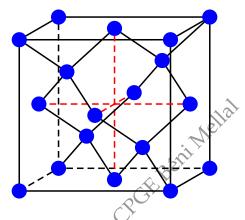
Correction CNC CHIMIE TSI 2020

Par AALLATOUN EL MUSTAFA CPGE BENI MELLAL

L'inoxydable tableau périodique

Partie 1: Cristallographie

1. La maille élémentaire de *Ge* en perspective :



- 2. La coordinence d'un atome de germanium dans cette structure est de quatre (4) car il est inséré dans un site tértraédrique
- 3. Le nombre d'atome de germanium par maille élémentaire est

$$N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$$

4. la masse volumique ρ_{Ge} du germanium

$$\rho_{Ge} = \frac{NM(Ge)}{a^3 N_A} = \frac{8 \times 72,59.10^{-3}}{(557.10^{-12})^3 \times 6,02.10^{23}} = 5582 kg.m^{-3}$$

Partie 2:

1. Configuration électronique et classification périodique

- 1.1. X est le symbole de l'espèce chimique ; A nombre de masse (nombre de nucléons) ; Z le numéro atomique
- 1.2. Les éléments chimiques sont classés dans le tableau périodique composé de dix-huit colonnes (ou groupes) et de sept lignes (ou périodes). Ils sont classés d'une part par numéro atomique (Z) croissant. D'autre part, ils sont répartis dans les colonnes en fonction de leur configuration électronique, donc les éléments appartenant à une même colonne possèdent le même nombre d'électrons de valence, ainsi leurs propriétés physico-chimiques sont les mêmes.
 - 1.3.1. Dans les colonnes 1 et 2 s'effectue le remplissage des sous-couches s, le remplissage des sous-couches d s'effectue dans les colonnes 3 à 12 et le remplissage des sous-couches p s'effectue dans les colonnes 13 à 18

- 1.3.2. La famille des halogènes correspond à la colonne 17,
 - La famille des métaux alcalins correspond à la colonne 1,
 - La famille des métaux alcalino-terreux correspond à la colonne 2,
 - La famille des éléments de transition correspond aux colonnes 3 à 11
 - La famille des gaz nobles correspond à la colonne 18
- 1.3.3. La configuration électronique de la couche de valence des éléments de la famille des halogènes est de la forme

$$ns^2np^5$$

1.3.4. La configuration électronique des éléments, lithium ($_3Li$), sodium ($_{11}Na$) et potassium ($_{19}K$)

$$_{3}Li:$$
 $1s^{2}\underline{2s^{1}}$
 $_{11}Na:$ $1s^{2}2s^{2}2p^{6}\underline{3s^{1}}$
 $_{19}K:$ $1s^{2}2s^{2}2p^{6}3s^{2}3p^{6}\underline{4s^{1}}$

Ces trois éléments possèdent la même couche de valence (même nombre d'électrons de valence =1), donc ces éléments appartiennent à la même colonne 1.

1.3.5. La configuration électronique des éléments, lithium ($_3Li$), carbone ($_6C$) et néon ($_{10}Ne$)

$$_{3}Li:$$
 $1s^{2}2s^{1}$
 $_{6}C:$ $1s^{2}2s^{2}2p^{2}$
 $_{10}Ne:$ $1s^{2}2s^{2}2p^{6}$

Ces trois éléments possèdent le même nombre quantique principale (n=2), donc ces éléments appartiennent à la même période 2.

1.3.6. La configuration électronique de l'arsenic As,

$$As: [Ar]3d^{10}4s^24p^3$$

- La ligne correspond à la valeur la plus garand de n(n=4) , donc As appartient à la ligne 4
- Le nombre d'électrons de valence est de 5 ; mais puisque *As* appartient au bloc *p* donc on ajoute dix colonnes du bloc *d* donc *As* appartient à la colonne 15

- 1.3.7. Le numéro atomique de l'élément germanium Ge
 - Le germanium appartient à la colonne du carbone ${}_6C$, donc ils ont la même couche de valence ns^2np^2
 - Le germanium appartient à la période du potassium $_{19}K$, donc ils ont le même nombre quantique principale n=4 donc $4s^24p^2$
 - La configuration électronique du germanium

Ge:
$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2 \Rightarrow \mathbb{Z} = 32$$

2. Propriétés des éléments chimiques

2.1. On sait que l'énergie de première ionisation et l'électronégativité croient dans la meme colonne lorsque Z diminue , alors que le de rayon covalent croit lorsque Z augmente , donc

$$\chi(Pb) < \chi(Sn) < \chi(Ge) < \chi(Si) < \chi(C)$$
 $EI1(Pb) < EI1(Sn) < EI1(Ge) < EI1(Si) < EI1(C)$
 $Ra(C) < Ra(Si) < Ra(Ge) < Ra(Sn) < Ra(Pb)$

- 2.2.1. En général l'énergie de première ionisation augmente sur une période lorsque *Z* augmente, ce qu'on remarque sauf pour *Al* et *S* ;
 - Pour Al, la configuration se termine par $3s^23p^1$, donc c'est facile de perdre l'électron de la sous couche p pour avoir la configuration de Mg dont la sous couche $3s^2$ est totalement remplie, donc EI1(Mg) > EI1(Al)
 - Pour P, la configuration électronique se termine par $3s^23p^3$, alors que la configuration électronique de S est $3s^23p^4$, ainsi l'ionisation de S permet à la sous couche p d'avoir une configuration moitie remplie, donc requiert une énergie relativement faible, ainsi EI1(P) > EI1(S)
- 2.2.2. On sait que l'électronégativité augmente sur une période lorsque Z augmente (de gauche à droite de la classification périodique)donc :

$$\chi(Na) < \chi(Mg) < \chi(S)$$

2.2.3. D'après la question précédente

$$\chi(Na) < \chi(Mg) < \chi(S) < \chi(O)$$

Donc la différence d'électronégativité diminue lorsqu'on passe de Na-O à Mg-O puis à S-O :

$$|\chi(Na) - \chi(O)| > |\chi(Mg) - \chi(O)| > |\chi(S) - \chi(O)|$$

2.2.4. D'après la question précédente l'oxyde de sodium Na_2O est donc très ionique, suivi de l'oxyde de magnésium MgO puis le trioxyde de soufre SO_3 qui est le moins ionique. Un oxyde est d'autant plus basique lorsque l'atome lié à l'oxygène est moins électronégative (càd électropositive). En solution O^{2-} réagit avec l'eau selon la réaction :

$$O^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2OH^-$$

Un oxyde est d'autant plus basique lorsque son caractère ionique est plus important.

3. Production d'un alcalino-terreux

- 3.1. Dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM , on suppose que $\triangle_r H^\circ$ et $\triangle_r S^\circ$ sont constantes en dehors du changement d'état ($\triangle_r C_p \simeq 0$)
- 3.2. La variance du système chimique : On applique la règle des phases de Gibbs

$$v=N+2-\varphi-k-r=4+2-4-1=1$$

Le système est monovariant.

3.3. On sait que:

$$\triangle_r G^{\circ}(T) = \triangle_r H^{\circ} - T \triangle_r S^{\circ}$$

Donc $\triangle_r H^\circ = 565 k J.mol^{-1} > 0$ La réaction est endothermique Puisque la réaction est endothermique, selon la loi de Van't Hoff cette réaction est favorisée pour les hautes températures, donc le choix de la température T = 1600 K est justifié

- 3.4. On a $\triangle \nu_g=2>0$, selon la loi de le Chatelier, cette réaction est favorisée pour les basses pressions, donc cette réaction est réalisée sous pression réduite
- 3.5. L'expression de la constante d'équilibre $K^{\circ}(T)$

$$K^{\circ}(T) = \left(\frac{P(Mg)}{P^{\circ}}\right)^2 = \left(\frac{P}{P^{\circ}}\right)^2$$

3.6. Calcul de la valeur de la pression P_{eq} à l'équilibre à T = 1600K:

$$K^{\circ}(T) = exp(-\frac{\triangle_r G^{\circ}(T)}{RT}) = (\frac{P_{eq}}{P^{\circ}})^2 \Rightarrow P_{eq} = P^{\circ}exp(-\frac{\triangle_r G^{\circ}(T)}{2RT})$$

$$P_{eq} = 1,14.10^{-3}bar = 1,14.mbar$$

3.7. L'élimination du gaz formé diminue la pression , donc selon la loi de le Chatelier l'équilibre se déplace dans le sens de $\Delta \nu_g=2>0$, donc dans le sens direct , sens de formation de $Mg_{(g)}$

4. Diagramme E-pH d'un « platinoïdes »

4.1. Les deux questions sont résumées dans le tableau suivant

espèces	Pd(s)	Pd^{2+}	$Pd(OH)_{2(s)}$	$PdO_{2(s)}$
no(Pd)	OQ	II	II	IV

4.2. On classe les espèces chimiques dans un diagramme E - pH du bas en haut selon l'ordre croissant du nombre d'oxydation du Pd et de la gauche vers la droite selon l'augmentation du caractère basique des espèces

espèces	Pd(s)	Pd^{2+}	$Pd(OH)_{2(s)}$	$PdO_{2(s)}$
no(Pd)	0	II	II	IV
domaine D_i	D_1	D_2	D_3	D_4
zone	existence	prédominance	existence	existence

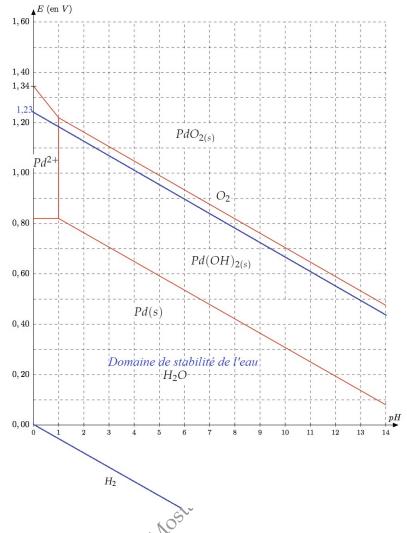
4.3. Diagramme E - pH de l'eau

• Couple
$$H^+/H_2$$
: $2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$

$$E = -0.06 pH$$

• Couple
$$O_2/H_2O$$
: $O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O_{(l)}$

$$E = 1,23 - 0,06pH$$



4.4. Le Palladium et l'eau ont des domaines communs donc Pd est stable dans l'eau $\forall pH$. La stabilité du Palladium Pd dans l'eau permet son utilisation en bijouterie.

4.5. On a:

Donc

$$Pd(S) \rightleftharpoons Pd^{2+}(aq) + 2e^{-}$$

$$E = E^{\circ} + 0.03log([Pd^{2+}])$$

Sur la frontière on a $[Pd^{2+}] = C_{tr}$ donc :

$$E = E^{\circ} + 0.03log(C_{tr}) \Longrightarrow E^{\circ} = E - 0.03log(C_{tr}) = 0.82 + 0.15$$

 $E^{\circ}(Pd^{2+}/Pd) = 0.97V \simeq 0.99V$

4.6. On a la réaction suivante

$$Pd(OH)_{2(s)} \rightleftharpoons Pd^{2+}(aq) + 2OH^{-}$$

Donc le produit de solubilité de $Pd(OH)_{2(s)}$

$$k_s = [Pd^{2+}][OH^-]^2 = C_{tr} \frac{Ke^2}{10^{-2pH}} = 10^{-31,02} = 9,55.10^{-32}$$