



Année scolaire
2009/2010

Classes de PCSI 5,6,7

Devoir surveillé de chimie n°1

On rappelle que **toutes les réponses doivent être justifiées**, avec précision et concision.
Une réponse non justifiée ne sera pas prise en compte.

La calculatrice est autorisée lors de cet épreuve. Elle n'est nécessaire que pour deux questions dans le deuxième problème.

Premier problème : Le soufre et ses composés

Le soufre est connu depuis l'antiquité, car on peut le trouver à l'état natif au voisinage des zones volcaniques. C'est vers la fin des années 1770 qu'Antoine Lavoisier attribue au soufre le statut d'élément chimique.

Le corps simple se présente sous de nombreuses formes selon son mode d'obtention : cristaux ou aiguilles jaune pâle, poudre jaune mat (fleur de soufre)...

Le numéro atomique du soufre est $Z = 16$.

- 1) Déterminer la position du soufre dans le tableau périodique (numéro de ligne, numéro de colonne).
- 2) Rappeler les principales caractéristiques des métaux et des non-métaux. Dans quelle catégorie est rangé le soufre ?

Qu'appelle-t-on métalloïde ? En donner un exemple.

Affinité électronique

À la droite du soufre dans la classification se trouvent le chlore, puis l'argon.

- 3) Donner la définition de l'affinité électronique d'un atome.
- 4) Attribuer aux éléments soufre, chlore et argon la valeur d'affinité électronique qui leur correspond parmi les valeurs suivantes (en électronvolts) : $-1,0$; $+2,1$; $+3,6$.
Lors de la justification de la réponse, bien expliquer en particulier pourquoi l'un des éléments a une affinité électronique négative.

Le cinabre

Le cinabre est un minéral d'origine volcanique de formule HgS , se présentant sous la forme de cristaux rouge vif. Il s'agit du minerai de mercure le plus important.

On rappelle que le mercure (Hg) fait partie du bloc d de la classification périodique des éléments.

- 5) Comparer l'électronégativité du soufre et du mercure.
- 6) Si on admet la liaison chimique comme ionique, quels sont les ions constituant le cinabre HgS ?
- 7) Combien le bloc d comporte-t-il de colonnes ? Justifier ce nombre de colonnes en introduisant les nombres quantiques appropriés.
- 8) Sachant que l'ion du mercure identifié à la question 6) ne comporte aucun électron célibataire dans sa configuration électronique, en déduire dans quelle colonne du tableau périodique se situe le mercure.
- 9) Sachant que le mercure est situé dans la 6^{ème} période de la classification, déterminer le numéro atomique du mercure.

Combustion du soufre dans le dioxygène

On place un peu de fleur de soufre dans un creuset et on l'enflamme au moyen d'un bec bunsen. On introduit le creuset dans un flacon rempli de dioxygène. Le soufre brûle alors lentement, avec une flamme bleue caractéristique.

Après combustion, le flacon contient un gaz nocif constitué d'un mélange d'oxydes de soufre de formules SO_2 et SO_3 . En introduisant de l'eau distillée et en agitant vigoureusement le flacon bouché, on constate que ces oxydes de soufre sont solubles dans l'eau (baisse de la pression dans le flacon créant un effet d'aspiration du bouchon).

En testant la solution aqueuse obtenue avec du papier pH, on constate qu'elle est nettement acide.

10) Comment peut-on justifier, à partir des configurations électroniques du soufre et de l'oxygène, l'obtention d'un oxyde de soufre de formule SO_3 ?

11) Écrire l'équation chimique de la réaction de combustion conduisant à SO_3 .

12) Quelle est la nature essentielle de la liaison chimique entre le soufre et l'oxygène dans les oxydes de soufre SO_2 ou SO_3 : covalente, ionique ou métallique ? Quelles observations expérimentales le montrent dans cette expérience ?

Géométrie de composés du soufre

Dans les questions 13), 14) et 15), on demande d'écrire la structure de Lewis de la molécule proposée, puis de déterminer sa géométrie par la méthode VSEPR.

On donnera bien la valeur prévisible des angles de liaison, on comparera les longueurs de liaison entre elles, et on dessinera la molécule.

13) Dioxyde de soufre SO_2

14) Tétrafluorure de soufre SF_4

15) Hexafluorure de soufre SF_6

16) Déterminer si les trois molécules précédentes sont polaires, et si oui, indiquer la direction et le sens du moment dipolaire.

Deuxième problème : Le chrome

Découvert en 1797 par le chimiste français Louis-Nicolas Vauquelin, le chrome est un métal gris, extrêmement brillant lorsqu'il est poli.

Il tire son nom du grec chroma (couleur), car les minéraux qui contiennent cet élément possèdent des couleurs variées.

Le minerai principal de chrome est la chromite, de formule FeCr_2O_4 , dont l'Afrique du Sud est le premier producteur mondial, suivie par le Kazakhstan et le Zimbabwe.

Pour obtenir le corps simple, on sépare l'oxyde de fer et l'oxyde de chrome du minerai, puis l'oxyde de chrome Cr_2O_3 est mélangé à de l'aluminium et converti en chrome métallique par une réaction d'aluminothermie.

Le chrome est utilisé en sidérurgie. Il entre dans la composition de certains aciers, dont il renforce la dureté et la protection contre la corrosion. Le chrome intervient également dans de nombreux autres alliages, notamment associé au nickel et au cobalt.

Le chrome est **le premier élément de la colonne n°6 de la classification périodique.**

Quelques données :

Charge élémentaire : $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Constante de Planck : $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Vitesse de la lumière dans le vide : $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Configuration électronique et tableau périodique

- 1) Énoncer la règle de Klechkowski, permettant d'obtenir l'ordre de remplissage des orbitales atomiques pour obtenir la configuration électronique de la grande majorité des atomes dans leur état fondamental.
- 2) Par application stricte de cette règle, déduire de la position du chrome dans le tableau périodique quelle devrait être sa configuration électronique à l'état fondamental.
- 3) Combien cette configuration électronique prévoit-elle d'électrons célibataires pour le chrome ? Justifier la réponse en énonçant la règle utilisée.
- 4) En réalité, les études spectrales montrent que le chrome possède 6 électrons célibataires dans son état fondamental. Sa configuration électronique constitue donc une exception à la règle de Klechkowski. Déterminer la configuration électronique correcte du chrome en modifiant la position d'un électron de valence par rapport à la configuration écrite au 2).

Isotopie et masse molaire

Le profil isotopique naturel du chrome est le suivant :

Isotope	Abondance naturelle en %
^{50}Cr	4,3
^{52}Cr	83,8
^{53}Cr	9,5
^{54}Cr	2,4

- 5) Donner la définition de la notion d'isotope. Quelle est la composition d'un noyau de l'isotope ^{50}Cr ?
- 6) Calculer la masse molaire du chrome naturel.

Énergies d'ionisation successives

Les valeurs indiquées ci-dessous correspondent aux énergies d'ionisation successives du chrome :

ionisation	1 ^{ère}	2 ^{ème}	3 ^{ème}	4 ^{ème}	5 ^{ème}	6 ^{ème}	7 ^{ème}
$E_i/(eV)$	6,8	16,5	31,0	49,2	69,6	90,8	160

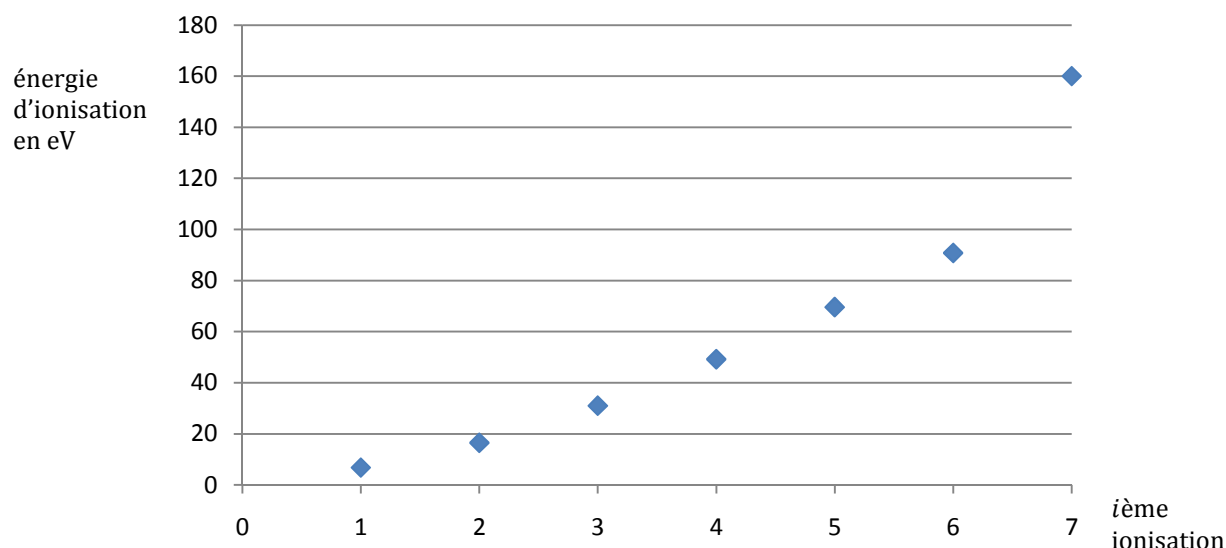


FIG. ÉNERGIES D'IONISATION SUCCESSIVES DU CHROME

- 7) Définir l'énergie de i -ème ionisation d'un atome. L'augmentation de l'énergie d'ionisation avec la valeur de i est-elle générale pour tous les éléments du tableau périodique ? Comment peut-on l'interpréter ?

- 8) On observe sur la figure fournie une brusque augmentation de l'énergie d'ionisation lorsque $i = 7$. Interpréter ce phénomène.
- 9) Déterminer la longueur d'onde maximale du rayonnement lumineux capable d'ioniser une première fois un atome de chrome isolé.

La réactivité du chrome

En présence d'une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique (rappel : contient les ions H_3O^+ et Cl^-), le chrome est attaqué, disparaît peu à peu, et on observe l'émission d'un gaz. Ce gaz est recueilli dans un tube à essais. Lorsqu'on présente une allumette enflammée à la sortie de ce tube, il se produit une petite explosion avec un son aigu caractéristique (jappement). En outre, on détecte la présence d'ions Cr^{2+} dans la solution après réaction.

- 10) Quel gaz est ainsi mis en évidence ?
- 11) Quelle propriété chimique du chrome est mise en évidence par cette expérience ?
- 12) Écrire l'équation chimique de la réaction.

Le chrome peut être oxydé de manière plus poussée en traitant le métal par le difluor à $400^\circ C$ et sous une pression de 250 bars. On obtient alors un solide jaune de formule CrF_6 .

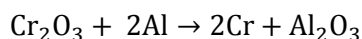
- 13) À quelle famille d'éléments chimique appartient le fluor ?
- 14) Quels ions trouve-t-on dans le corps CrF_6 ? Justifier l'obtention de ces ions lors de cette réaction.
- 15) Écrire l'équation chimique de la réaction.

Dans des conditions plus douces, c'est-à-dire exposé à l'air ou à l'eau pure dans des conditions de température et de pression courantes, le chrome reste inattaqué. C'est, entre autres, pour cette raison que le chrome est utilisé pour la confection d'aciers inoxydables.

- 16) Comment peut-on expliquer une telle inertie du chrome, qui semble contradictoire avec la réactivité manifestée dans les expériences précédentes ?
- 17) Est-il pertinent de qualifier le chrome de métal noble ? Rappeler ce qu'est un métal noble.

Préparation du chrome par aluminothermie

La réaction mise en jeu pour la transformation du minerai de chrome en chrome métallique a pour équation chimique :



- 18) Dans cette réaction, quel élément est oxydé ? quel élément est réduit ?

La réaction, bien que fortement exothermique, n'apporte pas suffisamment d'énergie pour que les produits formés, réfractaires, se séparent correctement, par décantation, à l'état liquide. Pour élever la température, une partie de Cr_2O_3 est remplacée par un composé de degré d'oxydation plus élevé, comme le dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$.

- 19) À quelle famille d'éléments chimiques appartient le potassium, K, de numéro atomique $Z = 19$? En déduire l'ion du potassium présent dans $K_2Cr_2O_7$, puis la charge de l'ion dichromate.
- 20) L'ion dichromate présente l'enchaînement des atomes indiqué ci-dessous. Écrire la structure de Lewis complète de l'ion dichromate.

