

Corrigé de la partie chimie du DM n°5

1 Étude de l'arsenic

1. Il s'agit des règles de :
 - (a) Klechkowski : les sous - couches (n, ℓ) se remplissent selon les valeurs croissantes de $n + \ell$. En cas d'égalité de deux valeurs, c'est la sous - couche de plus petit n qui est remplie en premier.
 - (b) Pauli : deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs 4 nombres quantiques n, ℓ, m et m_s identiques.
 - (c) Hund : le remplissage d'une sous - couche se fait en utilisant le maximum possible d'électrons de même spin (même valeur de m_s).

Pour l'azote N, nous obtenons donc : $1s^2 2s^2 2p^3$. Pour le phosphore P : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ et pour l'arsenic As : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$.

Tous ces éléments possèdent 5 électrons de valence et se trouvent donc dans la même colonne du tableau périodique. Il s'agit de la famille des *pnictogènes*.

Les schémas de Lewis sont donnés ci-dessous :

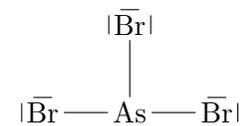


2. C'est la 3^{ème} colonne du bloc p, c'est à dire la 15^{ème} colonne du tableau. N appartient à la deuxième période ($n_{max} = 2$), P à la troisième ($n_{max} = 3$) et As à la quatrième ($n_{max} = 4$).
3. Il s'agit de l'énergie minimale à fournir à un atome de cet élément sous forme gazeuse pour lui arracher un électron, selon la réaction :



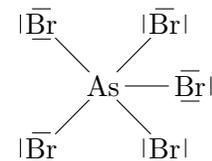
Elle varie en sens inverse des rayons atomiques car plus ceux-ci sont élevés, plus l'électron qui est arraché est loin du noyau et donc moins il subit son attraction. Ces rayons atomiques sont croissants le long d'une colonne du tableau car les électrons de valence sont situés de plus en plus loin du noyau.

4. Elle augmente le long d'une période du tableau, de la gauche vers la droite. L'électronégativité augmente aussi de bas en haut le long d'une colonne du tableau. Plus un élément est électronégatif, plus il a tendance à attirer les électrons et donc plus son caractère oxydant est marqué.
5. Le nombre d'électrons de valence de Br est : $N_v(\text{Br}) = 7$. La molécule AsBr_3 possède donc $N_e = 5 + 7 \times 3 = 26$ électrons de valence en tout, ce qui donne 13 doublets. On obtient alors (voir le cours pour la démarche systématique à adopter pour construire la représentation de Lewis) :



Dans cette molécule, la règle de l'octet est satisfaite pour chacun des atomes.

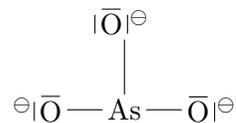
Dans le cas de AsBr_5 , on obtient $N_e = 5 + 5 \times 7 = 40$ donc 20 doublets disponibles. Le schéma de Lewis est alors :



Ici, As est *hypervalent* (c'est à dire entouré de plus de 8 électrons). Cela n'est possible que pour les éléments des périodes supérieures ou égales à 3. C'est donc le cas pour As et pour

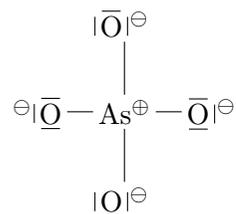
P mais pas pour N : NBr_5 n'existe pas (mais il n'y a pas de problème pour NBr_3).

6. Le nombre d'électrons de valence de l'oxygène étant $N_v(\text{O}) = 6$, nous avons pour AsO_3^{3-} $N_e = 5 + 3 \times 6 + 3 = 26$ électrons de valence, ce qui laisse 13 doublets disponibles.

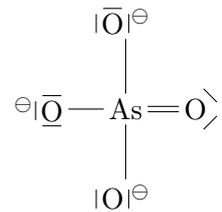


ce qui sera la formule la plus probable.

Pour AsO_4^{3-} , $N_e = 5 + 4 \times 6 + 3 = 32$. On dispose donc de 16 doublets, ce qui donne une première formule de Lewis :



ce qui est une formule peu probable car elle contient trop de charges formelles. On obtient des formules plus stables (donc plus probables) en prenant un doublet non liant sur un des oxygènes pour constituer une liaison double, ce qui abaisse le nombre de charges formelles; cela rend aussi As hypervalent mais cela est autorisé. Nous avons donc :



les autres formules étant obtenues par permutation de la liaison double $\text{As} = \text{O}$.

7. Dans AsO_3^{3-} il y a trois liaisons simples tandis que dans AsO_4^{3-} , les 4 liaisons sont intermédiaires entre la liaison simple et la liaison double