



DEVOIR
SURVEILLE

1

Architecture de la matière

Problème 1

Etude du Tungstène

Le tungstène est un métal gris argenté brillant, assez mou s'il est très pur, dur dans les autres cas. Il est notamment utilisé dans des alliages auxquels il confère une grande résistance à l'usure, par exemple dans les outils de découpe.

Le tungstène a été découvert en 1783 par les frères Juan Jose et Fausto de Elhuyar, à Vergara en Espagne. Il tire son nom du suédois *tung sten*, « pierre lourde », en raison de son exceptionnelle densité (19300 kg.m^{-3} à 293 K contre 7874 kg.m^{-3} pour le fer ou 2698 kg.m^{-3} pour l'aluminium à la même température).

En allemand, le tungstène est appelé wolfram (d'où le symbole W), du nom du principal minéral, la wolframite. En allemand *wolf rahm* signifie « écume du loup » ; le minéral fut ainsi nommé car il « dévorait » l'étain comme un loup dévore des moutons.

L'atome

Le tungstène a pour numéro atomique $Z = 74$.

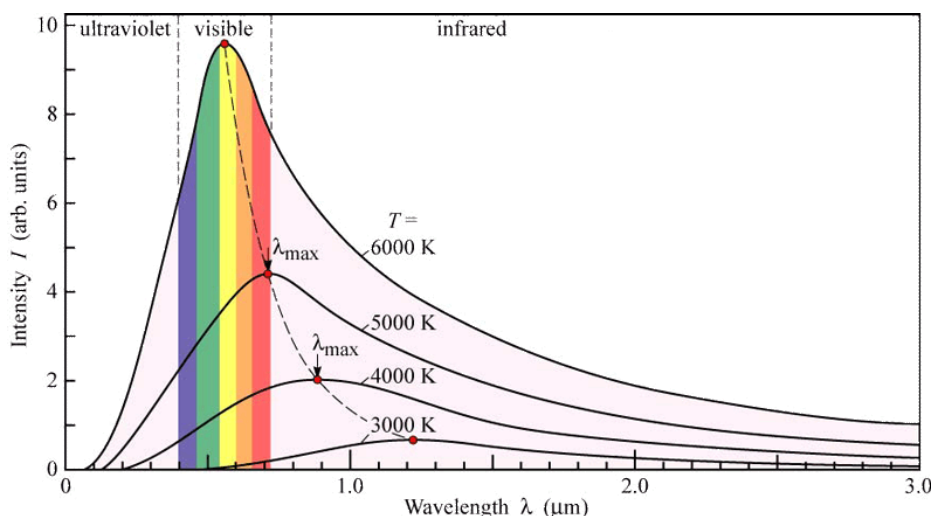
Il existe cinq isotopes naturels du tungstène, de masses molaires respectives : $179,95 \text{ g.mol}^{-1}$ (0,10 %), $181,95 \text{ g.mol}^{-1}$ (26,3 %), $182,95 \text{ g.mol}^{-1}$ (14,3 %), $183,95 \text{ g.mol}^{-1}$ (30,7 %) et $185,95 \text{ g.mol}^{-1}$ (28,6 %) (l'abondance relative de chaque isotope dans le mélange isotopique naturel est indiquée entre parenthèses).

- 1) Déterminer la masse molaire du mélange isotopique naturel.
- 2) Donner la composition du noyau de l'isotope majoritaire du tungstène.
- 3) Rappeler très succinctement les énoncés du principe de Pauli et de la règle de Madelung-Klechkowsky.
- 4) Etablir la configuration électronique du tungstène dans son état fondamental.
- 5) Localiser le tungstène dans la classification périodique (période, colonne et bloc).
- 6) Quels sont les électrons de valence du tungstène ?
- 7) Préciser la valeur des nombres quantiques caractérisant les différentes orbitales de valence du tungstène.
- 8) Dans la classification périodique, deux périodes au-dessus du tungstène se trouve l'élément chrome qui n'a pourtant pas le même type de configuration électronique de valence. Déterminer le numéro atomique du chrome et expliquer cette apparente anomalie concernant les configurations électroniques de valence.

Le métal

- 9) Le tungstène a la température de fusion la plus élevée de tous les métaux à pression atmosphérique ($3680 \pm 20 \text{ K}$ à pression atmosphérique). Quel métal a la température de fusion la plus faible à pression atmosphérique ?
- 10) Le tungstène est très ductile. Qu'est ce que la ductilité ?

Ces propriétés expliquent pourquoi le tungstène est notamment utilisé pour les filaments des ampoules à incandescence. Le principe est le suivant : traversé par un courant électrique, le filament s'échauffe par effet Joule jusqu'à 2900K environ et émet alors un rayonnement lumineux. Le rayonnement émis par le filament peut être modélisé par celui du corps noir donné ci-dessous.



Document 1 - Intensité lumineuse émise par le corps noir en fonction de la longueur d'onde à différentes températures

- 11) Vu les résultats présentés dans le document précédent, quel est le principal inconvénient des ampoules à incandescence qui explique leur abandon progressif ?
- 12) A l'intérieur d'une ampoule, l'air a été évacué et remplacé par un gaz noble (krypton ou argon) ou un mélange diazote + gaz noble. Quelle réaction veut-on ainsi éviter ?
- 13) Suite au fonctionnement d'une ampoule pendant plusieurs centaines d'heures, on constate l'apparition d'un dépôt sombre sur les parois internes de l'ampoule et une fragilisation du filament jusqu'à sa rupture. Quel phénomène physique simple explique ces observations ?

Les ions du tungstène

Le tungstène peut notamment donner un ion tungstène (I) en perdant un électron de valence.

- 14) Donner la définition de l'énergie de première ionisation d'un élément. Ecrire l'équation de la réaction associée à ce processus.
- 15) Donner la configuration électronique de l'ion W^+ .

Il existe de très nombreux composés du tungstène, parmi lesquels WO_2 , $CaWO_4$ (scheelite, un des minerais naturels ; le calcium est un métal alcalino-terreux), W_2O_5 , WBr_3 ou WCl_4O .

- 16) Dans l'ensemble de ces cinq composés la liaison chimique est-elle *a priori* de nature covalente, ionique ou métallique ? Justifier très clairement.
- 17) Déterminer l'ion du tungstène présent dans chacun de ces cinq composés. Justifier votre réponse.

Problème 2

Etude du Sélénium

Considéré jadis comme absolument toxique et indésirable, le sélénium est un exemple-type de «nouvel» oligo-élément essentiel. Cet élément, certes, l'un des plus toxiques qu'on connaisse au-dessus de certaines concentrations joue néanmoins aux doses convenables un rôle physiologique de première importance.

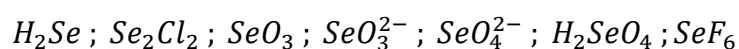
Le sélénium a été découvert en 1817 par le chimiste suédois Jöns Jakob Berzelius (1779-1848). Berzelius et son collègue Johann Gottlieb Gahn (1745-1818) qui étudiaient des méthodes de production de l'acide sulfurique dans des chambres de plomb. Dans le fond de ces chambres, ils obtenaient des dépôts très odorants lorsque chauffés au chalumeau. En premier lieu, ils pensèrent qu'il s'agissait de tellure (découvert en 1783), mais une analyse plus minutieuse démontra que non. Comme le tellure tire son nom de la Terre (*Tellus* en latin), Berzelius nomma ce nouvel élément Sélénium, en référence à la Lune.

Cet élément est dans la 4^{ème} période et la colonne 16 de la classification périodique.

- 1) Déterminer la configuration électronique et le numéro atomique du sélénium. Quels sont ses électrons de valence ?
- 2) L'atome de sélénium possède-t-il des électrons célibataires ? Si oui, combien ? Justifier.

- 3) Déterminer la configuration électronique et le numéro atomique de l'élément en tête de la colonne du sélénium. Comment se nomme cet élément ?
- 4) Le tellure (symbole Te) a pour numéro atomique $Z = 52$. Comment peut s'expliquer très simplement la confusion initiale de Berzelius entre le sélénium découvert et le tellure ?
- 5) Les énergies d'ionisation successives du sélénium ont pour valeur (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) : 941, 2044, 2974, 4144, 6590, 7883, 14990. Commenter le plus complètement possible l'évolution observée.
- 6) Convertir l'énergie de première ionisation du sélénium en eV.
- 7) Quelle est l'OA la plus haute en énergie du sélénium ? Donner une évaluation de son énergie (en eV) ? Justifier votre évaluation.

Il existe de nombreux composés du sélénium. On peut citer :



- 8) Pour chacun des composés ci-dessus, proposer un schéma de Lewis.
- 9) Comparer les longueurs et les énergies des différentes liaisons SeO dans SeO_4^{2-} .
- 10) Comparer les longueurs et les énergies des différentes liaisons SeO dans H_2SeO_4 .
- 11) Préciser pour chacun des sept composés ci-dessus la géométrie des édifices autour du sélénium en utilisant la théorie VSEPR. Faire des dessins en représentation de Cram. Donner, en justifiant, des valeurs approchées des angles caractéristiques.
- 12) Dans l'échelle de Pauling, les électronégativités du sélénium et de l'hydrogène sont respectivement égales à 2,55 et 2,20.
 - a) Quelle est la définition de l'électronégativité d'un atome ? Pourquoi existe-t-il plusieurs échelles d'électronégativité ?
 - b) Comment évolue l'électronégativité dans la classification périodique ?
 - c) Comparer l'électronégativité du sélénium, de l'oxygène et du fluor dans l'échelle de Pauling.
- 13) Les molécules H_2Se , SeO_3 et SeF_6 sont-elles polaires ? Si oui, représenter *sans ambiguïté*, le vecteur moment dipolaire sur un dessin. Si non, justifier un minimum votre réponse.

Données utiles :

Conversion et constante

$$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\text{nombre d'Avogadro } N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

- Fin de l'énoncé -