

CHIM103B - DS2 - L'arsenic - Corrigé

I) Architecture moléculaire et liaison chimique

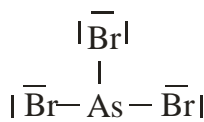
1) Donner la configuration électronique de l'arsenic ($Z=33$) et établir la représentation de Lewis de l'atome d'arsenic.

Configuration électronique: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^3$.

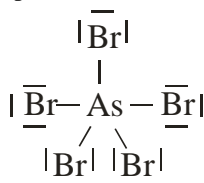
Représentation de Lewis : $\cdot \overline{\text{As}} \cdot$

2) L'arsenic peut donner deux bromures, AsBr_3 et AsBr_5 . Représenter la formule de Lewis de ces deux bromures. Peut-on obtenir les mêmes bromures avec l'azote N ($Z=7$) et le phosphore P ($Z=15$) ? Justifier votre réponse.

AsBr_3 : 26 électrons, 13 doublets, 3 liaisons simples As-Br, 3 doublets non liants sur chaque Br, 1 doublet non liant sur As.



AsBr_5 : 40 électrons, 20 doublets, 5 liaisons simples As-Br, 3 doublets non liants sur chaque Br.



Les bromures NBr_3 et PBr_3 peuvent effectivement exister. Par contre, seul PBr_5 peut exister car l'azote, élément de la deuxième période de la classification périodique doit respecter la règle de l'octet et ne peut donc pas donner de composés hypervalents.

3) Déterminer la géométrie de ces deux bromures à l'aide de la méthode VSEPR : formule AX_nE_m , schéma. Préciser les déformations éventuelles par rapport à la géométrie idéale.

AsBr_3 : 8 e⁻, 4 D, 3 liaisons simples As-Br, 1 doublet non liant, 4 volumes électroniques répartis selon un tétraèdre, **AX₃E**, **pyramide à base triangulaire**. La répulsion du doublet non liant est plus forte que celle de la liaison simple, angle Br-As-Br inférieur à 109,47° (99,8°).

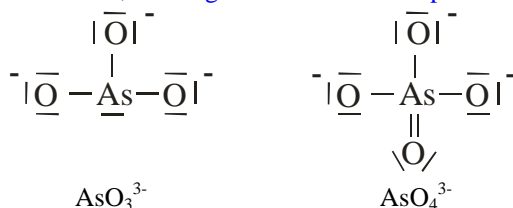
AsBr_5 : 10 e⁻, 5 D, 5 liaisons simples As-Br, 5 volumes électroniques, **AX₅**, **bipyramide à base triangulaire**.

4) L'arsenic est susceptible de donner des ions arsénite AsO_3^{3-} et arséniate AsO_4^{3-} .

a) Donner le degré d'oxydation de l'arsenic dans chacun de ces ions.

$\text{As}^{+III}\text{O}_3^{3-}$, $\text{As}^{+V}\text{O}_4^{3-}$.

b) Représenter la formule de Lewis la plus représentative de ces deux ions (chacun des atomes d'oxygène n'est lié qu'à l'atome d'arsenic). Dans les deux cas, la charge formelle est nulle pour As.



c) Dans chacun de ces deux ions, les liaisons As-O sont de même longueur mais elles sont de longueur différente d'un ion à l'autre. Expliquer pourquoi.

Les quatre liaisons As-O sont de même longueur dans AsO_4^{3-} car chacune des quatre formes mésomères représente de manière équivalente la molécule. Dans cet ion, les liaisons As-O sont intermédiaires entre des liaisons simples et des liaisons doubles alors que dans AsO_3^{3-} les liaisons As-O sont des liaisons simples. Elles sont donc plus longues dans AsO_3^{3-} .

d) Déterminer la géométrie de ces deux ions à l'aide de la méthode VSEPR : formule AX_nE_m , schéma.

AsO_3^{3-} : 14 e⁻, 7 D, 3 liaisons doubles As-O, 1 doublet non liant, 4 volumes électroniques répartis selon un tétraèdre, **AX₃E**, **pyramide à base triangulaire**.

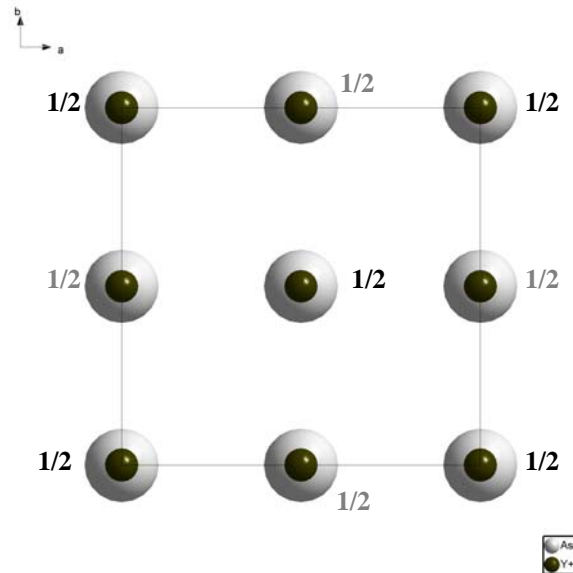
AsO_4^{3-} : 16 e⁻, 8 D, 4 liaisons doubles As-O, 4 volumes électroniques, **AX₄**, **tétraèdre** (régulier).

II) L'état solide périodique

1) L'arséniure d'yttrium, YAs , adopte la structure type $NaCl$. Le paramètre de maille est égal à $5,805 \text{ \AA}$.

a) Donner les coordonnées réduites des ions Y^{3+} et As^{3-} dans cette structure et représenter la projection orthogonale de cette structure dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) .

As^{3-} :	$0, 0, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$
	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
Y^{3+} :	$\frac{1}{2}, 0, 0$	$0, \frac{1}{2}, 0$
	$0, 0, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$



b) Calculer la masse volumique de l'arséniure d'yttrium.

$$\rho = \frac{Z M_{YAs}}{N v} \text{ avec } Z \text{ le nombre de motif formulaire } YAs \text{ par maille, } M \text{ sa masse molaire, } N \text{ le nombre d'Avogadro et}$$

$$v \text{ le volume de la maille. } \rho = \frac{4 M_{YAs}}{N a^3} = 5,56 \text{ g.cm}^{-3}.$$

c) Quelle est la coordinence des cations Y^{3+} ? Quelle est la nature des sites cristallographiques occupés par les cations? Sont-ils tous occupés?

La coordinence des cations Y^{3+} est ici égale à 6. Les cations occupent les sites octaédriques du réseau F des anions. Ils sont tous occupés.

d) Déterminer la distance la plus courte entre anions et cations, entre deux anions et entre deux cations.

$$\text{Distance la plus courte entre anions et cations : } d_1 = \frac{a}{2} = 2,903 \text{ \AA}.$$

$$\text{Distance la plus courte entre deux anions et entre deux cations : } d_2 = \frac{a\sqrt{2}}{2} = 4,105 \text{ \AA}.$$

e) Sachant que le rayon ionique de l'ion Y^{3+} est égal à $0,90 \text{ \AA}$, en déduire celui de l'ion As^{3-} .

$$d_1 = \frac{a}{2} = r_{Y^{3+}} + r_{As^{3-}}$$

$$r_{As^{3-}} = \frac{a}{2} - r_{Y^{3+}} = 2,00 \text{ \AA}$$

2) L'arséniure de gallium, $GaAs$, appartient à la famille des semiconducteurs III-V.

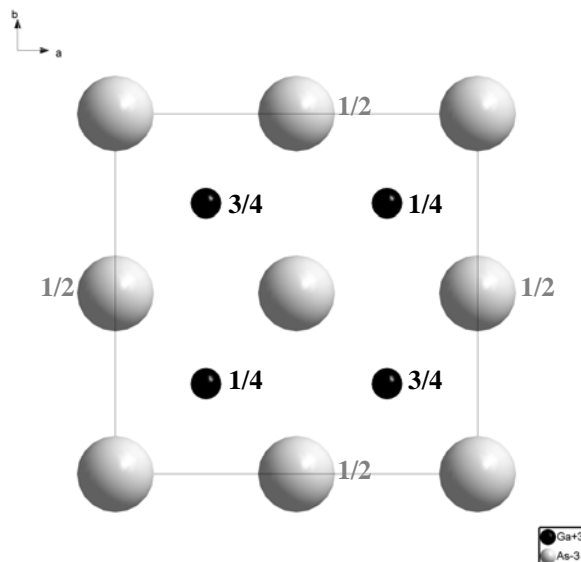
a) Pourquoi $GaAs$ est-il dit « III-V »?

Car le gallium appartient à la colonne III de la classification périodique (a 3 électrons de valence) et l'arsenic appartient à la colonne V de la classification périodique (a 5 électrons de valence).

L'arséniure de gallium cristallise selon le type ZnS blende. Le paramètre de maille est égal à $5,652 \text{ \AA}$.

b) Donner les coordonnées réduites des ions Ga^{3+} et As^{3-} dans cette structure et représenter la projection orthogonale de cette structure dans le plan (\bar{a}, \bar{b}) .

As^{3-} :	0, 0, 0	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$
	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
Ga^{3+} :	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$
	$\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$



c) Quelle est la nature des sites cristallographiques occupés par les cations ? Ces sites sont-ils tous occupés ? Si non, donner les coordonnées des sites non occupés. Calculer la distance la plus courte entre deux ions Ga^{3+} . Calculer la distance la plus courte entre deux sites de cette nature. Conclure.

Les sites cristallographiques occupés par les cations sont des sites tétraédriques. Ces sites ne sont pas tous occupés. Les coordonnées des sites tétraédriques inoccupés sont les suivantes : $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$; $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$; $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$.

La distance la plus courte entre deux ions Ga^{3+} est $d_1 = \frac{a\sqrt{2}}{2} = 3,997 \text{ \AA}$. La distance la plus courte entre deux sites tétraédriques est $d_2 = \frac{a}{2} = 2,826 \text{ \AA}$. Les sites tétraédriques sont occupés de manière ordonnée.

d) Calculer la distance la plus courte entre les ions Ga^{3+} et les ions As^{3-} .

$$d_3 = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 2,447 \text{ \AA}.$$

e) Sachant que le rayon ionique de l'ion Ga^{3+} est égal à $0,47 \text{ \AA}$, en déduire celui de l'ion As^{3-} .

$$d_3 = r_{\text{Ga}^{3+}} + r_{\text{As}^{3-}} \text{ donc } r_{\text{As}^{3-}} = d_3 - r_{\text{Ga}^{3+}} = 1,98 \text{ \AA}$$

f) Calculer la masse volumique de GaAs.

$$\rho = \frac{Z M_{\text{GaAs}}}{N v} \text{ avec } Z \text{ le nombre de motif formulaire GaAs par maille, } M \text{ sa masse molaire, } N \text{ le nombre d'Avogadro}$$

$$\text{et } v \text{ le volume de la maille. } \rho = \frac{4 M_{\text{GaAs}}}{N a^3} = 5,32 \text{ g.cm}^{-3}.$$

Données :

<i>Masses molaires (g.mol⁻¹) :</i>	<i>As : 74,922</i>	<i>Ga : 69,723</i>	<i>Y : 88,906</i>
<i>Nombre d'Avogadro :</i>	<i>N = 6,02252.10²³ mol⁻¹</i>		

Annexe : tableau périodique

Hydrogène 1 H																Hélium 2 He	
Lithium 3 Li	Béryllium 4 Be											Bore 5 B	Carbone 6 C	Azote 7 N	Oxygène 8 O	Fluor 9 F	Néon 10 Ne
Sodium 11 Na	Magnésium 12 Mg											Aluminium 13 Al	Silicium 14 Si	Phosphore 15 P	Soufre 16 S	Chlore 17 Cl	Argon 18 Ar
Potassium 19 K	Calcium 20 Ca	Scandium 21 Sc	Titane 22 Ti	Vanadium 23 V	Chrome 24 Cr	Manganèse 25 Mn	Fer 26 Fe	Cobalt 27 Co	Nickel 28 Ni	Cuivre 29 Cu	Zinc 30 Zn	Gallium 31 Ga	Germanium 32 Ge	Arsenic 33 As	Sélénium 34 Se	Brome 35 Br	Krypton 36 Kr
Rubidium 37 Rb	Strontium 38 Sr	Yttrium 39 Y	Zirconium 40 Zr	Niobium 41 Nb	Molybdène 42 Mo	Technétium 43 Tc	Ruthénium 44 Ru	Rhodium 45 Rh	Palladium 46 Pd	Argent 47 Ag	Cadmium 48 Cd	Indium 49 In	Étain 50 Sn	Antimoine 51 Sb	Tellure 52 Te	Iode 53 I	Xénon 54 Xe
Césium 55 Cs	Baryum 56 Ba	Lutétium 71 Lu	Hafnium 72 Hf	Tantale 73 Ta	Tungstène 74 W	Rhénium 75 Re	Osmium 76 Os	Iridium 77 Ir	Platine 78 Pt	Or 79 Au	Mercure 80 Hg	Thallium 81 Tl	Plomb 82 Pb	Bismuth 83 Bi	Polonium 84 Po	Astate 85 At	Radon 86 Rn
Francium 87 Fr	Radium 88 Ra	Lawrencium 103 Lr	Rutherfordium 104 Rf	Dubnium 105 Db	Seaborgium 106 Sg	Bohrium 107 Bh	Hassium 108 Hs	Meinerium 109 Mt	Ununnilium 110 Uun	Ununium 111 Uuu	Ununbium 112 Uub						

Lanthane 57 La	Cérium 58 Ce	Praséodyme 59 Pr	Néodyme 60 Nd	Prométhium 61 Pm	Samarium 62 Sm	Europium 63 Eu	Gadolinium 64 Gd	Terbium 65 Tb	Dysprosium 66 Dy	Holmium 67 Ho	Erbium 68 Er	Thulium 69 Tm	Ytterbium 70 Yb
Actinium 89 Ac	Thorium 90 Th	Protactinium 91 Tc	Uranium 92 U	Neptunium 93 Np	Plutonium 94 Pu	Américium 95 A	Curium 96 Cm	Berkélium 97 Bk	Californium 98 Cf	Einsteinium 99 Es	Fermium 100 Fm	Mendélévium 101 Md	Nobélium 102 No