

## Mines Chimie MP 2008 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Sandrine Brice-Profeta (Professeur agrégé en école d'ingénieur) ; il a été relu par Benjamin Gauvrit (École Polytechnique) et Tiphaine Weber (Enseignant-chercheur à l'université).

---

Ce sujet aborde quelques aspects de la chimie des éléments situés dans la colonne 13 de la classification périodique.

- La première partie étudie la structure électronique des éléments de cette colonne. Une bonne connaissance du rapport entre la structure électronique de valence des atomes et la construction du tableau périodique est requise.
- L'évolution des énergies de première ionisation et des rayons atomiques des atomes de la colonne 13 fait l'objet de la deuxième partie.
- La troisième partie traite de l'équilibre entre trifluorure de bore, oxyfluorure de bore et anhydride borique. L'énoncé demande dans un premier temps de donner la structure de Lewis des molécules gazeuses impliquées dans l'équilibre, puis de calculer des grandeurs thermodynamiques standard relatives à l'équilibre, à partir de données expérimentales reliant la température à la variation de la constante d'équilibre.
- La structure cristalline des arséniures de gallium et d'aluminium est étudiée dans la quatrième partie, qui propose le calcul de rayons atomiques covalents des atomes de la colonne 13 grâce aux paramètres de maille des minéraux.
- Les propriétés d'oxydoréduction des éléments indium et thallium sont examinées dans la cinquième et dernière partie, qui est la plus longue du sujet. L'énoncé demande d'attribuer à chacun de ces éléments son diagramme potentiel-pH, en se basant sur les potentiels d'oxydoréduction standard des différents couples. Toujours à l'aide de ces potentiels, on calcule ensuite les constantes de solubilité des hydroxydes d'indium et de thallium.

Dans ce sujet, des questions classiques et plutôt simples côtoient des questions plus délicates pour lesquelles un moment de réflexion est nécessaire. On peut traiter d'abord les premières et revenir ensuite aux secondes.

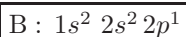
Notons qu'un sujet sur la chimie du thallium a été proposé pour cette même épreuve en 2004. Les candidats ayant étudié les annales des années précédentes avaient déjà rencontré le diagramme potentiel-pH du thallium et étaient avantagés dans la dernière partie.

## INDICATIONS

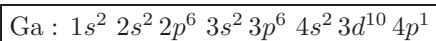
- 1 Les atomes d'une même colonne de la classification ont la même structure électronique de valence. Il faut vérifier que c'est bien le cas des structures électroniques trouvées pour B et Ga. Les deux éléments se différencient par le fait que le remplissage d'une sous-couche  $d$  intervient dans la structure électronique du gallium et pas dans celle du bore.
- 3 Quelles sont les longueurs d'onde qui délimitent le spectre électromagnétique du domaine visible ?
- 8 Faire le décompte des liaisons simples B–F et B–O dans la molécule  $(\text{OBF})_3$ . En déduire que cette molécule est un trimère cyclique.
- 11 Utiliser l'expression de l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ(T)$  dans l'approximation d'Ellingham et sa relation avec  $\ln K^\circ(T)$  demandée à la question précédente.
- 16 Les données en fin d'énoncé permettent de connaître le rayon covalent du gallium. On peut alors déduire le rayon covalent de l'arsenic à l'aide du paramètre de maille de l'arséniure de gallium.
- 18 D'après les potentiels standard des couples  $\text{In}^{3+}/\text{In}^+$  et  $\text{In}^+/\text{In}$ , que peut-on dire des domaines de prédominance de l'ion  $\text{In}^+$  ?

## STRUCTURES ÉLECTRONIQUES

**1** Le numéro atomique de l'élément bore est  $Z = 5$  : il possède donc **cinq électrons** qui occupent, à l'état fondamental, les sous-couches électroniques dans l'ordre de remplissage indiqué par les règles de **Klechkowski** et de **Pauli**.



Le gallium, de numéro atomique  $Z = 31$ , a un cortège électronique de **trente et un électrons**. Toujours d'après la règle de Klechkowski, sa configuration électronique est la suivante :



**2** Toutes les périodes du tableau de Mendeleïev se terminent colonne 18 par le remplissage d'une sous-couche de type  $np$ , où  $n$  est le nombre quantique principal correspondant à la période considérée. C'est la colonne des gaz rares, de structure électronique de valence  $ns^2 np^6$ . Or, le bore et le gallium ont un seul électron  $np$  (respectivement  $2p^1$  et  $4p^1$ ). Ils se situent donc dans le bloc  $p$ , cinq colonnes avant la colonne 18. Ainsi, le bore et le gallium sont des éléments de la **colonne 13**, de structure électronique de valence



**3** La partie du spectre électromagnétique correspondant aux longueurs d'onde visibles est située entre  $\lambda = 380$  nm et  $\lambda = 750$  nm.

Les éléments dont la raie d'émission la plus intense est située dans le domaine visible du spectre électromagnétique sont les suivants :

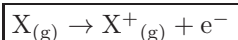
Aluminium :	$\lambda_{\text{Al}} = 396,1$ nm
Gallium :	$\lambda_{\text{Ga}} = 639,6$ nm
Indium :	$\lambda_{\text{In}} = 451,1$ nm

La couleur perçue dans le spectre d'émission de ces trois atomes est la couleur correspondant à la longueur d'onde de la raie d'émission la plus intense, soit

Aluminium :	violet
Gallium :	rouge
Indium :	bleu

## PROPRIÉTÉS ATOMIQUES

**4** La première ionisation d'un élément chimique est l'arrachement d'un électron de la sous-couche électronique la plus externe à partir de l'atome neutre en phase gazeuse pour donner l'ion correspondant également en phase gazeuse, c'est-à-dire



**5** De façon générale, l'énergie de première ionisation tend à diminuer lorsqu'on descend dans une colonne. Cette énergie est directement liée à la **charge nucléaire effective ressentie par les électrons externes**. Plus celle-ci est élevée, plus les

électrons sont fortement liés au noyau et plus l'énergie de première ionisation sera importante.

Lorsqu'on descend une colonne de la classification périodique, la charge nucléaire augmente avec le numéro atomique. Mais le nombre d'électrons dans le nuage électronique augmente également avec  $Z$ . Or, ces électrons forment un écran électrostatique entre le noyau et les électrons externes, si bien que ceux-ci ressentent une **charge nucléaire effective qui s'affaiblit lorsqu'on descend la colonne 13 pour passer du bore à l'aluminium**.

Ainsi, l'énergie de première ionisation du bore  $E_{i1}(\text{B}) = 0,80 \text{ MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  est-elle supérieure à celle de l'aluminium,  $E_{i1}(\text{Al}) = 0,58 \text{ MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , car le premier électron arraché est plus fortement lié au noyau dans le cas du bore que dans le cas de l'aluminium.

**6** Lorsqu'on descend la colonne 13 du gallium au thallium, la charge nucléaire effective ressentie par les électrons externes ne varie pas. En revanche, le nombre d'électrons dans le nuage électronique augmente de 31 à 81. Celui-ci est donc plus volumineux, ce qui entraîne une **augmentation du rayon atomique**.

## FLUORURE ET OXYFLUORURE DE BORE

**7** Les diagrammes d'Ellingham représentent les variations de  $\Delta_r G^\circ$  en fonction de la température pour les équilibres d'oxydation d'espèces par le dioxygène.

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$$

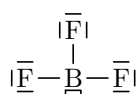
Les enthalpies standard de réaction  $\Delta_r H^\circ(T)$  de ces réactions d'oxydation en phase sèche sont très élevées en valeur absolue. **L'approximation d'Ellingham consiste à négliger la variation des enthalpies et entropies standard de réaction avec la température en dehors des changements d'états des réactifs et produits.**

L'amplitude de ces variations est en effet négligeable devant  $|\Delta_r H^\circ|$ . En utilisant l'approximation d'Ellingham, il vient

$$\Delta_r G^\circ(T) \approx \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

**8** D'après la question 1, l'atome de bore possède **trois** électrons de valence. Le fluor est un halogène (colonne 17) et possède **sept** électrons de valence. Il y a donc **vingt-quatre** électrons de valence dans la molécule de trifluorure de bore,  $\text{BF}_3$ . Elle comporte au total **douze doublets liants ou non liants**.

Trois doublets permettent de former trois liaisons covalentes B–F. Chaque atome de fluor porte trois doublets non liants. L'atome de bore n'est entouré que de trois doublets de liaison : il est déficitaire par rapport à la règle de l'octet et présente alors une lacune électronique. La structure de Lewis de  $\text{BF}_3$  est donc



L'atome d'oxygène a **six** électrons de valence. La molécule d'oxyfluorure de bore  $(\text{OBF})_3$  possède donc **quarante-huit** électrons de valence, soit **vingt-quatre doublets liants ou non-liants**.