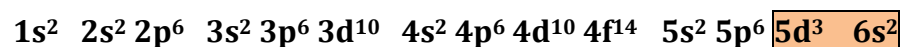
Le bore obtenu est ensuite obtenu beaucoup plus pur en réduisant un composé volatil du bore comme  $\text{BCl}_3$  par le dihydrogène sur un filament chaud en tantale.

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 ?

73 électrons à placer : allons-y...



En réordonnant ce remplissage par couche croissante :



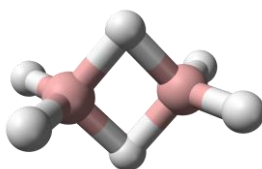
Les électrons de valence sont ceux associés au **nombre quantique principal n le plus élevé et ceux des sous-couches (n-1)d ou bien (n-2)f en cours de remplissage**. Ce sont les électrons entourés dans la configuration ci-dessus.

«  $5d^3$  » : Ta est situé dans la **colonne 3 du bloc d** donc dans la **cinquième colonne** et

$n_{\max} = 6$  : Ta est situé dans la **sixième période**.

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 :



6

- 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.

$$B_2H_6 : 2 \times 3 + 6 \times 1 = 12 \text{ électrons} \quad 12/2 = 6 \text{ doublets.}$$

Et ça n'est pas possible car il y a **8 liaisons dessinées**. Conclusion : il y a là visiblement une insuffisance des schémas de Lewis à bien décrire certains édifices. Le modèle « 2 électrons – 1 liaison » n'est pas adapté ici...mais ceci est une autre histoire.

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 7<sup>ème</sup> ligne et de la 7<sup>ème</sup> colonne de la classification.

7<sup>ème</sup> ligne : donc configuration en  $7s^2$

7<sup>ème</sup> colonne : donc configuration en  $d^5$  (car 2 colonnes pour le bloc s puis colonnes du bloc d).

Ainsi, la configuration électronique externe du Bohrium est  $7s^2 5d^5$ .

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.

« Dans un atome polyélectronique, deux électrons ne peuvent pas avoir leur 4 nombres quantiques identiques ».

**Données :**

numéro atomique des éléments croisés dans cet exercice :

H	B	O	Na	Mg	Ta
1	5	8	11	12	73

7

## 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'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  $[\text{Ar}]4s^13d^{10}$ ,  $[\text{Ar}]$  désignant la configuration de l'argon.

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

Non, ce n'est pas la configuration attendue car celle prévisible est  $[\text{Ar}]4s^23d^9$   
C'est la règle de **Klechkowski** qui n'est pas respectée.

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

Il y a un électron seul célibataire dans l'orbitale 4s donc le cuivre va céder son électron 4s et donner alors l'**ion  $\text{Cu}^+$** .

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.

Un métalloïde est un élément chimique que l'on ne peut pas classer parmi les métaux, ni parmi les non-métaux. Situés à la frontière « en escalier », ils possèdent des caractéristiques des métaux, sans avoir toutes leurs propriétés. Par exemple, on les trouve sous la forme de corps simples solides, ils sont conducteurs mais quand même moins bons conducteurs de l'électricité et de la chaleur que les métaux.

<http://www.pertoani.com/jr/>

Légende		ETAT PHYSIQUE (25 °C; 101 kPa)	
Métaux	Métalloïdes	Ne - gaz	Fe - solide
Métaux alcalins	Chalcogènes	Hg - liquide	Tc - synthétique
Métaux alcalino-terreux	Halogènes		
Métaux de transition	Gaz nobles		
Lanthanides			
Actinides			

7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
VIIB		VIII		IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	
25 54.938 Mn MANGANÈSE	26 55.845 Fe FER	27 58.933 Co COBALT	28 58.693 Ni NICKEL	29 63.546 Cu CUIVRE	30 65.38 Zn ZINC	31 69.723 Ga GALLIUM	32 72.64 Ge GERMANIUM	33 74.922 As ARSENIC	34 78.96 Se SÉLÉNIUM	35 79.904 Br BROME	
43 (98) Tc TECHNÉTIUM	44 101.07 Ru RUTHÉNIUM	45 102.91 Rh RHODIUM	46 106.42 Pd PALLADIUM	47 107.87 Ag ARGENT	48 112.41 Cd CADMIUM	49 114.82 In INDIUM	50 118.71 Sn ÉTAIN	51 121.76 Sb ANTIMOINE	52 127.60 Te TELLURE	53 126.90 I IODE	
75 186.21 Re RHÉNIUM	76 190.23 Os OSMIUM	77 192.22 Ir IRIDIUM	78 195.08 Pt PLATINE	79 196.97 Au OR	80 200.59 Hg MERCURE	81 204.38 Tl THALLIUM	82 207.2 Pb PLOMB	83 208.98 Bi BISMUTH	84 (209) Po POLONIUM	85 (210) At ASTATE	

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

As :  $Z = 33$  :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$  soit :  **$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$**

Ses électrons de valence sont les électrons 4s et 4p : **il en possède donc 5.**

Son nombre quantique principal le plus élevé est  $n = 4$  : As est dans la **quatrième période**.

Il a une sous-couche 4p en cours de remplissage : il appartient donc au bloc p et plus précisément à **la colonne 15**.



## Les composés de l'arsenic

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

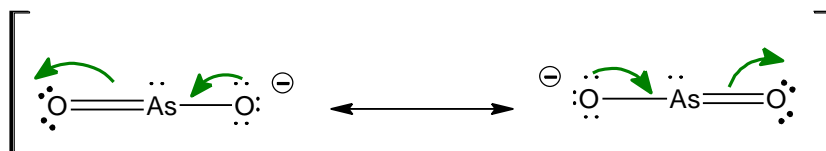
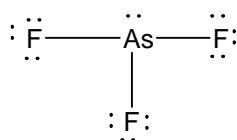


Le numéro atomique de H est 1, celui de C est 6, celui de O est 8 et celui de F est 9.

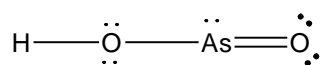
L'atome souligné et en gras, est l'atome central, tous les autres atomes autres que H sont liés à cet atome central, les atomes H sont toujours liés à O, sauf dans CH<sub>3</sub> bien entendu.

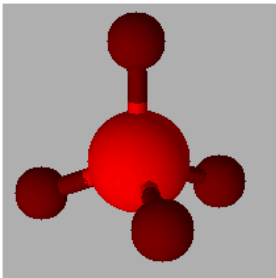
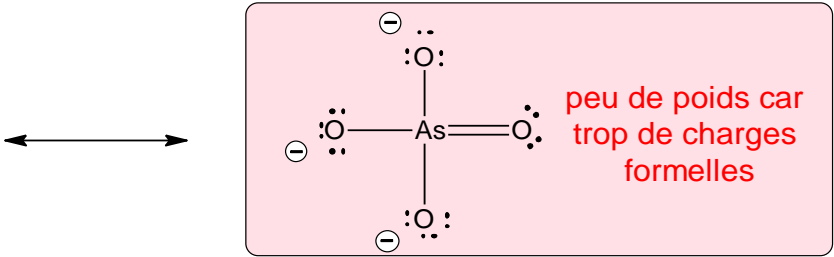
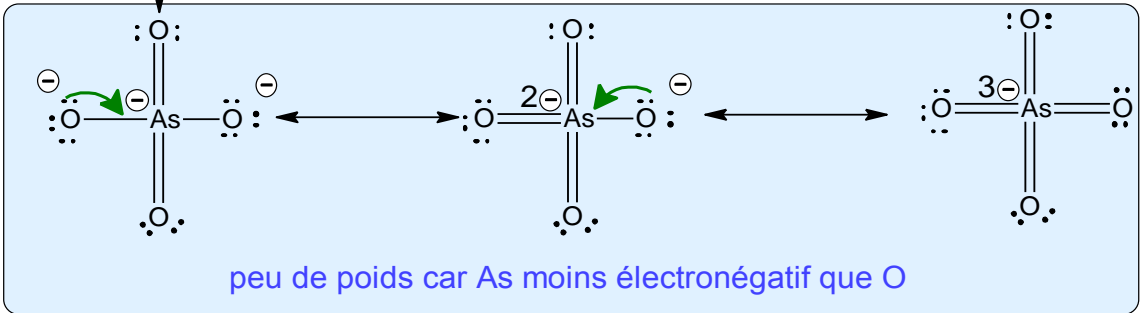
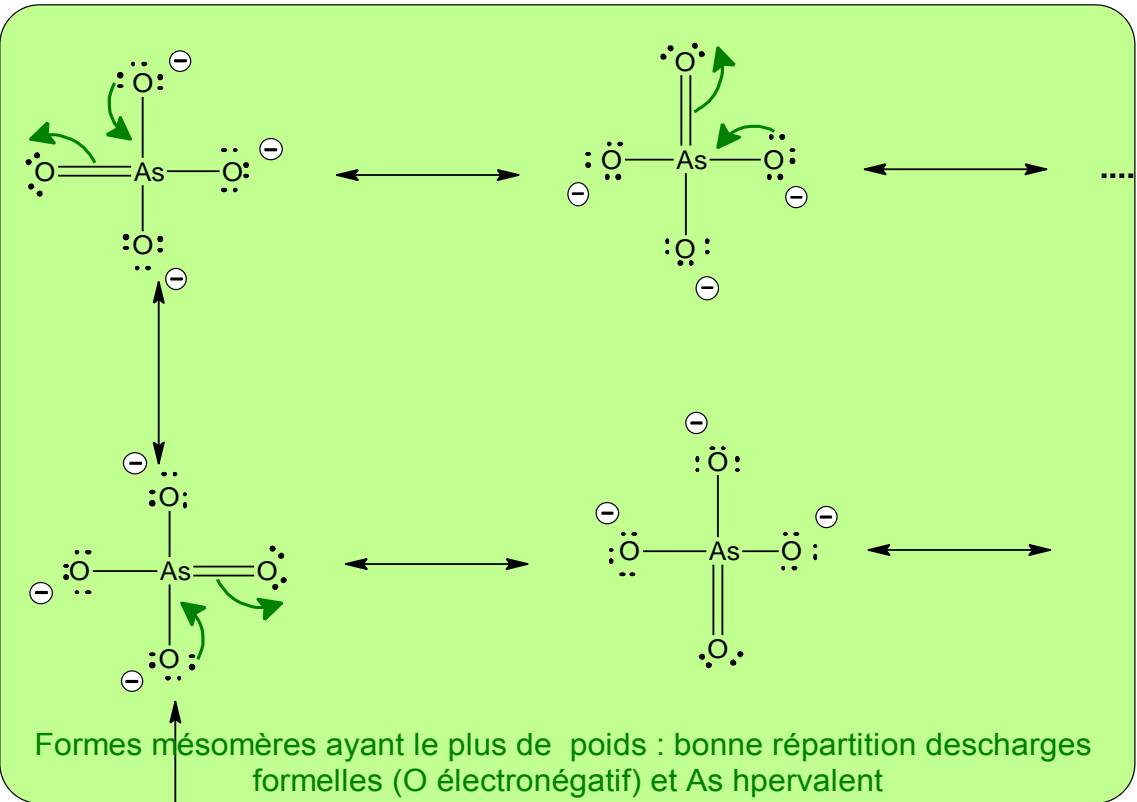
- 5) Pour chacun des composés ci-dessus donner un schéma de Lewis. *On rappelle qu'un schéma de Lewis n'est juste que s'il fait apparaître tous les doublets, libres et liants, ainsi que les charges formelles.*

9



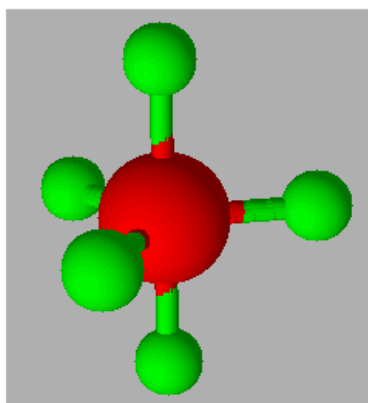
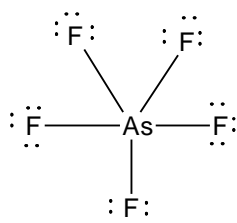
C'est l'acide conjugué de l'ion précédent : l'atome H est lié à un atome O





$\text{AsF}_5$  :  $5 + 5 \times 7 = 40$  électrons de valence

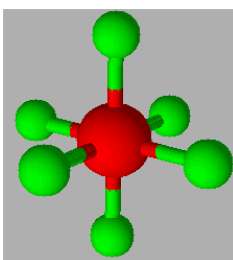
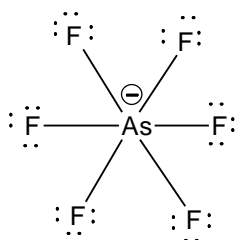
20 doublets



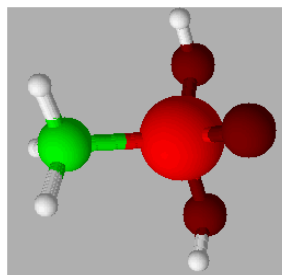
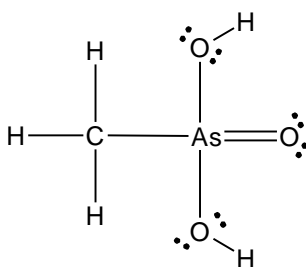
11

$\text{AsF}_6^-$  :  $5 + 6 \times 7 + 1 = 48$  électrons de valence

24 doublets

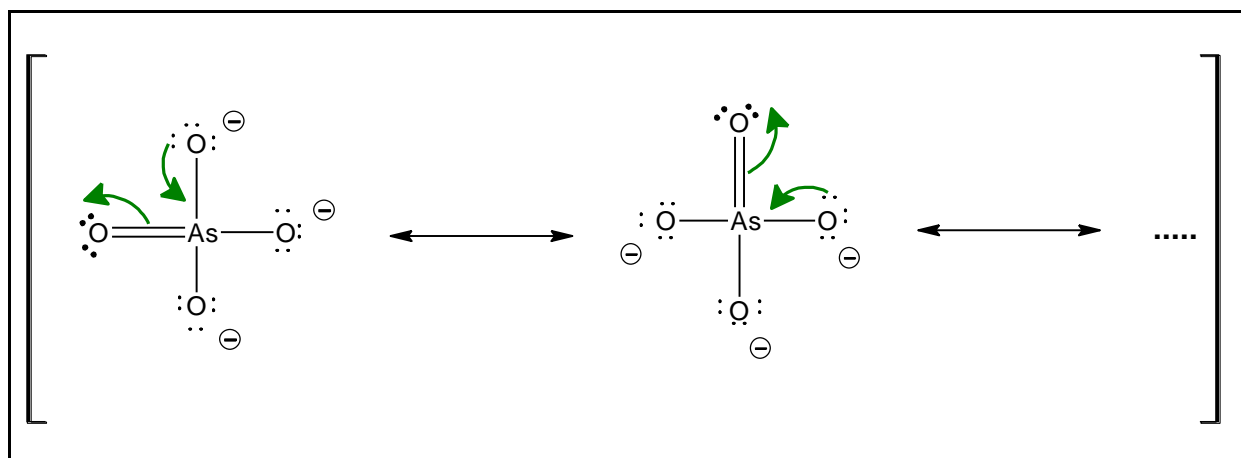


$(\text{CH}_3)\text{AsO}(\text{OH})_2$  :  $4 + 3 \times 1 + 5 + 6 + 2 \times (6 + 1) = 32$  électrons de valence  
16 doublets



- 6) Plusieurs formules mésomères peuvent décrire l'ion arséniate  $\text{AsO}_4^{3-}$  : 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 ?

D'après ces formes mésomères, on peut dire que ce sont 3 charges négatives qui sont réparties sur les 4 atomes d'oxygène : chaque atome porte une charge  $-\frac{3}{4}$ .



12

7) Discuter de la longueur des liaisons dans l'ion  $\text{AsO}_4^{3-}$ .

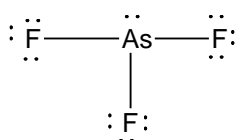
Les formes précédentes montrent que **toutes les longueurs des liaisons AsO sont les mêmes** : elles ont une longueur intermédiaire entre celle d'une liaison double  $\text{As}=\text{O}$  et une liaison simple  $\text{As}-\text{O}$ .

8) Préciser la géométrie des composés  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{AsF}_3$ ,  $\text{AsO}_2^-$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsF}_5$  et  $\text{AsF}_6^-$  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.*

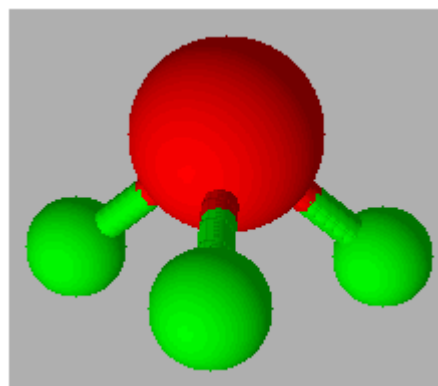
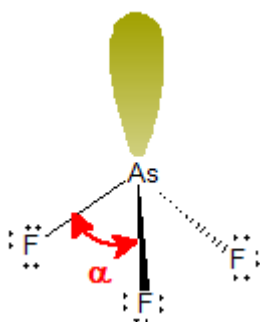
$\text{AsF}_3$  :

type  $\text{AX}_3\text{E}_1$  :

géométrie pyramidale à base triangulaire



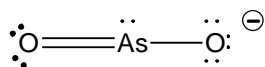
angle  $\alpha < 109^\circ 28'$



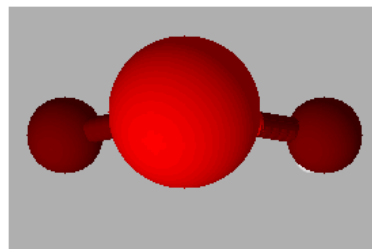
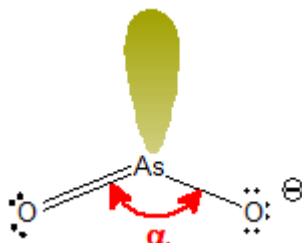
AsO<sub>2</sub><sup>-</sup> :

type AX<sub>2</sub>E<sub>1</sub> :

géométrie coudée



angle  $\alpha < 120^\circ$



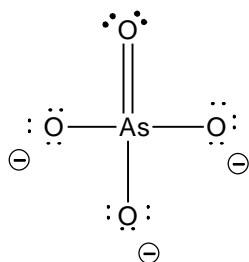
13

AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> : 5 + 4x6 + 3 = 32 électrons de valence

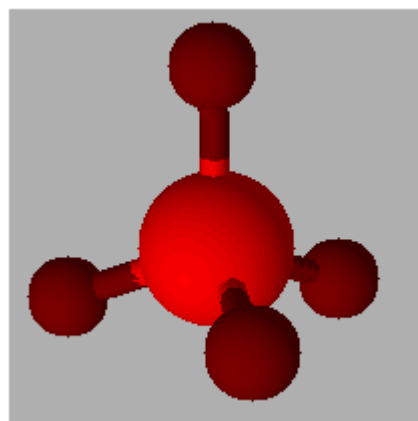
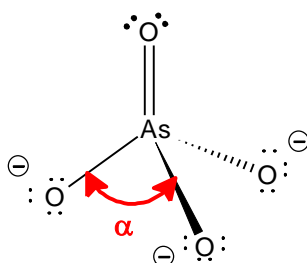
16 doublets

type AX<sub>4</sub>E<sub>0</sub> :

géométrie tétraédrique



angle  $\alpha = 109^\circ 28'$

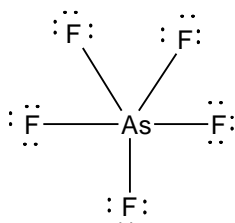


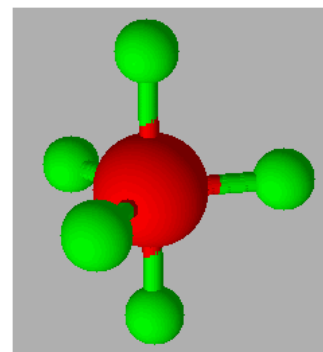
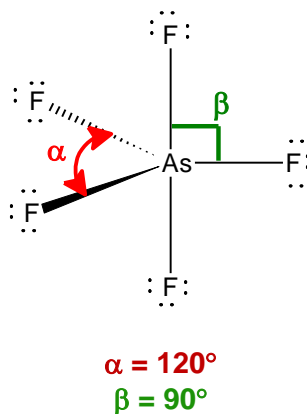
AsF<sub>5</sub> :

type AX<sub>5</sub>E<sub>0</sub> :

géométrie bipyramidale à base triangulaire

angle  $\alpha < 180^\circ$





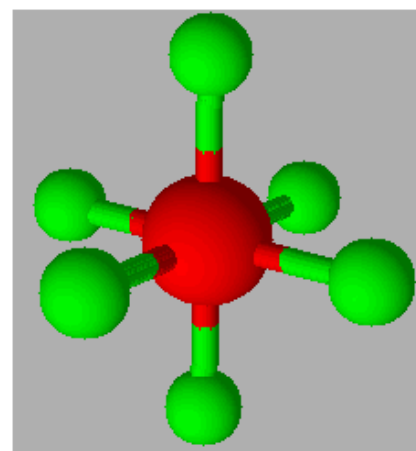
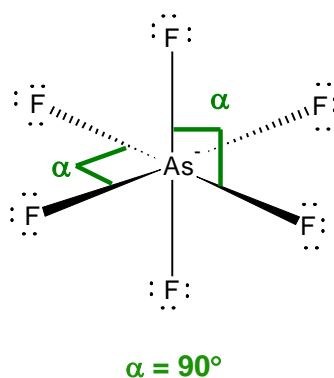
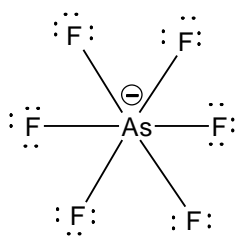
$\text{AsF}_6^- : 5 + 6 \times 7 + 1 = 48$  électrons de valence

24 doublets

14

type  $\text{AX}_6\text{E}_0$  :

géométrie octaédrique



- 9) Les édifices  $\text{AsF}_3$  et  $\text{AsF}_5$  existent : rencontre-t-on aussi les mêmes édifices avec les autres membres de la famille, N et P ? Justifier votre réponse.




As et P sont **hypervalents** : on peut former  $\text{PF}_5$  et  $\text{AsF}_5$ . N n'est pas hypervalent, on ne peut pas former le composé semblable. Par contre, N, P et As permettent bien l'obtention de  $\text{AsF}_3$ ,  $\text{PF}_3$ , et  $\text{NF}_3$ .

L'espèce  $\text{As}_2\text{O}_3$  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.



	Produits dangereux, qui empoisonnent rapidement, même à faible dose, et pouvant occasionner des dégâts irréversibles, jusqu'à la mort.
--	--

	Produits qui sont très dangereux pour la santé, et qui sont classés C.M.R : Cancérogènes Mutagènes Reprotoxiques
	Produits corrosifs, qui peuvent donc endommager les tissus vivants (brûlures par les acides par exemple)
	Produits qui ont des effets néfastes sur l'environnement, et en particulier les milieux aquatiques, pour la faune et la flore de ces milieux.

11) Rappeler la définition de l'électronégativité  $\chi$  d'un élément.

« L'électronégativité notée  $\chi$  est une grandeur sans dimension qui permet d'évaluer l'aptitude d'un atome à attirer à lui les électrons des liaisons auxquels il participe ».

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

Elle augmente de bas en haut dans une colonne, alors :  $\chi(\text{N}) > \chi(\text{As})$   
Elle augmente de gauche à droite dans une ligne, alors :  $\chi(\text{O}) > \chi(\text{N})$

Ainsi :  $\chi(\text{O}) > \chi(\text{N}) > \chi(\text{As})$

### 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  $Z^*$  :

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

Dans le cas de l'atome d'arsenic,  $\sigma_{\text{As}} = 26,70$

Dans le cas de l'ion  $\text{As}^+$ ,  $\sigma_{\text{As}^+} = 26,35$

Une valeur approchée du rayon de l'atome ou de l'ion,  $\rho$ , est alors donnée par la relation :  $\rho = (n^{*2}/Z^*).a_0$  où  $a_0$  est le rayon de l'atome de Bohr :  $a_0 = 52,9 \text{ pm}$ ,  $n^*$  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  $\text{As}^+$ .

Configuration de l'ion  $\text{As}^+$  :  $Z = 33$  et 32 électrons :  **$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$**

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

$$\rho(\text{As}) = [(3,7)^2 / (33 - 26,70)] \cdot 52,9 = \mathbf{115 \text{ pm}}$$

$$\rho(\text{As}^+) = [(3,7)^2 / (33 - 26,35)] \cdot 52,9 = \mathbf{109 \text{ pm}}$$

Il apparaît que **le rayon de l'ion  $\text{As}^+$  est plus petit que celui de l'atome As** : dans l'ion, il y a un électron de moins pour une charge nucléaire inchangée, les électrons de valence sont davantage liés et attirés par le noyau de l'arsenic (comportant 33 protons) : le rayon du cation est plus petit que celui de l'atome.

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 » ?

« **pm** » signifie picomètre, un picomètre vaut  $1 \cdot 10^{-12} \text{ m}$ .

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

Phosphore :  $Z = 15$  et  $n^* = 3,0$   
 Arsenic :  $Z = 33$  et  $n^* = 3,7$

**Il y a peu de différence entre les charges nucléaires effectives ressenties par les électrons de valence de chacun des atomes. Par contre,  $n^{*2}$  vaut 9 pour P et pratiquement 16 pour As :  $\rho(\text{As})$  est donc plus grand que  $\rho(\text{P})$ .**

L'énergie de première ionisation notée  $E_{I1}$  de l'arsenic est l'énergie à fournir afin d'arracher un électron à l'atome d'arsenic pour former l'ion  $\text{As}^+$  : elle est associée à la réaction  **$\text{As}_{(g)} = \text{As}^+_{(g)} + e^-$** .

L'énergie de seconde ionisation notée  $E_{I2}$  de l'arsenic est l'énergie à fournir afin d'arracher un électron à l'ion  $\text{As}^+$  pour former l'ion  $\text{As}^{2+}$  : elle est associée à la réaction  **$\text{As}^+_{(g)} = \text{As}^{2+}_{(g)} + e^-$** . Et ainsi de suite :

Associée à  $E_{I3}$  :  **$\text{As}^{2+}_{(g)} = \text{As}^{3+}_{(g)} + e^-$**

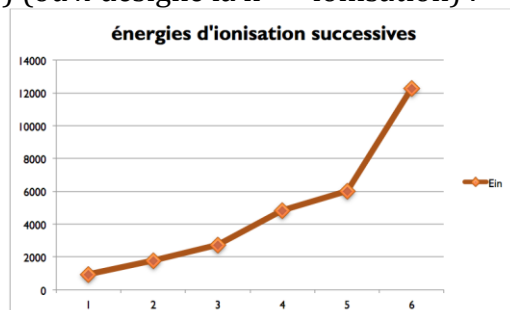
Associée à  $E_{I4}$  :  **$\text{As}^{3+}_{(g)} = \text{As}^{4+}_{(g)} + e^-$**



Associée à EI5 :  $\text{As}^{4+}_{(g)} = \text{As}^{5+}_{(g)} + e^-$

Associée à EI6 :  $\text{As}^{5+}_{(g)} = \text{As}^{6+}_{(g)} + e^-$

Les énergies d'ionisation ( $EI_n$ ) successives de l'arsenic ont pour valeur (en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) : 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  $n^{\text{ième}}$  ionisation) :



17

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

Les énergies d'ionisation successives sont de plus en plus grandes : c'est normal parce qu'après le départ d'un électron, ceux qui restent sont soumis à une attraction plus forte avec le noyau car celui-ci a une charge « moins masquée » depuis le départ des électrons précédents ; il devient plus difficile d'arracher à leur tour les électrons restant.

Le grand bond observé lors de la sixième ionisation s'explique par la nature de l'électron arraché : il s'agit du **premier électron de cœur, très lié au noyau**.

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

Le photon doit posséder l'énergie  $\epsilon = 947\,000 / 6,02 \cdot 10^{23} = 1,57 \cdot 10^{-18} \text{ J}$

Et  $\epsilon = h \cdot c / \lambda$

A.N :  $\epsilon = 6,62 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8 / \lambda$

$\lambda = 1,26 \cdot 10^{-7} \text{ m}$

$\lambda = 126 \text{ nm}$

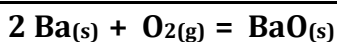
## Exercice 4 : les métaux du groupe 2 20 min

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<sub>2</sub>.

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



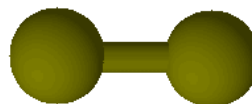
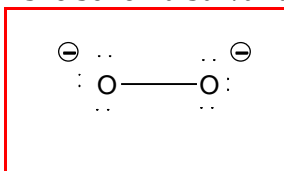
Le peroxyde de baryum est un solide ionique de formule (Ba<sup>2+</sup>, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>).

- 2) Donnez une formule de Lewis pour O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, sachant que le numéro atomique de O est 8.

L'atome d'oxygène possède 6 électrons de valence.

$$6 \times 2 + 2 = 14 \quad 14/2 = 7 \text{ doublets.}$$

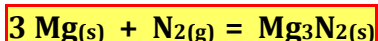
Proposons le schéma suivant :



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<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (voir Fig. 1). On rappelle que le numéro atomique de N est 7 et que celui du magnésium est 12.

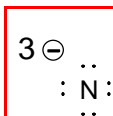
- 3) Donnez l'équation ajustée associée à la réaction du magnésium avec le diazote. L'élément azote subit-il ici une oxydation ou une réduction ?

Avec le magnésium :



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

L'ion nitrure a pour schéma de Lewis :



L'atome d'azote a acquis les 3 électrons qui lui manquaient afin d'acquérir la configuration électronique stable du gaz rare qui le suit dans la classification, à savoir celle du néon.