

TD 4 — Corrigé

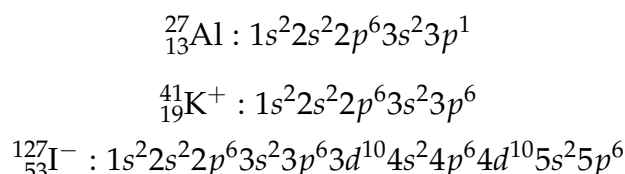
1 Entraînement — Application du cours

1.1 Structure électronique, classification périodique et isotopie

Entités chimiques

L'atome d'aluminium ${}^{27}_{13}\text{Al}$ possède 13 protons, 14 neutrons et 13 électrons. L'ion potassium ${}^{41}_{19}\text{K}^+$ possède 19 protons, 22 neutrons et 18 électrons. L'ion iodure ${}^{127}_{53}\text{I}^-$ possède 53 protons, 74 neutrons et 54 électrons.

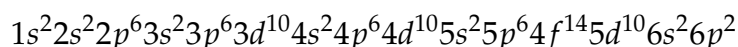
Leurs configurations électroniques sont respectivement :



Les électrons de valence sont ceux de la couche externe (notés ici à partir du sous-niveau le plus énergétique).

Isotopie du plomb

La configuration électronique du plomb ($Z=82$) est :



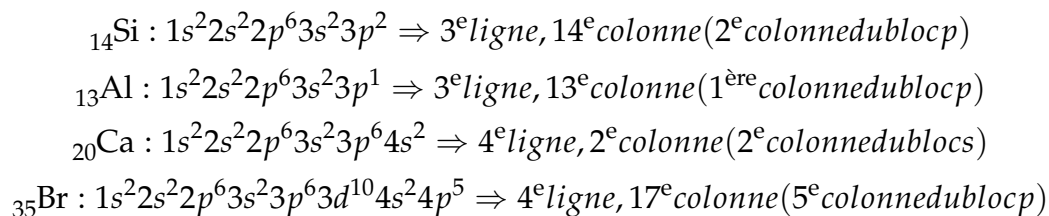
La configuration de valence est donc $6s^2 6p^2$, identique à celle du carbone.

La masse molaire atomique moyenne du plomb s'obtient par pondération des masses isotopiques :

$$M(\text{Pb}) = 0,238 \times 206 + 0,226 \times 207 + 0,536 \times 208 = 207,3 \text{ g.mol}^{-1}$$

Position des éléments dans le tableau périodique

Les configurations électroniques permettent de situer les éléments :



Élément de la 13^e colonne et 4^e ligne

La 13^e colonne correspond au début du bloc p, donc à une configuration se terminant par np^1 . La 4^e ligne indique $n = 4$, d'où la configuration :

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

Il s'agit de l'élément gallium.

1.2 Relation position dans la classification périodique – configuration électronique

L'élément est dans la même colonne que le silicium, ce qui implique une configuration de valence identique.

Le silicium $_{14}\text{Si}$ a pour configuration électronique :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$$

Il se situe dans la 14^e colonne du tableau périodique (2^e colonne du bloc p).

Un élément de la même colonne appartenant à la 4^e période (donc $n_{\text{max}} = 4$) aura une configuration électronique se terminant par $4p^2$.

Sa configuration complète est donc :

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

Ce qui correspond à l'élément de numéro atomique $Z = 32$, le germanium.

L'élément de transition de la 4^e période possédant 3 électrons d appartient au bloc d, et la sous-couche $3d$ est alors en cours de remplissage (car la 4^e période correspond à $n_{\text{max}} = 4$ mais $3d$ précède $4p$ dans l'ordre de remplissage).

Avec trois électrons d , la configuration électronique se termine donc par $3d^3$.

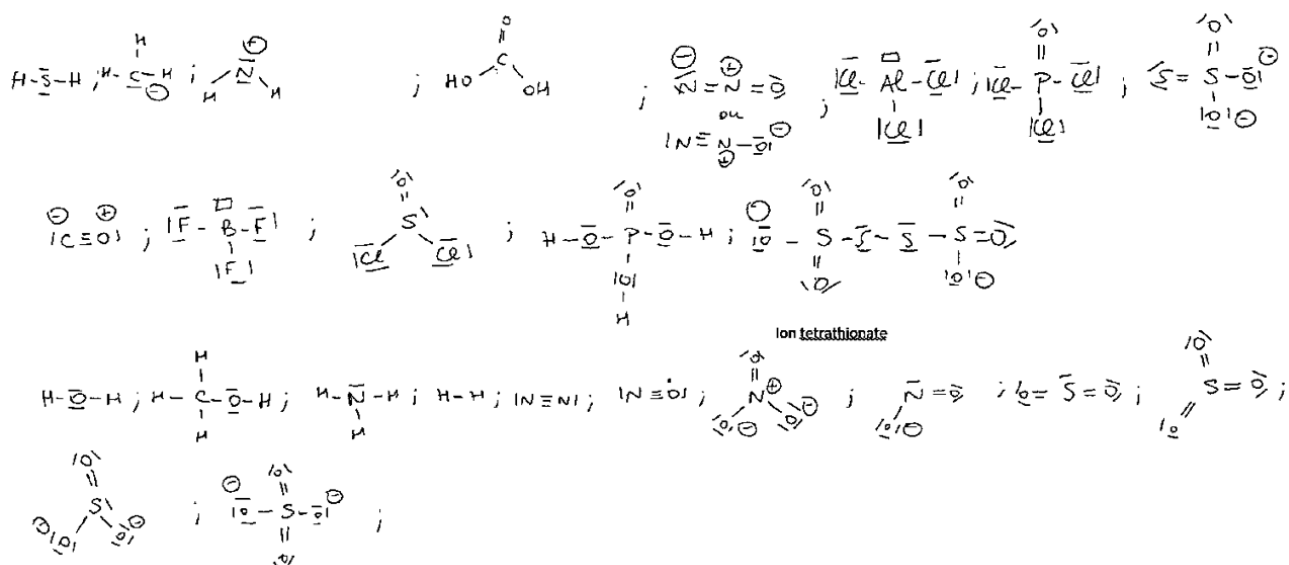
La configuration complète est :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$$

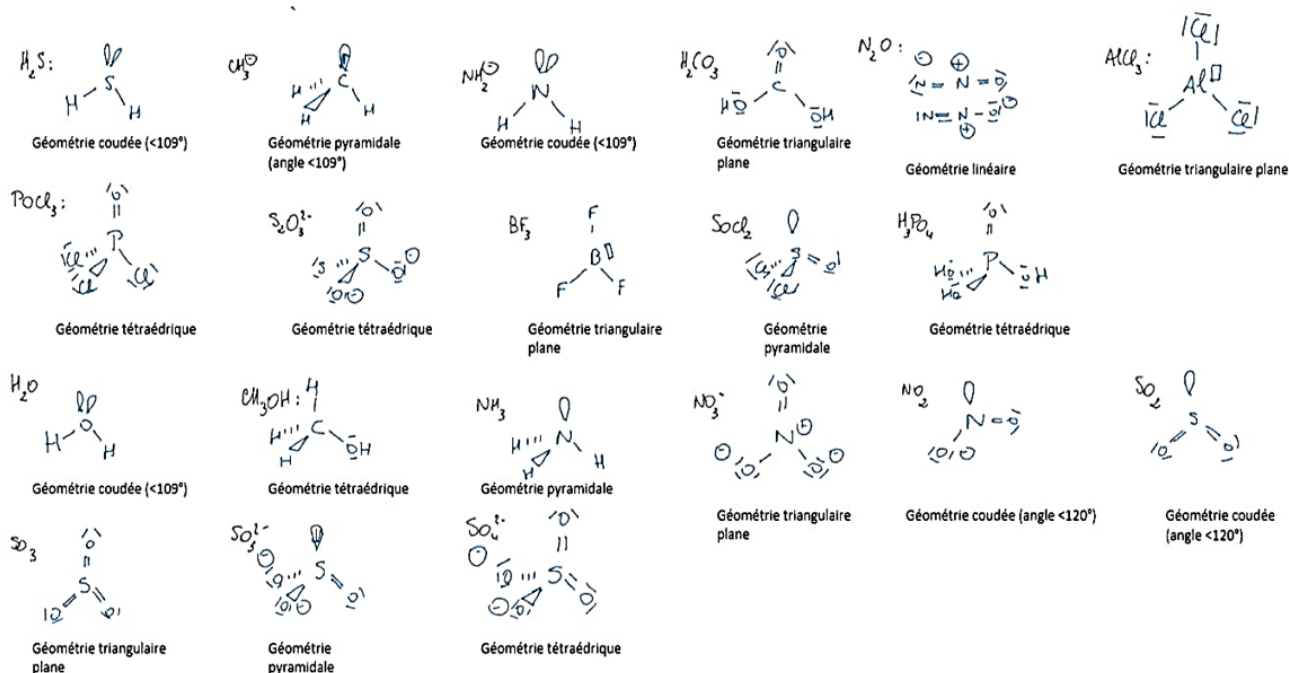
Il s'agit de l'élément de numéro atomique $Z = 23$, le vanadium.

1.3 Structures de Lewis

1. Structures de Lewis

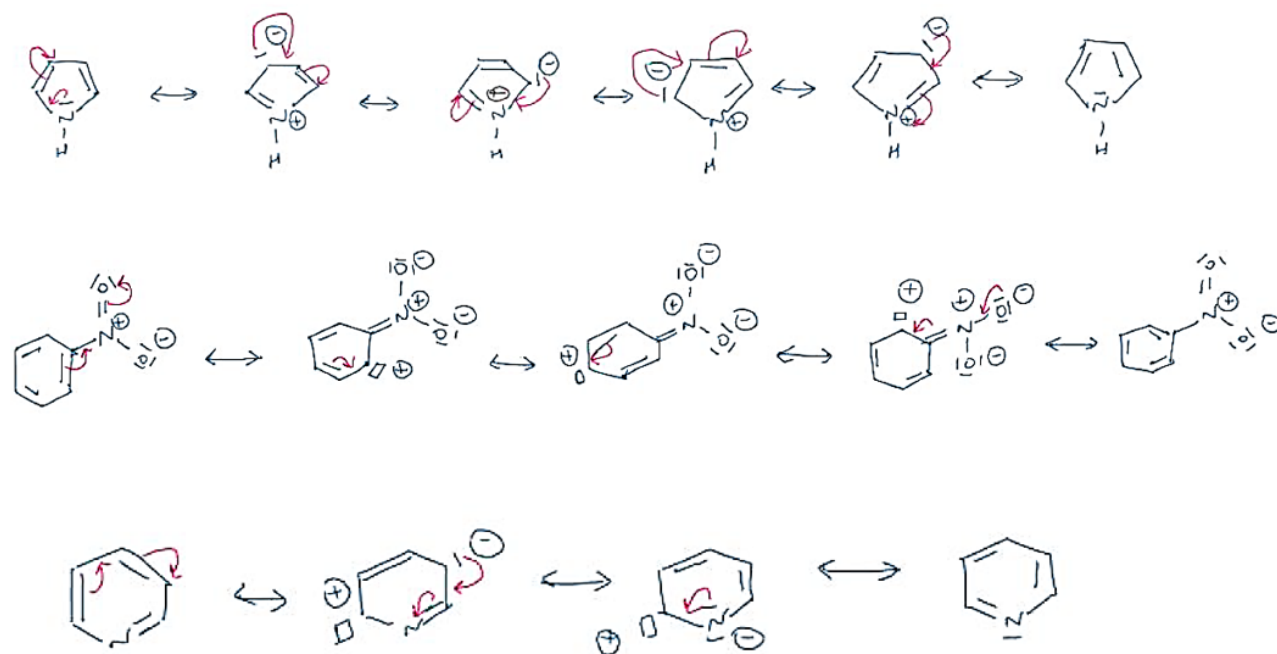


2. Dans la représentation de la géométrie, on essaie dans la mesure du possible de donner le plus d'informations possibles à savoir les doublets non liants, les charges formelles, les lacunes et les angles approximatifs.



1.4 Formules mésomères

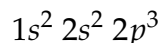
Formules mésomères :



2 Exercices intermédiaires

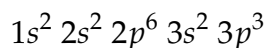
2.1 Le phosphore

1. La configuration électronique de l'atome d'azote dans son état fondamental est :



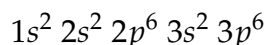
L'azote appartient à la 15^e colonne (3^e colonne du bloc p). Le phosphore se situe juste en dessous dans le tableau périodique, sa configuration se termine donc par $3p^3$.

On en déduit la configuration électronique du phosphore :



soit un numéro atomique $Z = 15$.

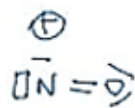
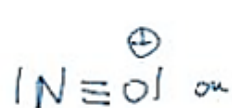
2. Le phosphore se trouve sur la période située sous celle de l'azote. Son nombre quantique principal maximal est donc plus grand, ce qui implique un rayon atomique plus élevé. On associe : $r(\text{P}) = 106 \text{ pm}$ et $r(\text{N}) = 75 \text{ pm}$.
3. (a) L'électronégativité est la capacité d'un atome à attirer les électrons des liaisons covalentes qu'il forme avec d'autres atomes.
(b) Le phosphore étant moins électronégatif que l'azote (car situé plus bas dans la colonne), la liaison P–N est polarisée vers l'azote.
4. L'ion phosphore P^{3-} possède 3 électrons de plus que l'atome neutre. Sa configuration électronique devient :



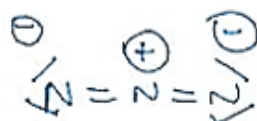
soit une structure complète de couche de valence, analogue à celle de l'argon.

2.2 Étude de molécules azotées

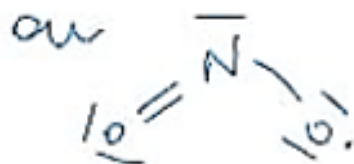
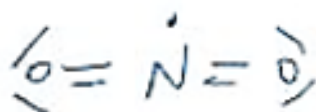
1. Formules de Lewis :



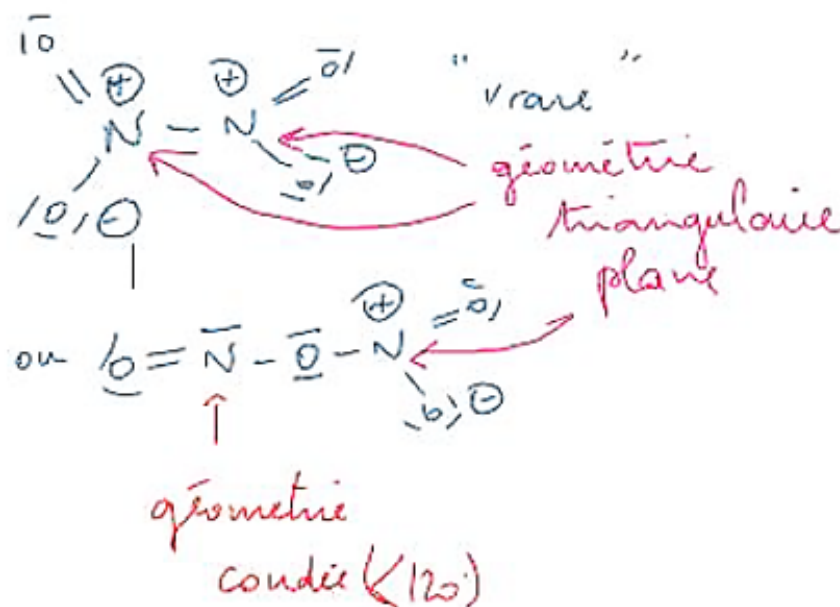
Moins probable
(N ne respecte pas l'octet)



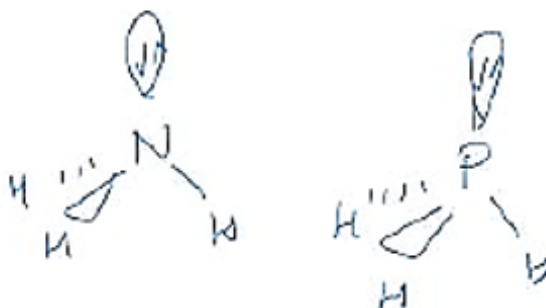
2. Dioxyde d'azote :



3. Dimère (on privilégie la forme symétrique, plus probable) :



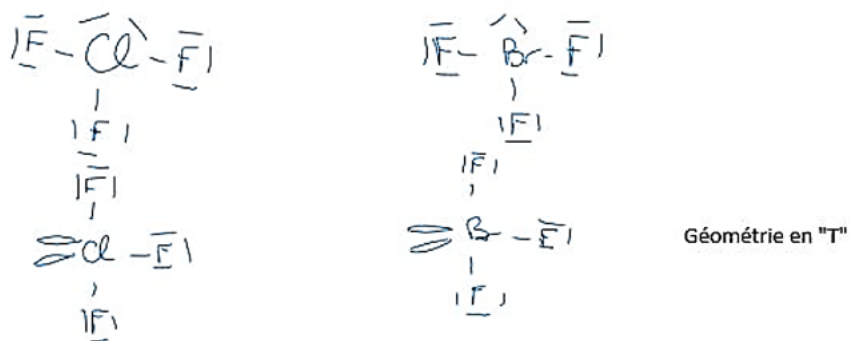
4. L'angle HXH est nécessairement inférieur à 109° du fait de la répulsion du doublet non liant. Or N est plus électronégatif que P donc la densité électronique des doublets liants est plus importante sur l'atome d'azote que sur l'atome de phosphore donc les doublets liants se repoussent davantage dans NH_3 que dans PH_3 . Ainsi l'angle HNH vaut 107° et l'angle HPH vaut 97° .



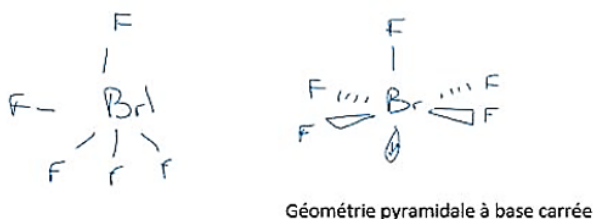
5. Dans NH_4^+ , la géométrie autour de N est tétraédrique, l'angle vaut $109^\circ 38'$. Dans NH_3 , le doublet non liant étant plus répulsif que les doublets liants, l'angle entre doublets liants se resserre, il vaut alors 107° .

2.3 Autour des halogènes

1. Structure de Lewis et géométrie selon VSEPR :



2. (a) La valence usuelle des halogènes est 1 (une liaison) pour respecter la règle de l'octet.
 (b) Angle FAF.



L'angle FXF pour tous les composés sera inférieur à 90° du fait de la répulsion du doublet non liant.

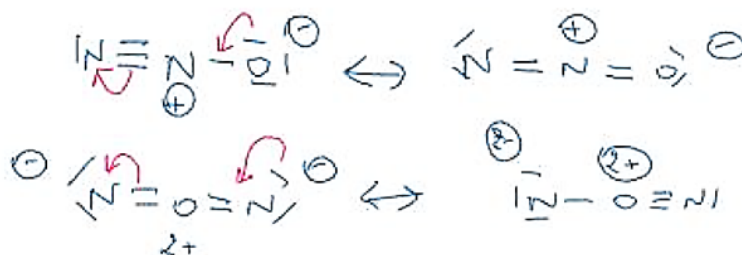
De plus, l'électronégativité du chlore étant supérieure à celle du brome, la densité électronique des doublets liants sera plus importante autour de l'atome de chlore que de l'atome de brome, ce qui empêche l'angle des liaisons FXF de trop se refermer (répulsion des doublets liants). Ce qui explique donc que l'angle FCIF sera plus grand que FBrF. L'électronégativité diminuant le long de la colonne, on a donc $\text{FCIF} > \text{FBrF} > \text{FIF}$.

3. Toutes ces géométries sont du type AX₃E₁ autour de l'atome de phosphore donc c'est une géométrie pyramidale à base triangulaire, l'angle attendu est inférieur à $109,5^\circ$ du fait de la présence du doublet non liant. Toutefois, l'iode étant moins électronégatif que le brome, la densité électronique des doublets liants est plus importante autour de l'atome de phosphore dans PI₃ que dans PBr₃ donc les doublets liants se repoussent davantage : l'angle XPX peut moins se resserrer dans le cas de PI₃ que dans PBr₃. On a donc en suivant l'évolution de l'électronégativité :

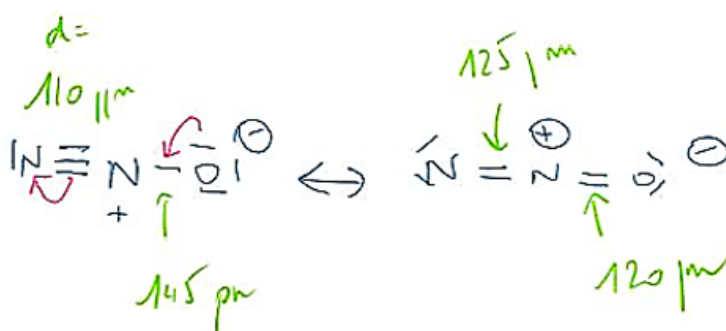
$$\text{angle (IPI)} > \text{angle (BrPBr)} > \text{angle (ClPCl)}$$

2.4 Le protoxyde d'azote

1. Formules mésomères :

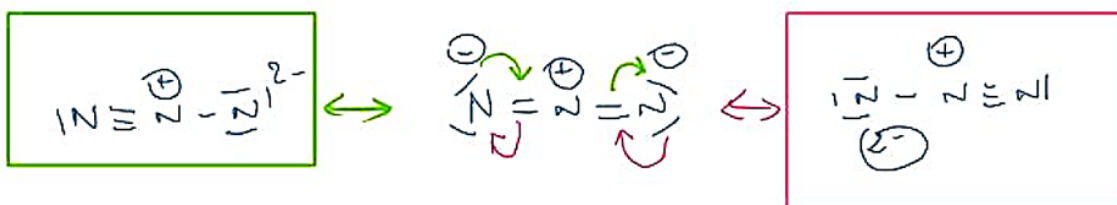


2. Les formes les plus représentatives sont celles qui respectent la règle de l'octet pour chacun des atomes et pour lesquelles les charges formelles sont établies en minimisant les charges et en respectant l'électronégativité. L'atome central est donc N car dans les représentations où O est l'atome central, l'atome d'oxygène est chargé 2+!!
3. Si on reprend les formules mésomères dessinées précédemment :



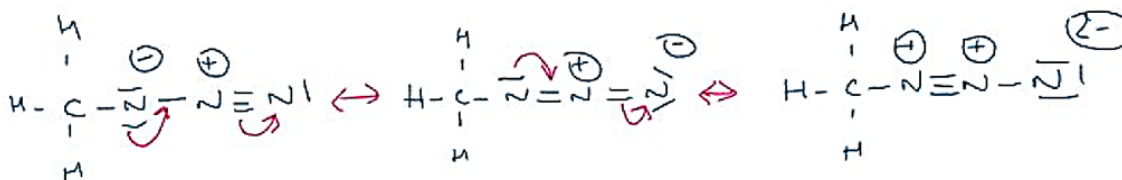
La distance NN est comprise entre celle d'une liaison triple et d'une liaison simple, ce qui corrobore l'existence de ces deux formes mésomères. De même la distance NO est proche de celle d'une liaison double NO.

4. Formules mésomères :



De la même façon, la distance NN vaut 116 pm, distance comprise entre celle d'une liaison double et d'une liaison triple, ce qui montre la contribution des trois formes mésomères.

5. Formules mésomères

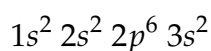


La formule mésomère de droite n'aura pas un poids important car elle présente trop de charges formelles (deux N voisins chargés positivement et un atome d'azote chargé négativement)

3 Approfondissement — Résolution de problèmes

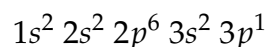
3.1 Étude comparative de l'aluminium et du magnésium (d'après CCP PC)

1. Le magnésium a pour configuration électronique :



soit deux électrons de valence.

L'aluminium a pour configuration électronique :



soit trois électrons de valence.

2. Le magnésium appartient à la 3^e période ($n_{\max} = 3$) et à la 2^e colonne (dernière sous-couche en s^2). L'aluminium appartient également à la 3^e période, mais à la 13^e colonne (dernière sous-couche en p^1).
3. Le magnésium peut perdre deux électrons pour adopter la configuration électronique du gaz rare précédent. Il forme l'ion Mg^{2+} . L'aluminium peut perdre trois électrons et former l'ion Al^{3+} .

Ces deux éléments, en perdant facilement leurs électrons de valence, permettent la circulation des charges et sont donc considérés comme conducteurs.

4. Lors de la première ionisation du magnésium, l'électron arraché provient de la sous-couche $3s$ qui est entièrement remplie. Ce remplissage complet confère au magnésium une certaine stabilité.

En revanche, dans le cas de l'aluminium, l'électron arraché provient de la sous-couche $3p$ partiellement occupée. La perte de cet électron permet de retrouver une configuration plus stable (sous-couches pleines ou vides), ce qui rend l'ionisation plus facile.

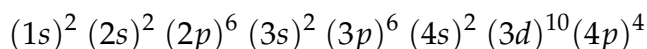
Ainsi, il est plus aisé d'ioniser l'aluminium que le magnésium, ce qui explique la différence d'énergie de première ionisation.

3.2 Autour du sélénium

1. L'élément sélénium est situé dans la 4^e période et la 16^e colonne de la classification périodique.

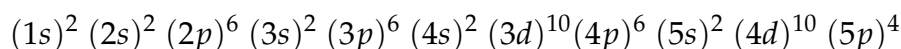
Il est donc dans la 4^e colonne du bloc p et le remplissage de la couche $n = 4$ est en cours.

Sa configuration électronique dans l'état fondamental est donc :



L'atome de sélénium possède donc 34 électrons et, par électronégativité, 34 protons : $Z = 34$.

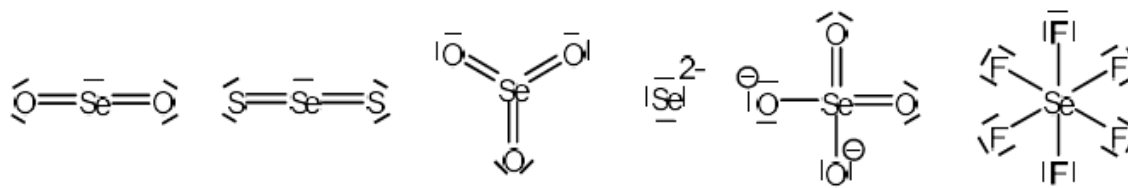
2. Les électrons de valence sont ceux de la couche de plus grand n et ceux de la sous-couche en cours de remplissage : $(4s)^2(4p)^4$, soit **6 électrons de valence**.
3. La configuration électronique du tellure ($Z = 52$) est :



Le tellure est dans la 5^e ligne et la 16^e colonne du bloc p, juste en dessous du sélénium.

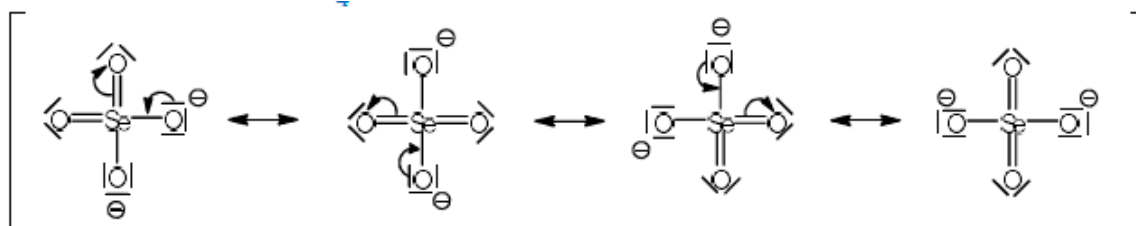
Ces deux éléments appartenant à la même famille ont donc des propriétés voisines.

4. **Formules de Lewis représentatives** des espèces proposées :



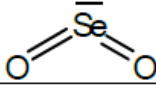
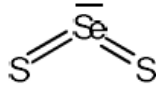
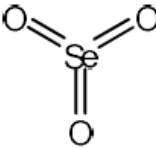
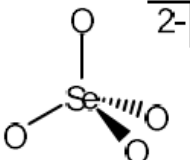
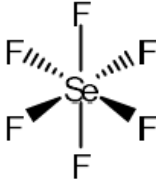
L'atome de sélénium est hypervalent dans SeO_2 , SeS_2 , SeO_3 , SeO_4^{2-} , SeF_6 .

5. **Longueur des liaisons Se–O dans SeO_4^{2-} :**



Les liaisons Se–O sont décrites autant de fois comme des liaisons simples que comme des liaisons doubles. Elles sont donc toutes **identiques**, de longueur intermédiaire (multiplicité 3/2), et plus longues que dans SeO_3 , où elles sont toutes double.

6. **Géométries des espèces selon la théorie VSEPR :**

| Composé | Formule de Gillespie | Géométrie | Représentation spatiale |
|---------------------|-------------------------|-----------------|---|
| SeO_2 | AX_2E_1 | plane coudée |  |
| SeS_2 | AX_2E_1 | plane coudée |  |
| SeO_3 | AX_3 | trigonale plane |  |
| SeO_4^{2-} | AX_4 | tétraédrique |  |
| SeF_6 | AX_6 | octaédrique |  |