

# PCSI 2019/2020

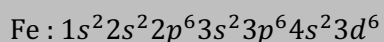
## option PSI

### Corrigé du Devoir de chimie n°5

## Exercice I : supraconducteur à base de fer

### L'atome de fer et ses ions

1) On applique la règle de Klechkowski pour obtenir la configuration électronique du fer à l'état fondamental :



Les électrons de valence sont ceux des orbitales atomiques (OA) de nombre quantique principal le plus élevé (4s) et ceux des OA de  $n$  inférieur non remplies (3d) :

Le fer a 8 électrons de valence.

2) Les électrons célibataires ne peuvent se trouver que dans des OA incomplètes, ici les OA 3d. On applique alors la **règle de Hund**, qui stipule que lorsque des OA sont dégénérées, les électrons se placent préférentiellement dans des OA différentes à spins parallèles, avant de s'apparier.

On peut ainsi schématiser le niveau 3d :



Un atome de fer isolé a 4 électrons célibataires.

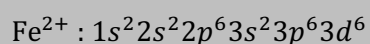
3) Dans une OA 3d :

- le nombre quantique **principal** vaut  $n = 3$  ;
- le nombre quantique **secondaire** (ou orbital, ou azimutal) vaut  $\ell = 2$  ;
- le nombre quantique **magnétique** peut prendre les valeurs  $-2, -1, 0, +1$  ou  $+2$  ;

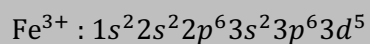
En outre, les électrons célibataires ont tous la même valeur pour leur nombre quantique **de spin** :  
 $m_s = +\frac{1}{2}$  ou bien  $m_s = -\frac{1}{2}$ .

4) Le fer étant un métal, il est relativement peu électronégatif et on le trouve donc souvent sous forme de cations. D'après sa configuration électronique, on voit que deux de ses électrons de valence sont dans une OA d'énergie supérieure aux autres : l'OA 4s. Ceci signifie que ces deux électrons sont

**plus facilement arrachés que les autres**, ce qui peut expliquer qu'on trouve souvent l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ , dont la configuration électronique est :

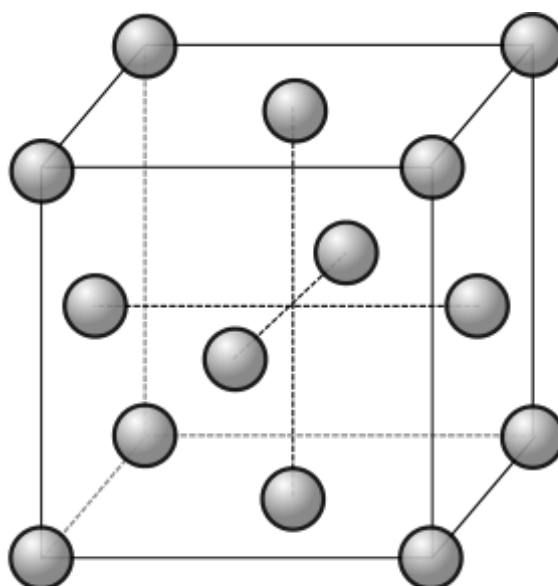


Parmi les électrons de valence restant, dans les OA  $3d$ , deux sont associés en un doublet (question 2), ce qui implique qu'ils se repoussent légèrement. Ceci pourrait expliquer que l'un des électrons  $3d$  soit plus facilement arraché que les autres. On obtient alors l'ion  $\text{Fe}^{3+}$ , qui possède 5 électrons célibataires :



### Étude cristallographique du fer

5) Maille CFC compacte :



6) Les populations sont :

$$p = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2 \text{ atomes par maille CC ;}$$

$$p' = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ atomes par maille CFC.}$$

7) Pour la maille CC, la tangence entre sphères se fait le **long de la grande diagonale du cube**, ce qui conduit à la relation :

$$2r = \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

On peut alors calculer la compacité :

$$\gamma = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{8\pi r^3}{3 \left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68$$

La structure CC a une compacité de 68%.

Pour la maille CFC, la tangence entre sphères se fait le **long de la diagonale d'une face**, ce qui conduit à la relation :

$$2r' = \frac{a'\sqrt{2}}{2}$$

On peut alors calculer la compacité :

$$\gamma' = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r'^3}{a^3} = \frac{8\pi r'^3}{3 \left(\frac{4r'}{\sqrt{2}}\right)^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$$

La structure CFC a une compacité de 74%.

8) Pour un cristal parfait, la masse volumique du matériau est égale à la masse volumique de la maille élémentaire.

Pour le fer  $\alpha$  :

$$\rho = \frac{2 \times \frac{M(\text{Fe})}{N_a}}{a^3}$$

Pour le fer  $\gamma$  :

$$\rho' = \frac{4 \times \frac{M(\text{Fe})}{N_a}}{a'^3}$$

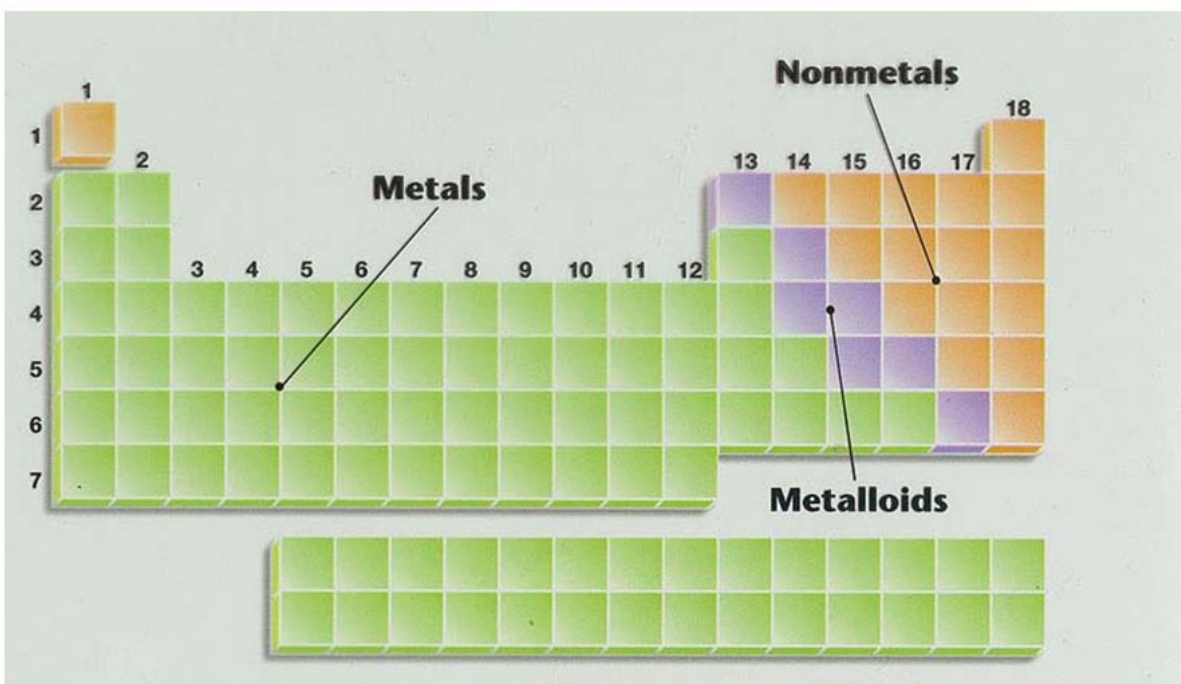
Applications numériques :

Fer  $\alpha$  :  $\rho = 7,84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$   
 Fer  $\gamma$  :  $\rho' = 7,95 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

### Structure d'un supraconducteur

9) Un métalloïde est un corps simple possédant certaines propriétés d'un métal (assez bonne conductivité électrique, aspect parfois brillant..) et certaines propriétés d'un non-métal (caractère souvent cassant, conductivité électrique qui augmente quand la température augmente...). Les métalloïdes sont souvent semi-conducteurs : leur conductivité est plus faible que celle de la plupart des métaux à température ambiante, mais elle augmente quand la température augmente, alors que pour les métaux, elle diminue.

Les métalloïdes sont situés entre les métaux et les non-métaux dans le tableau périodique, selon le schéma suivant :



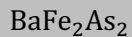
10) On détermine les populations par la méthode du partage :

$$\text{Baryum : } p_{\text{Ba}} = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2 \text{ atomes/maille}$$

$$\text{Fer : } p_{\text{Fe}} = 8 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ atomes/maille}$$

$$\text{Arsenic : } p_{\text{As}} = 8 \times \frac{1}{4} + 2 = 4 \text{ atomes/maille}$$

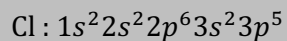
11) D'après les populations déterminées à la question précédente, on voit qu'il y deux fois plus d'atomes de fer et d'arsenic que de baryum, d'où la formule brute du supraconducteur :



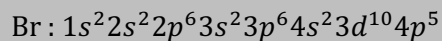
## Exercice II : expériences mettant en jeu le chlore

### Propriétés du chlore et du brome

1) On applique la règle de Klechkowski pour obtenir la configuration électronique du chlore à l'état fondamental :



Comme le brome est situé juste en-dessous du chlore dans la classification, on sait que la configuration électronique se termine par  $4p^5$ . On applique alors de nouveau le règle de Klechkowski et on trouve :



2) Les configurations électroniques se terminent en  $p^5$  dans l'ordre de la règle de Klechkowski. Ces éléments sont donc situés dans la 5<sup>ème</sup> période du bloc  $p$ . Ce bloc étant précédé des 2 colonnes du bloc  $s$  et des 10 colonne du bloc  $d$ , il s'agit de la colonne n°  $2 + 10 + 5 = 17$ .

Le chlore et le brome sont situés dans la colonne n°17. Ce sont des halogènes.

Les électrons de valence sont ceux des OA de nombre quantique principal maximal ( $n_{max} = 3$  pour le chlore, OA  $3s$  et  $3p$ , et  $n_{max} = 4$  pour le brome, OA  $4s$  et  $4p$ ), toutes les OA de  $n$  inférieur étant complètes.

Le chlore et le brome ont 7 électrons de valence.

En mettant un électron en commun avec un autre atome pour former une liaison covalente, chaque atome dans  $\text{Cl}_2$  ou  $\text{Br}_2$  respecte ainsi la **règle de l'octet**, c'est-à-dire qu'il se trouve formellement entouré de 8 électrons de valence, comme le gaz noble qui les suit directement :



3) Le numéro atomique effectif ressenti par les électrons de valence peut s'estimer par :

$$Z^* = Z - \sigma$$

... où  $\sigma$  représente l'effet d'écran des autres électrons sur un électron de valence donné.

Si on suppose que chaque électron de cœur masque une charge nucléaire aux électrons de valence et que ceux-ci ne se masquent pas entre eux, alors  $\sigma$  est simplement égal au nombre d'électrons de cœur.

Le chlore a 17 électrons et 7 électrons de valence, donc 10 électrons de cœur et on trouve :

$$Z^* = 17 - 10 = 7$$

Le brome a 35 électrons et 7 électrons de valence, donc 28 électrons de cœur et on trouve :

$$Z^* = 35 - 28 = 7$$

Ainsi, un électron de valence du brome ou du chlore se comporte comme un unique électron qui serait soumis à l'attraction d'un noyau de numéro atomique  $Z^* = 7$ . La seule chose qui les différencie, c'est le nombre quantique principal de l'OA dans laquelle il se trouve :  $n = 3$  pour le chlore,  $n = 4$  pour le brome. Or on sait, depuis l'atome d'hydrogène, qu'à noyau identique, plus  $n$  est grand plus le nuage électronique est loin du noyau. Ainsi, un électron de valence du chlore est plus proche du noyau, donc plus retenu par celui-ci, qu'un électron de valence du brome, ce qui interprète le résultat :

Le chlore est plus électronégatif que le brome.

4) Le chlore étant plus électronégatif que le brome, il attire a priori davantage les électrons. On s'attend donc à ce que le dichlore ait davantage tendance à capter des électrons pour se transformer en ions  $\text{Cl}^-$  que le dibrome pour se transformer en ions  $\text{Br}^-$  :

Le dichlore est plus oxydant que le dibrome.

On demande une expérience permettant de classer qualitativement les couples  $\text{Cl}_{2(\text{aq})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$  et  $\text{Br}_{2(\text{aq})}/\text{Br}^-_{(\text{aq})}$  sur une échelle de pouvoir oxydant/réducteur.

Pour cela, on peut :

- placer 1 mL de solution de NaBr (contient  $\text{Br}^-_{(\text{aq})}$ ) dans un tube à essais, et introduire (sous la hotte et avec des gants) quelques gouttes d'eau de dichlore (contient  $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ ). Si le dichlore est plus oxydant que le dibrome, alors la réaction suivante :  $\text{Cl}_2 + 2\text{Br}^- = 2\text{Cl}^- + \text{Br}_2$  devrait se produire dans le sens direct, et on devrait **voir apparaître la couleur orange caractéristique de  $\text{Br}_2$  en solution aqueuse** ;

- placer 1 mL de solution de NaCl (contient  $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ ) dans un tube à essais, et introduire (sous la hotte et avec des gants) quelques gouttes d'eau de dibrome (contient  $\text{Br}_{2(\text{aq})}$ ). À l'inverse de la réaction précédente, si le dibrome est moins oxydant que le dichlore, alors la réaction suivante :  $2\text{Cl}^- + \text{Br}_2 = \text{Cl}_2 + 2\text{Br}^-$  ne devrait pas avoir lieu. Et **la solution restera orange** (sinon elle se décolorerait).

Le dichlore et le dibrome sont très toxiques car très oxydants. Comme ils sont peu solubles dans l'eau, des vapeurs de dichlore et de dibrome peuvent être émis au-dessus de ces solutions, c'est pourquoi il faut obligatoirement manipuler sous la hotte.

De plus, ces solutions sont très corrosives : il faut les manipuler avec des gants.

Le thiosulfate de sodium est un excellent réducteur ; la solution le contenant permet ainsi de détruire le dichlore et le dibrome sans danger à la fin de l'expérience, ou en cas de dispersion accidentelle.

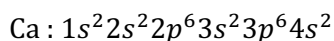
5) Dans les corps simples chlore et brome, comme on l'a dit précédemment, les atomes sont associés en molécules  $\text{Cl}_2$  ou  $\text{Br}_2$ . Dans l'état solide, ces molécules sont liées les unes aux autres par des forces de van der Waals. Dichlore et dibrome sont donc des

cristaux moléculaires.

Les molécules  $\text{Cl}_2$  et  $\text{Br}_2$  étant **apolaires**, les seules forces de van der Waals qui interviennent sont les **forces de London** (moment dipolaire instantané/moment dipolaire induit). Or le brome étant plus gros que le chlore, il est également **plus polarisable** ; les forces de London sont donc **plus intenses entre les molécules de dibrome qu'entre les molécules de dichlore**, ce qui explique la température de fusion plus élevée du dibrome.

## Combustion du calcium dans le dichlore

6) On écrit la configuration électronique du calcium :



La configuration électronique se terminant par  $s^2$ , le calcium est dans la deuxième colonne du bloc  $s$  ; il fait donc partie de la famille des

métaux alcalino-terreux.

Les électrons de valence sont ceux des OA de nombre quantique principal maximal, ici les deux électrons de  $4s$ , toutes les OA de  $n$  inférieur étant complètes.

Le calcium a 2 électrons de valence.

7) Le chlore étant beaucoup plus électronégatif que le calcium (car situé beaucoup plus à droite, et une période plus haut, dans le tableau périodique), la liaison est probablement fortement ionique dans le chlorure de calcium. Ce corps peut alors être décrit comme un empilement d'anions du chlore et de cations du calcium.

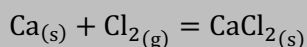
L'ion prévisible du chlore est l'ion  $\text{Cl}^-$ , car le chlore a ainsi complété ses OA  $3p$  avec 6 électrons et atteint la configuration électronique du gaz noble qui le suit (argon).

L'ion prévisible du calcium est l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  car le calcium a deux électrons de valence, qu'il cède très facilement au chlore, beaucoup plus électronégatif.

Par électroneutralité, on en déduit la formule de ce solide ionique :



La réaction de combustion décrite a pour équation :



Notons qu'une fumée est constituée de particules solides en suspension dans l'air. C'est donc bien le **solide** ionique  $\text{CaCl}_2$  qui est produit ici.

8) On sait qu'un anion monoatomique est quasiment toujours plus gros qu'un cation monoatomique, tous éléments confondus. Ainsi, les ions en vert seraient les ions  $\text{Cl}^-$  et les ions en gris les ions  $\text{Ca}^{2+}$ . Mais il faut se méfier de cet argument, car ce genre de schéma ne respecte pas toujours les tailles relatives... Il est plus prudent de vérifier cette attribution en calculant les populations, afin de vérifier la formule brute  $\text{CaCl}_2$  établie précédemment :

$$\text{Ions gris } \text{Ca}^{2+} : p_{\text{Ca}^{2+}} = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2 \text{ ions par maille}$$

$$\text{Ions verts } \text{Cl}^- : p_{\text{Cl}^-} = 2 + 4 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ ions par maille (il y a deux ions verts sur la face avant et deux ions verts sur la face arrière)}$$

Ainsi, on retrouve bien qu'il y a deux fois plus d'ions  $\text{Cl}^-$  que d'ions  $\text{Ca}^{2+}$ . La formule brute  $\text{CaCl}_2$  est bien confirmée.

9) Comme on le voit sur la structure en raisonnant sur les ions à l'intérieur de la maille, un ion  $\text{Ca}^{2+}$  (centre de la maille) est lié à 6 ions  $\text{Cl}^-$ , et un ion  $\text{Cl}^-$  est lié à 3 ions  $\text{Ca}^{2+}$  :

La coordinence est de 6/3.

10) Pour un cristal parfait, la masse volumique du matériau est égale à la masse volumique de la maille élémentaire :

$$\rho = \frac{2 \times M(\text{Ca}) + 4 \times M(\text{Cl})}{N_a \cdot abc}$$

On trouve :

$$\rho = 2,19 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

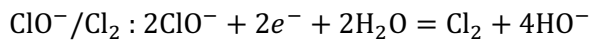
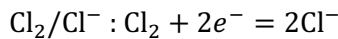
### Préparation de l'eau de Javel

11) Nombres d'oxydation (n.o.) du chlore :

- dans  $\text{Cl}_2$  : 0 ;
- dans  $\text{Cl}^-$  : -I ;
- dans  $\text{ClO}^-$  (ion **hypochlorite**) : +I

12) Une réaction de dismutation est une réaction d'oxydoréduction où une espèce contenant un élément chimique X à un n.o. donné se décompose en deux espèces, une où X a un n.o. supérieur et une où X a un n.o. inférieur.

Ici, les couples sont :



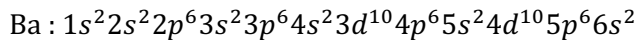
On obtient la réaction de dismutation en soustrayant la première demi-équation à la deuxième pour éliminer les électrons. On peut ensuite diviser par 2 tous les nombres stœchiométriques :



Note : L'eau de Javel est une solution basique, il faut équilibrer cette équation avec  $\text{HO}^-$  pour rendre compte correctement du bilan de cette dismutation.

## Exercice III : sulfate de baryum

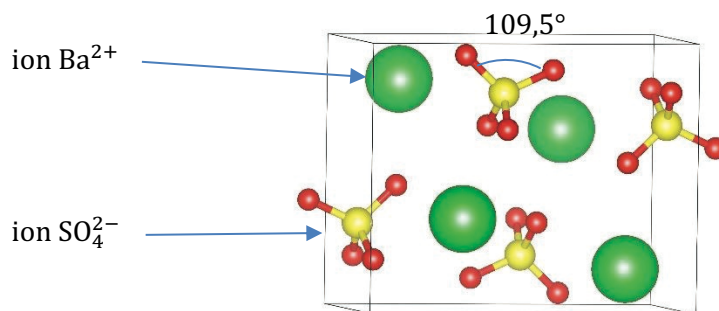
1) Sachant que  $Z = 56$  (premier paragraphe du document), on écrit la configuration électronique du baryum avec la règle de Klechkowski :



Le nombre quantique principal le plus élevé de cette configuration est  $n_{\text{max}} = 6$ . Le baryum est donc dans la **6<sup>ème</sup> période** de la classification périodique.

La configuration électronique se terminant par  $s^2$ , le baryum est dans la **2<sup>ème</sup> colonne** du bloc s et de la classification. C'est un métal alcalino-terreux.

2) L'angle O—S—O est l'angle schématisé ci-dessous :

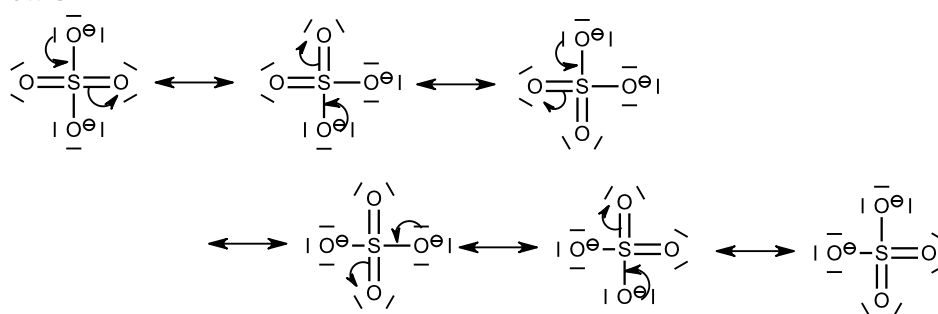


On reconnaît dans cette structure des ions monoatomiques, en vert, qui sont les ions  $\text{Ba}^{2+}$ . En effet, le baryum étant un métal alcalino-terreux, il est très peu électronégatif et tend à céder ses deux électrons de valence ; c'est en outre un assez gros cation puisqu'il est en bas de colonne (période 6).

Les autres ions, constitué d'un atome central en jaune et de 4 atomes périphériques en rouge, sont donc des anions moléculaires : les ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$ .

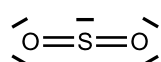
Pour étudier la géométrie demandée, il faut donc écrire la structure de Lewis de l'ion sulfate et appliquer la méthode VSEPR.

Structure de Lewis :



On s'aperçoit ainsi que l'atome de soufre est entouré de quatre liaisons parfaitement équivalentes, ce que montrent ces formules mésomères, et d'aucun doublet non liant. Le type VSEPR est donc **AX<sub>4</sub>**. La géométrie est donc le **tétraèdre régulier**, ce qui correspond bien à l'angle 109,5° mesuré.

3) La structure de Lewis du dioxyde de soufre est la suivante :



On constate ainsi que, dans cette molécule, les liaisons S-O sont des **liaisons doubles**.

Or, comme on l'a montré à la question précédente, les liaisons S-O dans l'ion sulfate sont des **liaisons hybrides entre liaison simple et liaison double**. Leur longueur est donc intermédiaire entre celle de la liaison double (plus courte) et celle de la liaison simple (plus longue), donc plus longue que la liaison double de SO<sub>2</sub>.

4) Densité :

On dispose de toutes les données pour calculer la masse volumique de la barytine : paramètres de maille (deuxième paragraphe) et schéma de la maille, où tous les ions ont leur centre à l'intérieur de la maille, ce qui permet de déterminer que la population est de 4 ions Ba<sup>2+</sup> et 4 ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> par maille. On trouve alors :

$$\rho = \frac{4M(\text{Ba}) + 4M(\text{S}) + 16M(\text{O})}{N_a \cdot abc} = 4,45 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

La barytine a donc une densité de 4,45, ce qui est relativement élevé (mais pas exceptionnel non plus...).

Faible solubilité dans l'eau :

Ceci est difficile à interpréter, car le sulfate de baryum est présenté comme un solide ionique... or l'eau dissout en principe très bien les solides ioniques en raison de sa permittivité relative particulièrement élevée ( $\epsilon \approx 80$ ).

Il faut donc s'intéresser à la nature de la liaison entre Ba<sup>2+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Pour cela, on peut commenter les informations de longueur.

La longueur de liaison est :  $d_{\text{Ba-O}} = 296 \text{ pm}$ .

Par ailleurs, les rayons fournis sont :  $R(\text{Ba}) = 196 \text{ pm}$  et  $R(\text{O}) = 57 \text{ pm}$ . Ces rayons sont très probablement les **rayons métalliques ou covalents** des atomes neutres et **non pas les rayons ioniques** de Ba<sup>2+</sup> et O<sup>2-</sup>. On sait en effet qu'un anion est en général plus gros qu'un cation... alors que pour les atomes neutres, le rayon augmente vers la gauche dans une ligne et vers le bas dans une colonne. On a donc bien  $R(\text{Ba}) \gg R(\text{O})$  si on parle de rayons atomiques.

En calculant  $R(\text{Ba}) + R(\text{O})$ , on trouve 253 pm, soit 15% de moins que la longueur observée... ce n'est pas si mal !

On ne dispose pas des rayons ioniques des ions Ba<sup>2+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> pour comparer, mais comme la modélisation précédente avec les rayons des atomes neutres n'est pas mauvaise, on peut postuler que la liaison n'est pas purement ionique entre ces entités et posséderait un caractère covalent relativement marqué. Cela pourrait expliquer la faible solubilité dans l'eau du sulfate de baryum.