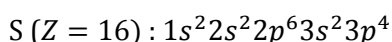


PCSI 2009/2010

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°1

Premier problème : Le soufre et ses composés

1) On écrit la configuration électronique du soufre :



Le nombre quantique principal le plus élevé de la configuration électronique est $n_{max} = 3$. Le soufre est donc un élément de la 3^{ème} période de la classification.

La configuration se termine en $3p^4$ selon la règle de Klechkowski. Le soufre est donc dans la 4^{ème} colonne du bloc p . Comme le bloc p est précédé des 2 colonnes du bloc s et des 10 colonnes du bloc d , il s'agit de la colonne $2 + 10 + 4 = 16$.

Le soufre est situé période 3, colonne 16.

2) Les métaux possèdent en général les propriétés suivantes :

- ils sont solides (sauf le mercure), opaques et réfléchissants ;
- ils sont malléables (facilement déformables) et ductiles (étirables en fils) ;
- ils sont bons conducteurs de l'électricité ;
- ils sont bons conducteurs thermiques.

Les non-métaux ont en général les propriétés suivantes :

- ils sont mats, de couleurs variées ;
- certains sont gazeux, d'autres sont des solides durs et cassants ou friables ;
- ce sont des isolants électriques et thermiques.

Les métaux se trouvent parmi les éléments les moins électronégatifs du tableau périodique, car la **liaison métallique** est basée sur la délocalisation des électrons de valence en une mer d'électrons libres. Ce sont les éléments du bloc s (sauf H), des blocs d et f , et quelques éléments à en bas et à gauche du bloc p , comme par exemple l'aluminium.

L'hydrogène et les autres éléments du bloc p , dont fait partie le soufre, sont des non-métaux. Ces éléments plus électronégatifs ont tendance à compléter leurs couches de valence par des mises en commun d'électrons dans des **liaisons covalentes**.

Le soufre est un non-métal.

Un métalloïde est un non-métal possédant toutefois certaines ressemblances avec les métaux : solides opaques et légèrement réfléchissants, de conductivité électrique supérieure aux autres non-métaux. Ce sont des semi-conducteurs. Ils sont situés proche de la limite entre métaux et non-métaux dans le tableau périodique. On peut citer le silicium, le germanium...

Affinité électronique

3) L'affinité électronique d'un atome A est l'opposé de son énergie d'attachement électronique.

L'énergie d'attachement électronique est l'énergie à fournir à l'atome A en phase gazeuse pour lui attacher un électron (c'est-à-dire pour réaliser : $A_{(g)} + e_{(g)}^- \rightarrow A_{(g)}^-$).

4) L'affinité électronique est *en général* une valeur positive, qui **augmente de gauche à droite dans une même ligne** du tableau périodique. Ceci traduit le fait que la capture d'un électron est de

plus en plus favorable (libère de plus en plus d'énergie) quand Z augmente dans une même période. Ainsi, $A_e(\text{Cl}) > A_e(\text{S})$ car le chlore est à droite du soufre.

Ce phénomène s'interprète sommairement par le fait que **le noyau du chlore est plus chargé** positivement que celui du soufre, alors que les deux atomes ont le même nombre d'électrons de cœur pour masquer le noyau. L'électron supplémentaire capturé dans l'OA $3p$ ressent donc une attraction plus forte de la part du noyau dans le cas d'un atome Cl que dans le cas d'un atome S.

Pour l'argon, on constate une anomalie. Bien qu'étant situé à droite du chlore, l'affinité électronique est plus faible et devient même négative. Ceci est dû au fait que pour un gaz noble la couche de valence (ici $3p$) est pleine. L'électron supplémentaire doit donc être capturé dans une OA de nombre quantique supérieur, ce qui est beaucoup moins favorable (et même globalement défavorable en raison de la répulsion électronique).

D'où les attributions :

$$A_e(\text{S}) = +2,1 \text{ eV} ; A_e(\text{Cl}) = +3,6 \text{ eV} ; A_e(\text{Ar}) = -1,0 \text{ eV}$$

Le cinabre

5) Le bloc d constitue les colonnes 3 à 12 du tableau périodique. Or le soufre est situé colonne 16. Le soufre est donc situé plus à droite que le mercure dans le tableau.

De plus, le bloc d apparaît à partir de la 4^{ème} période. Le soufre étant situé période 3, il est situé plus haut que le mercure dans la classification.

L'électronégativité augmente de gauche à droite dans une ligne et de bas en haut dans une colonne, par conséquent :

Le soufre est plus électronégatif que le mercure.

6) En description ionique, le cinabre est un empilement d'**anions** du soufre et de **cations** du mercure, puisque le soufre est plus électronégatif que le mercure.

Le soufre ayant pour configuration électronique de valence $3s^2 3p^4$, il tend à compléter celle-ci avec 2 électrons et acquiert ainsi la configuration électronique du gaz rare qui le suit, l'argon : l'ion du soufre est donc S^{2-} .

Comme la formule du cinabre est HgS , la neutralité impose que l'ion du mercure soit Hg^{2+} .

Le cinabre est un empilement de cations Hg^{2+} et d'anions S^{2-} .

7) Les orbitales atomiques nommées d sont celles de nombre quantique secondaire $\ell = 2$. Or le nombre quantique magnétique m_ℓ est un entier relatif tel que $-\ell \leq m_\ell \leq \ell$, donc pour une orbitale d , m_ℓ peut prendre 5 valeurs différentes : $-2, -1, 0, +1, +2$, ce qui signifie qu'**il existe 5 orbitales d** pour chaque valeur de n (à partir de $n = 3$).

Selon le principe de Pauli, une orbitale ne peut décrire que deux électrons au maximum, donc les orbitales d d'un niveau n sont saturées avec 10 électrons. On pourra donc trouver des configurations électroniques de d^1 à d^{10} .

Le bloc d comporte donc 10 colonnes.

8) On sait que le mercure fait partie du bloc d . Sa configuration électronique est donc (GR désignant le gaz rare précédent) :

$$[\text{GR}]ns^2(n-1)d^x, \text{ avec } x \text{ entier entre 1 et 10,}$$

$$\text{ou } [\text{GR}]ns^2(n-2)f^{14}(n-1)d^x \text{ à partir de la période 6.}$$

Lors de l'ionisation, les électrons sont arrachés en premier à partir de l'orbitale atomique de nombre quantique principal la plus élevée. On retire donc les deux électrons de ns pour obtenir la configuration électronique de l'ion Hg^{2+} :

$$[\text{GR}](n-1)d^x \text{ ou } [\text{GR}](n-2)f^{14}(n-1)d^x$$

Or l'énoncé nous signale que l'ion Hg^{2+} ne contient pas d'électron célibataire. Or selon la règle de Hund, les électrons se placent à spins parallèles avant de s'apparier, par conséquent toute valeur $1 \leq x \leq 9$ entraîne la présence d'électrons célibataires.

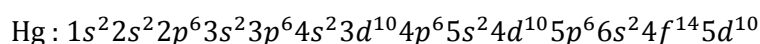
On en déduit $x = 10$, l'ion Hg^{2+} et donc le mercure lui-même possèdent des orbitales d complètes.

Le mercure est donc situé dans la 10^{ème} colonne du bloc d . Celui-ci étant précédé des 2 colonnes du bloc s :

Le mercure est dans la colonne n°12 du tableau périodique.

Remarque : certains éléments du bloc d sont des exceptions à la règle de Klechkowski et ont des configurations électroniques en $ns^1(n-1)d^{x+1}$ voire $ns^0(n-1)d^{x+2}$, pour un total d'électrons d compris entre 4 et 10. Mais dans ce cas, le retrait de 2 électrons entraînera nécessairement le retrait d'électrons d et on ne pourra donc pas avoir une configuration en d^{10} pour Hg^{2+} .

9) On applique la règle de Klechkowski pour trouver la configuration électronique du mercure, sachant qu'elle se termine en $(n-1)d^{10}$, soit $5d^{10}$:



Le nombre total d'électrons est également le numéro atomique car l'atome est neutre :

$$Z(\text{Hg}) = 80$$

Combustion du soufre dans le dioxygène

10) Le soufre possède six électrons de valence ($3s^2 3p^4$). Comme il est moins électronégatif que l'oxygène, il tend à les céder à celui-ci et à se comporter comme un cation S^{6+} .

L'oxygène, quant à lui, a pour configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^4$ car il est situé colonne 16, 2^{ème} période. Il tend donc à compléter sa couche de valence avec 2 électrons pour acquérir la configuration du gaz rare suivant. Il se comporte alors comme un ion O^{2-} .

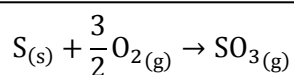
La neutralité de l'oxyde impose donc une association de 3 anions O^{2-} pour un cation S^{6+} , d'où la formule SO_3 .

Remarques :

- Le raisonnement que l'on vient de tenir pourrait laisser croire que la liaison est ionique dans SO_3 , or elle est plutôt covalente (voir question 12). Dans la réalité, le transfert d'électrons n'est que partiel (liaison covalente polarisée) : pour dire que le soufre a cédé « partiellement » ses six électrons, on dira en deuxième période qu'il est **au nombre d'oxydation +VI**. On évitera ainsi de parler d'un ion S^{6+} qui n'existe pas réellement. De même, on préférera dire que l'oxygène est **au nombre d'oxydation -II**.

- Dans ces conditions expérimentales, l'oxydation du soufre est souvent incomplète, c'est-à-dire qu'il ne cède formellement que 4 électrons de valence à l'oxygène au lieu de 6. C'est pourquoi il se forme également l'oxyde SO_2 , où le soufre est au nombre d'oxydation +IV.

11) La combustion de la fleur de soufre dans le gaz dioxygène s'écrit :



12) Le soufre et l'oxygène sont tous deux des non-métaux et leur électronégativité est très proche puisqu'ils sont situés l'un au-dessous de l'autre dans la classification :

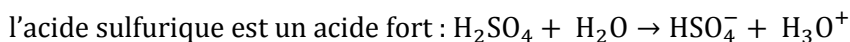
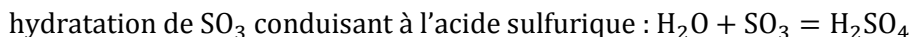
La liaison chimique est donc essentiellement covalente dans SO_2 et SO_3 .

On peut relier ce fait à deux constatations expérimentales :

- Tout d'abord, les oxydes de soufre sont **gazeux**. Ceci milite pour le fait que SO_3 et SO_2 soient constitués de petites molécules individualisées. Lors de combustions, les solides ioniques donnent lieu à des **fumées**, c'est-à-dire de fines particules solides, et non pas des gaz, puisque les ions n'existent pas seuls en phase gazeuse dans des conditions usuelles ;

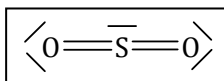
- Ensuite, SO_3 et SO_2 sont des **oxydes acides**, comme le montre le test au papier pH. Ceci est une

propriété caractéristiques des oxydes covalents. En effet, les oxydes ioniques ont tendance à libérer l'ion O^{2-} , qui est une base forte, alors que les oxydes covalents ont tendance à s'hydrater lors de leur dissolution dans l'eau, et à acquérir ainsi la possibilité de libérer des ions H^+ . On le montre dans le cas de SO_3 par les équations chimiques suivantes :



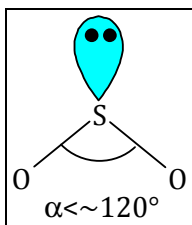
Géométrie de composés du soufre

13) Structure de Lewis de SO_2 (le soufre, situé dans la 3^{ème} période, est hypervalent, afin d'éviter la présence de charges formelles) :

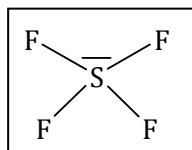


Le type VSEPR est AX_2E_1 .

C'est une molécule coudée, d'angle légèrement inférieur à 120° , à cause de la plus forte répulsivité du doublet non liant par rapport aux liaisons doubles. Les deux longueurs S – O sont égales.



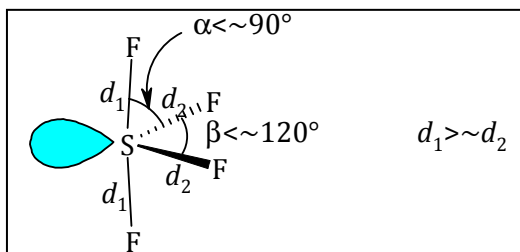
14) Structure de Lewis de SF_4 :



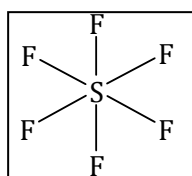
Le type VSEPR est AX_4E_1 .

La géométrie dérive de la bipyramide à base triangulaire, où l'on place préférentiellement le doublet non liant dans le plan équatorial, afin qu'il ne fasse que deux interactions à 90° avec les liaisons axiales (placé en axial, il ferait 3 interactions à 90° avec les liaisons équatoriales).

Finalement, la molécule est un tétraèdre non régulier. Les deux liaisons axiales sont légèrement plus longues que les liaisons équatoriales, car elles sont plus proches (90°) du doublet non liant que les liaisons équatoriales (120°). Les angles sont légèrement refermés, voir schéma :

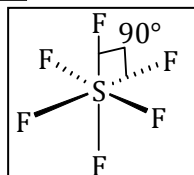


15) Structure de Lewis de SF_6 :



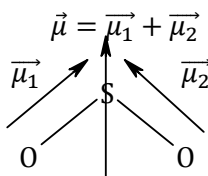
Le type VSEPR est AX_6E_0 . La molécule est un octaèdre régulier. Toutes les liaisons sont de même

longueur et tous les angles \widehat{FSF} mesurent 90° .



16) Cas de SO_2 : les liaisons SO sont polarisées car le soufre est moins électronégatif que l'oxygène. Comme SO_2 est une molécule **coudée**, d'angle proche de 120° , les deux moments dipolaires de liaison s'additionnent pour donner un moment dipolaire $\vec{\mu}$ bissecteur de la liaison \widehat{OSO} .

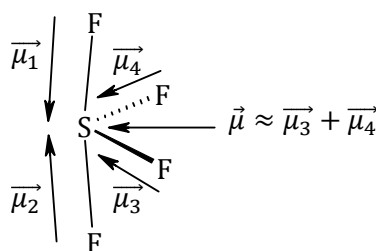
SO_2 est une molécule polaire.



Cas de SF_4 : Dans ce tétraèdre non régulier, les deux moments dipolaires axiaux s'annulent $\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 = \vec{0}$. Il reste la somme vectorielle des deux moments dipolaires équatoriaux, qui donne un moment dipolaire équatorial bissecteur de \widehat{FSF} .

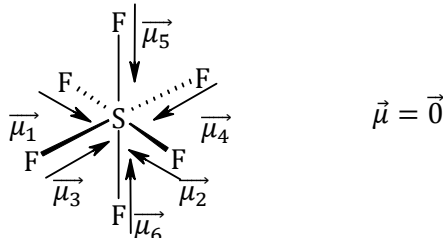
SF_4 est polaire.

En réalité, à cause des déformations, la somme des moments dipolaires axiaux n'est pas rigoureusement nulle, mais elle est négligeable devant le moment dipolaire équatorial.



Cas de SF_6 : Les moments dipolaires des liaisons opposées s'annulent deux à deux ($\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 = \vec{0}$, $\vec{\mu}_3 + \vec{\mu}_4 = \vec{0}$ et $\vec{\mu}_5 + \vec{\mu}_6 = \vec{0}$) donc le moment dipolaire total est nul.

SF_6 est apolaire.



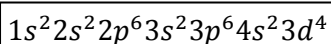
Deuxième problème : Le chrome

1) Règle de Klechkowski :

Les orbitales atomiques se remplissent dans l'ordre croissant de la somme $n + \ell$ et, en cas d'égalité, dans l'ordre croissant de n .

(n : nombre quantique secondaire ; ℓ : nombre quantique secondaire, ou azimutal)

2) On sait que le chrome est le premier élément de la colonne n°6 du tableau périodique, c'est-à-dire la 4^{ème} colonne du bloc *d*. On applique donc la règle de Klechkowski jusqu'à rencontrer la première configuration en *d*⁴, ce qui donne :



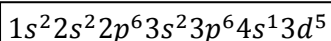
3) Selon la règle de Hund, lorsque plusieurs orbitales atomiques de même énergie sont disponibles, les électrons occupent le maximum d'OA à spins parallèles avant de s'apparier.

Les orbitales pleines contiennent nécessairement des paires d'électrons. Les électrons célibataires ne peuvent donc être que dans les OA 3*d*. On y applique la règle de Hund :



On prévoit donc 4 électrons célibataires.

4) Le chrome admet six électrons de valence répartis dans les OA 4*s* et 3*d*. Comme il y a une OA 4*s* et cinq OA 3*d*, le seul moyen d'obtenir en définitive 6 électrons célibataires est de remplir chaque OA avec un électron... ce qui conduit à la répartition 4*s*¹3*d*⁵ pour les électrons de valence. La configuration électronique correcte du chrome est donc :



Isotopie et masse molaire

5) Deux atomes sont des isotopes s'ils font partie du même élément chimique (même numéro atomique *Z*) mais que leurs noyaux ont des masses différentes.

Des isotopes ont donc dans leur noyau :
 - le même nombre *Z* de protons ;
 - des nombres *N* de neutrons différents.

Le nombre désignant un isotope est le nombre de masse *A*, c'est-à-dire le nombre total de nucléons (protons+neutrons). Le noyau de ⁵⁰Cr possède ainsi :

$$A = 50 \text{ nucléons, dont } Z = 24 \text{ protons et } N = A - Z = 26 \text{ neutrons.}$$

Le numéro atomique *Z* = 24 s'obtient en comptant les électrons de la configuration électronique de l'atome neutre, déterminée à la question précédente.

6) La masse molaire du chrome naturel est la moyenne de la masse molaire de ses isotopes pondérée par l'abondance naturelle.

Or on sait que la masse molaire d'un isotope vaut $M(^A\text{Cr}) \approx A \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, avec une précision de l'ordre de $\pm 0,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. On trouve donc :

$$M(\text{Cr}) = \frac{4,3 \times 50,0 + 83,8 \times 52,0 + 9,5 \times 53,0 + 2,4 \times 54,0}{100} \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{Cr}) = 52,0 \text{ ou } 52,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Énergies d'ionisation successives

7) L'énergie de 1^{ère} ionisation est l'énergie minimale à fournir à un atome A pour lui arracher un électron en phase gazeuse, c'est-à-dire pour réaliser : $A_{(g)} \rightarrow A_{(g)}^+ + e_{(g)}^-$.

L'énergie de *i*-ème ionisation (*i* ≥ 2) est l'énergie minimale à fournir au cation $A_{(g)}^{(i-1)+}$ pour lui arracher un électron en phase gazeuse, c'est-à-dire pour réaliser : $A_{(g)}^{(i-1)+} \rightarrow A_{(g)}^{i+} + e_{(g)}^-$.

Pour tous les éléments du tableau périodique, l'énergie de *i*-ème ionisation augmente avec la valeur de *i*. On peut l'interpréter en disant que lorsque *i* augmente, la charge positive du cation augmente ; le cation retient donc de plus en plus les charges négatives, c'est-à-dire les électrons.

On peut également dire qu'en retirant des électrons, cela a pour effet de diminuer l'effet d'écran : les

électrons qui restent ressentent de plus en plus directement l'attraction du noyau car il y a de moins en moins d'électrons pour masquer celui-ci...

8) Comme on l'a dit précédemment (question 4), le chrome a six électrons de valence. L'énergie de 7^{ème} ionisation correspond à l'arrachage d'un 7^{ème} électron, qui est donc un électron de cœur.

Les électrons de cœur sont très difficiles à ioniser car ils font partie de couches électroniques internes, plus proches du noyau.

9) Pour ioniser un atome par la lumière, il faut que les photons possèdent une énergie supérieure à l'énergie de première ionisation E_1 .

Or l'énergie d'un photon correspondant à un rayon lumineux monochromatique de fréquence ν et de longueur d'onde λ est :

$$E_{\text{photon}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda},$$

où h est la constante de Planck et c la vitesse de la lumière.

On exprime donc la condition :

$$E_{\text{photon}} > E_1$$

$$\frac{hc}{\lambda} > E_1$$

$$\lambda < \frac{hc}{E_1}$$

La longueur d'onde du rayonnement doit être inférieure à la valeur :

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{hc}{E_1} = 183 \text{ nm}$$

Attention aux unités lors de l'application numérique ! h et c étant donnés en unités SI, il faut convertir l'énergie d'ionisation en joules (rappel : $1 \text{ eV} = e \times (1 \text{ V}) = 1,60 \times 10^{-19} \text{ J}$) et on obtient la longueur d'onde en mètres.

La réactivité du chrome

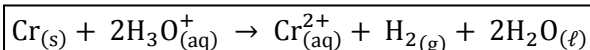
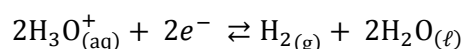
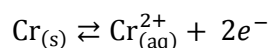
10) Le gaz inflammable reconnaissable au jappement lorsqu'on présente une allumette à la sortie du tube à essais est

le dihydrogène H_2 .

11) Le chrome métallique disparaît et on le retrouve sous forme d'ions Cr^{2+} : il cède donc des électrons, il est oxydé. Les électrons sont captés par les ions H_3O^+ pour donner H_2 : les ions H_3O^+ sont réduits :

Le chrome est un réducteur.

12) On écrit les deux demi-équations électroniques et on les somme pour faire disparaître les électrons échangés :



13) Le fluor fait partie de la colonne n°17 du tableau périodique.

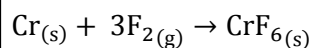
Le fluor est un halogène.

14) Le fluor étant situé en haut à droite du tableau périodique, son électronégativité est très élevée. Le gaz F_2 est un oxydant très puissant. Le fluor ($1s^2 2s^2 2p^5$) tend à capter un électron supplémentaire pour acquérir la configuration électronique du gaz rare qui le suit (néon) et devenir ainsi l'ion F^- .

On a dit précédemment que le chrome possédait six électrons de valence. Dans les conditions drastiques dans lesquelles cette expérience est conduite (haute pression, température élevée, oxydant très puissant F_2), on obtient une oxydation poussée du chrome, qui le conduit à perdre ses six électrons de valence : il devient donc Cr^{6+} .

Dans CrF_6 , on trouve les ions F^- et Cr^{6+} .

15) Équation chimique :



16) Le chrome résiste très bien à l'oxydation dans des conditions d'utilisation courantes, car il tend à se recouvrir d'une **couche très fine d'oxyde, adhérente et étanche**, qui le protège de l'action oxydante de l'eau et du dioxygène de l'air.

17) Un métal noble est un métal insensible à l'oxydation par l'eau et par le dioxygène. Il ne se corrode pas. L'or et le platine sont des métaux nobles car ils sont très peu réducteurs.

Le chrome **n'est pas** un métal noble dans le sens où il est bon réducteur, comme l'ont montré les réactions précédentes. Cependant, **il se comporte comme** un métal noble dans les conditions usuelles, en raison de sa couche d'oxyde imperceptible, qui le protège remarquablement bien de la corrosion...

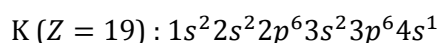
Préparation du chrome par aluminothermie

18) Cr_2O_3 est formellement constitué d'ions O^{2-} et d'ions Cr^{3+} . En passant de Cr_2O_3 à Cr métallique, le chrome gagne donc des électrons : il est réduit.

Pour l'aluminium, c'est l'inverse. Il passe de Al métallique à des ions Al^{3+} dans Al_2O_3 . Il perd donc des électrons : il est oxydé.

Dans la réaction d'aluminothermie, l'aluminium (qui est un excellent réducteur) se trouve oxydé, et le chrome est réduit en chrome métallique.

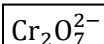
19) On écrit la configuration électronique du potassium :



La configuration se termine par $4s^1$: le potassium est donc dans la 1^{ère} colonne du bloc s, c'est-à-dire la première colonne du tableau périodique.

Le potassium est un métal alcalin.

Étant très peu électronégatif, cet élément tend à perdre son unique électron de valence et à se retrouver sous forme de cation K^+ . Comme $K_2Cr_2O_7$ est un sel neutre, on en déduit que l'ion dichromate est l'ion :



20) Chaque charge négative peut être portée de manière équivalente par chacun des trois atomes d'oxygène terminaux. On obtient donc un total de 9 formes mésomères équivalentes. On en écrit deux ici...

