

EXERCICE 1 : AUTOUR DU SÉLÉNIUM

Partie A – L'atome de sélénium

- 1- La configuration électronique de valence du sélénium $4s^2 4p^4$ est du type $ns^2 np^x$ avec :
- # **une sous-couche p en cours de remplissage** : le sélénium appartient au **bloc p** ;
 - # **n = 4** : cette valeur **indique la période à laquelle appartient le sélénium** : le sélénium appartient à la **4^{ème} période** ;
 - # **x = 4** : cette valeur **indique la colonne du bloc p à laquelle appartient le sélénium** : il appartient donc à la **4^{ème} colonne du bloc p**, c'est-à-dire à la **16^{ème} colonne du tableau périodique** (le bloc p est en effet précédé des 10 colonnes du bloc d, lui-même précédé des 2 colonnes du bloc s).

- 2- L'atome associé à l'élément chimique situé en tête de la colonne du sélénium aura lui aussi une configuration électronique de valence du type $ns^2 np^4$, mais avec la valeur de n la plus petite possible, soit **n = 2** (la valeur n = 1 est en effet impossible car il n'existe pas de sous-couche « 1p »).

Par conséquent, la configuration électronique de valence de l'atome situé en tête de la colonne du sélénium sera $2s^2 2p^4$, soit une **configuration électronique complète $1s^2 2s^2 2p^4$** .

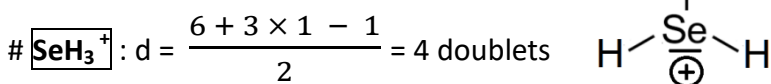
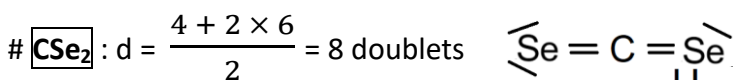
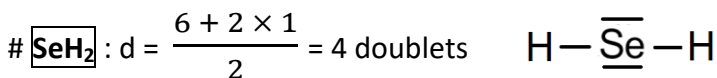
Cette configuration électronique fait apparaître **8 électrons**. Or, un atome isolé est **électriquement neutre** et possède donc autant de protons que d'électrons. Le noyau de cet atome possède donc **8 protons**, **nombre qui s'identifie au numéro atomique** de l'élément chimique recherché.

Donc **Z = 8**.

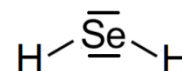
Partie B – Composés à base de sélénium, carbone et hydrogène

- 3- On calcule le **nombre « d » de doublets d'électrons** qui seront présents dans les représentations de Lewis en additionnant les électrons de valence apportés par chaque atome (**l'hydrogène, le carbone et le sélénium apportant respectivement 1, 4 et 6 électrons de valence**) et la charge de l'espèce (on rajoute n électrons si l'espèce est chargée « n - » et on retire n électrons si elle est chargée « n + ») puis en divisant le tout par 2.

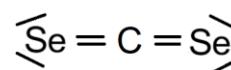
On veille ensuite à ce que le carbone respecte la règle de l'octet en l'entourant de 4 doublets.



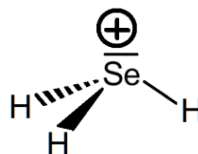
- 4- # $\boxed{\text{SeH}_2}$: Sélénium lié à 2 atomes voisins et porteur de 2 doublets non liants. Il a donc une géométrie de type **AX₂E₂**, soit **coudée**. La représentation de cet édifice est donc la suivante, dans laquelle l'angle de liaison est inférieur à 109,5°.



- # $\boxed{\text{CSe}_2}$: Carbone lié à 2 atomes voisins et non porteur d'un doublet non liant. Il a donc une géométrie de type **AX₂E₀**, soit **linéaire**. La représentation de cet édifice est donc la suivante, dans laquelle l'angle de liaison vaut exactement 180°.



- # $\boxed{\text{SeH}_3^+}$: Sélénium lié à 3 atomes voisins et porteur d'un doublet non liant. Il a donc une géométrie de type **AX₃E₁**, soit **pyramidale à base triangulaire**. La représentation de cet édifice est donc la suivante, dans laquelle l'angle de liaison est inférieur à 109,5°.



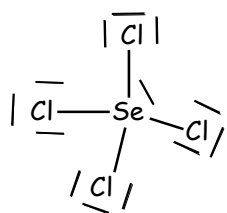
- 5- SeH_2 présente 2 doublets non liants sur l'atome de sélénium alors que SeH_3^+ n'en possède qu'un seul. Ainsi, **dans SeH_3^+** , on observe seulement **2 types de répulsion** : une répulsion entre le doublet non liant et les doublets liants puis une répulsion entre les doublets liants. **Dans SeH_2** , on observe les mêmes répulsions auxquelles **se rajoute une troisième** : celle entre les deux doublets non liants portés par le sélénium.

Or, **la répulsion entre deux doublets non liants est plus forte que la répulsion entre un doublet non liant et un doublet liant, elle-même plus forte que la répulsion entre doublets liants.**

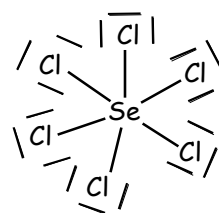
Du fait de la répulsion supplémentaire entre doublets non liants qui existe dans le cas de SeH_2 , **les doublets liants Se-H vont plus se rapprocher que dans le cas de SeH_3^+** : on s'attend donc à un **angle de liaison supérieur dans SeH_3^+ par comparaison avec SeH_2 .**

Partie C – Composés à base de sélénium et de chlore

6- $\boxed{\text{SeCl}_4}$: $d = \frac{6 + 4 \times 7}{2} = 17$ doublets



$\boxed{\text{SeCl}_6}$: $d = \frac{6 + 6 \times 7}{2} = 24$ doublets



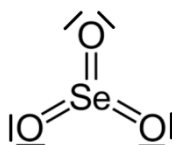
- 7- Dans ces deux composés, **le sélénium est HYPERVALENT**, c'est-à-dire qu'il s'entoure de plus que 4 doublets d'électrons et ne respecte donc pas la règle de l'octet. Mais cela est possible pour cet élément car il appartient à la 4^{ème} période du tableau périodique, **l'hypervalence pouvant concerner les éléments chimiques à partir de la 3^{ème} période.**

Puisque les éléments d'une même colonne appartiennent à la même famille, **on peut envisager les mêmes composés ACl_4 et ACl_6 avec tous les autres éléments A de la colonne 16 sauf avec l'oxygène O** qui, appartenant à la deuxième période, ne peut pas être hypervalent.

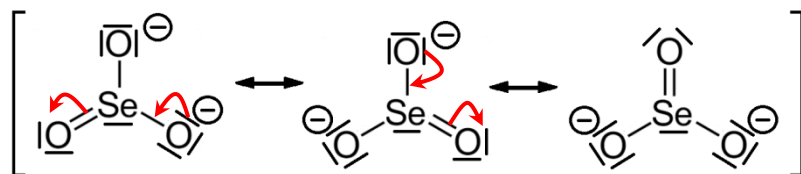
Partie D – Composés à base de sélénium et d'oxygène

- 8- On applique la même méthode qu'à la question 3-.

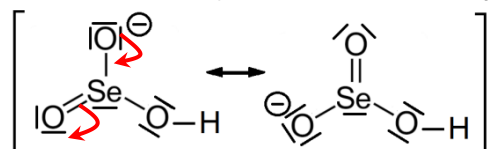
$\boxed{\text{SeO}_3}$: $d = \frac{6 + 3 \times 6}{2} = 12$ doublets



$\boxed{\text{SeO}_3^{2-}}$: $d = \frac{6 + 3 \times 6 + 2}{2} = 13$ doublets



$\boxed{\text{HSeO}_3^-}$: $d = \frac{1 + 6 + 3 \times 6 - 1}{2} = 12$ doublets



- 9- Dans $\boxed{\text{SeO}_3}$, le sélénium est lié à 3 atomes et ne porte pas de doublets non liants. Il a donc une géométrie de type AX_3E_0 , dite **triangulaire plane**.

Dans $\boxed{\text{SeO}_3^{2-}}$ et dans $\boxed{\text{HSeO}_3^-}$, le sélénium est lié à 3 atomes et porte un doublet non liant. Il a donc une géométrie de type AX_3E_1 , dite **pyramidale à base triangulaire**.

- 10- La représentation de Lewis de $\boxed{\text{SeO}_3}$ montre que **toutes ses liaisons SeO sont des liaisons doubles**. On en déduit donc que **toutes ses liaisons SeO ont la même longueur L_1 .**

La structure réelle de SeO_3^{2-} n'est aucune des 3 formules ci-dessus mais une moyenne de celles-ci. Ainsi, **toutes les liaisons SeO ont la même longueur L_2** , intermédiaire entre une liaison simple et une liaison double ; plus précisément, chaque liaison SeO est **$2/3$ du temps simple et $1/3$ du temps double**.

La structure réelle de HSeO_3 n'est aucune des 2 formules ci-dessus mais une moyenne de celles-ci. Ainsi, on constate **qu'une des liaisons SeO** (celle où l'oxygène est lié à un hydrogène) **est constamment simple** alors que **les deux autres** (celles où l'oxygène n'est pas lié à l'hydrogène) **sont la moitié du temps simple et l'autre moitié du temps double**. On a donc **deux longueurs de liaisons différentes dans cette structure** : notons L_3 la longueur de la liaison SeO où l'oxygène est lié à un hydrogène et L_4 la longueur des liaisons SeO où l'oxygène n'est pas lié à l'hydrogène.

On classe les longueurs L_1 , L_2 , L_3 et L_4 en se basant sur le fait qu'**une liaison double est plus courte qu'une liaison simple** (ou qu'une liaison qui a un caractère double plus marqué qu'une autre est plus courte). On obtient ainsi le classement suivant :

$$\underline{L_1} < \underline{L_4} < \underline{L_2} < \underline{L_3}$$

←
Caractère double de plus en plus marqué

EXERCICE 2 : MARQUEURS BIOLOGIQUES DU TABAGISME

- 1- Réaliser le blanc consiste à **étalonner le spectrophotomètre** de sorte à ce que **l'absorbance de la cuve et du solvant soit fixées à zéro**. Ainsi, l'absorbance annoncée par le spectrophotomètre lors de l'étude est uniquement celle de l'espèce étudiée (ici, celle du complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^+$).

Pour cela, on remplit une cuve du solvant utilisé pour préparer les solutions, c'est-à-dire une **solution de nitrate ferrique et d'acide nitrique** (tube n°0, dont l'absorbance est bien nulle).

- 2- Pour réaliser les mesures d'absorbance par la suite, on choisit **la longueur d'onde la plus absorbée par l'espèce**, cela afin d'avoir des **résultats plus précis**.

Graphiquement, on lit ici : **$\lambda = 490 \text{ nm}$** .

- 3- Sur le graphique $A = f(C)$, **les points représentatifs des mesures semblent aligner selon une droite passant par l'origine**. Il semble donc y avoir une **relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration** en quantité de matière en complexe selon une relation du type : **$A = k \times C$** .

- 4- • **Calcul des 5 valeurs de k** : Pour chaque couple $\{C, A\}$ du tableau de mesures, on réalise le calcul **$k = \frac{A}{C}$** . On obtient les valeurs suivantes : $k_1 = 3200 \text{ L.mol}^{-1}$; $k_2 = 3637,5 \text{ L.mol}^{-1}$; $k_3 = 3850 \text{ L.mol}^{-1}$;

$$k_4 = 3962,5 \text{ L.mol}^{-1}; k_5 = 3925 \text{ L.mol}^{-1};$$

(pour éviter les arrondis, l'idéal est de faire directement les calculs A/C dans la 1^{ère} colonne du mode statistique de la calculatrice)

- **Calcul de la moyenne** : On calcule la valeur moyenne associée aux 5 valeurs de k :

$$\text{On obtient : } \underline{k_{\text{moy}} = 3715 \text{ L.mol}^{-1}}$$

- **Calcul de l'écart-type** : On calcule l'écart-type associé aux 5 valeurs de k.

$$\text{On obtient : } \underline{k_{\text{écart}} = 314,1705 \text{ L.mol}^{-1}}$$

- **Calcul de l'incertitude-type** : Elle se calcule en divisant l'écart-type par la racine carrée du nombre de mesures, soit ici : **$u(k) = \frac{k_{\text{écart}}}{\sqrt{5}}$** . On obtient : **$u(k) = 140,5 \text{ L.mol}^{-1}$** .

➔ **Deux conclusions possibles selon le nombre de chiffres significatifs accordé à u k :**

En ne conservant que **2 chiffres significatifs** pour u(k), en majorant celle-ci, et en faisant en sorte que le rang d'information soit le même pour k_{moy} et pour u(k), on a donc : **$k = (37,2 \pm 1,5) \cdot 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$** ;

En ne conservant que **1 chiffre significatif** pour u(k), en majorant celle-ci, et en faisant en sorte que le rang d'information soit le même pour k_{moy} et pour u(k), on a donc : **$k = (37 \pm 2) \cdot 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$** ;

5- Lorsqu'on réalise une dilution, la solution mère est toujours prélevée avec une pipette et la solution fille est toujours préparée dans une fiole jaugée.

Le volume V_A est donc prélevé avec une **(micro)pipette de 250 μL** et le volume V_B sera préparé dans une **fiole jaugée de 10,0 mL**.

6- • **Calcul de la concentration C_B en complexe dans la solution S_B :**

La solution S_B ayant été étudiée dans les mêmes conditions que l'étude précédente, on peut appliquer la relation de proportionnalité $A_B = k \times C_B$, soit $C_B = \frac{A_B}{k}$.

$$\rightarrow \text{AN} : C_B = \frac{0,654}{37,2 \cdot 10^2} \text{ soit } C_B = \underline{1,76 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

• **Calcul de la concentration C_A en ions thiocyanate dans la salive :**

Soit n_B la quantité de matière en complexe dans le volume V_B à la concentration C_B ;

Soit n_A la quantité de matière en ions thiocyanate dans le volume V_A à la concentration C_A ;

D'après l'énoncé, ces deux quantités de matière sont égales. On en déduit donc que :

$$n_A = n_B \quad \leftrightarrow \quad C_A \times V_A = C_B \times V_B \quad \leftrightarrow \quad C_A = C_B \times \frac{V_B}{V_A}$$

$$\rightarrow \text{AN} : C_A = 1,76 \cdot 10^{-4} \times \frac{10,0 \cdot 10^{-3}}{250 \cdot 10^{-6}} \text{ soit } C_A = \underline{7,03 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 7,03 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

7- La concentration C_A en ions thiocyanate dans la salive analysée est **bien plus proche des 6 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$** rencontrés pour les fumeurs que de l'intervalle 0,5 à 2 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ des non fumeurs. **La salive analysée est donc celle d'un fumeur.**