

DS1 – Structures et propriétés des entités

Durée : 2h.

L'usage de la calculatrice est autorisé.

Si au cours de l'épreuve, le candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, d'une part il le signale au chef de salle, d'autre part il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

Exercice 1 – Molécules diatomiques homonucléaires

1. Le tableau ci-dessous indique les températures d'ébullition de quelques composés diatomiques. Interpréter l'évolution constatée.

Corps	H ₂	N ₂	O ₂	F ₂	Cl ₂	Br ₂
$T_{\text{éb}}$ (K)	20	77	90	85	238	331

Exercice 2 – Autour du selenium

Le selenium Se appartient à la même famille que l'oxygène. Il est situé dans la quatrième période.

1. Représenter les structures de Lewis de BF₃, H₂Se et SeO₃²⁻.
2. L'électronégativité du sélénium dans l'échelle de Pauling vaut 2,1, celle de l'hydrogène vaut 2,2. Indiquer les charges partielles portées par les atomes de H₂Se. Représenter le vecteur moment dipolaire associé à chaque liaison et le moment dipolaire total de la molécule.
3. Le moment dipolaire d'une liaison Se–H dans H₂Se vaut $\mu = 0,25$ D. La longueur de cette liaison est $\ell_0 = 150$ pm. Déterminer le pourcentage ionique δ de la liaison.
4. L'angle entre les liaisons Se–H dans H₂Se vaut 90°. Déterminer le moment dipolaire total de la molécule.

Donnée : 1 D = $0,33 \times 10^{-29}$ C · m ; charge élémentaire $e = 1,6 \times 10^{-19}$ C.

Exercice 3 – Arsenic

L'arsenic As est un non-métal existant à l'état natif sous deux variétés allotropiques, l'arsenic gris ordinaire et l'arsenic jaune métastable. Il est admis que l'élément fut isolé par Magnus au début du XIII^e siècle. L'arsenic est présent dans plusieurs minerais, notamment : l'orpiment As₂S₃, le réalgar As₄S₄ et le mispickel, ou arsénopyrite FeAsS.

L'importance de l'arsenic vient de son rôle physiologique : c'est un constituant systématique de la cellule vivante où il sert de biocatalyseur. De nombreux composés de l'arsenic sont fortement toxiques, les composés minéraux l'étant plus que les composés organiques. Néanmoins, la pharmacologie utilise de nombreux produits arsenicaux.

Élément arsenic

L'arsenic, de numéro atomique $Z = 33$, est situé dans la quatrième période et appartient à la même famille que l'azote ($Z = 7$).

1. Donner la configuration électronique dans son état fondamental de l'azote et préciser le nombre d'électrons de valence. En déduire le nombre d'électrons de valence de l'arsenic.
2. Indiquer la colonne et le bloc auxquels appartient l'arsenic.
3. Rappeler comment évolue l'électronégativité au sein d'une même famille. En déduire lequel de ces deux éléments est le plus électronégatif.
4. Représenter schématiquement la classification périodique en plaçant l'arsenic, ainsi que les éléments des trois premières périodes.

L'arsine AsH_3

L'arsenic peut être transformé en arsine AsH_3 de haute pureté, utilisé ensuite en micro-électronique pour fabriquer l'arséniure de gallium AsGa , un semi-conducteur, et pour doper le silicium.

5. Donner la représentation de Lewis de la molécule AsH_3 .
6. Représenter la géométrie de cette molécule.
7. Dans le cas d'une molécule dont l'atome central est au centre d'un tétraèdre régulier, l'angle entre les liaisons vaut environ 109° . L'angle mesuré entre deux liaisons As–H dans la molécule d'arsine est de 92° . Comment peut-on expliquer ce résultat expérimental ?
8. Les atomes d'arsenic et d'hydrogène ont des électronégativités voisines. Comparer la polarité des molécules d'ammoniac NH_3 et d'arsine AsH_3 . Préciser sur un schéma clair l'orientation du moment dipolaire.
9. Comparer la solubilité de NH_3 et AsH_3 dans l'eau.

Composés halogénés

10. À quelle colonne appartiennent les halogènes ? Donner le nombre d'électrons de valence des halogènes.
11. Quels ions forment les halogènes ? Justifier.
12. Le brome est situé dans la même période que l'arsenic. Comparer l'électronégativité de l'arsenic par rapport au brome.
13. L'arsenic peut donner deux bromures AsBr_3 et AsBr_5 . Donner la formule de Lewis de ces deux bromures. L'azote pourrait-il former les mêmes bromures ?
14. À température et pression ambiante, l'arsine AsH_3 est un gaz alors que le bromure AsBr_3 est solide. Commenter.

Ions arsénite et arséniate

15. L'arsenic est susceptible de donner des ions arsénites AsO_3^{3-} et arséniate AsO_4^{3-} . Donner une représentation de Lewis de chacun de ces ions, sachant que chacun des atomes d'oxygène n'est lié qu'à l'atome d'arsenic.