Corrigé du TD C3

EX1 – Configurations électroniques d'éléments X et exceptions à la règle de Klechkowski.

Q1)

O ($Z=8$) : $1s^2 2s^2 2p^4 = [He]\,2s^2 2p^4$

Ne ($Z=10$) : $1s^2 2s^2 2p^6 = [He]\,2s^2 2p^6$

Al ($Z=13$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1 = [Ne]\,3s^2 3p^1$

Ge ($Z=32$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2 = [Ar]\,4s^2 3d^{10} 4p^2$

Sn ($Z=50$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^2 = [Kr]\,5s^2 4d^{10} 5p^2$

Hg ($Z=80$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} = [Xe]\,6s^2 4f^{14} 5d^{10}$

Q2)

O : 6 ev, 2 e ♡

Ne : 8 ev, 2 e ♡ → couche de valence blindée, octet respecté

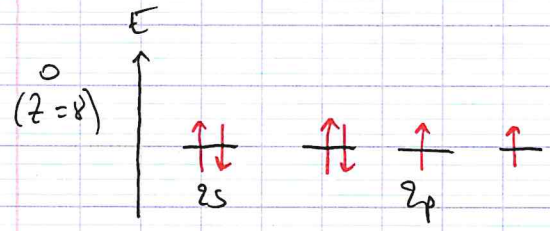
Al : 3 ev, 10 e ♡

Ge : 4 ev, 28 e ♡

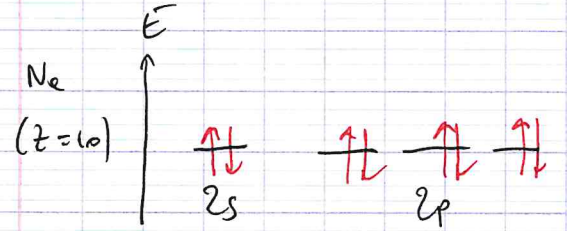
Sn : 4 ev, 46 e ♡

Hg : 2 ev, 78 e ♡

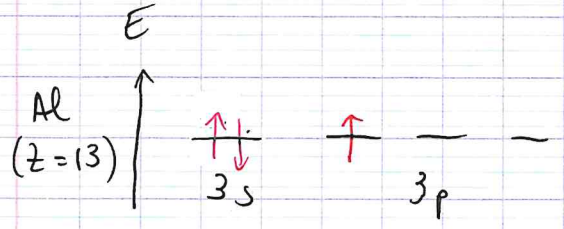
Q3)

O ($Z=8$) : 

$\cdot\ddot{O}\cdot$ 2 e^- célib.

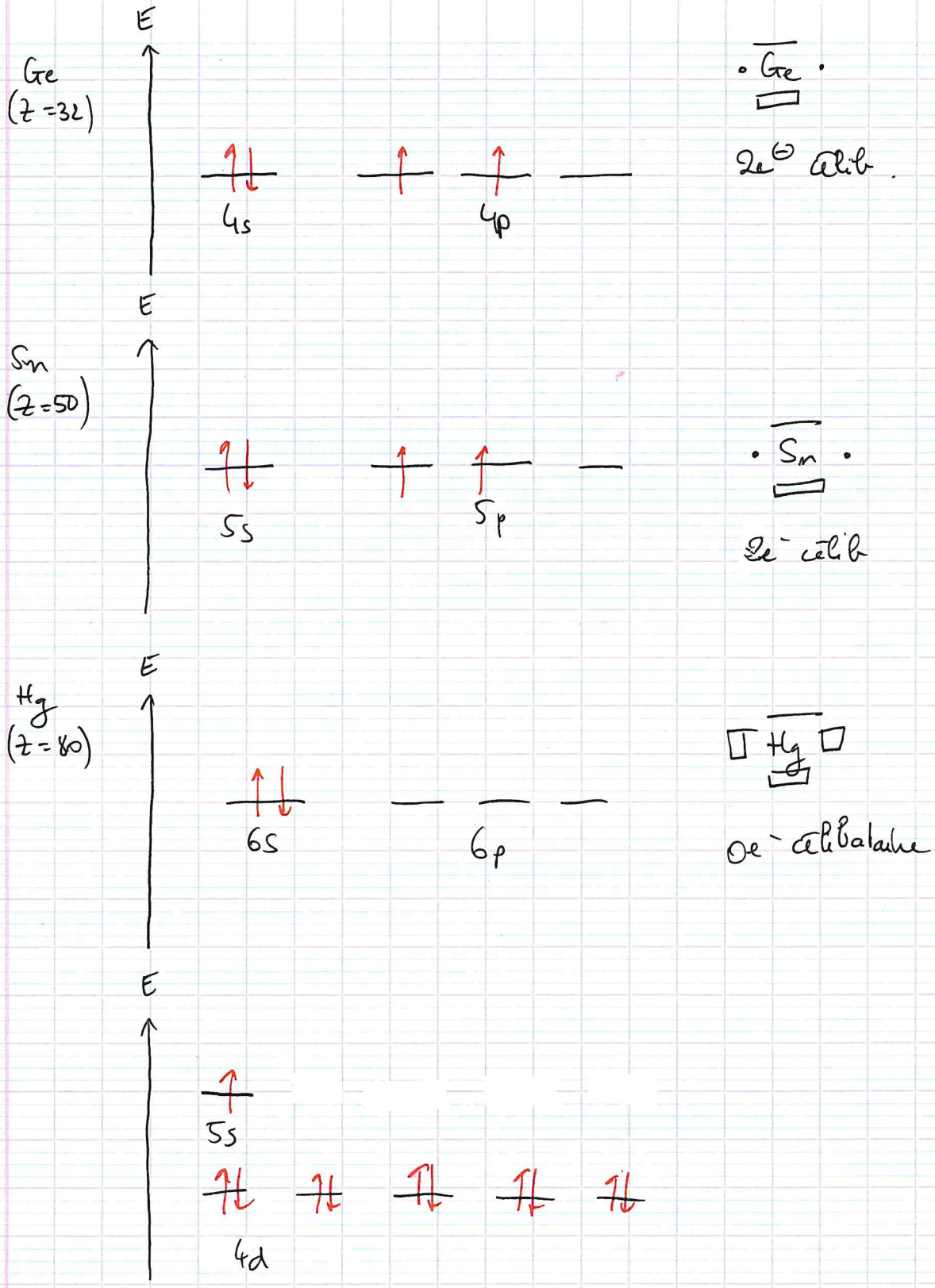
Ne ($Z=10$) : 

$|\underline{Ne}|$ 0 e^- célib.

Al ($Z=13$) : 

$\square\ \overline{Al}\ \square$ 1 e^- célib.

ou mais généralement $\cdot\ \boxed{Al}\ \cdot$ (voir cours)



q4)

Il est énergétiquement plus favorable de blinder la sous-couche 4d que la sous-couche 5s. Cela confère ⊕ de stabilité à l'atome d'argent.

EX 2 - Configuration d'ions

Q1. $O^{2\ominus}$ ($Z = 8$) : $1s^2 2s^2 2p^6$ = [Ne]

$Cl^{\ominus}$ ($Z = 17$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ = [Ar]

$As^{3\ominus}$ ($Z = 33$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$ = $[Ar] 4s^2 3d^{10} 4p^3$

Q2. $Al^{3\oplus}$ ($Z = 13$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^0 3p^0$ = $1s^2 2s^2 2p^6$ = [Ne]

$Ni^{2\oplus}$ ($Z = 28$) : $[Ar] 4s^0 3d^8$.

$Pm^{2\oplus}$ ($Z = 61$) : $[Xe] 6s^0 4f^5$

EX 3 - Position dans la classification périodique

1. Période 6 : $n = 6$

Colonne 14 : $4e^{\ominus}$ de valence

D'où Pb : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 6p^2$.

= $[Xe] 6s^2 4f^{14} 6p^2$.

2. Période du $^{20}_{8}O$: $1s^2 2s^2 2p^4$ → $n = 2$

Colonne du O : → 6 ev (colonne 16)

D'où Se : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$. = $[Ar] 4s^2 3d^{10} 4p^4$.

3. Période + 1 / d' $^{28}_{}Ni$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$ d'où $n = 4 + 1 = 5$

Même nombre d'$e^{\ominus}$ de valence : 10 ev.

D'où Pd : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^8$.

= $[Kr] 5s^2 4d^8$

4. Colonne 7 → bloc d et il y a 7 ev

Premier élément → première période du bloc d d'où $n = 4$

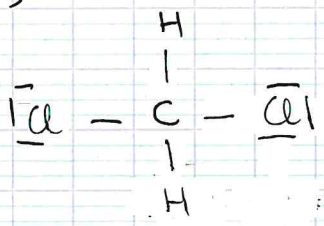
Mn : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$. = $[Ar] 4s^2 3d^5$

EX4 - Schémas de Lewis et géométrie des molécules (débutant)

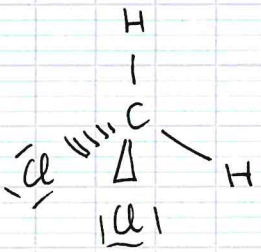
1. CH_2Cl_2

$N_v(C) = 4$
$N_v(H) = 1$
$N_v(Cl) = 7$

$N_v = 4 + 2 + 14 = 20$ ev. : 10 doublets



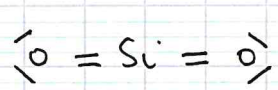
VSEPR : AX_4E_0 → tétraédrique



2. SiO_2

$N_v(Si) = 4$
$N_v(O) = 6$

$N_v = 4 + 2 \times 6 = 16$ ev : 8 doublets

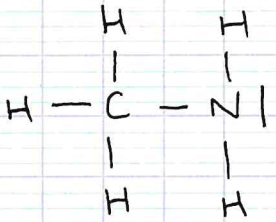


VSEPR : AX_2E_0 → linéaire (déjà bien représenté)

3. CH_3NH_2

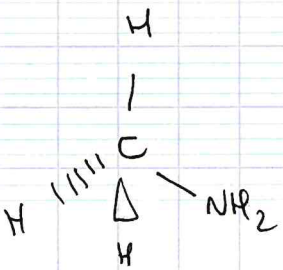
$N_v(C) = 4$
$N_v(H) = 1$
$N_v(N) = 5$

$N_v = 4 + 5 + 5 = 14$ ev : 7 doublets



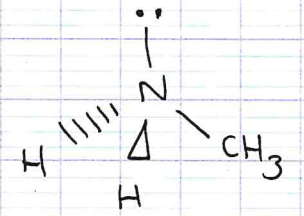
VSEPR

Autour de C : AX_4E_0 → tétraédrique



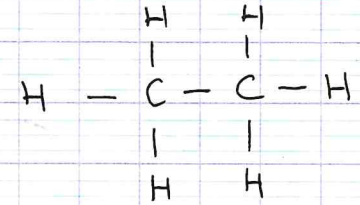
Autour de N : AX_3E_1

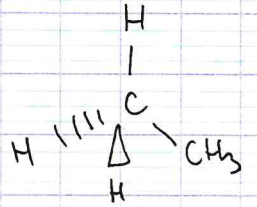
→ pyramide à base triangulaire



4. C_2H_6

$N_v(C) = 4$
$N_v(H) = 1$
} $N_v = 8 + 6 = 14$ ev donc 7 doublets

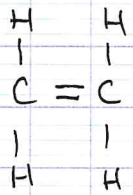




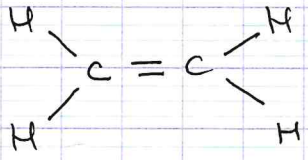
VSEPR : AX_4E_0 pour les deux carbones → tétraédrique

5. C_2H_4

$N_v(C) = 4$
$N_v(H) = 1$
} $N_v = 8 + 4 = 12$ ev donc 6 doublets

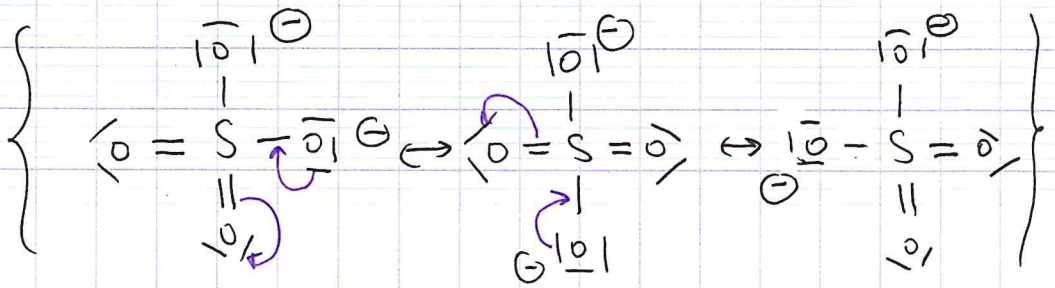


VSEPR : AX_3E_0 pour les deux carbones → triangulaire plane

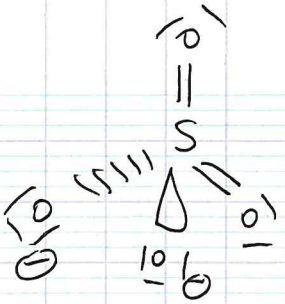


6. $SO_4^{2\ominus}$

$N_v(S) = 6$
$N_v(O) = 6$
} $N_v = 6 + 4\times6 + 2 = 32$ ev → 16 doublets



VSEPR : AX_4E_0 → tétraédrique



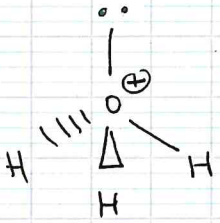
7. H_3O^+

$N_v(H) = 1$
$N_v(O) = 6$

$N_v = 3 + 6 - 1 = 8$ e⁻ ⇒ 4 doublets



VSEPR : AX_3E_1 → pyramide à base triangulaire



EX5 – Schémas de Lewis et géométrie des molécules (niveau confirmé)

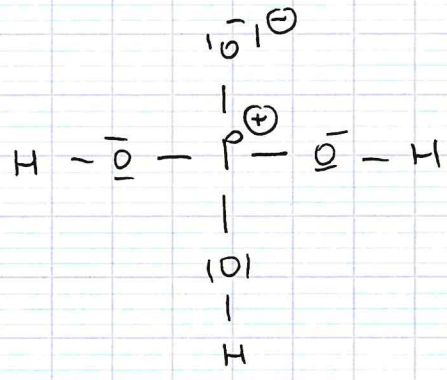
1. BH_3

cf cours

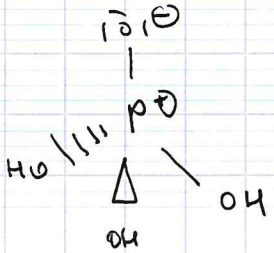
2. H_3PO_4

$N_v(H) = 1$
$N_v(P) = 5$
$N_v(O) = 6$

$N_v = 3 + 5 + 4 \times 6 = 32$ e⁻ → 16 doublets



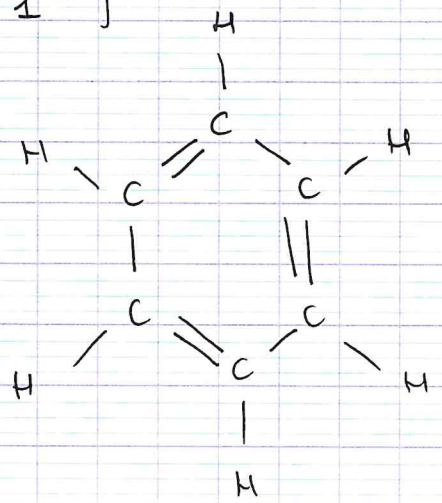
VSEPR : AX_4E_0.
→ tétraédrique



3. C_6H_6

$N_v(C) = 4$
$N_v(H) = 1$

$N_v = 24 + 6 = 30\ ev \rightarrow 15$ doublets



VSEPR

Pour tous les C : AX_3E_0

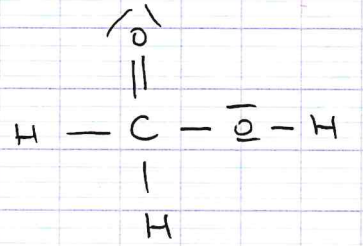
→ triangulaire plan.

Le H en plane.

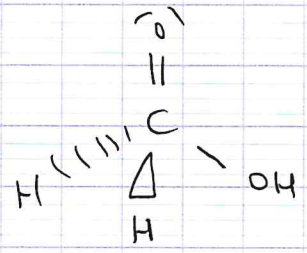
4. CH_2O_2

$N_v(C) = 4$
$N_v(H) = 1$
$N_v(O) = 6$

$N_v = 4 + 2 + 12 = 18\ ev \rightarrow 9$ doublets.



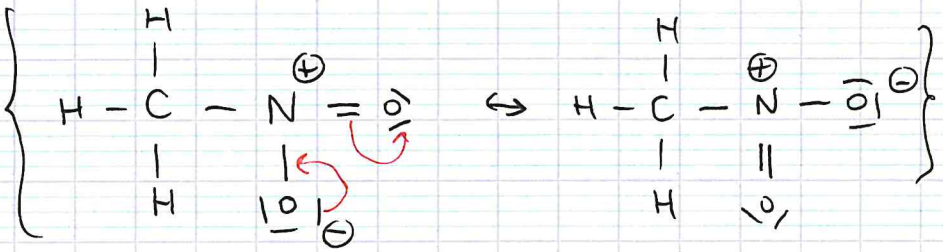
VSEPR : AX_4E_0 → tétraédrique :



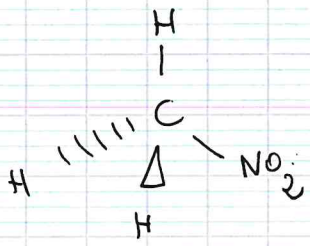
5. CH_3NO_2

$N_v(C) = 4$
$N_v(H) = 1$
$N_v(N) = 5$
$N_v(O) = 6$

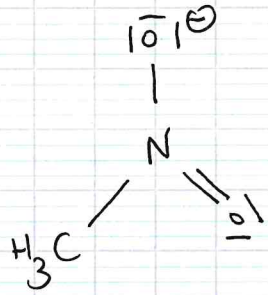
$N_v = 4 + 3 + 5 + 12 = 24\ ev \rightarrow 12$ doublets



Autour de C : AX_4E_0 → tétraédrique



Autour de N : AX_3E_0 → triangulaire plan



6. $NO^{\oplus}$

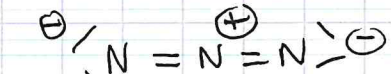
$N_v(N) = 5$
$N_v(O) = 6$

$N_v = 5 + 6 - 1 = 10\ ev$ → 5 doublets

$|N \equiv O|^{\oplus}$ → géométrie linéaire de facto puisqu'on a que 2 atomes

7. $N_3^{\ominus}$

$N_v(N) = 5 \rightarrow N_v = 15 + 1 = 16\ ev$ → 8 doublets



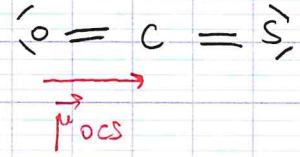
VSEPR : AX_2E_0 → linéaire

EXC – Moments dipolaires permanents

Q1) $\Delta\chi_{CO} = \chi(O) - \chi(C)$
$= 3,4 - 2,6$
$= 0,8 > 0,4$
} liaison polarisée

$\Delta\chi_{CS} = \chi(S) - \chi(C)$
$= 2,6 - 2,6$
$= 0$
} liaison non polarisée

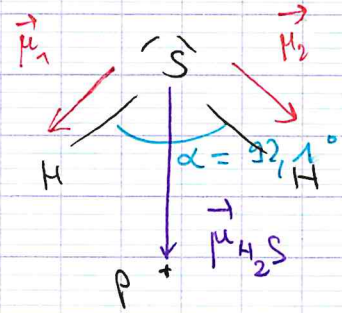
La molécule est donc polaire :



$\vec{\mu}_{OCS}$ a pour :
↳ direction : droite (OC)
↳ sens : de O vers C
↳ norme : $\mu_{OCS} = \delta e\, d_{C=O}$
AN : $\mu_{OCS} = 0,15 \times 1,6\times10^{-19} \times 116\times10^{-12}$

$\Leftrightarrow \mu_{OCS} = 2,8\times10^{-30}$ C.m
$\mu_{OCS} = 0,8$ D

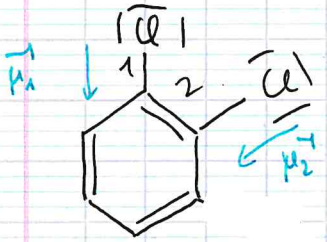
Q2) $\Delta\chi_{HS} = \chi(S) - \chi(H)$
$= 2,6 - 2,1$
$= 0,5 > 0,4$
} liaison polarisée



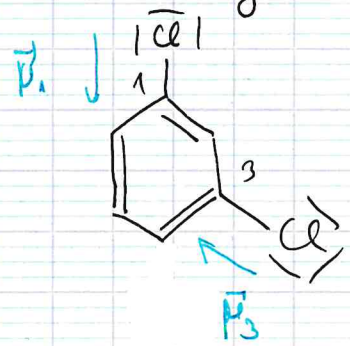
$\vec{\mu}_{H_2S}$ a pour
↳ direction : (NP) où N ≡ S et P barycentre des charges +
↳ sens : de N vers P
↳ norme : $\mu_{H_2S} = 2e\,d_{H-S}\cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)$
(voir application de cours sur H_2O)

Donc $\mu_{H_2S} = 2\times1,6\times10^{-19}\times0,04\times134\times10^{-12}\times\cos\left(\frac{92,1\times\pi}{180\times2}\right)$
$= 1,9\times10^{-30}$ C.m $= 0,36$ D

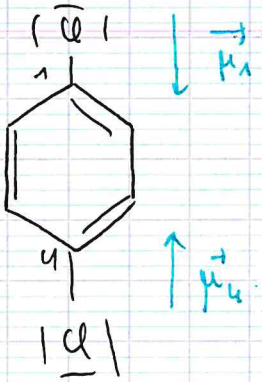
Q3) 1,2 - dichlorobenzène



1,3 - dichlorobenzène

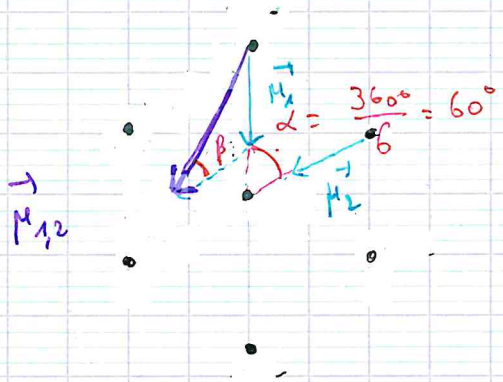


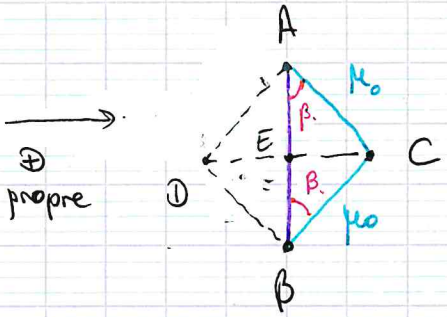
1,4 - dichlorobenzène



Q4) Plus évident : $\vec{\mu}_{1,4} = \vec{0}$ (les deux moments dipolaires sont opposés).

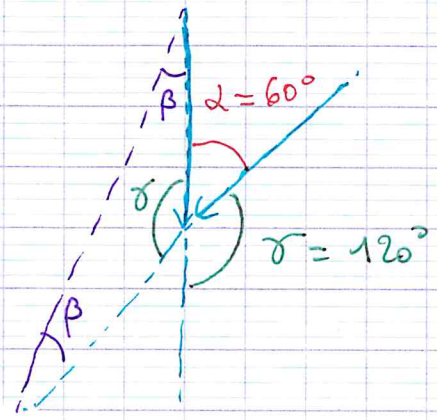
Pour le 1,2 - dichlorobenzène





$\cos(\beta) = \frac{A}{A}$

Aimsi $\mu_{1,2} = 2\mu_0 \cos(\beta)$. Attention !! $\beta \neq \alpha$

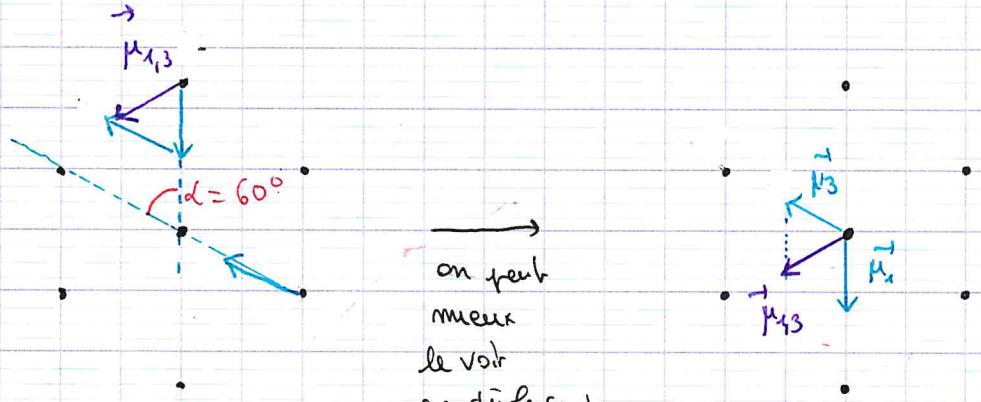


$2\beta + \gamma = 180° \Leftrightarrow \beta = 30° = \frac{\alpha}{2}$.

D'où $\mu_{1,2} = 2\mu_0 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)$ AN : $\mu_{1,2} = 2 \times 1{,}69 \times \cos\left(\frac{30 \times \pi}{180}\right)$

$\Leftrightarrow \mu_{1,2} = 2{,}93$ D

Pour le 1,3 dichlorométhane



$\vec{\mu}_{1,3}^{\,2} = \vec{\mu}_1^{\,2} + \vec{\mu}_3^{\,2} + 2\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_3$

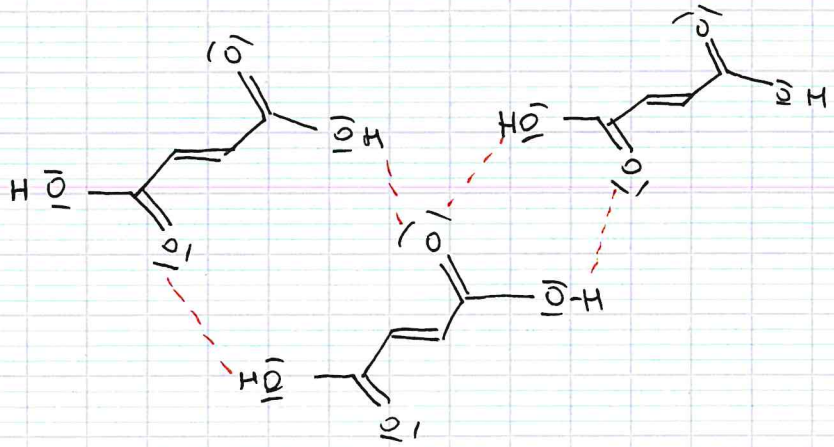
$= \mu_0^2 + \mu_0^2 + 2\mu_0^2 \cos\left(\hat{\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_3}\right)$ et $\cos\left(\hat{\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_3}\right) = \cos(2\alpha)$

$\Rightarrow \mu_{1,3}^2 = 2\mu_0^2 + 2\mu_0^2 \cos(2\alpha) = 2\mu_0^2 (1 + \cos(2\alpha))$

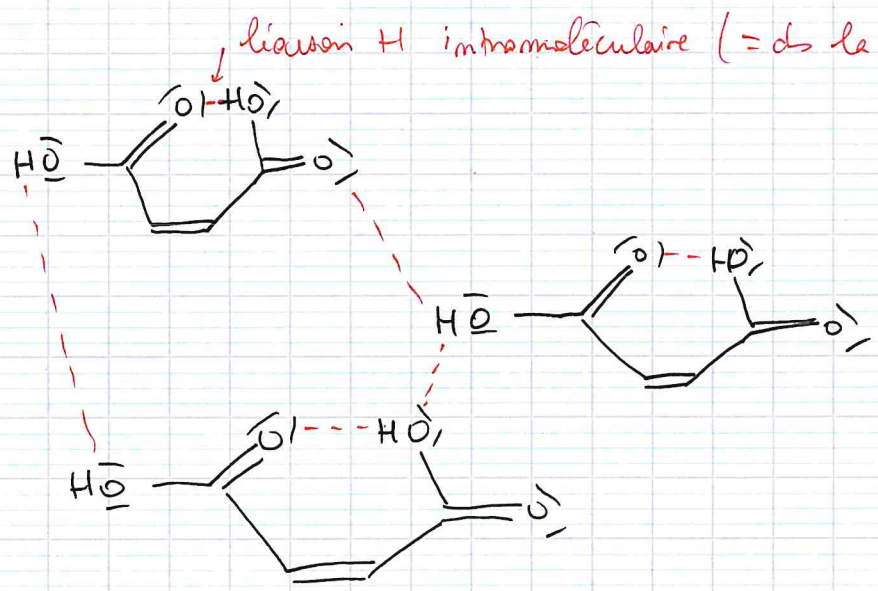
$\Rightarrow \mu_{1,3} = \sqrt{2(1+\cos(2\alpha))}\,\mu_0$. AN : $\mu_{1,3} = \mu_0 = 1{,}69$ D

EX7 - Acide fumarique et maléique

$T_{fus\ maléique} < T_{fus\ fumarique}$ car l'acide fumarique forme 2x plus de liaisons H intermoléculaires que l'acide maléique.



tandis que l'acide maléique privilégiera (en partie) des liaisons H intramoléculaires.



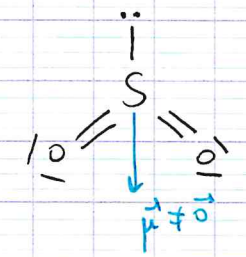
↘ On voit bien qu'il forme 0 de liaisons H intermoléculaires que l'acide fumarique, donc ceci explique un tel écart de température de fusion.

EX 8 – Solubilité et miscibilité dans l'eau

q1) L'eau est un solvant polaire et protique (= donneur de liaison H). Il solubilisera d'autant mieux les espèces polaires et protiques.

- CO_2 est apolaire → très mal solubilisé. $s = 3,4 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1}
- SO_2 est polaire → déjà mieux solubilisé : $s = 1,77$ mol.L^{-1} mais aprotique

AX_2E_1



- NH_3 est polaire ⊕ protique → très bien solubilisé : $s = 31,1$ mol.L^{-1}.

q2) Pour les mêmes raisons que ci-dessus :

s(éthanol) > s(aniline) > s(benzène)

