

Corrigé

Durée du devoir : 2 heures

L'utilisation de la calculatrice n'est pas autorisée

EXERCICE 1 : NANOPARTICULES ET OXYDE DE TITANE / 28 POINTS

Propriétés atomiques du titane

Voici le haut de la page du site *wikipédia* consacrée au titane :

Le titane est l'élément de numéro atomique **Z = 22**, de symbole **Ti**.

C'est un métal de transition léger, résistant, d'un aspect blanc métallique, et qui résiste à la corrosion. Le titane est principalement utilisé dans les alliages légers et résistants, et son oxyde, TiO_2 , est utilisé comme pigment blanc. On trouve cet élément dans de nombreux minerais mais ses principales sources sont le rutile et l'anastase. Il appartient au groupe des titanes avec le zirconium (**Zr**), le hafnium (**Hf**) et le rutherfordium (**Rf**).

Les propriétés industriellement intéressantes du titane sont sa résistance à l'érosion et au feu, la biocompatibilité, mais aussi ses propriétés mécaniques (résistance, ductilité, fatigue, etc,...) qui permettent notamment de façonner des pièces fines et légères comme articles de sport, mais aussi des prothèses orthopédiques.

Commençons par étudier un atome de titane, isolé dans son état fondamental.

- 1) Nommer et énoncer la règle qui permet d'obtenir l'ordre de remplissage des orbitales atomiques pour obtenir la configuration électronique d'un atome. En déduire la configuration électronique du titane.

Il faut citer la règle de Klechkowski :

« L'énergie des orbitales atomiques est une fonction croissante de la somme $(n+l)$. A $(n+l)$ donné, l'énergie est une fonction croissante de n ».

Dans un atome polyélectronique, les OA sont remplies par valeur d'énergie croissante, cela permet de décrire la configuration électronique fondamentale de l'atome de titane :
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$

soit : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ ou encore : $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$

- 2) Combien un atome de titane possède-t-il d'électrons de valence ? Lesquels ?

Les électrons de valence sont ceux associés au nombre quantique n principal le plus élevé, et ceux des sous-couches $(n-1)d$ ou $(n-2)f$ en cours de remplissage.

Ainsi, le titane possède 4 électrons de valence : $3d^2 4s^2$

- 3) Combien un atome de titane possède-t-il d'électrons célibataires ? Justifier en énonçant la règle utilisée.

Les 2 électrons qui peuplent la sous-couche $3d$ occupent seuls 2 OA différentes, donc il y a 2 électrons célibataires dans l'atome de titane. C'est la règle de Hund qui précise que :
« Lorsque des électrons doivent occuper les OA d'un même niveau d'énergie dégénéré, la configuration la plus stable est obtenue en plaçant le maximum d'électrons seuls dans chacune des OA et dans le même état de spin ».

- 4) Proposer un ensemble de quadruplets de nombres quantiques (n , l , m_l et m_s) que pourraient posséder simultanément les électrons célibataires d'un atome de titane (s'il y a plusieurs possibilités, n'en donner qu'une à votre choix).

Les 2 électrons célibataires sont des électrons $3d$: ils ont donc les 2 mêmes nombres quantiques n et l ; ils sont dans le même état de spin et vont donc différer par la valeur de leur nombre quantique magnétique m_l , qui prendra ses valeurs entre -2 et $+2$.

Des quadruplets possibles sont donc, par exemple :

$n = 3 ; l = 2 ; m_l = 2 ; m_s = \frac{1}{2}$ et $n = 3 ; l = 2 ; m_l = 1 ; m_s = \frac{1}{2}$
 $n = 3 ; l = 2 ; m_l = 2 ; m_s = \frac{1}{2}$ et $n = 3 ; l = 2 ; m_l = -2 ; m_s = \frac{1}{2}$
 $n = 3 ; l = 2 ; m_l = 2 ; m_s = -\frac{1}{2}$ et $n = 3 ; l = 2 ; m_l = 1 ; m_s = -\frac{1}{2}$
 $n = 3 ; l = 2 ; m_l = 0 ; m_s = \frac{1}{2}$ et $n = 3 ; l = 2 ; m_l = 1 ; m_s = \frac{1}{2}$
...etc...

- 5) Énoncer le principe d'exclusion de Pauli.

Le principe d'exclusion de Pauli indique que :

« Dans un atome polyélectronique, deux électrons ne peuvent pas avoir leur 4 nombres quantiques égaux ».

- 6) Localiser le titane dans la classification : numéro de période (c'est à dire de ligne), numéro de colonne, en justifiant avec précision. A quel bloc de la classification appartient-il ?

La configuration électronique externe du titane se termine par : $3d^2 4s^2$

$n_{\max} = 4$ donc il appartient à la quatrième période.

Elle se termine par : d^2 donc il appartient à la seconde colonne du bloc d soit la quatrième colonne de la classification.

D'où : Ti se trouve à l'intersection de la 4^{ème} période et de la 4^{ème} colonne.

« Ti est en 4x4 ».

Nous l'avons dit : Ti appartient au bloc d.

Un peu plus loin, à la même page *Wikipédia* :

On trouve le titane sous la forme de 5 isotopes : ^{46}Ti , ^{47}Ti , ^{48}Ti , ^{49}Ti , ^{50}Ti . Le ^{48}Ti représente l'isotope majoritaire avec une abondance naturelle de 73,8 %.

^{46}Ti	8,0 %
^{47}Ti	7,3 %
^{48}Ti	73,8 %
^{49}Ti	5,5 %
^{50}Ti	5,4 %

- 7) Qu'ont en commun, par exemple, les deux isotopes ^{48}Ti et ^{44}Ti ? Qu'est-ce qui les différencie? Donner une réponse courte mais très claire.

Les deux isotopes ont en commun le numéro atomique et donc le nombre de proton du noyau : ils en possèdent 22 et possèdent aussi 22 électrons. Ce qui les différencie? Le nombre de neutron : ^{48}Ti en possède $(48-22) = 26$ et ^{44}Ti en possède $(44-22) = 22$.

- 8) Préparer le calcul qui permet de calculer la masse atomique du titane, en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La masse molaire s'obtient en ajoutant la masse molaire des isotopes multipliée par leur abondance :

$$M(\text{Ti}) = \frac{8 \times 46 + 7,3 \times 47 + 73,8 \times 48 + 5,5 \times 49 + 5,4 \times 50}{100}$$

$M(\text{Ti}) = \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Le corps simple

Dans le premier extrait des propriétés citées du titane, il est signalé sa grande *ductilité*.

- 9) Rappeler la définition de la ductilité. Rappeler les principales propriétés des métaux. Citer quelques unes des propriétés remarquables du titane.

La ductilité est la propriété d'un métal de pouvoir être étiré sous la forme d'un fil très fin sans casser ; il peut se déformer sans se rompre.

Propriétés des métaux :

Malléables et ductiles

Ont un éclat métallique

Sont de bons conducteurs thermiques et électriques

Ont une électronégativité faible et peuvent donc céder un ou plusieurs électrons, ce sont donc des réducteurs.

Ont une conductivité qui diminue lorsque la température augmente.

Le titane est léger, il résiste à la corrosion, et est biocompatible par exemple.

Le zirconium **Zr** est sous le titane dans la classification, d'après ce site.

10) Quel est le numéro atomique du zirconium ? Expliquer.

Ti a pour numéro atomique $Z = 22$ et pour configuration externe $4s^2 3d^2$.

Sous le titane, Zr aura la configuration électronique, supposée sans anomalie, $5s^2 4d^2$

Nous aurons donc remplie la sous-couche 3d, la sous-couche 5s, le début de la sous-couche 4d ; pour cela, il faut 18 électrons ($8+6+2+2$) donc le numéro atomique du zirconium est : $Z = 22 + 18 = 40$.

Attention, ça se compliquerait ensuite pour l'élément sous le zirconium car il faudrait effectivement toujours ces 18 électrons MAIS aussi les 14 de la sous-couche 4f.

Le numéro de l'hafnium, Hf, sous Zr, est donc : $40 + 18 + 14 = 72$!

Les minerais

Les numéros atomiques de Ca, de Ti, et de O sont respectivement 20, 22 donc, et 8.

11) Le titane possède deux ions très courants. En examinant sa configuration électronique, identifier quels sont ces ions du titane, en justifiant clairement votre réponse. Ecrire la configuration électronique de ces deux ions.

Ti a pour numéro atomique $Z = 22$ et pour configuration externe $4s^2 3d^2$.

On peut facilement imaginer qu'il cède les 2 de nombre quantique n principal le plus élevé, soit ses 2 électrons 4s pour donner l'ion Ti^{2+} :

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2$ ou encore : $[_{18}Ar] 3d^2$

En cédant aussi ses 2 électrons 3d, il deviendrait un ion Ti^{4+} :

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ou encore : $[_{18}Ar]$

12) En justifiant votre réponse, identifier tous les ions présents dans la pérovskite CaTiO_3 .

Le calcium est un alcalinoterreux et donc il cède facilement ses 2 électrons 4s pour donner l'ion Ca^{2+} .

L'oxygène va facilement gagner 2 électrons afin d'acquérir la configuration stable semblable à celle du néon ($Z=10$) : il donne l'ion oxyde O^{2-} .

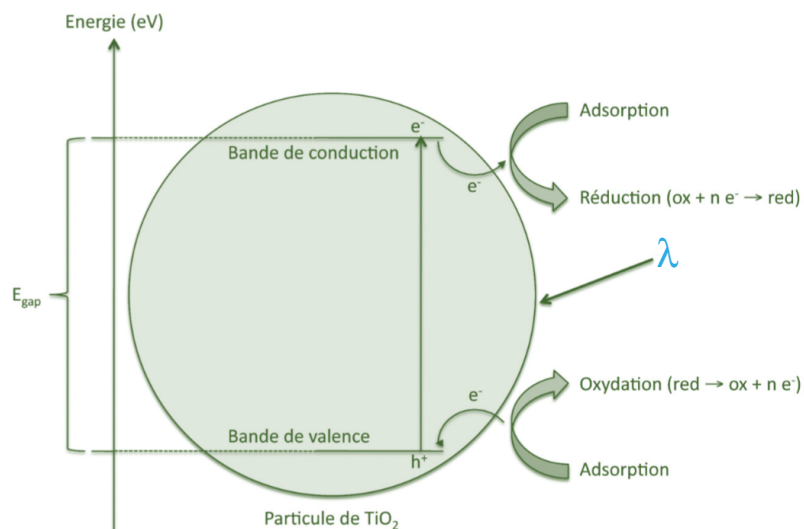
Ainsi les ions présents sont : Ca^{2+} ; O^{2-} ; et Ti^{4+} pour avoir un cristal neutre.

Le TiO_2 est un composé chimiquement inerte à haut indice de réfraction, et qui présente une activité photo-catalytique.

13) Rappeler ce qu'est un catalyseur.

Un catalyseur est une espèce chimique qui va augmenter la vitesse de la réaction car elle intervient au cours de la transformation ; elle est de nouveau intacte à la fin de la transformation. Elle augmente la vitesse mais ne modifie en rien le bilan final : on dit qu'elle n'a pas d'influence sur l'aspect thermodynamique de la réaction.

Le dioxyde de titane TiO_2 est un semi-conducteur. Son comportement est décrit via la théorie des bandes, qui est une modélisation des valeurs de l'énergie que peuvent prendre les électrons à l'intérieur du semi-conducteur. Ces électrons ne peuvent prendre que des énergies comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des bandes d'énergie « interdites ». Dans le cas d'un semi-conducteur comme TiO_2 , le « *gap* » de la bande interdite, c'est à dire l'écart entre la bande de valence qui contient les électrons et la bande de conduction dans laquelle ces électrons peuvent être promus, est assez petit : il vaut 3,45 eV.



14) Quelle est la longueur d'onde λ de la radiation capable d'apporter ces 3,45 eV à l'électron pour le promouvoir ? Vous ferez un calcul approximatif. A quelle domaine du spectre électromagnétique appartient cette radiation ? Données pour cette question :

- Célérité de la lumière : $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
- Constante de Planck : $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$
- $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

Nous savons que l'énergie du photon est :

$$\varepsilon = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

$$\text{A.N : } \varepsilon = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} : 3,45 \times 1,5 \cdot 10^{-19} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \times 3,00 \cdot 10^8}{\lambda} :$$

$$\lambda = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \times 3,00 \cdot 10^8}{3,45 \times 1,5 \cdot 10^{-19}}$$

$$\lambda = \frac{6,62 \times 3,00 \cdot 10^{-7}}{3,45 \times 1,5}$$

$$\lambda \approx \frac{6,62 \cdot 10^{-7}}{1,15 \times 1,5} \quad \lambda \approx \frac{4,4 \cdot 10^{-7}}{1,15}$$

$$\lambda \approx 4 \cdot 10^{-7} \quad \lambda \approx 400 \cdot 10^{-9}$$

$$\lambda \approx 400 \text{ nm}$$

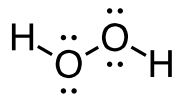
La longueur d'onde est voisine de 400 nm et cette radiation appartient au domaine du visible, du côté des UV.

Le processus de photo-décomposition à partir de TiO₂ implique généralement un ou plusieurs radicaux ou espèces intermédiaires telles que •OH, O₂⁻, H₂O₂ ou O₂, qui jouent à leur tour un rôle important dans les mécanismes réactionnels photo-catalytiques.

15) Ecrire la structure de Lewis de l'eau oxygénée H₂O₂ (O : Z=8 et H : Z=1).

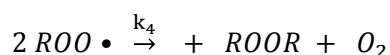
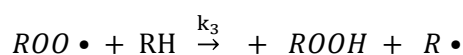
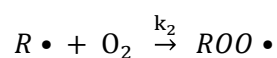
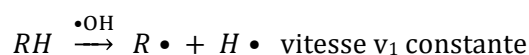
H possède 1 électron de valence et O possède 6 électrons de valence.

$$2 \times 1 + 2 \times 6 = 14 \quad 14/2 = 7 \text{ doublets}$$



Règle de l'octet vérifiée pour chaque O et celle du duet pour chaque H

Illustrons l'implication de •OH dans un mécanisme de dégradation d'une huile, notée RH. Grâce à •OH produit à partir de TiO₂, le mécanisme de dégradation de l'huile RH est le suivant :



Le bilan global de la réaction est : $RH + O_2 = ROOH$

L'approximation des états quasistationnaires (AEQS) peut être appliquée aux intermédiaires réactionnels $R\cdot$ et $ROO\cdot$.

- 16) En appliquant l'AEQS aux intermédiaires cités, établir que la vitesse d'autoxydation $v = -d[RH]/dt$ est du premier ordre en RH et ne dépend pas de la concentration en dioxygène lorsque v_1 est négligeable devant les autres processus.

Appliquons l'AEQS aux 2 IR :

$$\begin{aligned}\frac{d[R\cdot]}{dt} = 0 &= v_1 - k_2[R\cdot][O_2] + k_3[ROO\cdot][RH] \\ \frac{d[ROO\cdot]}{dt} = 0 &= k_2[R\cdot][O_2] - k_3[ROO\cdot][RH] - 2k_4[ROO\cdot]^2\end{aligned}$$

AEQS globale :

$$0 = v_1 - 2k_4[ROO\cdot]^2$$

Alors :

$$[ROO\cdot] = \sqrt{\frac{v_1}{2k_4}}$$

Exprimons par ailleurs la vitesse de disparition de RH :

$$v = -\frac{d[RH]}{dt} = v_1 + k_3[ROO\cdot][RH]$$

Soit :

$$v = -\frac{d[RH]}{dt} = v_1 + k_3 \sqrt{\frac{v_1}{2k_4}} [RH]$$

Si $v_1 \ll k_3 \sqrt{\frac{v_1}{2k_4}} [RH]$ alors : $v = -\frac{d[RH]}{dt} = k_3 \sqrt{\frac{v_1}{2k_4}} [RH]$

Comme v_1 est constante, la réaction est bien d'ordre 1 par rapport à RH dans ce cas, et elle ne dépend pas de la concentration en dioxygène.

En fait, cela signifie que l'étape (1) initie la réaction et qu'ensuite nous avons une séquence fermée de 2 étapes où est IR formé est consommé et régénéré et cette séquence peut se produire un très très grand nombre de fois indépendamment des étapes (1) et (4).

EXERCICE 2 : AUTOUR DES COMPOSES HALOGENES

/ 17 POINTS

Généralités sur la famille des halogènes : F (fluor), Cl (chlore), Br (brome), I (iode) mais aussi At (astate) et Ts (Tennessee).

- 1) Dans le tableau à 18 colonnes, rappeler où sont situés les halogènes.

Les halogènes appartiennent à l'avant dernière colonne, la colonne n°17, de la classification, suivant la numérotation de l'IUPAC.

- 2) Ecrire la configuration électronique fondamentale de l'atome d'iode, I, qui, on le rappelle, est le quatrième des halogènes. Quels sont ses électrons de valence ?

L'iode est le quatrième halogène.

Il n'y a pas d'halogène dans la première période donc le quatrième halogène est dans la 5^{ème} période.

Comme la configuration électronique externe des halogènes se termine en $ns^2 np^5$, la configuration de l'iode est donc :

$1s^2 2s^2 \dots \dots \dots$ jusqu' à $\dots \dots \dots 5s^2 5p^5$ soit :

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^5$

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^5$

ou, en réordonnant les électrons par couche :

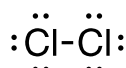
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$

L'iode possède 7 électrons de valence : $5s^2 5p^5$

Rem : le numéro atomique de l'iode est donc $Z = 53$.

- 3) Quelles entités microscopiques trouvent-t-on dans les corps simples des halogènes et pourquoi les atomes s'associent-ils ainsi ?

Les entités microscopiques que l'on trouve dans les corps simples sont les molécules X_2 . Les atomes s'associent ainsi parce que possédant 7 électrons de valence, l'association avec une autre molécule leur permet de réaliser leur octet d'électrons, ce qui est stabilisant et leur confère une grande stabilité.



4) Comment expliquer la stabilité des ions halogénure X^- ?

Avec un électron supplémentaire, les halogènes sont présents sous la forme stable des ions halogénures car ils ont ainsi une configuration électronique ns^2np^6 particulièrement stable, comme les atomes des gaz rares.

5) Donner la définition qualitative de l'électronégativité χ d'un élément chimique. Comment varie l'électronégativité des éléments en fonction de la place qu'ils occupent dans la classification périodique ? Quel est l'élément le plus électronégatif ?

L'électronégativité d'un élément chimique traduit l'aptitude d'un atome de lui-même à attirer à lui les électrons des liaisons auxquels il participe dans un édifice polyatomique.

6) A qui doit-on une échelle d'électronégativité couramment utilisée en chimie ?

C'est l'échelle de Pauling, basée sur les énergies de liaison, qui est très utilisée en chimie, et particulièrement en chimie organique.

Il existe une autre échelle d'électronégativité, l'échelle de Allred-Rochow, moins utilisée par les chimistes cependant. Dans cette échelle, on suppose que l'électronégativité de l'élément est d'autant plus grande que le champ électrostatique à la périphérie de l'atome est plus grand, et que ce champ est proportionnel à Z^*/r^2 , Z^* étant la charge nucléaire effective ressentie à la périphérie et r le rayon covalent de l'atome.

7) Comment varie le rayon covalent dans la colonne des halogènes ?

Dans la colonne des halogènes, le rayon covalent augmente de haut en bas :
 $r(F) < r(Cl) < r(Br) < r(I)$

8) Expliquez brièvement la notion de charge nucléaire effective Z^* .

Dans un atome polyélectronique, la charge nucléaire que perçoit un électron n'est pas la charge Z , mais une charge diminuée par un effet d'écran qu'exercent les autres électrons : cette charge effectivement ressentie est la charge nucléaire effective, notée Z^* .

Dans l'atome de fluor F ($Z = 9$) ou bien de chlore Cl ($Z=17$), la charge nucléaire effective ressentie par les électrons périphériques de la part du noyau peut être calculée par la relation : $Z^* = Z - \sigma$.

σ est la constante d'écran et elle dépend de l'orbitale atomique dans laquelle se trouvent les électrons considérés. Sa valeur résulte de la somme des effets d'écran exercés par les électrons occupant les différentes orbitales atomiques du même groupe et des groupes inférieurs. L'effet

d'écran individuel σ_i de chaque électron peut être évalué à partir des règles de Slater. Pour un électron occupant une orbitale atomique ns ou np ($n > 1$), l'écrantage dû à un électron situé dans une orbitale atomique de nombre quantique principal n' est :

	$n' < n-1$	$n' = n-1$	$n' = n$	$n' > n$
σ_i	1	0,85	0,35	0

Tables de constantes en fonction du nombre quantique principal n

- 9) Déterminer la charge nucléaire effective pour un électron de valence de chlore.
Conclusion ?

Configuration de l'atome de chlore : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

Il y a 7 électrons de valence : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

Il y a alors cet électron parmi les 7 et les 6 autres : $1s^2 2s^2 2p^6 (3s \text{ ou } 3p)^{6+1}$

Effet d'écran exercé par les 6 électrons (3s ou 3p) = $6 \times 0,35$

Effet d'écran exercé par les 8 électrons (2s ou 2p) = $8 \times 0,85$

Effet d'écran exercé par les 2 électrons (1s) = 2×1

Constante d'écran total : $\sigma = 6 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 1 = 10,9$

D'où, la charge nucléaire effective ressentie par un électron de valence du chlore est :

$$Z^* = 17 - 10,9 = 6,1$$

Elle est relativement faible, comparée à 17 : elle représente seulement un peu plus d'1/3 de la charge réelle.

Dans la famille des halogènes, le brome...

Le brome appartient à la quatrième période du tableau.

- 10) Quelle la configuration électronique de valence de l'atome de brome ?

Le brome est au dessus de i dans la classification ; sa configuration électronique de valence est : $4s^2 4p^5$

Le dibrome n'existe pas à l'état naturel. Il est synthétisé à partir de l'oxydation des ions bromures Br^- contenus dans l'eau de mer par le dichlore.

Dans les conditions normales de température et de pression, le dibrome est liquide.

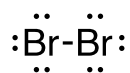
- 11) Dans quel état physique sont le dichlore et le diiode dans les mêmes conditions ?

Le dichlore est un gaz verdâtre et le diiode est un solide violet, aux reflets brillants.

12) Proposer le schéma de Lewis de la molécule de dibrome.

$$\text{Br}_2 : 2 \times 7 = 14$$

$$14/2 = 7 \text{ doublets :}$$



Le brome existe dans une multitude de structures différentes. Par exemple : BrO^- , BrF_5 , PBr_3 ou BrO_4^- .

13) Proposer une structure de Lewis pour ces 4 espèces.

Espèce	Nombre d'é- de valence	Nombre de doublets	Schémas de Lewis
BrO^-	14	7	$:\ddot{\text{Br}}-\ddot{\text{O}}^-:$
BrF_5	42	21	$ \begin{array}{c} :\text{F}: \\ \\ :\text{F}: \text{Br} \text{F}: \\ \quad \\ :\text{F}: \quad \text{F}: \\ \\ :\text{F}: \end{array} $
PBr_3	26	13	$ \begin{array}{c} :\text{Br}: \\ \\ :\text{Br}-\text{P}-\text{Br}: \\ \\ : \end{array} $
BrO_4^-	32	16	$ \begin{array}{c} :\ddot{\text{O}}^-: \\ \\ :\ddot{\text{O}}=\text{Br}=\ddot{\text{O}}: \\ \\ :\ddot{\text{O}}: \end{array} $

Composés halogénés de la colonne 15 (N,P,As)

NI_3 est un composé très instable mais qui néanmoins existe et peut être préparé avec d'innombrables précautions au laboratoire.

14) Proposer une représentation de Lewis de cette molécule (N : Z=7).

PBr₃	26	13	$ \begin{array}{c} \text{:Br:} \\ \\ \text{:Br} - \text{P} - \text{Br:} \\ \\ \text{:} \end{array} $
NI₃	26	13	$ \begin{array}{c} \text{:I:} \\ \\ \text{:I} - \text{N} - \text{I:} \\ \\ \text{:} \end{array} $

15) Pour quelle raison les composés halogénés du phosphore ($Z = 15$) ou de l'arsenic ($Z = 33$), situés dans la même colonne que l'azote N, peuvent-ils conduire à des édifices possédant 5 ou 6 liaisons covalentes alors que ces mêmes édifices ne peuvent pas être obtenus avec l'azote ?

N ne possède pas d'orbitales atomiques « d » susceptibles d'accueillir des électrons, alors que P et As en possèdent (respectivement les OA 3d et 4d) : P et As sont hypervalents, et pas N. Ils peuvent donc avoir plus de 8 électrons autour d'eux.

EXERCICE 3 : LA RUEE VERS LE NANO-OR

/ 9 POINTS

L'or a pour numéro atomique $Z = 79$. L'or a des propriétés très différentes des autres métaux de la classification périodique. Par exemple, sa couleur caractéristique, jaune, le distingue des métaux qui l'entourent (Pd, Ag, Cd, Pt, Hg) lesquels présentent tous un aspect argenté.

De plus, l'or possède quelques propriétés exceptionnelles :

- l'élément or est le métal le plus électronégatif dans la classification de PAULING avec une électronégativité de 2,4 ;
- l'or est facilement réduit ;
- les vapeurs d'or sont constituées de molécules diatomiques dont l'énergie de dissociation est élevée (221 kJ.mol^{-1}) et bien plus élevée que celles de nombreuses molécules diatomiques non métalliques (par exemple I_2) ;

L'ensemble de ses propriétés font ainsi de l'or un métal unique dans la classification périodique. Nous allons essayer de déterminer dans cette partie quelques causes de ce particularisme.

- 1) Rappeler la configuration électronique de l'atome d'or dans son état fondamental en supposant que l'or vérifie la règle de Klechkowski.

Sans anomalie, la configuration électronique fondamentale de l'atome d'or est :



ou, en réordonnant les électrons par couche :



- 2) En fait, l'or présente une anomalie : proposer la configuration électronique la plus probable, en justifiant brièvement votre réponse.

La sous-couche 5d sera complète avec un électron de plus donc l'anomalie est certainement le déplacement d'un électron de la sous-couche 6s vers la sous-couche 5d, alors pleine, ce qui est stabilisant.

Configuration réelle :



ou, en réordonnant les électrons par couche :



- 3) Quelle est ainsi la configuration électronique de l'état fondamental de l'ion Au^+ ?

Configuration de l'ion Au^+ (attendue) :



Configuration de l'anion Au^- (qui peut exister, ce qui est rare chez les métaux) :



- 4) Citer deux éléments qui ont une électronégativité très proche de celle de l'or, dont l'électronégativité est anormalement élevée pour un métal.

Citons l'hydrogène H : $\chi_p(H) = 2,20$

Citons le carbone C : $\chi_p(C) = 2,55$

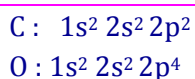
Du fait de ses propriétés électroniques, optiques et chimiques particulières, les nanoparticules d'or constituent un sujet de recherche contemporain très actif. En fait, les

nanoparticules d'or sont utilisées depuis l'Antiquité comme colorant du verre ou de céramiques (*cf.* par exemple le pourpre de Cassius). Une des conséquences de la petite taille de ces particules d'or est que leur couleur varie avec leur taille. Nous allons dans ce qui suit nous intéresser à une autre propriété qui est fonction de ce paramètre : l'activité catalytique de l'or.

Rôle des nanoparticules d'or dans les pots catalytiques

L'or, qui est le métal le plus noble, a longtemps été considéré comme catalytiquement inactif. C'est en 1987 que le groupe du Dr. Haruta découvre les propriétés catalytiques tout à fait remarquables de l'or dans la réaction d'oxydation de CO ($\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$) à basse température, entre 25 et 70°C, réaction qu'aucun autre métal n'était capable de catalyser à de telles températures. La clé de cette découverte fut la capacité de ce groupe à préparer des nanoparticules d'or, supportées sur des oxydes réductibles (TiO_2 , Fe_2O_3), grâce à la mise au point de méthodes de préparation (co-précipitation et dépôt-précipitation) autres que les méthodes classiques d'imprégnation utilisées jusqu'alors. [...]. Les nanoparticules d'or permettent également la réduction des NO_x en diazote.

- 5) Ecrire la configuration électronique fondamentale de C ($Z = 6$) et O ($Z=8$).



- 6) Proposer le schéma de Lewis de CO et celui de CO_2 en respectant la règle de l'octet.

Espèce	Nombre d'é-de valence	Nombre de doublets	Schémas de Lewis
CO	10	5	$:\overset{\ominus}{\text{C}}\equiv\overset{\oplus}{\text{O}}:$
CO_2	16	8	$:\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}:$

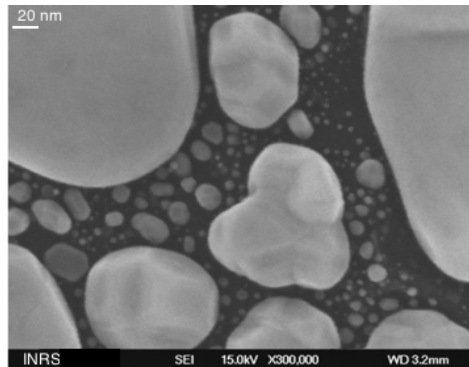
NO_x désigne des oxydes d'azote, comme NO ou NO_2 .

- 7) Proposer un schéma de Lewis pour la molécule NO_2 . Comment appelle-t-on une espèce telle que NO_2 ? Quelle est sa propriété magnétique ?

Espèce	Nombre d'é-de valence	Nombre de doublets	Schémas de Lewis
NO_2	17	8 doublets et 1 électron	$\overset{\ominus}{\ddot{\text{O}}}-\overset{\oplus}{\text{N}}=\ddot{\text{O}}:$
<i>Il faut surtout s'assurer qu'aucun atome ne soit entouré de plus de 8 électrons</i>			

D'une manière générale, l'efficacité des nanoparticules en catalyse provient en partie de leur très grande surface utile par rapport à leur volume. Par ailleurs, les nanoparticules d'or sont économiquement plus intéressantes que le platine qui coûte très cher et qui est moins abondant.

Document 1 : L'or en catalyse : influence de la température, du support et de la quantité et de la taille des clusters



Observation de clusters d'Or par Microscopie Electronique à Balayage haute résolution

Un cluster d'or est une nanoparticule d'or.

Document 1 : L'or en catalyse : influence de la température, et du support

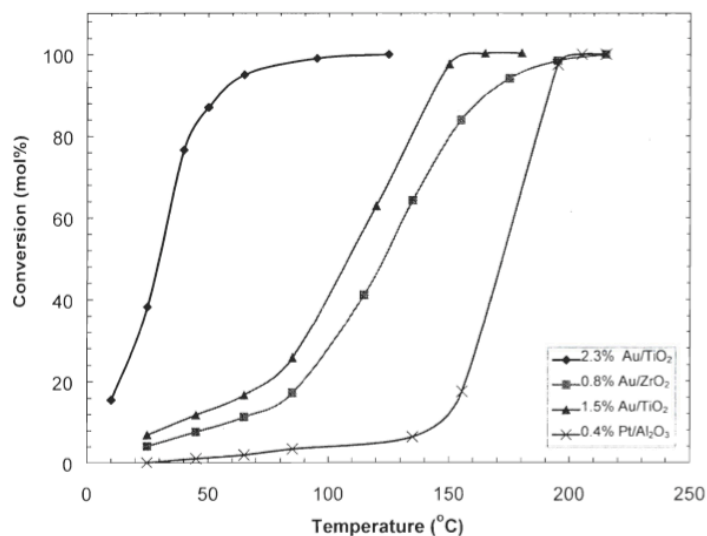


Figure 3-25. Conversion de CO en fonction de la température pour les nanocomposites à base d'or synthétisés et Pt/Al₂O₃ commercial.

www.theses.ulaval.ca/2008/25081/25081.pdf

Le taux de conversion correspond au pourcentage de réactif consommé par une transformation chimique.

Document 2 : L'or en catalyse : influence de la quantité et de la taille des clusters

L'oxydation de CO n'a pas lieu sur or massif, par contre si l'or est dispersé sur un support sous forme de nanoparticules, une activité extraordinaire a été observée. Valden et ses collaborateurs ont étudié la cinétique de l'oxydation du CO à basse température sur des clusters d'or de différentes tailles supportés sur titane en couches minces. Ils ont observé une dépendance forte du TOF et de l'énergie d'activation avec la taille des clusters d'or.

TOF = Turn Over Frequency :
nombre de molécules
converties par unité de
temps et par site actif

- 8) D'après ces deux documents, quelles sont les conditions pour avoir des nanoparticules ayant la meilleure activité catalytique ?

Il semblerait que les conditions optimales soient :
2,4 % de Au déposé sur TiO_2 pour avoir une bonne activité catalytique à basse température
Des clusters d'une taille voisine de 3,5 nm pour avoir un TOF maximal.

Fin de l'énoncé

