

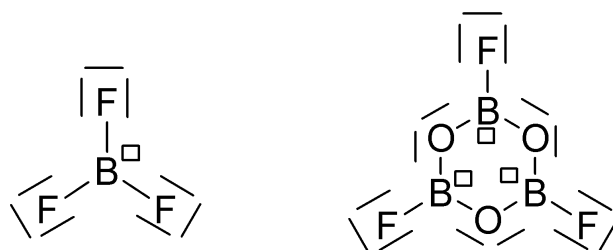
Corrigé Mines-Ponts MP 2008

Jean-Marc Urbain

Lycée Janson de Sailly, Paris

La colonne 13

- 1) B : $1s^2 2s^2 2p^1$ Ga : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^1$
- 2) Ils ont une configuration électronique en $ns^2 np^1$, donc ils font partie de la première colonne du bloc p, donc de la 13^{ème} colonne de la classification.
- 3) D'après la table en annexe, le gallium et l'indium émettent dans le visible (400-700 nm), dans le jaune-orange et dans l'indigo respectivement. Mais si on se réfère à l'introduction, il faut sans doute rajouter le thallium (« couleur verte de certaines raies de son spectre »).
- 4) $M_{(g)} = M^+_{(g)} + e^-$.
- 5) Si l'on compare le bore et l'aluminium : dans ces deux atomes, l'électron arraché lors de l'ionisation occupe seul une OA np mais $n = 2$ dans le cas du bore et $n = 3$ dans le cas de l'aluminium. L'électron arraché à l'aluminium occupe donc une OA plus haute en énergie (couche supérieure), il est plus éloigné du noyau et plus facile à arracher. Cette évolution va d'ailleurs de pair avec une augmentation du rayon atomique.
- 6) Du gallium au thallium le nombre de protons dans le noyau augmente mais la charge effective Z^* est constante. En effet, en descendant la colonne, les électrons de valence des atomes sont de plus en plus éloignés du noyau (et écrantés par un plus grand nombre d'électrons de cœur) d'où l'augmentation du rayon atomique.
- 7) Dans l'approximation d'Ellingham, l'enthalpie et l'entropie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendantes de la température, dans l'intervalle considéré, en l'absence de changement d'état.
- 8) On peut proposer les schémas de Lewis suivants (la molécule de trifluorure de bore a une géométrie trigonale plane) :



$$K = \frac{p_{OBF_3}}{p_{BF_3}} \quad K = \frac{p_{OBF_3}}{p_{BF_3}}$$

- 9) D'après la relation de Guldberg-Waage :
- 10) A l'aide des résultats expérimentaux, $K = 0,16$ et $\Delta_r G^\circ = - \frac{RT \ln K}{RT \ln K} = 6,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- 11) Si la relation d'Ellingham est vérifiée alors $\ln K = f(T)$ doit être une fonction affine de $1/T$ (car $\ln K = \frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT}$ $\ln K = \frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT}$). C'est bien le cas ici ; la pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent d'accéder à l'enthalpie et à l'entropie standard de réaction.

- 12) $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ = 6,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette valeur est compatible avec la précédente.
- 13) Il peut y avoir un changement d'état à faible température ou bien une mesure trop imprécise.
- 14) Avec la loi de Hess et de la valeur de $\Delta_r H^\circ$: $\Delta_r H^\circ((\text{OBF})_3) = -2374 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- 15) De même, on obtient : $S^\circ((\text{OBF})_3) = 370 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

16) $r_{As} + r_M = \frac{a\sqrt{3}}{4}$; cette relation est valable dans les deux cristaux d'arséniure. On en déduit :

$$r_{Al} = r_{Ga} + (a_{AsAl} - a_{AsGa}) \frac{\sqrt{3}}{4} = 129 \text{ pm}$$

- 17) Les deux coordinences sont égales à 4.

- 18) D'après les valeurs des potentiels standard fournis, les ions In^+ se dismutent (en In et In^{3+}) en solution alors que les ions Tl^+ sont stables.

- 19) *Diagramme 1* : l'indium avec In en bas, In^{3+} en haut à gauche et $\text{In}(\text{OH})_3$ en haut à droite. *Diagramme 2* : le thallium avec Tl en bas, Tl^{3+} en haut à gauche et $\text{Tl}(\text{OH})_3$ en haut à droite et Tl^+ au milieu.

- 20) A la frontière entre les domaines In^{3+} et $\text{In}(\text{OH})_3$ on a : $[\text{In}^{3+}] = 10^{-4} \text{ mol/L}$ et à l'aide de la relation de Guldberg-Waage : $K_s = [\text{In}^{3+}][\text{HO}^-]^3 = 1,0 \cdot 10^{-32}$.

- 21) Au point A : $[\text{In}^{3+}] = 10^{-4} \text{ mol/L}$ et d'après la loi de Nernst :

$$E = E^\circ \left(\frac{\text{In}^{3+}}{\text{In}} \right) + \frac{\alpha}{3} \log \left(\frac{[\text{In}^{3+}]}{C^\circ} \right) \quad E = E^\circ \left(\frac{\text{In}^{3+}}{\text{In}} \right) + \frac{\alpha}{3} \log \left(\frac{[\text{In}^{3+}]}{C^\circ} \right) \quad \text{avec } \alpha = 0,059 \text{ V.}$$

Par combinaison on obtient

$$E^\circ \left(\frac{\text{In}^{3+}}{\text{In}} \right) = \frac{2E^\circ \left(\frac{\text{In}^{3+}}{\text{In}^+} \right) + E^\circ \left(\frac{\text{In}^+}{\text{In}} \right)}{3}$$

$$E^\circ \left(\frac{\text{In}^{3+}}{\text{In}} \right) = \frac{2E^\circ \left(\frac{\text{In}^{3+}}{\text{In}^+} \right) + E^\circ \left(\frac{\text{In}^+}{\text{In}} \right)}{3} = -0,33 \text{ V et donc } E(A) = -0,41 \text{ V.}$$

- 22) La demi-équation redox s'écrit : $\text{Tl}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- = \text{Tl}^+_{(\text{aq})} + 3 \text{H}_2\text{O}$. En écrivant la loi de Nernst :

$$\frac{E = E^\circ \left(\frac{\text{Tl}(\text{OH})_3}{\text{Tl}^+} \right) + \frac{\alpha}{2} \log [\text{H}^+]^3}{[\text{Tl}^+](C^\circ)^2} = \frac{E^\circ \left(\frac{\text{Tl}(\text{OH})_3}{\text{Tl}^+} \right) - \frac{3\alpha}{2} \text{pH} - \frac{\alpha}{2} \log [\text{Tl}^+]}{C^\circ}$$

$$\frac{E = E^\circ \left(\frac{\text{Tl}(\text{OH})_3}{\text{Tl}^+} \right) + \frac{\alpha}{2} \log [\text{H}^+]^3}{[\text{Tl}^+](C^\circ)^2} = \frac{E^\circ \left(\frac{\text{Tl}(\text{OH})_3}{\text{Tl}^+} \right) - \frac{3\alpha}{2} \text{pH} - \frac{\alpha}{2} \log [\text{Tl}^+]}{C^\circ}$$

, on trouve une pente de $-0,09 \text{ V/ unité pH}$ et en raisonnant par continuité on obtient $E^\circ(\text{Tl}(\text{OH})_3/\text{Tl}^+_{(\text{aq})}) = 1,20 \text{ V}$.

Fin