



Année scolaire  
2015/2016

Classe de PCSI 7

# Devoir surveillé de chimie n°4

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : autorisé

N.B. Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision) et les principaux résultats doivent être encadrés.

## I) Le tungstène

Document : Le tungstène, un métal « extrême »

### L'élément

Le tungstène est un élément chimique de symbole W (de l'allemand Wolfram) et de numéro atomique  $Z = 74$ . Son nom provient du suédois « tung » (lourd) et « sten » (pierre) et signifie donc « pierre lourde ».

On trouve essentiellement dans la nature quatre isotopes du tungstène, de nombres de masse  $A = 182, 183, 184$  et  $186$ . L'isotope le plus abondant est  $^{184}\text{W}$  (abondance : 30,6%) et le moins abondant est  $^{183}\text{W}$  (abondance : 14,3%).

La masse molaire du tungstène naturel vaut :  $M = 183,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### Le corps simple

C'est un métal connu pour ses propriétés extrêmes. Il a en effet :

- le point de fusion le plus élevé des corps simples connus :  $T_{fus} = 3422^\circ\text{C}$  ;
- la pression de vapeur saturante la plus faible ;
- une très grande dureté, notamment une remarquable résistance à la traction ;
- une très grande densité :  $d = 19,3$  ;
- une excellente résistance à la corrosion. Même chauffé à plusieurs centaines de degrés, un

morceau de tungstène ne s'oxyde pas dans l'air. Il est également insensible à l'oxydation par l'eau ou par une solution d'acide chlorhydrique.

En revanche, sous forme de poudre, le tungstène est pyrophorique, c'est à dire **très inflammable** (peut s'enflammer spontanément dans l'air).

### Les utilisations

Le carbure de tungstène, ou sous-carbure de tungstène, est présent dans les filaments d'ampoules électriques, les tubes cathodiques et les électrodes (celles des fours à arc). La grande résistance du tungstène aux hautes températures en fait également un élément prisé dans le domaine spatial. Très dense, il entre dans la composition d'alliages, notamment d'aciers, utilisés dans l'armement ou pour fabriquer des poids. Les alliages au tungstène datent de la fin du XIXe siècle. Les pièces d'usure dans les outils à haute vitesse incorporent souvent du tungstène. Cet élément est également employé comme pigment ou comme catalyseur, ou encore comme ingrédients dans certains superalliages. Les outils au carbure de tungstène datent des années 1920.

### Les minerais de tungstène

Dans la nature, on trouve du tungstène notamment dans la wolframite qui est un tungstate de fer et de manganèse, ( $\text{FeWO}_4/\text{MnWO}_4$ ) et dans la scheelite (tungstate de calcium,  $\text{CaWO}_4$ ).

## Questions :

*N.B. Lors de la justification de vos réponses, vous indiquerez à quelle ligne du document précédent se trouve chaque information que vous utilisez.*

### Propriétés atomiques

On s'intéresse tout d'abord à un atome de tungstène isolé, dans son état fondamental.

- 1) Nommer et rappeler la règle permettant d'obtenir l'ordre de remplissage des orbitales atomiques pour obtenir la configuration électronique d'un atome. En déduire la configuration électronique du tungstène.
- 2) Combien un atome de tungstène possède-t-il d'électrons de valence ? Lesquels ?
- 3) Combien un atome de tungstène possède-t-il d'électrons célibataires ? Justifier en citant la règle utilisée.
- 4) Proposer un ensemble de quadruplets de nombres quantiques  $(n, \ell, m_\ell, m_s)$  que pourraient posséder simultanément les électrons célibataires d'un atome de tungstène (s'il y a plusieurs réponses possibles, en donner une seule au choix).
- 5) Localiser l'élément tungstène dans le tableau périodique : numéro de période, numéro de colonne, en justifiant avec précision.
- 6) Parmi les valeurs suivantes, retrouver laquelle correspond à l'électronégativité de Pauling du tungstène : 0,8 ; 2,4 ; 3,4 ; 4,0.
- 7) Donner la composition isotopique naturelle complète des 4 isotopes principaux du tungstène (composition du noyau de chaque isotope, et abondance naturelle de chacun).

### Le corps simple

- 8) Rappeler les propriétés principales des métaux. Quelles sont les propriétés remarquables du tungstène qui le distinguent particulièrement des autres métaux ?
- 9) Rappeler la définition d'un métal noble. Le tungstène peut-il être qualifié de métal noble ?
- 10) La poudre de tungstène est hautement inflammable. Écrire une équation pour la réaction qui se produit lorsque la poudre prend feu dans l'air, sachant qu'il apparaît une fumée blanche lors de cette combustion.
- 11) Le premier élément de la colonne du tungstène dans le tableau périodique est le chrome, de symbole Cr. En déduire le numéro atomique du chrome.

Des éléments situés dans une même colonne ont souvent des propriétés chimiques semblables. Pourtant, le tungstène ne réagit pas en présence d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique concentré, alors qu'un morceau de chrome plongé dans une telle solution disparaît progressivement, avec apparition d'un abondant dégagement gazeux.

- 12) Écrire l'équation de la réaction qui se produit lors du contact entre le chrome et une solution d'acide chlorhydrique. Comment peut-on caractériser simplement le gaz qui se dégage ?  
*On rappelle qu'une solution d'acide chlorhydrique peut être modélisée comme une solution aqueuse contenant les ions  $H^+$  et  $Cl^-$ .*
- 13) Comment peut-on expliquer la différence de réactivité entre le tungstène et le chrome vis-à-vis de l'acide chlorhydrique ? Est-ce une raison thermodynamique (différence de pouvoir réducteur ?..) ou une raison cinétique ?.. Discuter.

### Les minerais de tungstène

Les numéros atomiques des éléments calcium Ca, manganèse Mn et fer Fe sont respectivement 20, 25 et 26.

- 14) Identifier tous les ions contenus dans la wolframite et la scheelite.

- 15) Comment peut-on expliquer que Ca, Mn et Fe donnent des ions de même charge dans les minerais de tungstène ?

## II) Quelques questions sur les halogènes

### La colonne des halogènes

- 1) Rappeler le numéro de la colonne des halogènes dans la classification périodique.
- 2) On rappelle que l'iode est le quatrième halogène. En déduire son numéro atomique.
- 3) Quelles entités microscopiques trouve-t-on dans les corps simples halogènes et pourquoi les atomes s'associent-ils ainsi ?
- 4) Dans les conditions usuelles de température et de pression (à 20°C sous 1 bar), le difluor et le dichlore sont gazeux, le dibrome est liquide et le diiode est solide. Interpréter ces différences, en lien avec la position des éléments dans la colonne des halogènes.

### Molécules interhalogénées

Les halogènes peuvent s'associer entre eux pour donner des composés moléculaires interhalogénés, dont on étudie ici deux exemples :

Le pentafluorure d'iode est un composé de formule  $\text{IF}_5$ . C'est un liquide jaune pâle dense préparé pour la première fois par Henri Moissan en 1891 en faisant brûler de l'iode solide dans du difluor.

- 5) Écrire l'équation de la réaction de combustion découverte par Henri Moissan. Identifier le combustible et le comburant.
- 6) Cette réaction peut-elle être rigoureusement totale, ou bien est-elle quasi-totale ?
- 7) Déterminer la géométrie de la molécule  $\text{IF}_5$  au moyen de la théorie VSEPR. Dessiner cette molécule, indiquer la mesure des angles aussi précisément que possible.
- 8) La molécule  $\text{IF}_5$  est-elle polaire ? Si oui, dessiner l'orientation de son moment dipolaire.

L'ion triiodure, de formule  $\text{I}_3^-$  est un ion linéaire, obtenu très facilement par association de diiode avec l'ion iodure  $\text{I}^-$ .

- 9) Interpréter la géométrie linéaire de cet ion au moyen de la théorie VSEPR.

### Partage du diiode entre deux solvants

On dispose de toute la verrerie courante du laboratoire, d'un spectrophotomètre, de diiode, de cyclohexane et d'une pissette contenant du thiosulfate de sodium  $\text{Na}_2(\text{S}_2\text{O}_3)$  dissous.



Les fiches de sécurité du diiode et du cyclohexane sont fournies à la dernière page de cet énoncé.

- 10) Représenter l'ion thiosulfate selon la méthode de Lewis, sachant que les trois longueurs de liaison S – O sont égales.
- 11) Quel est l'intérêt de disposer d'une solution de thiosulfate de sodium quand on manipule du diiode ?
- 12) Donner la définition de la constante de partage  $P$  du diiode entre l'eau et le cyclohexane, sachant que sa valeur est nettement supérieure à 1.
- 13) Rédiger un protocole expérimental détaillé permettant de mesurer cette constante de partage ( $y$  compris les règles de sécurité à respecter et le mode d'élimination des espèces chimiques en fin d'expérience).
- 14) Un groupe de six étudiants met en œuvre un protocole de détermination de la constante de partage du diiode entre l'eau et le cyclohexane. Les différents résultats obtenus sont les suivants : 88,6 ; 93,2 ; 95,1 ; 91,6 ; 87,9 ; 94,0. En déduire la valeur de la constante de partage, assortie de son incertitude élargie, correspondant à un intervalle de confiance de 95%.

Données :

- incertitude-type sur une moyenne de  $n$  valeurs :  $\frac{s_x}{\sqrt{n}}$  (où  $s_x$  est l'estimateur de l'écart-type) ;

- facteur d'élargissement de l'incertitude (coefficient de Student) pour 6 valeurs avec un intervalle de confiance de 95% :  $f = 2,4$ .

diode	cyclohexane
<p data-bbox="352 416 579 521"></p> <p data-bbox="411 526 520 555">Attention</p> <p data-bbox="209 555 639 584">H312, H332, H400, P273, P302, P352,</p> <p data-bbox="209 584 667 613"><b>H312</b> : Nocif par contact cutané [-]</p> <p data-bbox="209 613 485 642"><b>H332</b> : Nocif par inhalation</p> <p data-bbox="209 642 627 672"><b>H400</b> : Très toxique pour les organismes aquatiques</p> <p data-bbox="209 672 651 701"><b>P273</b> : Éviter le rejet dans l'environnement.</p> <p data-bbox="209 701 708 730"><b>P302</b> : EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU :</p> <p data-bbox="209 730 702 759"><b>P352</b> : Laver abondamment à l'eau et au savon.</p>	<p data-bbox="954 416 1294 521"></p> <p data-bbox="1082 526 1166 555">Danger</p> <p data-bbox="943 566 1302 595">H225, H304, H315, H336, H410,</p> <p data-bbox="890 607 1305 636"><b>H225</b> : Liquide et vapeurs très [-] inflammables</p> <p data-bbox="890 680 1350 710"><b>H304</b> : Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires</p> <p data-bbox="890 754 1315 784"><b>H315</b> : Provoque une irritation cutanée</p> <p data-bbox="890 795 1315 824"><b>H336</b> : Peut provoquer somnolence ou vertiges</p> <p data-bbox="890 869 1337 898"><b>H410</b> : Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets à long terme</p>