Devoir Surveillé n° 3

le jeudi 21 décembre 2017

Durée du devoir : 1 heure 45

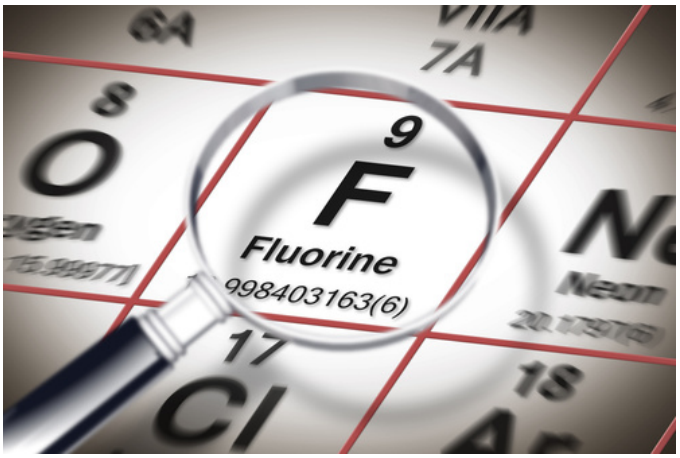
L'utilisation de la calculatrice n'est pas autorisée

❒ Les deux problèmes sont indépendants ; ils peuvent être traités dans un ordre quelconque.

❒ 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 pas nécessaire de tout traiter pour rendre une bonne copie



" *Une forteresse massive qu'il me fallait démanteler bastion après bastion pour mettre la main sur le lutin caché, sur le capricieux nickel-Nicolas qui bondit tantôt ici, tantôt là insaisissable et malin, avec ses longues oreilles tendues, toujours prêt à fuir devant les coups du pic investigateur, pour vous planter là avec un pied de nez.* "

Primo Lévi Le système périodique

Allez, un dernier effort…bon travail !!

Exercice 1 ***50 min***

Le fluor, et les autres halogènes

Les éléments halogènes

La famille des halogènes est constituée des éléments chimiques suivants : le fluor $_{9}F$, le chlore $_{17}Cl$, le brome $_{35}Br$, l'iode $_{?}I$, l'astate $_{85}At$, et le petit nouveau, le tennesse $_{117}Ts$.

1) Rappeler le numéro de la colonne des halogènes dans la classification périodique actuelle.

2) L'iode est le quatrième halogène. En déduire son numéro atomique. A quelle période appartient-il ?

3) Combien les halogènes possèdent-ils d'électrons de valence ?

4) Quelles entités microscopiques trouve-t-on dans les corps simples halogènes et pourquoi les atomes s'associent-ils ainsi ? Dessiner un schéma de Lewis d'une de ces entités.

5) Attribuer à chaque atome d'halogène (le tennesse est cependant exclus) son électronégativité (échelle de Pauling) : 3,0 ; 4,0 ; 2,5 ; 2,8 ; 2,2. Justifier.

Intéressons-nous au premier des halogènes, le fluor F.

Le fil conducteur de cette partie est l'élément chimique fluor dont les propriétés vont être déclinées dans différents domaines de la chimie.

<u>A. Quelques composés du fluor en solution aqueuse.</u>

L'efficacité de la présence de l'élément chimique fluor en prévention de la carie dentaire a été reconnue depuis le début du XXe siècle. Pour cette raison, il s'en trouve dans de nombreux dentifrices. Suivant les marques, il est sous forme SnF_2, Na_2PO_3F ou NaF.

6) Donner la structure électronique de l'atome F et celle de l'ion F^- dans leur état fondamental.

7) Dans ces composés fluorés susceptibles de se retrouver dans les dentifrices, Na est toujours l'ion Na^+ ; de plus, on rappelle que l'étain, Sn, est dans la même colonne de la classification périodique que le carbone, de numéro atomique Z = 6.

8) Proposer le schéma de Lewis de la molécule SnF_2. Comment la qualifier ?

9) Proposer plusieurs formules de Lewis pour la partie anionique de Na_2PO_3F, dans laquelle l'atome P est l'atome central, et sachant que P est dans la même colonne de l'azote $_7N$. Qu'en concluez-vous sur les longueurs des liaisons PO ?

La réaction du difluor F_2 avec les ions hydroxydes HO^- en solution aqueuse basique conduit au composé de formule F_2O selon la réaction :

$$2\ F_2 + 2\ HO^- = 2\ F^- + F_2O + H_2O$$

10) Proposer une structure de Lewis pour F_2O.

B. Étude d'une molécule interhalogénée.

Les halogènes peuvent s'associer entre eux pour donner des composés moléculaires interhalogénés.

Extrait du livre de Monsieur Moissan :

Action sur l'iode. — Lorsque l'on fait arriver un courant de fluor sur un fragment d'iode bien sec, ce corps s'entoure d'une flamme pâle, et disparaît avec rapidité. Si l'iode est placé dans un tube de platine à l'abri de l'air, la combinaison se produit avec un dégagement de chaleur très grand; mais on ne recueille pas de corps gazeux.

Il se condense un liquide très dense, incolore quand il ne renferme pas d'iode en solution, et fumant abondamment à l'air. Ce liquide se décompose en présence de l'eau en produisant le bruissement d'un fer rouge.

Ces propriétés rapprochent ce composé du fluorure d'iode liquide, décrit par M. Gore et préparé, par ce savant, en traitant l'iode par le fluorure d'argent. Nous estimons que ce fluorure mériterait de nouvelles recherches.

Le composé dont parle Monsieur Moissan est le **pentafluorure d'iode**, qui est un composé de formule IF_5. C'est un liquide jaune pâle dense préparé pour la première fois par Henri Moissan lui-même en 1891.

11) Ecrire l'équation de cette réaction de combustion découverte par Henri Moissan, « *le courant de fluor* » étant le difluor gazeux $F_{2(g)}$ et « *le fragment d'iode bien sec* » étant le diiode solide $I_{2(s)}$. Identifier le combustible et le comburant en rappelant ce que ces termes désignent.

12) Cette réaction peut-elle être rigoureusement totale, ou bien est-elle quasi-totale ? Discuter soigneusement.

13) Représenter un schéma de Lewis de IF_5, I étant l'atome central.

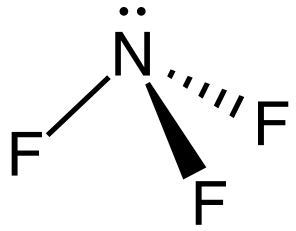
C. Étude de composés fluorés de la colonne 15.

Des matériaux inorganiques fluorés sont utilisés comme fondants dans l'industrie métallurgique, pour la purification des surfaces d'aciers, comme catalyseurs en milieux superacides (par exemple SbF_5 dissous dans HF, est plusieurs millions de fois plus acide que l'acide sulfurique concentré). On en trouve aussi dans la chimie des diélectriques (tel SF_6, gaz à effet de serre extrèmement puissant), de la microélectronique (ClF_3 et NF_3).

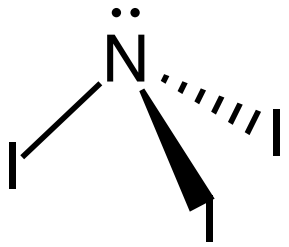
14) Sb est le symbole de l'antimoine, qui est dans la colonne 15, celle de l'azote $_7N$. Dessiner un schéma de Lewis de SbF_5.

15) Comme il vient d'être dit, Sb est dans la colonne de l'azote. Pourtant, l'équivalent NF_5 n'existe pas. Expliquer pourquoi.

16) Utilisé en microélectronique, le trifluorure d'azote NF_3 est relativement stable. A l'inverse, le triodure NI_3 est l'un des explosifs les plus sensibles qui soient : un simple courant d'air suffit par exemple pour le faire exploser. On peut expliquer cette différence de stabilité en discutant sur les halogènes F et I. Comment varie la dimension atomique dans la colonne des halogènes ? Quel est l'atome de plus gros : F ou I ? Qu'est-ce qui peut bien justifier la très grande instabilité du composé iodé ?



Représentation de NF_3
(les doublets sur F ne sont pas dessinés)



Représentation de NI_3
(les doublets sur I ne sont pas dessinés)

D. Action de l'acide fluorhydrique sur le tantale.

Le tantale a pour nombre quantique principal n le plus élevé n = 6. Il est dans la troisième colonne du bloc d.

17) Préciser sa configuration électronique de valence.

Le tantale métallique est presque insensible aux attaques chimiques et il est seulement attaqué par des solutions concentrées d'acide fluorhydrique HF pour donner des ions $[TaF_7]^{2-}$. En effet, si l'on place du tantale fraîchement décapé dans un tube à essai et que l'on ajoute de l'acide fluorhydrique concentré, on observe un fort dégagement gazeux, une élévation de la température et la disparition du tantale. Le gaz obtenu est le même que celui libéré lors de la réaction du sodium métallique sur l'eau.

18) Pourquoi est-il nécessaire de décaper le métal avant d'effectuer la réaction ?

19) Écrire l'équation de la réaction entre l'eau et le sodium. Quels sont les précautions à respecter pour le stockage et pour la manipulation du sodium métallique ?

20) Écrire l'équation de la réaction entre le tantale et l'acide fluorhydrique.

21) Concernant les deux réactions précédentes, de quel type de réaction s'agit-il ?

E. Et le fluor en chimie organique.

En chimie organique, le fluor est également bien présent. Citons, comme produit fluoré, le Téflon©, qui est un polymère du tétrafluoroéthène, C_2F_4.

22) Représenter la molécule de tétrafluoroéthène.

Fin du problème 1…

Exercice 2 ***50 min***

Du cobalt à l'iridium

Les pouvoirs publics au niveau international ont été récemment interpelés par Amnesty International à propos de l'exploitation d'enfants dans les mines de cobalt d'Afrique. Les différents acteurs de la métallurgie du cobalt se sont renvoyés la balle sur la question des responsabilités, avec un positionnement parfois ambigu des états. Cette situation géopolitique autour du cobalt et les tensions qui en résultent montrent à quel point cet élément est important dans notre univers de technologies modernes, avec des applications dans les domaines des alliages de hautes performances, des accumulateurs, de la catalyse mais également dans le monde du vivant.

La chimie qui s'est développée depuis des années autour du cobalt a permis des améliorations considérables dans sa production comme dans son utilisation. On propose d'étudier quelques propriétés et applications de cet élément stratégique.

****

Le cobalt est un élément en faible abondance dans la croûte terrestre.

A l'état naturel, il est associé sous forme oxydée à d'autres éléments comme le cuivre, le nickel ou l'arsenic. Il a été isolé par Georg Brandt en 1735.

Le cobalt est un métal gris-bleu, brillant, dur et ductile. Les principaux secteurs d'utilisation du cobalt sont les alliages durs, les aimants, la céramique et la chimie (sous forme de complexes, catalyseurs de nombreuses réactions chimiques).

Les chinois utilisaient déjà des composés du cobalt pour la teinture de leur porcelaine (dynastie Tang et dynastie Ming).

Du cobalt à l'iridium : balade dans la colonne 9 de la classification.

A. Le cobalt dans la classification périodique

Le cobalt a pour symbole **Co**. C'est le premier élément de la colonne n° **9** de la classification périodique (suivant la numérotation de l'IUPAC).

23) Déduire la position du cobalt dans le tableau périodique : à quelle période appartient-il ? Quel est son numéro atomique ? Quelle est sa configuration électronique à l'état fondamental lorsqu'une règle, dont on rappellera uniquement le nom (sans l'énoncer) est strictement suivie ?

24) Quelles sont les orbitales atomiques de valence du cobalt ? Combien d'électron de valence possède le cobalt ?

25) Combien cette configuration électronique prévoit-elle d'électrons célibataires pour le cobalt ? Justifier la réponse en énonçant cette fois la règle utilisée. Quel(*s*) nombre(*s*) quantique(*s*) a(*ont*) une valeur différente pour ces électrons célibataires ?

26) A quel bloc appartient donc le cobalt ?

27) Comment appelle-t-on les éléments auxquels appartient le cobalt ?

28) Le cobalt est présenté comme un « *métal ductile* ». Rappeler ce que cela signifie et citer 3 autres propriétés qui définissent l'état métallique.

B. Énergies d'ionisation successives

Les valeurs indiquées ci-dessous correspondent aux énergies d'ionisation successives du cobalt : ce sont les énergies nécessaires pour arracher les électrons un à un.

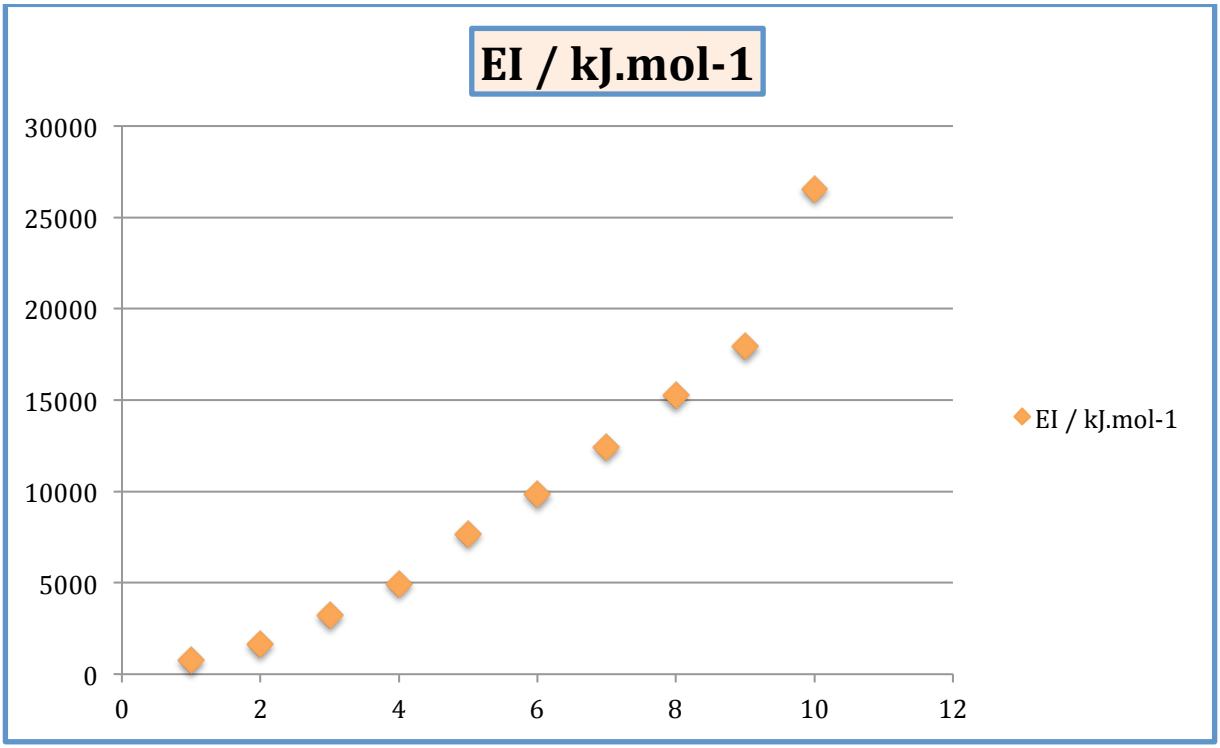
$i^{ème}$ ionisation	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Energie en $kJ.mol^{-1}$	760,4	1648	3232	4950	7670	9840	12 440	15 230	17959	26570

29) C'est plus net sur la courbe tracée (*figure en haut de la page suivante*) : on observe une brusque augmentation de l'énergie d'ionisation lorsque i = 10. Interpréter ce phénomène. Cette observation corrobore-t-elle votre réponse à une question précédente ? Si oui, de quelle question s'agissait-il ?

30) A l'aide des données rappelées ci-dessous, poser le calcul littéral, puis le calcul numérique complet vous permettant de calculer la valeur de la longueur d'onde maximale capable d'ioniser l'atome de cobalt pour former l'ion Co^+.

Données :

Constante de Planck : $h = 6{,}626.10^{-34}$ J.s
Constante d'Avogadro : $N = 6{,}02.10^{34}$ mol^{-1}
Célérité : $c = 2{,}998.10^{8}$ s^{-1}

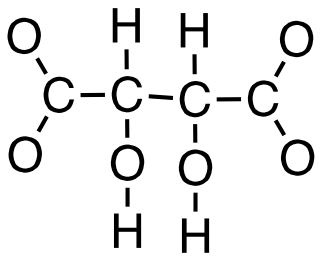


C. Propriétés catalytiques des ions cobalt

La réaction de décomposition du sel de Seignette, ou sel de La Rochelle, par l'eau oxygénée, fait intervenir le cobalt. Les ions cobalt catalysent en effet cette réaction. Le sel de Seignette a pour formule moléculaire $KNaC_4H_4O_6$ (avec en plus 4 molécules d'eau dans sa structure cristalline).

31) Na et K sont des alcalins. À quelle famille d'éléments chimiques appartiennent le sodium, Na, de numéro atomique Z = 11 et le potassium, K, de numéro atomique Z = 19 ? En déduire l'ion du potassium et l'ion du sodium présents dans $KNaC_4H_4O_6$, puis la charge négative « y^- » de l'édifice « $[C_4H_6O_4]^{y-}$ ».

32) Compléter alors le schéma de Lewis de cet ion « $[C_4H_6O_4]^{y-}$ » en redessinant dans votre copie le schéma partiel ci-dessous et en le complétant en faisant apparaître tous les doublets non représentés (libres ou liants) et les charges formelles éventuelles portées par les atomes d'oxygène.



Au cours de la réaction de décomposition du sel de Seignette par l'eau oxygénée H_2O_2, les ions cobalt(II) notés Co^{2+}, roses, sont oxydés en ions cobalt(III), notés Co^{3+}, verts.

33) Donner la configuration électronique de l'ion cobalt(II), Co^{2+}, et de l'ion cobalt(III), Co^{3+} dans leur état fondamental.

D. Le bleu de cobalt

Vincent van Gogh écrivait à son frère Théo : « *Le bleu de cobalt est une couleur divine et il n'y a rien de plus beau pour installer une atmosphère* ».

Le cobalt est utilisé dans un pigment bleu, appelé Bleu de cobalt, connu depuis des temps très anciens. Ce bleu cobalt a pour formule brute Al_2CoO_4.

34) Sachant que le numéro atomique de Al est Z = 13, que celui de O est 8, en déduire les ions présents dans le composé Al_2CoO_4, en particulier l'ion du cobalt.

F. Descendons dans la colonne du cobalt

L'iridium, de symbole Ir, appartient à la même colonne que le cobalt et à la 6ème période. Exemple de « sérendipité », cet élément a permis d'expliquer l'origine de la disparition des dinosaures. En effet, il a été déposé sur toute la surface de la Terre par la désintégration d'un astéroïde qui en était richement doté…le moment du choc de cet astéroïde avec la terre correspond au moment où les dinosaures ont été rayés de la surface de la Terre.

Le site webelements indique les abondances des deux isotopes naturels de l'iridium :

Isotope	Masse molaire (en g.mol^{-1})	Abondance naturelle (en % atomique)
$^{A}_{Z}Ir$	190,960584	37,3
$^{A'}_{Z'}Ir$	192,962917	62,7

35) Donner la définition de la notion d'isotope. Quelle est la composition d'un noyau de l'isotope noté $^{A}_{Z}Ir$? Préciser alors le symbole complet de cet isotope (A = ? et Z = ?).

36) Poser le calcul de la masse molaire de l'iridium naturel.

37) Le dernier élément de la colonne du cobalt est le Meitnerium (symbole Mt), situé sous l'iridium. Déterminer le numéro atomique de cet élément. Pourquoi ne trouve-t-on aucune donnée chimique sur cet élément dans les tables usuelles ?

38) Le dernier élément de la colonne du cobalt est le Meitnerium (symbole Mt), situé sous l'iridium. Déterminer le numéro atomique de cet élément. Pourquoi ne trouve-t-on aucune donnée chimique sur cet élément dans les tables usuelles ?

Fin du problème 2…

Et deux questions totalement indépendantes – et hors devoir - pour arriver à 40 questions :

39) Un élément chimique doit son nom à Saint-Nicolas, et désigne un petit lutin présent dans les minerais de cuivre, tout comme le cobalt. D'ailleurs dans la classification, cet élément est entre le cobalt et le cuivre. Qui est cet élément ?

40) Il y a les métaux nobles, les gaz nobles ; quel autres éléments nobles obtient-on dans tous les cas suivants :

Phosphore + Carbone + Silicium ?

Phosphore + Césium + Iode ?

Phosphore + Carbone + Soufre + Iode ?

FIN DU DEVOIR