

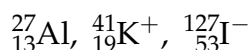
# TD 4 — Construire les molécules

## 1 Entraînement — Application du cours

### 1.1 S'entraîner : structure électronique, classification et isotopie

#### Configuration électronique et électrons de valence

Pour les entités suivantes :



- Indiquer la composition de l'atome (nombre de protons, neutrons, électrons).
- Établir la configuration électronique.
- Identifier les électrons de cœur et de valence.

#### Composition isotopique du plomb

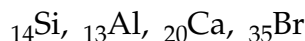
Le plomb naturel ( $Z = 82$ ) présente la composition isotopique suivante :

Isotope	${}^{206}_{82}\text{Pb}$	${}^{207}_{82}\text{Pb}$	${}^{208}_{82}\text{Pb}$
% en nombre d'atomes	23,8	22,6	53,6
$M (\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	$M_1$	$M_2$	$M_3$

- Établir la configuration électronique de l'atome de plomb.
- Indiquer un élément courant possédant la même configuration de valence.
- Calculer la masse molaire atomique du plomb.

#### Classification périodique

- Indiquer la position (colonne et période) des éléments suivants :



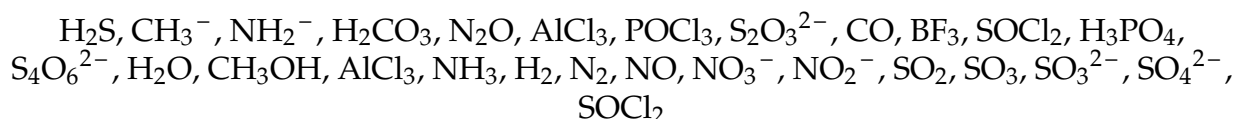
- Déterminer la configuration électronique de l'atome situé à la **13<sup>e</sup> colonne** et **4<sup>e</sup> ligne**.

### 1.2 Relation position dans la classification périodique – configuration électronique

- Un atome est dans la même colonne que le silicium  ${}_{14}\text{Si}$  et appartient à la 4<sup>ème</sup> période du tableau périodique. Déterminer sa configuration électronique et son numéro atomique.
- Quelle est la configuration électronique d'un élément de transition ayant 3 électrons  $d$  et appartenant à la 4<sup>ème</sup> période ?

### 1.3 Structures de Lewis

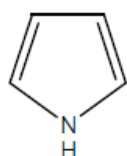
1. Établir les différentes structures de Lewis possibles des espèces suivantes :



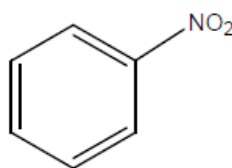
2. Etablir la géométrie autour de l'atome central des différents exemples de la question 1.

### 1.4 Formules mésomères

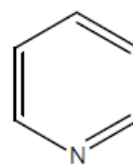
Ecrire les formules mésomères des entités suivantes :



pyrrole



nitrobenzene



pyridine

## 2 Exercices intermédiaires

### 2.1 Le phosphore

L'atome de phosphore se situe sous l'azote ( ${}_7\text{N}$ ) dans la classification périodique.

1. En déduire sa structure électronique et son numéro atomique.
2. Réattribuer à N et P les valeurs suivantes en justifiant : Rayons atomiques : 75 pm et 106 pm.
3. Électronégativité du phosphore
  - (a) Donner une définition qualitative de l'électronégativité d'un élément.
  - (b) Plusieurs échelles sont utilisées ; la plus courante est celle de Pauling. Sachant que  $\chi(\text{P}) = 2,1$ , comment serait polarisée une liaison P–N ?
4. L'ion phosphure  $\text{P}^{3-}$  se rencontre avec des métaux très électropositifs (citons  $\text{Na}_3\text{P}$ , utilisé dans les fusées éclairantes). Donner la structure électronique de  $\text{P}^{3-}$ .

### 2.2 Étude de molécules azotées

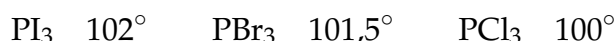
1. Écrire la structure de Lewis de l'ion nitrosonium  $\text{NO}^+$  et de l'ion azoture  $\text{N}_3^-$ .

- Écrire les formules possibles pour le dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$ .
- Le  $\text{NO}_2$  peut se dimériser. Quelles formules peut-on envisager pour le dimère ? Quelle est dans chacun des cas la géométrie autour de l'azote ?
- Les molécules d'ammoniac  $\text{NH}_3$  et de phosphine  $\text{PH}_3$  sont analogues. Attribuer à chacune d'elles une valeur d'angle de liaison parmi :  $120^\circ$ ,  $107^\circ$ ,  $97^\circ$  (angles H–N–H ou H–P–H).
- Justifier l'évolution des angles H–N–H dans  $\text{NH}_3$  ( $107^\circ$ ) et dans  $\text{NH}_4^+$  ( $109^\circ 38'$ ).

## 2.3 Autour des halogènes

Les halogènes peuvent s'associer entre eux pour former différentes espèces interhalogénées.

- Décrire les structures électroniques et géométriques de  $\text{ClF}_3$  et  $\text{BrF}_3$ .
- Les pentafluorures  $\text{AF}_5$  présentent un même type structural. L'angle FAF qui caractérise ce type est respectivement de  $86^\circ$  pour Cl,  $85^\circ$  pour Br,  $82^\circ$  pour I.
  - Quelle est la valence habituelle des halogènes ?
  - Expliquer l'évolution de la valeur des angles FAF.
- Les molécules  $\text{PX}_n$  pour  $n = 3$ . Expliquer l'évolution de l'angle XPX dans les composés suivants :



## 2.4 Le protoxyde d'azote

Le tableau suivant donne les longueurs moyennes des liaisons entre atomes de carbone, d'azote et d'oxygène selon le type de liaison (simple, double ou triple) :

A–B	$d(\text{A–B}) / \text{pm}$	$d(\text{A=B}) / \text{pm}$	$d(\text{A}\equiv\text{B}) / \text{pm}$
C–C	154	134	120
C–N	147	126	116
C–O	143	120	113
N–N	145	125	110
N–O	145	120	–
O–O	147	121	–

- Écrire toutes les formes mésomères possibles pour le protoxyde d'azote  $\text{N}_2\text{O}$  en supposant que l'atome central est un atome d'azote, puis en supposant que l'atome central est un atome d'oxygène.
- Parmi toutes les formules possibles, déterminer lesquelles sont les plus représentatives du protoxyde d'azote  $\text{N}_2\text{O}$ . En déduire quel est probablement l'atome central de la molécule.
- Commenter les valeurs de longueurs de liaisons observées expérimentalement pour le protoxyde d'azote :  $d_{\text{N–N}} = 113 \text{ pm}$  et  $d_{\text{N–O}} = 119 \text{ pm}$ .

4. L'ion azoture  $\text{N}_3^-$  présente une structure linéaire et une seule longueur de liaison  $d_{\text{N-N}} = 116 \text{ pm}$  est observée expérimentalement. Déterminer les différentes formes mésomères de cet ion et commenter la valeur expérimentale.
5. Le méthylazoture  $\text{CH}_3-\text{N}_3$  dérive de l'ion azoture. Déterminer les différentes formes de résonance possibles et expliquer pourquoi l'une d'elles ne contribue pas significativement à la structure réelle du méthylazoture.

### 3 Approfondissement — Résolution de problèmes

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

L'aluminium est remarquable pour sa résistance à l'oxydation et sa faible densité. C'est le métal le plus abondant de l'écorce terrestre. Son minerai principal est la bauxite, où il est présent sous forme d'oxyde déshydraté dont on extrait l'alumine.

L'aluminium est un produit industriel important, notamment dans l'aéronautique, les transports et la construction. Sa nature réactive en fait également un catalyseur et un additif dans l'industrie chimique.

1. Écrire la configuration électronique du magnésium, Mg ( $Z = 12$ ), et de l'aluminium, Al ( $Z = 13$ ), dans leur état fondamental. En déduire le nombre d'électrons de valence de chaque atome.
2. Préciser la position du magnésium et de l'aluminium dans la classification périodique (période et colonne).
3. Quels sont les ions monoatomiques les plus courants du magnésium et de l'aluminium ? Justifier votre réponse. L'aluminium et le magnésium sont-ils considérés comme isolants ou conducteurs ?
4. L'énergie de première ionisation d'un atome est l'énergie nécessaire pour arracher un électron à l'atome, à l'état gazeux. L'énergie de première ionisation du magnésium est de  $738 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , celle de l'aluminium de  $577 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Proposer une explication à cette différence.

#### 3.2 Autour du sélénium (synthèse)

*Le sélénium, de symbole Se, a été découvert par les chimistes Jöns Jacob Berzélius (1779–1848) et Johan Gottlieb Gahn en 1817 dans la matière subsistant lors de la préparation d'acide sulfurique. Les éléments sélénium et tellure ont été découverts à la même période. Le tellure a reçu le premier son nom par référence à la Terre (latin : tellus). Berzélius observe que tellure et sélénium ont des propriétés voisines et sont souvent associés dans les minerais. Du fait de cette association, comme celle de la Terre et de la Lune, le sélénium a son nom dérivé de Séléné, déesse de la Lune.*

L'élément sélénium est situé dans la 4<sup>e</sup> période et la 16<sup>e</sup> colonne de la classification périodique.

1. Établir sa configuration électronique et en déduire son numéro atomique.

2. Identifier les électrons de valence du sélénium.
3. Le tellure, de symbole Te, a pour numéro atomique  $Z = 52$ . Expliquer pourquoi il a des propriétés chimiques voisines de celles du sélénium.
4. Donner la structure de Lewis la plus représentative pour chacun des composés suivants :  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{SeS}_2$ ,  $\text{SeO}_3$ ,  $\text{Se}^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeF}_6$ .
5. Les différentes liaisons Se–O dans  $\text{SeO}_4^{2-}$  ont-elles toutes la même longueur ? Sont-elles plus ou moins longues que celles dans  $\text{SeO}_3$  ?
6. Préciser la géométrie des espèces  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{SeS}_2$ ,  $\text{SeO}_3$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeF}_6$  en utilisant la théorie VSEPR.