DS2 (Révisions de chimie)

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

Q1-

Bore : $1s^2\,2s^2\,2p^1$. Nombre d'électrons de valence : 3 (0,5 pt)

Structure de Lewis : 3 électrons célibataires : état excité, et une lacune (0,5 pt même sans lacune)



Azote : $1s^2\,2s^2\,2p^3$. Nombre d'électrons de valence : 5 (0,5 pt)

Structure de Lewis : 1 doublet non liant + 3 électrons célibataires. (0,5 pt)

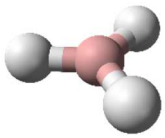
Hydrogène $1s^1$. Nombre d'électrons de valence : 1 (0,5 pt)

Structure de Lewis : 1 électron célibataire. (0,5 pt)

Q2. L'atome de bore s'entoure de trois liaisons simples $B-H$. BH_3 possède $3+3=6$ électrons dans sa couche externe, ce qui signifie qu'il **ne respecte pas la règle de l'octet**. Il dispose d'une **lacune électronique** (représentée par une case vide).



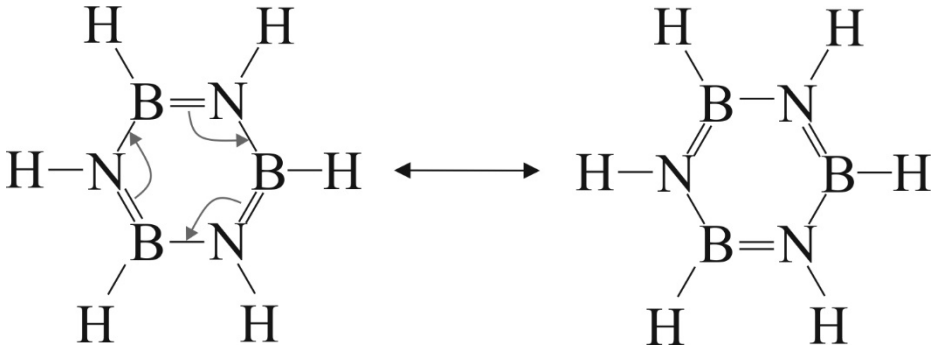
(0,5 pt) + (0,5 pt pour la lacune)



La géométrie est de type AX_3E_0 . La théorie VSEPR prévoit donc une géométrie **triangulaire plane** avec des angles de liaison $\widehat{HBH}=120^\circ$. (0,5 pt)

Du fait de sa lacune électronique, le borane est un **acide de Lewis puissant** (accepteur de doublet d'électrons). **Il est très réactif**. (0,5 pt)

Q3. Il y a $3\times3+3\times5+6=30$ électrons de valence dans la borazine, soit **15 doublets** (0,5 pt). On place les 6 doublets reliant les atomes du cycle aux 6 atomes d'hydrogène, et les 6 doublets entre atomes du cycle. Il reste 3 doublets, donc **il y a trois liaisons doubles dans le cycle qui alternent avec des liaisons simples**. (1 pt)



On peut **délocaliser** les électrons et obtenir **une forme mésomère** qui montre qu'en réalité toutes les liaisons B-N sont de même longueur. (0,5 pt)

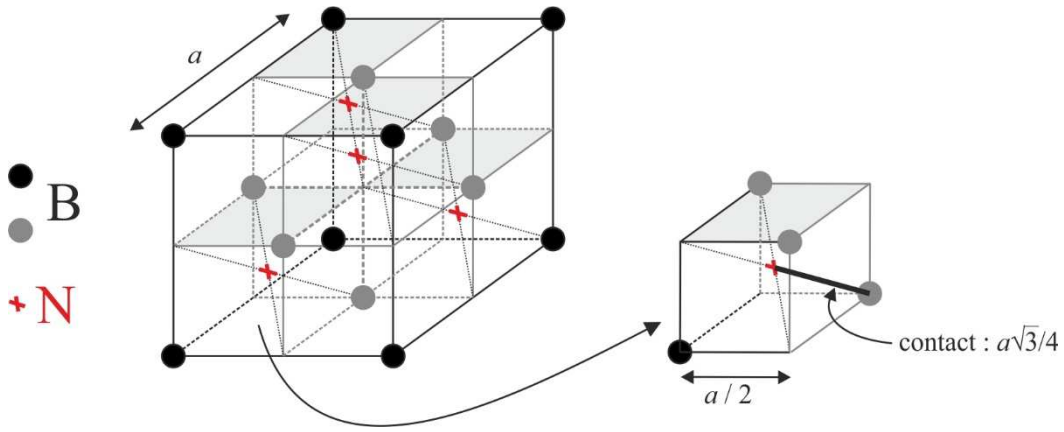
Autour de chaque atome de bore et d'azote la géométrie est de type $AX_3E_0 \Rightarrow$ géométrie **triangulaire plane** (0,5 pt)

Le cycle de la borazine est donc **plan** (0,5 pt)

Q4. Dans le tableau périodique, l'électronégativité augmente de gauche à droite sur une même période (0,5 pt), donc :

L'**azote N** est **plus électronégatif** que le **bore B**. (0,5 pt)

Q5. Maille du nitrure de bore : (0,5 pt atomes B, 1 pt atomes N si figure claire)



On a représenté les atomes de **bore** situés aux 8 sommets (en noir) et aux 6 centres des faces (en gris). Les atomes d'**azote** occupent **la moitié des sites tétraédriques** (c'est-à-dire les centres de 4 des 8 petits cubes que contient la maille, ceux dont la face supérieure est grisée).

Il s'agit de **liaisons covalentes polarisées** (à caractère partiel ionique du fait de la différence d'électronégativité entre B et N). (0,5 pt) +(0,5 pt bonus pour polarisée)

Q6. Nombre d'atomes par maille :

— Bore : $N_B = 8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}=4$ (0,5 pt)

— Azote : $N_N = 4$

La formule stœchiométrique est bien BN. (0,5 pt commentaire)

La coordinence d'un atome dans un cristal est le nombre de plus proches voisins de cet atome (0,5 pt)

— Coordinence de N : chaque atome d'azote occupe un site tétraédrique et est entouré de **4** atomes de bore (0,5 pt)

— Coordinence de B : chaque atome de Bore est au centre de 8 petits cubes dont **4** contiennent un atome de N : coordinence de 4 (c'est aussi ce qu'impose la stœchiométrie 1:1). (0,5 pt)

Q7. Le contact entre N et B se fait le long de la diagonale d'un petit cube : $r(\mathrm{B})+r(\mathrm{N})=a\frac{\sqrt{3}}{4}$

$a=\frac{4}{\sqrt{3}}\left[r(\mathrm{B})+r(\mathrm{N})\right]$. A.N : $a=\frac{4\times4}{7}\left[85+65\right]=340$ pm (1 pt) + (1 pt pour l'A.N)

La plus courte distance entre deux atomes de bore est $\frac{a}{2}\sqrt{2}=\frac{340}{2}\times\frac{10}{7}=240$ pm $>2r(\mathrm{B})=170$ pm. **Les atomes de bore ne se touchent pas.** (1 pt)

Q8. $\rho=\frac{M_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}}=\frac{N\cdot(M(\mathrm{B})+M(\mathrm{N}))}{\mathcal{N}_A\cdot a^3}$ (1 pt)

A.N : $\rho=\frac{4\times25\cdot10^{-3}}{6\times10^{23}\times(340\times10^{-12})^3}=\frac{4\times25\cdot10^{-3}}{6\times10^{23}\times34^3\times10^{-33}}=\frac{10^9}{6\times39000}=\frac{10^6}{6\times39}$

$\Rightarrow \rho = 4200\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$ (1 pt)

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

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– Suivant les règles de Klechkowski, la configuration théorique pour devrait être $[Xe]6s^2 4f^8 5d^0$. (1 pt) On a ici une exception.

On peut invoquer la **règle de Hund** pour expliquer qu'un électron passe de $4f$ à $5d$ afin de **maximiser le spin total** (une sous-couche à moitié remplie est très stable) (1 pt)

2– Pour former Gd^{3+}, l'atome perd ses 3 électrons les plus externes : 5d et 6s, et on obtient ainsi la configuration :

$$Gd^{3+} : [Xe]4f^7 \quad \text{(0,5 pt)}$$

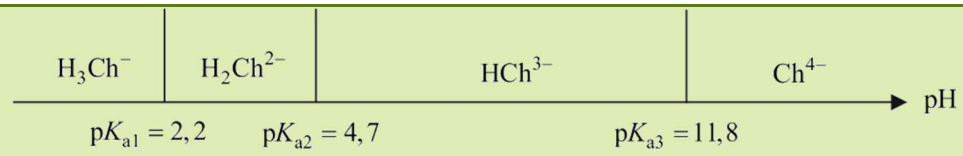
La structure avec une sous-couche $4f$ à **demi-remplie** (7 électrons sur 14 au maximum) est très stable (règle de Hund), ce qui explique la grande stabilité de l'état d'oxydation $+III$. (0,5 pt)

B) Complexe du gadolinium.

3– Prenons l'exemple des espèces H_3Ch^- et H_2Ch^{2-}. La réaction acido-basique entre les deux est :

$H_3Ch^- = H_2Ch^{2-} + H^+$ de constante $K_{a1} = \dfrac{\left[H_2Ch^{2-}\right]\cdot\left[H^+\right]}{\left[H_3Ch^-\right]}$. On a si $\left[H_2Ch^{2-}\right] < \left[H_3Ch^-\right] \Rightarrow K_{a1} < \left[H^+\right] \Rightarrow pH > pK_{a1}$

(1 pt)



(1 pt)

4– Sur la figure 1, le complexe formé (courbe 7) présente un pic d'absorption maximal à $\lambda \simeq 550$ nm (domaine du **vert - jaune**). La couleur observée pour le complexe est la **couleur complémentaire** sur le cercle chromatique, c'est-à-dire le **rouge – violet** (1 pt)

Évolution des courbes :

— La courbe 1 correspond au ligand seul, absorbant principalement vers 425 nm (jaune - orange). (0,5 pt)
— Lors de l'ajout progressif de Gd^{3+}, l'absorbance à 425 nm diminue tandis que celle à $\lambda \simeq 550$ nm augmente. (0,5 pt)

5– Pour $pH = 5,9$, l'espèce prédominante du ligand en solution est HCh^{3-} dont la réaction de complexation est :

$$x Gd^{3+} + y HCh^{3-} = [Gd_x(HCh)_y]^{3(x-y)} \quad \text{(pt)}$$

6– Le ligand étant en excès et la réaction totale, Gd^{3+} est ultra minoritaire à l'équilibre :

	xGd^{3+}	+ $yHCh^{3-}$ =	$[Gd_x(HCh)_y]^{3(x-y)}$	d'avancement molaire volumique X
E.I	qc_L	c_L		
E.E	$qc_L - xX$	$c_L - yX$	X	(1 pt)
	$= \varepsilon << c_L$ $\Rightarrow X = qc_L/x$	$= c_L\left[1 - \dfrac{y}{x}q\right]$	$q\dfrac{c_L}{x}$	

Soit ℓ la largeur de la cuve, la loi de Beer-Lambert s'écrit $A = \ell\left(\varepsilon_L[HCh^{3-}] + \varepsilon_c[\text{complexe}]\right)$ (0,5 pt), soit ici :

$$A = \ell c_L\left(\varepsilon_L\left[1 - \frac{y}{x}q\right] + \varepsilon_c\frac{q}{x}\right) \quad \text{(1 pt)}$$

Cette relation est valable tant que $1-\frac{y}{x}q>0 \Leftrightarrow$ $\boxed{q<\frac{x}{y}}$ (c'est-à-dire avant l'équivalence). (0,5 pt)

7– Lorsque Gd^{3+} est en excès : $q>\frac{x}{y}$, on a :

	xGd^{3+}	+ $yHCh^{3-}$ =	$[Gd_x(HCh)_y]^{3(x-y)}$	d'avancement molaire volumique X
E.I	qc_L	c_L		
E.E	$qc_L - xX$	$c_L - yX$	X	(1 pt)
	$= c_L\left[q-\frac{y}{x}\right]$	$= \varepsilon << c_L$ $\Rightarrow X = c_L/y$	$\frac{c_L}{y}$	

L'absorbance devient indépendante de q (plateau) :

$$\boxed{A=\ell\varepsilon_c\frac{c_L}{y} \text{ pour } q>\frac{x}{y}} \text{ (1 pt)}$$

8– La courbe d'absorbance $A(q)$ présente une rupture de pente à l'équivalence, et on lit $\boxed{q_{éq}=1,5}$ (0,5 pt)

Or $q_{éq}=\frac{x}{y}\Rightarrow$ le complexe formé correspond à $x=3$ et $y=2$: $\mathbf{[Gd_3(HCh)_2]^{3+}}$ (1 pt)

C) Electrodéposition cathodique d'hydroxyde de gadolinium.

9– La réaction étudiée est $\boxed{Gd^{3+}+3HO^- = Gd(OH)_3(s) \quad \text{de constante } 1/K_s = 10^{22,7}}$ (1 pt)

Il y a précipitation si $[Gd^{3+}]_0 \cdot \underbrace{[HO^-]^3}_{K_e/[H^+]} > K_s$ donc si $[H^+] < K_e\left(\frac{[Gd^{3+}]_0}{K_s}\right)^{1/3}$, soit : (0,5 pt raisonnement)

$$\boxed{pH > pK_e + \frac{1}{3}\left[p[Gd^{3+}]_0 - pK_s\right] = 14+\frac{1}{3}(2-22,7) = 7,1} \text{ (0,5 pt) + (0,5 pt A.N)}$$

10– La réaction de réduction de l'eau en milieu acide est $2\,H^+ + 2e^- = H_2(g)$.

En milieu basique, il suffit « d'ajouter » $2\,OH^-$: $\boxed{2\,H_2O + 2e^- = H_2(g) + 2\,OH^-}$ (1 pt)

On combine alors avec la préciptitation de $Gd(OH)_3(s)$:

$$\begin{aligned} 2\,H_2O + 2e^- &= H_2(g) + 2\,OH^- \quad \times 3 \\ Gd^{3+} + 3\,HO^- &= Gd(OH)_3(s) \quad \times 2 \end{aligned}$$

$$\boxed{\mathbf{2Gd^{3+} + 6\,H_2O + 6e^- = 2\,Gd(OH)_3(s) + 3\,H_2(g)}} \text{ (1 pt)}$$