

PCSI 2015/2016

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°4

I) Le tungstène

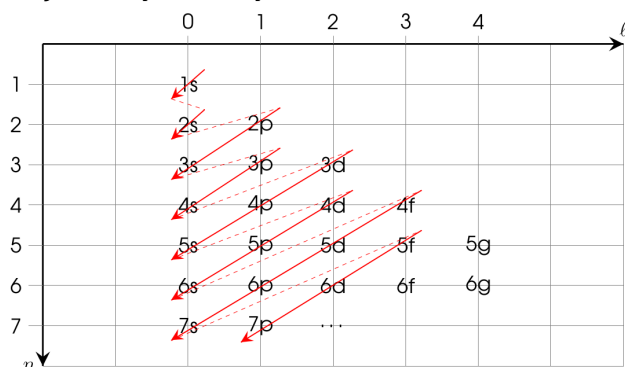
Propriétés atomiques

1) Pour connaître l'ordre de remplissage des orbitales atomiques (OA), on utilise la

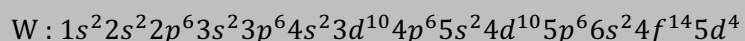
règle de Klechkowski (ou de Madelung).

Cette règle stipule que **les OA se remplissent par ordre croissant de $n + \ell$ et, en cas d'égalité, par ordre croissant de n** (où n est le nombre quantique principal de l'OA et ℓ son nombre quantique secondaire).

Remarque : on peut aussi présenter cette règle sous forme d'un tableau en indiquant le sens de lecture par des flèches, par exemple :



À la ligne 3 du document, on apprend que le numéro atomique du tungstène est : $Z = 74$. On place donc 74 électrons en appliquant la règle précédente, ce qui donne la configuration électronique :

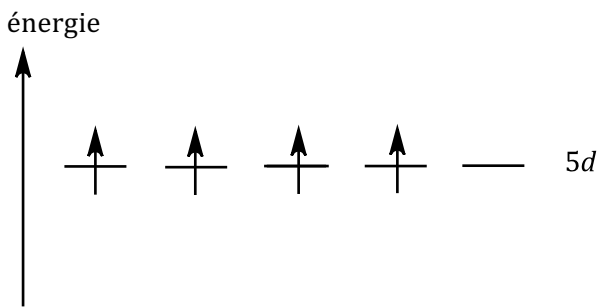


2) Les électrons de valence sont ceux des OA de nombre quantique principal le plus élevé, ici $n_{\max} = 6$ pour l'OA 6s, et ceux des OA inférieures non remplies, ici 5d :

Le tungstène a 6 électrons de valence : 2 électrons 6s et 4 électrons 5d.

3) Les OA complètes ne décrivent que des électrons appariés. Les électrons célibataires ne peuvent se trouver que dans des OA incomplètes, en l'occurrence les OA 5d.

On applique la **règle de Hund**, qui stipule que lorsque plusieurs OA dégénérées sont disponibles, les électrons en occupent le maximum à spins parallèles avant de s'apparier, ce que l'on peut schématiser pour les quatre électrons de 5d par :



Un atome de tungstène a quatre électrons célibataires.

4) Les électrons célibataires sont décrits par des **OA 5d**, définis par les nombres quantiques $n = 5$ et $l = 2$. Ils occupent des OA différentes, donc quatre valeurs de m_l différentes parmi les valeurs possibles $-2, -1, 0, +1$ et $+2$. De plus, les spins sont parallèles, donc le nombre quantique m_s a la même valeur pour les quatre électrons, $+\frac{1}{2}$ ou bien $-\frac{1}{2}$.

Un ensemble de nombres quantiques possibles est donc :

$$\left(5, 2, -2, +\frac{1}{2}\right); \left(5, 2, -1, +\frac{1}{2}\right); \left(5, 2, 0, +\frac{1}{2}\right); \left(5, 2, +1, +\frac{1}{2}\right)$$

5) Le nombre quantique principal le plus élevé de la configuration électronique est $n_{max} = 6$, le tungstène est donc situé dans la 6^{ème} période de la classification.

La configuration électronique se termine par d^4 selon la règle de Klechkowski. Le tungstène est donc dans la 4^{ème} colonne du bloc d . Ce bloc étant précédé des deux colonnes du bloc s , il s'agit de la colonne $n^{\circ}2 + 4 = 6$ du tableau périodique.

Le tungstène est situé (période 6; colonne 6) dans le tableau périodique des éléments.

6) L'électronégativité de Pauling a des valeurs situées entre 0,7 pour le francium (en bas de la 1^{ère} colonne du tableau périodique) et 4,0 pour le fluor (en haut de la colonne 17).

La valeur 0,8 est donc peu plausible pour le tungstène, qui est situé bien plus à droite que le francium dans la classification (colonne 6, et plus si on compte les OA 4f...).

Par ailleurs, un métal a une électronégativité plutôt basse, on peut exclure la valeur 3,4, trop proche de celle du fluor (3,4 est la valeur de l'électronégativité de l'oxygène).

En conclusion :

Le tungstène a une électronégativité de 2,4.

Remarque : cette valeur est proche de celle de l'hydrogène (2,2) et même légèrement supérieure, ce qui peut paraître surprenant car H est un non-métal et le tungstène un métal. Mais il faut se souvenir qu'il y a une légère remontée de l'électronégativité de Pauling vers le milieu du bloc d. Cela est cohérent avec l'existence de composés covalents entre ces éléments et certains non-métaux. Les corps simples sont malgré tout métalliques.

7) Dans les lignes 5 à 8 du document, on trouve la composition isotopique du tungstène, mais il manque l'abondance naturelle de l'isotope ^{182}W , que l'on notera $x\%$, et celle de l'isotope ^{186}W , qui vaut $(100,0 - 30,6 - 14,3 - x)\% = (55,1 - x)\%$.

On trouve la valeur de x en exprimant que la masse molaire du tungstène, fournie ligne 8, est la moyenne des masses molaires des différents isotopes, pondérée par leur abondance naturelle :

$$M = \frac{x \times M(^{182}\text{W}) + 14,3 \times M(^{183}\text{W}) + 30,6 \times M(^{184}\text{W}) + (55,1 - x) \times M(^{186}\text{W})}{100}$$

On sait par ailleurs que la masse molaire d'un nucléide de nombre de masse A vaut : $M(^A\text{X}) \approx$

$(A \pm 0,1) \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. On obtient donc :

$$183,8 = \frac{182,0x + 183,0 \times 14,3 + 184,0 \times 30,6 + 186,0(55,1 - x)}{100}$$

On en déduit l'équation :

$$-115,9 = -4,0x$$

On trouve donc une abondance de $x = 29\%$ pour ^{182}W et $(55,1 - x = 26)\%$ pour ^{186}W .

Remarque : on ne peut pas donner de chiffre significatif supplémentaire à cause de l'imprécision sur l'écart $186,0 - 182,0$.

isotope A	nombre de protons Z	nombre de neutrons $N = A - Z$	abondance naturelle %
182	74	108	29
183	74	109	14,3
184	74	110	30,6
186	74	112	26

Le corps simple

8) En général, les métaux sont de bons conducteurs électriques et thermiques ; ils sont opaques et réfléchissants ; en tant que corps simples, ils sont malléables et ductiles ; ils sont sensibles à la corrosion, car ce sont des bons réducteurs.

Le tungstène semble se distinguer des propriétés précédentes par deux caractéristiques :

- une très grande dureté (**ligne 13**) ;
- une excellente résistance à la corrosion (**lignes 15-17**).

9) Un métal noble est un métal insensible à la corrosion, c'est-à-dire qu'il ne peut être oxydé ni par le dioxygène de l'air, ni par l'eau, même acide. L'or en est le meilleur exemple.

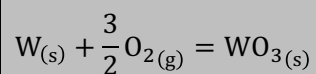
D'après le document, **lignes 16-17**, le tungstène est bien inoxydable dans l'eau, même acide. Par contre, on apprend **lignes 18-19** qu'il est pyrophorique, c'est-à-dire très inflammable, lorsqu'il est sous forme de poudre. Il est donc oxydable par le dioxygène de l'air :

Le tungstène n'est pas un métal noble.

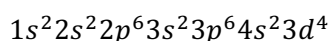
10) Les réactifs de la combustion sont la poudre de tungstène $\text{W}_{(s)}$, et le dioxygène gazeux $\text{O}_{2(g)}$ de l'air. Le produit de la combustion est une fumée, donc des **particules solides d'oxyde de tungstène**.

Pour trouver la formule brute de l'oxyde de tungstène, on raisonne à partir des ions courants : l'oxygène, bien plus électronégatif que le tungstène et situé colonne 16, donne l'ion O^{2-} . Le tungstène possède 6 électrons de valence (question 2), on s'attend donc à ce qu'il les cède à l'oxygène pour devenir l'ion W^{6+} (mais ce pourrait être aussi un ion de charge inférieure). L'oxyde de tungstène, solide ionique neutre, devrait donc avoir pour formule brute $\text{WO}_{3(s)}$.

D'où la réaction de combustion, après avoir ajusté les nombres stœchiométriques :



11) Étant le premier élément de la colonne du tungstène, le chrome est le premier élément dont la configuration électronique se termine par d^4 selon la règle de Klechkowski. On applique donc cette règle pour trouver la configuration électronique :

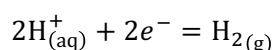
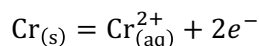


On compte 24 électrons dans cette configuration, donc :

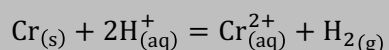
Le chrome a pour numéro atomique $Z = 24$.

Remarque : la configuration électronique du chrome dans son état fondamental est en réalité $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$, mais cela n'intervient pas dans la position de l'élément dans le tableau périodique.

12) Le chrome est réducteur et a tendance à devenir le cation Cr^{2+} lorsqu'il est oxydé par l'ion H^+ qui, lui, devient du dihydrogène. Les demi-équations électroniques sont :



La somme des deux demi-équations précédentes donne :



Remarque : Le caractère oxydant de $\text{H}_{(aq)}^+$, le couple $\text{H}_{(aq)}^+/\text{H}_{2(g)}$ et sa demi-équation électronique doivent être impérativement connus.

En revanche, on ne disposait d'information pour savoir quel ion du chrome se formait. N'importe quel ion Cr^{n+} avec $1 \leq n \leq 6$ pouvait être a priori envisagé.

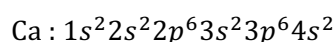
Le gaz dihydrogène peut être caractérisé en le récupérant dans un tube à essais préalablement rempli d'eau, puis en présentant une allumette à la sortie du tube. On entend alors un **son aigu (jappement)** caractéristique de l'inflammation brutale du dihydrogène selon $\text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} = \text{H}_2\text{O}_{(g)}$.

13) A priori, l'électronégativité augmente de bas en haut dans une colonne, ce qui amènerait à penser que le tungstène serait moins électronégatif que le chrome, donc devrait être meilleur réducteur. En réalité, ce n'est pas le cas, en raison des anomalies dans le bloc *d*, mais quoi qu'il en soit, il ne devrait pas y avoir de grande différence de pouvoir réducteur entre ces deux métaux. On a vu en outre que le tungstène pouvait s'enflammer sous forme de poudre et n'était pas un métal noble.

L'absence de réactivité du tungstène est donc très probablement dû à une raison **cinétique**. Comme de nombreux métaux, le tungstène est probablement recouvert d'une couche d'oxyde très étanche, ce qui expliquerait son inertie apparente.

Les minerais de tungstène

14) Le numéro atomique du calcium est $Z = 20$, d'où sa configuration électronique :



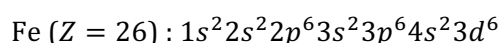
La configuration électronique se terminant par s^2 , on en déduit que le calcium est un élément alcalino-terreux, très peu électronégatif et possédant deux électrons de valence. Dans la scheelite, de formule brute CaWO_4 (**ligne 31** du document), l'ion du calcium est donc l'ion Ca^{2+} . Comme on apprend que ce minerai est aussi appelé tungstate de calcium, on en déduit que l'ion **tungstate** est l'ion WO_4^{2-} .

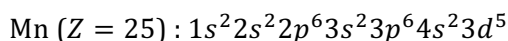
La scheelite CaWO_4 contient les ions Ca^{2+} et WO_4^{2-} .

Lignes 30-31, on lit que la wolframite est un tungstate de fer et de manganèse, modélisable par l'association des deux formules brutes FeWO_4 et MnWO_4 . L'ion tungstate étant l'ion WO_4^{2-} , les ions du fer et du manganèse dans ce minerai ne peuvent être que Fe^{2+} et Mn^{2+} .

La wolframite contient les ions Fe^{2+} , Mn^{2+} et WO_4^{2-} .

15) On écrit la configuration électronique du fer et du manganèse d'après leur numéro atomique :





On constate que ces deux éléments ont respectivement 8 et 7 électrons de valence. Cependant, ils possèdent tous deux **deux électrons dans l'OA 4s qui est la plus haute énergie**. Ceci pourrait expliquer la tendance à perdre plus facilement ces deux électrons 4s et à devenir des ions X^{2+} , comme le calcium, pour qui ces deux électrons 4s sont les seuls électrons de valence.

II) Quelques questions sur les halogènes

La colonne des halogènes

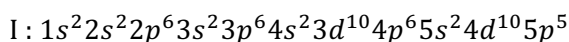
1) La colonne des halogènes est

la colonne n°17 du tableau périodique.

2) Le premier halogène, le fluor, fait partie de la 2^{ème} période de la classification. L'iode étant le quatrième halogène, il est donc situé en **période 5**. Le nombre quantique principal le plus élevé de sa configuration électronique est donc : $n_{max} = 5$.

En outre, la colonne n°17 étant la 5^{ème} colonne du bloc p , la configuration électronique se termine par p^5 .

On déduit de ces informations la configuration électronique de l'iode :



Un atome d'iode possède donc 53 électrons, on en déduit :

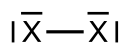
Le numéro atomique de l'iode est $Z = 53$.

3) Les halogènes font partie des **non-métaux**. Ces éléments d'électronégativité élevée tendent à s'associer par **liaison covalente** de manière à compléter leur octet.

Ainsi,

les entités présentes dans les corps simples halogènes sont des molécules de formule X_2 .

On vérifie bien que, dans une telle structure, les deux atomes d'halogènes X suivent la **règle de l'octet** :

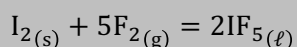


4) Les molécules X_2 étant apolaires, elles sont liées entre elles uniquement par des **forces de van der Waals** de type **London**. Or ces forces sont d'autant plus intenses que les molécules sont polarisables.

En descendant dans une colonne du tableau périodique, ici la colonne des halogènes, **les rayons atomiques augmentent**. Ainsi, les molécules X_2 ont un nuage électronique de plus en plus **polarisable**. Les forces de London sont donc de plus en plus intenses, dans la série $F_2 < Cl_2 < Br_2 < I_2$, ce qui explique que les deux premiers soient gazeux à température ambiante, le dibrome liquide et le diiode, solide.

Molécules interhalogénées

5) D'après les informations fournies, la réaction découverte par Henri Moissan peut se modéliser par :



L'électronégativité du fluor étant bien plus élevée que celle de l'iode (l'électronégativité augmente de bas en haut dans une colonne), on en déduit que F_2 est l'oxydant de la réaction précédente et I_2 le réducteur. Or dans une réaction de combustion, le terme « comburant » désigne l'oxydant, et le « combustible » désigne le réducteur.

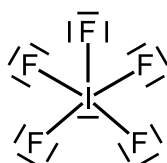
Le difluor est le comburant ; le diiode est le combustible.

6) I_2 étant un corps condensé pur, il peut disparaître totalement s'il est réactif limitant.

En revanche, si le gaz F_2 est réactif limitant, sa pression partielle dans l'enceinte où la réaction est menée va baisser mais ne peut s'annuler. Le quotient réactionnel égal à $\frac{1}{P_{F_2}}$ ne peut en effet tendre vers $+\infty$ sans atteindre la valeur de la constante d'équilibre de la réaction, situation d'équilibre où l'évolution s'arrête.

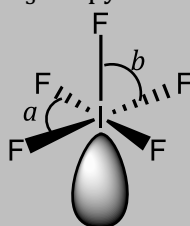
La réaction est rigoureusement totale si $I_{2(s)}$ est réactif limitant, et quasi-totale si $F_{2(g)}$ est réactif limitant.

7) On écrit tout d'abord la structure de Lewis de la molécule :



Cette molécule est donc du type VSEPR AX_5E_1 . Elle dérive donc de l'octaèdre régulier, où l'un des sommets est remplacé par un doublet non liant :

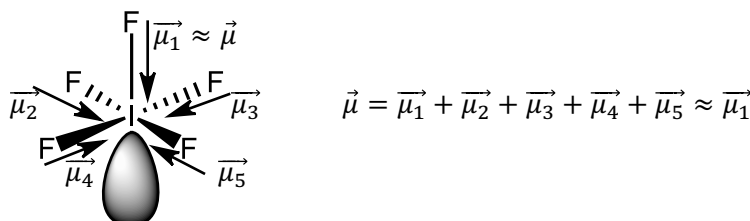
La géométrie de IF_5 est pyramidale à base carrée :



Les angles a et b mesurent tous deux un peu moins de 90° , en raison de la plus forte répulsivité du doublet non liant.

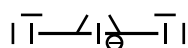
8) Le fluor étant situé plus haut que l'iode dans la colonne des halogènes, son électronégativité est supérieure. Chaque liaison $F - I$ est donc polarisée avec une charge partielle négative sur F et positive pour I , ce qu'on peut modéliser par autant de moments dipolaires de liaison $\vec{\mu}_i$.

Le moment dipolaire de la molécule IF_5 est la somme des vecteurs moment dipolaire de chaque liaison. Cette somme est sensiblement égale au moment dipolaire de la liaison $I - F$ de l'axe de la pyramide, puisque les quatre moments dipolaires des liaisons de la base de la pyramide se compensent pratiquement :

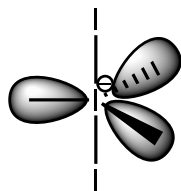


La molécule IF_5 est polaire.

9) On écrit la formule de Lewis de l'ion triiodure :



Cette structure fait apparaître trois doublets non liants sur l'atome central, **le type VSEPR est donc AX₂E₃**. Ceci permet bien d'interpréter la géométrie linéaire de l'ion. En effet, la géométrie dérive de la bipyramide à base triangulaire. Les doublets non liants occupent de préférence la base de la bipyramide car, étant plus répulsifs, ils font ainsi entre eux des angles de 120°.



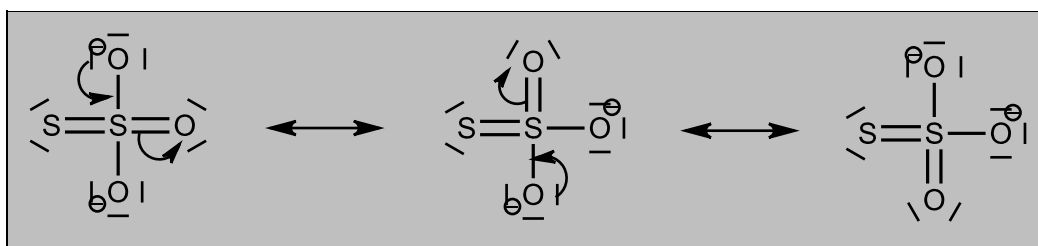
Les deux atomes d'iode périphériques occupant les positions axiales de la bipyramide, les trois atomes d'iode se trouvent parfaitement alignés :

L'ion I₃⁻ est linéaire.

Remarque : toute autre structure de Lewis pour I₃⁻, faisant apparaître des liaisons multiples, ne permettrait pas d'interpréter cette géométrie linéaire.

Partage du diiode entre deux solvants

10) Dans l'ion thiosulfate, un atome de soufre, moins électronégatif que l'oxygène, est atome central. La stricte égalité des longueurs de liaison S – O implique que l'ion thiosulfate est l'hybride des trois formules mésomères équivalentes suivantes :



11) Comme indiqué sur la fiche de sécurité, le diiode est nocif par contact cutané et inhalation (c'est un solide volatil, émettant des vapeurs violettes) et ne doit pas être rejeté dans l'environnement. Une solution aqueuse de thiosulfate de sodium permet de détruire rapidement et sans danger les dihalogènes (en les réduisant en halogénures), afin de neutraliser leur nocivité, en fin d'expérience ou en cas de dispersion accidentelle.

12) La constante de partage P du diiode entre deux solvants A et B est la constante d'équilibre de la réaction $I_{2(A)} = I_{2(B)}$, qui modélise le passage du diiode dissous d'un solvant à un autre lorsque ces deux solvants sont en contact, par exemple dans une ampoule à décanter. Ici, l'un des solvants est l'eau et l'autre le cyclohexane.

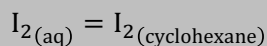
À l'équilibre, la constante d'équilibre est égale au quotient réactionnel, donc $P = \frac{[I_{2(B)}]_{\text{éq}}}{[I_{2(A)}]_{\text{éq}}}$ (si on assimile

activité et concentration). Or on nous indique que $P \gg 1$. On en déduit $[I_{2(B)}]_{\text{éq}} \gg [I_{2(A)}]_{\text{éq}}$.

Or le diiode est une molécule apolaire. On peut donc prévoir une bien meilleure solubilité dans le cyclohexane, solvant apolaire, que dans l'eau (l'eau dissout très mal les molécules apolaires avec lesquelles elle ne peut faire de liaison hydrogène). On en déduit que B est le cyclohexane et A est l'eau.

En conclusion :

La constante de partage P est la constante d'équilibre de la réaction :



13) Comme on dispose d'un spectrophotomètre et que le diiode est une espèce colorée, on va utiliser

la spectrophotométrie pour mesurer la concentration du diiode en solution aqueuse. On évitera de mesurer ainsi la concentration du diiode dans le cyclohexane, car cela nécessiterait de manipuler beaucoup ce solvant (pour réaliser la droite d'étalonnage notamment), or il est nocif et inflammable. L'eau est toujours à privilégier comme choix de solvant lorsque c'est possible.

Protocole proposé :

- Rechercher la solubilité du diiode dans l'eau, puis réaliser une solution mère (S) de concentration légèrement inférieure à cette solubilité (dissoudre une masse très précisément mesurée de diiode dans une fiole jaugée). Diluer cette solution de manière à obtenir plusieurs solutions filles de concentrations connues.
- Tracer le spectre de la solution (S) pour trouver la longueur d'onde λ_{max} du maximum d'absorption du diiode dans l'eau. En se plaçant à cette longueur d'onde λ_{max} , mesurer l'absorbance de chacune des solutions préparées précédemment pour réaliser une **droite d'étalonnage** $A = f(C_i)$.
- Dans une ampoule à décanter, introduire un volume V_0 précisément mesurée de solution (S), puis introduire un volume V_1 de cyclohexane (travailler sous la hotte pour manipuler le cyclohexane). Agiter longuement, en dégazant, jusqu'à réalisation de l'équilibre de partage.
- Prélever une petite quantité de phase aqueuse, l'introduire dans la cuve du spectrophotomètre, mesurer l'absorbance et en déduire la concentration $[I_{2(aq)}]_{\acute{e}q}$ grâce à la droite d'étalonnage.
Remarque : si l'absorbance est trop faible, recommencer l'extraction en choisissant un rapport $\frac{V_1}{V_0}$ plus faible, ou ajouter une quantité de diiode précisément connue dans le cyclohexane avant l'extraction...

- Par un bilan de matière, déduire la quantité de diiode présente dans chaque phase, et en déduire $[I_{2(cyclohexane)}]_{\acute{e}q}$. Calculer alors
$$P = \frac{[I_{2(cyclohexane)}]_{\acute{e}q}}{[I_{2(aq)}]_{\acute{e}q}}$$

- Détruire le diiode en introduisant un peu de la solution de thiosulfate de sodium et en agitant (les deux phases deviennent incolores) et rejeter le cyclohexane dans le bidon de récupération des solvants organiques.

14) On procède à un évaluation statistique (type A) de l'incertitude. Pour cela, on entre les six valeurs obtenues dans une calculatrice et on obtient :

- la valeur moyenne : $\bar{P} = 91,73$;
- un estimateur de l'écart-type : $\sigma_{n-1} = 2,94$

La moyenne donne le résultat le plus proche de la valeur vraie, avec une incertitude-type égale à $\delta\bar{P} = \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{6}} = 1,20$.

Pour obtenir l'incertitude associée à un intervalle de confiance de 95%, il faut élargir cette incertitude-type en la multipliant par le coefficient de Student, ici $f = 2,4$, ce qui donne une incertitude élargie de 2,9.

En conclusion, avec une confiance de 95%, on trouve :

$$P = 91,7 \pm 2,9$$