DS2 (Révisions de chimie)

Durée de l'épreuve : 1 heure 30 minutes
L'usage de la calculatrice ou de tout dispositif électronique est interdit.

1. MINES-PONTS // PSI // 2025 : Le nitrure de bore

Des données utiles pour la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé.

Le nitrure de bore (BN) peut être obtenu après traitement thermique d'un précurseur nommé le polyborazylène, obtenu par polymérisation d'un monomère cyclique, la borazine, de formule brute $B_3N_3H_6$. Les atomes de bore et d'azote forment de manière alternée un cycle à six chaînons. Le nitrure de bore peut cristalliser selon une structure de type blende : les atomes de bore décrivent une structure cubique à faces centrées dont la moitié des sites tétraédriques sont occupés par les atomes d'azote.

Q1- Donner la configuration électronique, le nombre d'électrons de valence ainsi que la structure de Lewis de B, N et H

Q2- En déduire la structure de Lewis et la géométrie du borane (BH_3). Que penser de sa réactivité ?

Q3- Dessiner la structure de Lewis de la borazine. Existe-t-il d'autres formes mésomères de cette molécule ? Si oui, les représenter. Quelle est la géométrie autour des atomes de bore et d'azote ? Que peut-on dire de la géométrie de la molécule ?

Q4- Quel est du bore ou de l'azote l'élément le plus électronégatif ? Justifier votre réponse.

Q5- Dessiner la maille du nitrure de bore (les atomes de bore seront représentés par un disque et ceux d'azote par une croix). Quelle est la nature des liaisons entre les atomes ?

Q6- Déterminer le nombre d'atomes par maille pour chaque élément et commenter. Déterminer également leur coordinence, dont on précisera la définition.

Q7- Calculer le paramètre de maille a associé à cette maille, sachant que les atomes de bore et d'azote sont en contact. Il y a-t-il contact entre les atomes de bore ?

Q8- Déterminer la masse volumique ρ du nitrure de bore

Annexe 1 : Constantes usuelles et approximations de calcul.
— Constante d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}
— Constante des gaz parfaits : $R = 8 \cdot 10^{23}$ J · K^{-1} · mol^{-1}
— On considèrera : $\sqrt{2} \simeq 10/7$ et $\sqrt{3} \simeq 7/4$

Annexe 2 : Masses molaires et rayons atomiques.
— $M(\mathrm{H}) = 1$ g · mol^{-1} $M(\mathrm{B}) = 11$ g · mol^{-1} ; $M(\mathrm{N}) = 14$ g · mol^{-1}
— $r(\mathrm{B}) = 85$ pm ; $r(\mathrm{N}) = 65$ pm .

Annexe 3 : Classification périodique.

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
119 Uue																	

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

2. MINES-PONTS // PSI // 2020 : Le gadolinium

Des données utiles pour la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé.

Le gadolinium est l'élément de numéro atomique Z(Gd) = 64. Le gadolinium à l'état métallique et certains de ses alliages sont utilisables comme absorbants neutroniques dans l'industrie nucléaire et pour la réfrigération magnétique, tandis que Gd^{3+} *est employé comme agent de contraste en IRM et dans la composition de matériaux pour les lasers ou les piles à combustible.*

A) L'ion Gd^{3+}***.***

La structure électronique de l'atome de gadolinium dans l'état fondamental est : $[Xe]4f^7 5d^1 6s^2$.

1– Indiquer quelle devrait être la configuration électronique de l'atome de gadolinium suivant les règles usuelles de remplissage des orbitales atomiques. Comment expliquer la différence avec la configuration réelle ? Citer le nom des règles utilisées.

2– Justifier le fait que l'ion Gd^{3+} soit le cation le plus fréquemment observé du gadolinium.

B) Complexe du gadolinium.
On considère la transformation chimique entre les ions Gd^{3+} *et une espèce chimique* L *anionique ou neutre appelée ligand, qui peut être modélisée par une réaction d'équation :* $x\ Gd^{3+} + y\ L^{u-} = [Gd_xL_y]^{3x-uy}$.
Cette réaction est dite "réaction de complexation" et l'espèce $=[Gd_xL_y]^{3x-uy}$ *est appelée "complexe".*

Les ions Gd^{3+} *n'absorbent pas les photons du domaine UV-visible et ne peuvent donc pas être dosés directement par spectrophotométrie UV-visible.*
Toutefois il existe des ligands, comme le chrome azurol S, avec lesquels les ions Gd^{3+} *forment des complexes colorés dont le spectre d'absorption UV-visible est très différent de celui des ligands seuls. La réaction de complexation avec le chrome azurol S permet ainsi le dosage des ions* Gd^{3+}.

Le chrome azurol S, qu'on notera H_4Ch *pour simplifier, est un tétra-acide. La première acidité est forte dans l'eau, les trois autres constantes d'acidité valent* $pK_{a1} = 2{,}2$ *;* $pK_{a2} = 4{,}7$ *;* $pK_{a3} = 11{,}8$

3– Tracer le diagramme de prédominance des différentes espèces acido-basiques du chrome azurol S en fonction du pH en expliquant sur un exemple comment il est construit.

On suit, par spectrophotométrie UV-visible, la formation d'un complexe $[Gd_x(HCh)_y]^{3(x-y)}$ *par addition progressive de nitrate de gadolinium (III) à une solution de chrome azurol S tamponnée à* pH = 5,9.
La figure 1 donne une série de spectres enregistrés après des additions successives de nitrate de gadolinium, la courbe n°1 correspondant au chrome azurol S seul.
La figure 2 donne l'absorbance de la solution à 545nm en fonction du rapport $\boldsymbol{q = [Gd^{3+}]_0 / c_L}$ *, avec* $[Gd^{3+}]_0$ *concentration initiale en* Gd^{3+} *et* c_L *concentration initiale en chrome azurol S.*

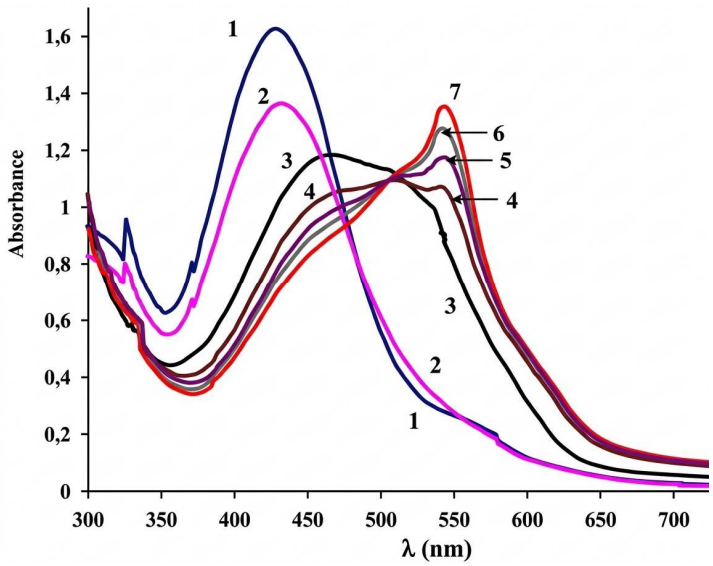


Figure 1 : spectres d'absorption UV-visible obtenus après ajouts successifs de nitrate de gadolinium dans la solution de chrome azurol S.

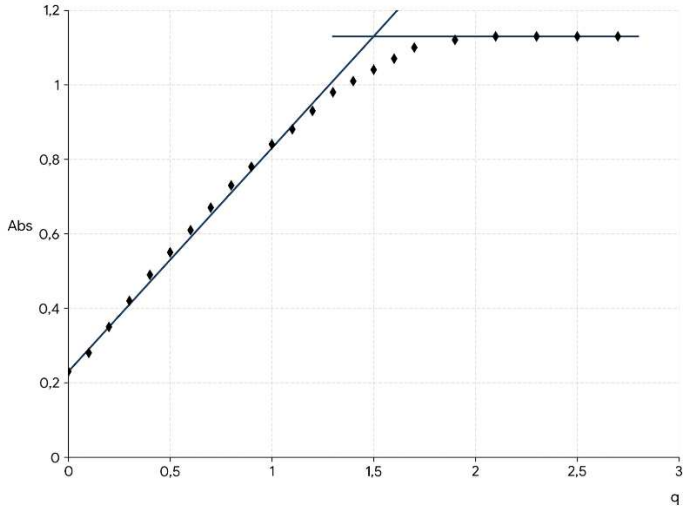


Figure 2 : absorbance A à 545 nm en fonction du rapport q = $[Gd^{3+}]_0/c_L$

4– Quelle est la couleur du complexe formé ? Expliquer qualitativement l'évolution des courbes de la figure 1.

On note ε_L le coefficient d'absorption molaire du ligand et ε_c celui du complexe, pour une longueur d'onde de 545 nm*. On considère que la réaction de formation du complexe est quantitative.*

5– Justifier que le complexe qui se forme est $[Gd_x(HCh)_y]^{3(x-y)}$ et écrire sa réaction de formation.

6– Lorsque le ligand est en excès, exprimer l'absorbance *A* de la solution à 545 nm en fonction de ε_L, ε_c, c_L, *q*, *x*, *y* et la longueur de la cuve ℓ. À quelle condition sur *q* le ligand est-il en excès ?

7– Lorsque Gd^{3+} est en excès, exprimer l'absorbance *A* de la solution à 545 nm en fonction de ε_c, c_L, *y* et la longueur de la cuve ℓ.

8– À partir de la figure 2, expliquer comment obtenir la relation entre *x* et *y* et la donner. En déduire la formule du complexe formé.

C) Electrodéposition cathodique d'hydroxyde de gadolinium.

La technique d'électrodéposition cathodique combine électrolyse de l'eau et précipitation : en prenant pour électrolyte une solution aqueuse de chlorure de gadolinium 0,01 mol.L^{-1}, les ions HO^- générés par réduction de l'eau à la cathode permettent la précipitation de l'hydroxyde de gadolinium sur cette électrode. On précise que les ions chlorure ne sont pas électro-actifs dans les conditions considérées.

9– Écrire la réaction de précipitation de l'hydroxyde de gadolinium et donner la valeur de sa constante. À quelle valeur de pH a lieu la précipitation de l'hydroxyde de gadolinium au niveau de la cathode ?

10– Écrire les équations des réactions qui se déroulent à la cathode, correspondant respectivement à la réduction de l'eau en milieu basique et à la précipitation de l'hydroxyde de gadolinium.

En déduire l'équation de la réaction de l'électrodéposition de l'hydroxyde de gadolinium sur la cathode.

Annexe : données

pK_S de l'hydroxyde de gadolinium à 298 K : $Gd(OH)_{3,s} = Gd^{3+} + 3OH^-$ $pK_S = 22,7$

Couple rédox dans lequel l'eau est oxydante : $H^+ / H_2(g)$ en milieu acide.

Couleurs complémentaires :

