

# Corrigé problème 2

## ÉTUDE DU TANTALE

### L'atome

1) L'isotope majoritaire du tantale a pour masse molaire  $180,947 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Or on sait que la masse molaire d'un isotope de nombre de masse  $A$  est égale à  $A \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  avec une précision de l'ordre de  $\pm 0,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Par conséquent, l'entier  $A$  ne peut valoir que 181.

Le noyau de l'isotope  $^{181}\text{Ta}$  est donc constitué de  $A = 181$  nucléons, dont  $Z = 73$  protons et  $N = A - Z = 108$  neutrons.

2) La masse molaire du mélange naturel est la moyenne de la masse molaire de chaque isotope pondérée par l'abondance naturelle :

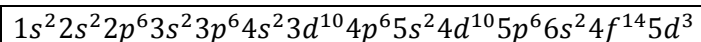
$$M = \frac{0,012 \times 179,947 + 99,988 \times 180,947}{100} \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

On trouve :

$$M = 180,947 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

*L'abondance de l'isotope minoritaire est tellement faible que son influence dans la masse molaire est négligeable, même avec six chiffres significatifs.*

3) Configuration électronique du tantale dans son état fondamental :



*Inutile de rappeler les règles permettant d'établir cette configuration, mais il faut être capable de les énoncer si l'énoncé le demande.*

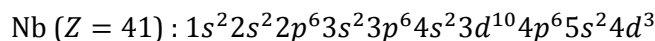
4) Le nombre quantique principal le plus élevé de la configuration est  $n_{max} = 6$ , donc

le tantale est dans la 6<sup>ème</sup> période de la classification périodique.

Selon la règle de remplissage de Klechkowski, la configuration électronique se termine par  $d^3$ , donc cet élément est dans la 3<sup>ème</sup> colonne du bloc  $d$ . Ce bloc étant précédé des 2 colonnes du bloc  $s$ ,

le tantale est dans la colonne n°5.

5) On écrit la configuration électronique du niobium :



On constate que la configuration électronique se termine en  $d^3$  comme pour le tantale, mais avec  $n_{max} = 5$ . Le niobium est donc situé juste au-dessus du tantale, **dans la même colonne** n°5 du tableau périodique. Ces deux éléments possèdent la même configuration électronique de valence,  $5s^2 4d^3$  pour le niobium,  $6s^2 5d^3$  pour le tantale,

niobium et tantale ont donc des propriétés chimiques très voisines.

6) Comme on l'a dit à la question précédente, le tantale a 5 électrons de valence :

- les deux électrons  $6s$  (couche de nombre quantique principal  $n$  le plus élevé) ;  
- les trois électrons  $5d$  (couche plus interne mais incomplète).

Dans les orbitales remplies, les électrons sont nécessairement appariés. On s'intéresse donc uniquement aux électrons  $5d$ , et on applique la règle de Hund : les 5 orbitales  $5d$  sont dégénérées, les électrons se placent donc à spins parallèles.



Un atome de tantale isolé possède 3 électrons célibataires.

7) L'orbitale **6s** est caractérisée par les nombres quantiques :

- nombre quantique principal :  $n = 6$  ;
- nombre quantique azimutal :  $\ell = 0$  ;
- nombre quantique magnétique  $m_\ell = 0$ .

Comme il y a deux électrons dans 6s, l'un a un nombre quantique de spin  $m_s = +\frac{1}{2}$  et l'autre  $m_s = -\frac{1}{2}$  conformément au principe de Pauli, mais l'énoncé ne demandait rien sur le nombre  $m_s$ , qui ne caractérise pas une OA mais un électron.

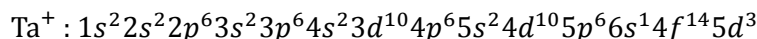
Une orbitale **5d** est caractérisée par les nombres quantiques :

- nombre quantique principal :  $n = 5$  ;
- nombre quantique azimutal :  $\ell = 2$  ;
- nombre quantique magnétique :  $m_\ell = -2, -1, 0, +1$  ou  $+2$  (toutes ces valeurs sont a priori possibles pour une OA 5d).

Le nombre  $m_s$  n'était pas demandé. Tout ce qu'on pourrait dire c'est que les trois électrons ont le même  $m_s$  ( $+\frac{1}{2}$  ou bien  $-\frac{1}{2}$ ) conformément à la règle de Hund.

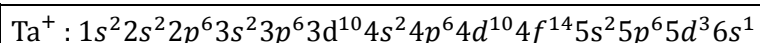
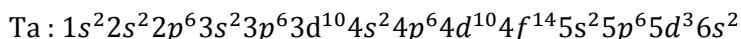
### Les ions et les composés du tantale

8) Pour obtenir la configuration électronique d'un cation dans son état fondamental, on part de la configuration électronique de l'atome neutre (question 3) et on retire un électron de l'OA la plus haute en énergie, c'est-à-dire celle de nombre quantique principal le plus élevé  $n = 6$  :



On rappelle que la règle de Klechkowski n'est pas applicable pour les cations !

Pour une question sur l'ionisation, il peut être plus judicieux de présenter la configuration électronique dans l'ordre de l'énergie des OA (mais ce n'est pas impératif) :



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

Or l'énergie d'un photon correspondant à un rayon lumineux monochromatique de fréquence  $\nu$  et de longueur d'onde  $\lambda$  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 :

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

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

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

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

$$\lambda_{max} = \frac{hc}{E_i} = 157,2 \text{ nm}$$

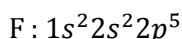
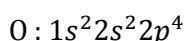
Attention à l'application numérique : l'énergie d'ionisation est donnée en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  dans l'énoncé, il faut donc multiplier par 1000 et diviser par le nombre d'Avogadro pour obtenir  $E_i$  en joules :

$$E_i = \frac{761 \cdot 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1,2637 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

10) L'oxygène et les halogènes (ici F et Br) font partie des éléments les plus électronégatifs du tableau périodique. Or le tantale étant situé en bas à gauche de la classification, son électronégativité est particulièrement basse. L'écart d'électronégativité étant très grand entre Ta et O, F ou Br,

la liaison est a priori de nature nettement ionique dans les corps composés proposés.

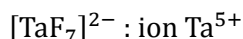
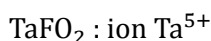
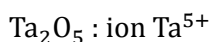
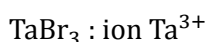
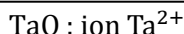
11) On sait que l'oxygène et le fluor sont situés en deuxième période, colonnes 16 et 17 respectivement. D'où les configurations électroniques :



Ces éléments étant plus électronégatifs que le tantale, ils se trouvent sous forme d'anion dans les corps composés proposés. Afin de compléter leur couche de valence (et ainsi acquérir la configuration électronique du néon), l'oxygène capte **deux** électrons et donne  $\text{O}^{2-}$  et le fluor **un seul** pour donner  $\text{F}^-$ .

Il faut également savoir que le brome est un halogène (période 4). Il est donc également colonne 17 et tend à devenir l'anion  $\text{Br}^-$  pour compléter sa couche de valence.

Il reste à trouver le cation du tantale qui assure la neutralité des sels proposés (ou la charge  $-2$  du complexe) :



12) La tantale possédant **5 électrons de valence** et étant beaucoup moins électronégatif que O ou F, on peut dire qu'on obtient très facilement l'ion  $\text{Ti}^{5+}$ , ion qui ne possède plus que des électrons de cœur (couches internes et complètes) très peu réactifs.

### Le métal

13) Un métal noble est un métal qui **résiste à l'oxydation par le dioxygène de l'air et par l'eau.** Il n'est pas corrodable dans des conditions usuelles.

Les métaux les plus nobles sont **l'or et le platine.**

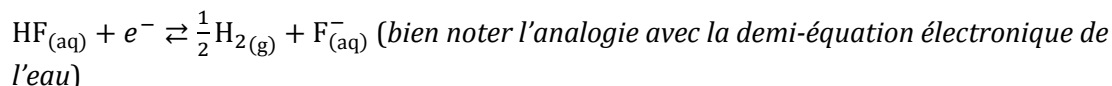
14) Les métaux sont des corps qui possèdent *en général* les propriétés suivantes :

- 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.

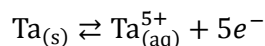
15) Comme de nombreux métaux, le tantale tend à se recouvrir d'une couche d'oxyde (ou hydroxyde, carbonate, etc...) due à son attaque en surface par l'oxygène de l'air, l'eau... Cette couche est relativement adhérente et étanche dans le cas du tantale, c'est pourquoi il est assez bien protégé de

l'oxydation. En découpant le métal, on retire cette couche protectrice et la réaction souhaitée peut démarrer.

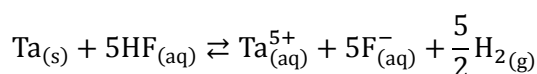
16) **Les solutions aqueuses acides sont oxydantes.** L'énoncé rappelle en effet que le gaz produit est le même que celui qui apparaît lors de la réaction du sodium sur l'eau, à savoir le **dihydrogène**, qui est le produit de la réduction des ions  $H^+$ . Les ions  $H^+$  peuvent être cédés par l'eau (voir question suivante *et le TP-cours* avec le sodium), par  $H_3O^+$  (voir la réaction avec le magnésium écrite lors du *TP-cours*), ou ici par la molécule HF elle-même. La demi-équation électronique est donc :



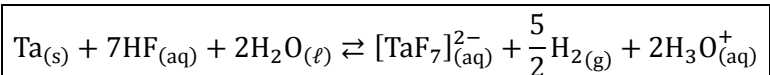
Le tantale est, quant à lui, oxydé sous forme d'ions  $Ta^{5+}$  comme on l'a dit à la question 11.



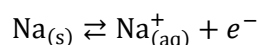
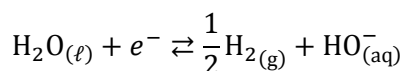
D'où l'équation chimique obtenue (on multiplie par 5 la première demi-équation électronique pour faire disparaître les électrons en la sommant avec l'autre) :



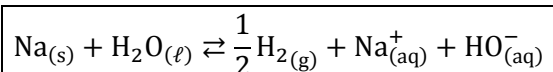
Cependant, l'énoncé signale que l'ion  $Ta^{5+}_{(aq)}$  forme en réalité un complexe avec 7 ions  $F^-$ . La réaction ne produisant que 5 ions  $F^-$ , les deux autres doivent provenir de la dissociation de l'acide HF selon  $HF + H_2O = H_3O^+ + F^- \dots$  on obtient donc finalement :



17) La réaction du sodium avec l'eau est plus classique (*TP-cours...*) :



et on additionne ces deux demi-équations pour trouver :



Cette réaction est très violente. Il faut donc conserver le sodium à l'abri de l'eau et de l'air humide. Pour cela, le sodium est recouvert d'une huile ou d'un hydrocarbure anhydre pour le stockage. Lorsqu'on le manipule, les gants de protection et les lunettes de sécurité sont absolument obligatoires. Un contact avec la peau entraînerait de graves brûlures.

18) Les deux réactions précédentes sont des **réactions d'oxydoréduction.**

Dans les deux cas, le métal est **oxydé**.

Le sodium et le tantale sont tous deux très peu électronégatifs et sont a priori **de bons réducteurs**.

Cependant, le tantale étant recouvert de sa couche d'oxyde protectrice, c'est un métal relativement inerte, qui ne réagit que dans des conditions drastiques : solution concentrée acide et complexante, métal découpé. On dit que l'oxydation par l'eau pure est bloquée cinétiquement.

Le sodium se recouvre lui aussi d'une couche d'oxyde, blanchâtre, mais cette couche n'est pas du tout étanche. Le pouvoir réducteur du sodium peut donc s'exprimer pleinement, avec une cinétique très rapide, même avec l'eau neutre. La réaction est violente.