

Schémas de Lewis et électrocinétique

Question de cours

Donner le modèle de Thévenin d'un générateur réel et établir sa relation courant-tension.

Exercice 1 : Raie du sodium

- 1 - Le sodium a pour numéro atomique $Z = 11$. Déterminer sa configuration électronique.
- 2 - Comment se nomme la famille à laquelle il appartient ?
- 3 - En phase vapeur, le sodium émet une forte lumière colorée. Cette lumière est associée à la transition entre un état excité et l'état fondamental de l'atome, séparés de $\Delta E = 2,11 \text{ eV}$. Déterminer la longueur d'onde de la lumière émise et sa couleur.

Éléments de correction de l'exercice 1 :

Alcalins.

$$\lambda = \frac{\Delta E}{hc} = 589,0 \text{ nm} : \text{c'est du jaune.}$$

Exercice 2 : Autour du soufre et de l'oxygène

[adapté écrit PT 2014]

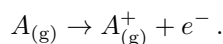
L'oxygène et le soufre sont deux éléments de la famille des chalcogènes : ils présentent donc des propriétés physico-chimiques comparables, en particulier un caractère non métallique et une forte électronégativité.

À l'état de corps simples, on trouve couramment l'oxygène sous forme de dioxygène O_2 ou d'ozone O_3 et le soufre sous forme de cyclo-octasoufre S_8 . Les deux éléments s'assemblent pour former du dioxyde de soufre SO_2 et du trioxyde de soufre SO_3 .

- 1 - Écrire la configuration électronique à l'état fondamental de l'oxygène O ($Z = 8$) et celle du soufre S ($Z = 16$). En déduire la position de chacun de ces éléments de la classification périodique (ligne et colonne). Combien comptent-ils d'électrons non-appariés ?
- 2 - Indiquer quel anion usuel le soufre peut former.
- 3 - Proposer une représentation de Lewis pour les molécules et ions suivants

▷ dioxygène O_2 ;	▷ dioxyde de soufre SO_2 ;
▷ radical anion superoxyde O_2^- ;	▷ trioxyde de soufre SO_3 .
▷ ozone O_3 ;	

On appelle énergie de première ionisation E_i l'énergie à fournir à un atome A à l'état gazeux pour lui arracher un électron et former un ion positif,



Les énergies de première ionisation des éléments de la deuxième période de la classification périodique sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Élément	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Z	3	4	5	6	7	8	9	10
E_i (eV)	5,32	9,32	8,29	11,26	14,53	13,62	17,42	21,56

- 4 - Justifier l'évolution générale sur la période, puis interpréter les singularités observées pour le bore et l'oxygène.

Éléments de correction de l'exercice 2 :

1 Oxygène : $1s^2 2s^2 2p^4$. Il compte 2 électrons non-appariés. Il se trouve donc dans la **deuxième ligne** du tableau périodique (plus grande valeur de $n = 2$) et dans la **quatrième colonne du bloc p**, c'est-à-dire la **seizième colonne** du tableau périodique (2 pour le bloc s et 10 pour le bloc d).

Soufre : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Il se trouve donc dans la **troisième ligne** du tableau périodique et dans sa **seizième colonne**. L'oxygène et le soufre sont l'un au dessus de l'autre dans la classification, ce qui est cohérent avec l'introduction du problème qui indique qu'ils font partie de la même famille.

2 Un anion est chargé négativement. L'anion le plus stable formé par le soufre s'obtient en saturant sa sous-couche $3p$ pour lui permettre d'atteindre une configuration en $3p^6$ identique à celle de l'argon. **L'anion le plus courant formé par le soufre est donc S^{2-} .**

3 L'oxygène doit respecter la règle de l'octet (il appartient à la deuxième période), au contraire du soufre qui peut être hypervalent.

▷ Dioxygène O_2 :



▷ Radical anion superoxyde O_2^- : l'espèce compte un électron supplémentaire par rapport à O_2 , qui est célibataire puisqu'il s'agit d'un radical. Comme il est indispensable que l'oxygène respecte la règle de l'octet, la seule représentation possible est



▷ Ozone O_3 :

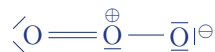
→ Nombre d'électrons de valence : $3 \times 6 = 18$;

→ Nombre de doublets : 9 ;

→ Squelette : $\text{O}-\text{O}-\text{O}$;

→ Liaisons multiples : si toutes les liaisons étaient simples, il faudrait $3 + 2 + 3 = 8$ doublets pour que les trois atomes respectent la règle de l'octet. Comme il ne reste que $9 - 2 = 7$ doublets à attribuer, on en déduit que la molécule compte une liaison double.

→ Répartition des doublets et charges formelles :

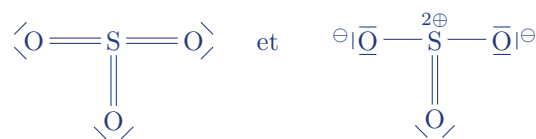


Les molécules cycliques sont rares : l'énoncé vous le précisera forcément si vous en recontrez, et il ne faut pas prendre l'initiative de proposer des structures cycliques. En outre, les cycles de trois atomes sont très instables et n'existent presque pas. En effet, les angles sont trop fermés et la répulsion entre doublets d'électrons trop forte. La quasi-totalité des cycles relativement stables comptent cinq ou six atomes.

▷ Dioxyde de soufre SO_2 : on peut proposer la même structure que l'ozone en remplaçant l'oxygène central par le soufre, mais comme le soufre peut être hypervalent un schéma sans charge formelle est possible et plus proche de la réalité de la molécule.



▷ Trioxyde de soufre SO_3 :



4 Plus la perte d'électrons permet à l'atome de se rapprocher de la configuration d'un gaz noble, plus elle est favorable. Pour les éléments les plus à gauche du tableau périodique, le plus simple est de perdre des électrons pour se rapprocher de la configuration du gaz noble qui les précède, et cela est d'autant plus favorable que le numéro atomique est petit car le gaz noble est d'autant plus proche. Au contraire, pour les éléments les plus à droite du tableau, le plus simple est de gagner des électrons. En perdre est d'autant moins favorable que le numéro atomique est grand. On comprend ainsi l'évolution générale au sein de la période.

Arracher un électron au bore forme l'ion B^+ de configuration $1s^2 2s^2 2p^0$, qui n'est pas celle d'un gaz noble mais qui est malgré tout constituée de couche complètement remplies, qui permettent un gain de stabilité. Au contraire, arracher l'ion Be^+ perd cette configuration favorable par rapport à l'atome neutre Be. On comprend ainsi pourquoi $E_i(B) < E_i(Be)$. De même, l'ion O^+ a une configuration $1s^2 2s^2 2p^3$ où la dernière sous-couche est à demi remplie, qui est stabilisateur pour l'ion. Au contraire, l'ion N^+ perd cette configuration par rapport à l'atome neutre N. On comprend ainsi pourquoi $E_i(O) < E_i(N)$.

Schémas de Lewis et électrocinétique

Question de cours

Établir l'expression de la résistance équivalente à une association parallèle de deux résistances.

Exercice 1 : Ions chlorés

Construire le schéma de Lewis des ions chlorite ClO^- et chlorate ClO_3^- .

Éléments de correction de l'exercice 1 :



Exercice 2 : Soufre et cinabre

Le soufre est connu depuis l'Antiquité, car on peut le trouver à l'état natif au voisinage des zones volcaniques. C'est vers la fin des années 1770 qu'Antoine Lavoisier attribue au soufre le statut d'élément chimique. Le corps simple se présente sous de nombreuses formes selon son mode d'obtention : cristaux ou aiguilles jaune pâle, poudre jaune mat (fleur de soufre), etc.

Le numéro atomique du soufre est $Z = 16$.

- 1 - Déterminer la position du soufre dans le tableau périodique (numéro de ligne, numéro de colonne).
- 2 - Combien un atome de soufre admet-il d'électrons célibataires ? d'électrons de valence ?
- 3 - Quel est le numéro atomique de l'élément situé juste au-dessus du soufre dans la classification ? Quel est cet élément ? Comparer son électronégativité à celle du soufre.
- 4 - Parmi les éléments soufre, chlore et argon, l'un d'eux n'a pas de valeur d'électronégativité de Pauling connue, lequel ? Pour les autres on relève les valeurs 2,58 et 3,16. Attribuer à chaque élément son électronégativité.

Le cinabre est un minéral d'origine volcanique de formule HgS , se présentant sous la forme de cristaux rouge vif. Il s'agit du minerai de mercure le plus important. Le mercure Hg fait partie du bloc d de la classification périodique des éléments.

- 5 - Supposons le minéral formé d'ions mais globalement neutre (on apprendra au chapitre AM5 qu'il s'agit d'un cristal ionique). On admet que l'ion du soufre possède une configuration électronique identique à celle du gaz noble de plus proche numéro atomique, mais ce n'est pas le cas pour le mercure. Quels sont les ions constituant le cinabre HgS ?
- 6 - Combien le bloc d comporte-t-il de colonnes ? Justifier ce nombre de colonnes en introduisant les nombres quantiques appropriés.
- 7 - Sachant que l'ion du mercure identifié à la question précédente ne comporte aucun électron célibataire dans sa configuration électronique, en déduire dans quelle colonne du tableau périodique se situe le mercure.
- 8 - Sachant que le mercure est situé dans la sixième période de la classification, déterminer le numéro atomique du mercure.

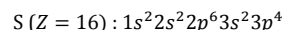
Éléments de correction de l'exercice 2 :

Voir le site professionnel de Stéphane Cortot, http://chimie-pcsi-jds.net/exercices/ato_08.pdf

Corrigé exercice 8

LE SOUFRE ET LE CINABRE

1) On écrit la configuration électronique du soufre :



Le nombre quantique principal le plus élevé de la configuration électronique est $n_{max} = 3$. Le soufre est donc un élément de la 3^{ème} période de la classification.

La configuration se termine en $3p^4$ selon la règle de Klechkowski. Le soufre est donc dans la 4^{ème} colonne du bloc p . Comme le bloc p est précédé des 2 colonnes du bloc s et des 10 colonnes du bloc d , il s'agit de la colonne $2 + 10 + 4 = 16$.

Le soufre est situé période 3, colonne 16.

2) Les orbitales pleines ne contiennent que des électrons appariés. Les électrons célibataires se trouvent donc dans les orbitales incomplètes, à savoir ici $3p$. On applique la **règle de Hund** qui stipule que les électrons tendent à se placer à spins parallèles dans des OA dégénérées, ce qui donne la répartition suivante :

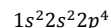


Le soufre possède 2 électrons célibataires.

Les électrons de valence sont ceux de nombre quantique principal le plus élevé, à savoir $n_{max} = 3$, c'est-à-dire les électrons des OA $3s$ et $3p$ (il n'y a pas d'OA incomplète de n inférieur) :

Le soufre possède six électrons de valence : $3s^2 3p^4$.
Les dix autres électrons ($1s^2 2s^2 2p^6$) sont les électrons de cœur.

3) L'élément situé juste au-dessus du soufre a une configuration électronique se terminant en $2p^4$:



Il s'agit de l'élément de deuxième période, colonne 16, possédant 6 électrons de valence et $Z = 8$:

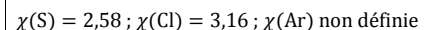
c'est l'oxygène.

L'électronégativité augmente de bas en haut dans une même colonne du tableau périodique :

L'électronégativité de l'oxygène est supérieure à celle du soufre.

4) L'échelle de Pauling est définie à partir de valeurs d'énergies de liaisons. Or les premiers gaz nobles (hélium, néon, argon), ne donnent lieu à aucune liaison chimique : il est donc impossible de leur attribuer une électronégativité de Pauling.

Le chlore est situé juste à droite du soufre dans la troisième période de la classification ; or l'électronégativité augmente de gauche à droite dans une même ligne du tableau périodique. On attribue donc :



Le cinabre

5) Le soufre a des propriétés similaires à l'oxygène. Il a une électronégativité assez élevée et tend à adopter la configuration électronique du gaz noble qui le suit (l'argon), en capturant deux électrons (pour devenir formellement $3s^2 3p^6$) : l'ion du soufre fréquemment rencontré dans les minerais est donc :

l'ion sulfure S^{2-} .

Le cinabre a pour formule HgS et est **neutre**. Par conséquent, l'ion du mercure a une charge opposée à celle du soufre, il s'agit de

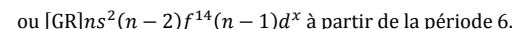
l'ion mercurique Hg^{2+} .

6) Les orbitales atomiques nommées d sont celles de nombre quantique secondaire $\ell = 2$. Or le nombre quantique magnétique m_ℓ est un entier relatif tel que $-\ell \leq m_\ell \leq \ell$, donc pour une orbitale d , m_ℓ peut prendre 5 valeurs différentes : $-2, -1, 0, +1, +2$, ce qui signifie qu'il **existe 5 orbitales d** pour chaque valeur de n (à partir de $n = 3$).

Selon le principe de Pauli, une orbitale ne peut décrire que deux électrons au maximum, donc les orbitales d d'un niveau n sont saturées avec 10 électrons. On pourra donc trouver des configurations électroniques de d^1 à d^{10} .

Le bloc d comporte donc 10 colonnes.

7) On sait d'après l'énoncé que le mercure fait partie du bloc d . Sa configuration électronique est donc (GR désignant le gaz rare précédent) :



Lors de l'ionisation, les électrons sont arrachés en premier à partir de l'orbitale atomique de nombre quantique principal la plus élevée. On retire donc les deux électrons de ns pour obtenir la configuration électronique de l'ion Hg^{2+} :



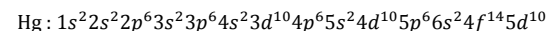
Or l'énoncé nous signale que l'ion Hg^{2+} ne contient pas d'électron célibataire. Or selon la règle de Hund, les électrons se placent à spins parallèles avant de s'apparier, par conséquent toute valeur $1 \leq x \leq 9$ entraîne la présence d'électrons célibataires. On en déduit que $x = 10$, l'ion Hg^{2+} et donc le mercure lui-même possèdent des orbitales d complètes.

Le mercure est donc situé dans la 10^{ème} colonne du bloc d . Celui-ci étant précédé des 2 colonnes du bloc s :

Le mercure est dans la colonne n°12 du tableau périodique.

Remarque : certains éléments du bloc d sont des exceptions à la règle de Klechkowski et ont des configurations électroniques en $ns^1(n-1)d^{x+1}$ voire $ns^0(n-1)d^{x+2}$, pour un total d'électrons d compris entre 4 et 10. Mais dans ce cas, le retrait de 2 électrons entraînera nécessairement le retrait d'électrons d et on ne pourra donc pas avoir une configuration en d^{10} pour l'ion M^{2+} .

8) On applique la règle de Klechkowski pour trouver la configuration électronique du mercure, sachant qu'elle se termine en $(n-1)d^{10}$, et qu'elle doit contenir une OA de $n_{max} = 6$. On doit donc rencontrer $6s^2$ sans rencontrer $7s^2$, ce qui s'obtient pour :



Le nombre total d'électrons est également le numéro atomique car l'atome est neutre :

$Z(Hg) = 80$

Schémas de Lewis et électrocinétique

Question de cours

Rappeler le schéma d'un pont diviseur de tension et établir la relation associée.

Exercice 1 : Chlorure de thionyle

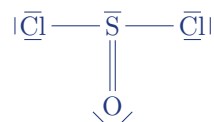
Construire le schéma de Lewis du chlorure de thionyle SOCl_2 , où l'atome de soufre est l'atome central auquel sont liés les trois autres atomes. Le soufre se trouve sous l'oxygène dans le tableau périodique.

Éléments de correction de l'exercice 1 :

▷ Répartition « naïve » : tous les atomes vérifient l'octet mais il y a des charges formelles.



▷ Répartition plus réaliste : le soufre est hypervalent (ce n'est pas un problème car il fait partie de la période 3) et il n'y a pas de charges formelles.



Exercice 2 : Autour du phosphore

Le phosphore, élément chimique de symbole P, a été isolé pour la première fois en 1669 par Hennig Brand ... alors qu'il cherchait la pierre philosophale. C'est un composant clé de nombreuses molécules biologiques, notamment l'ADN et l'ARN. C'est un constituant des os, des dents et de nombreux autres composés essentiels à la vie. Le phosphore ne se rencontre jamais dans la nature à l'état de corps simple, mais on peut par contre l'isoler. Il entre dans la composition de nombreux minéraux, notamment l'apatite, qui est la principale source de cet élément pour l'industrie, et dont de nombreux gisements se trouvent au Maroc, en Russie et aux États-Unis.

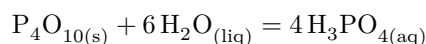
Le phosphore est le deuxième élément de la famille des pnictogènes qui constitue la quinzième colonne de la classification périodique.

1 - À partir de la position du phosphore dans la classification périodique, déterminer sa configuration électronique. En déduire son numéro atomique.

2 - Combien un atome de phosphore possède-t-il d'électrons de cœur, d'électrons de valence, et d'électrons célibataires ?

3 - Rappeler ce qui définit une famille d'éléments en termes de configuration électronique et de propriétés physico-chimiques. En déduire la configuration de l'élément se trouvant au dessus du phosphore dans le tableau périodique, puis l'identifier.

La combustion du phosphore blanc dans le dioxygène est une réaction très vive, entraînant la formation d'abondantes fumées blanches très irritantes constituées d'un oxyde de formule P_4O_{10} . La violence de cette réaction et la toxicité du phosphore et de son oxyde font des bombes incendiaires au phosphore des armes particulièrement redoutables. En effet, ce composé se dissout très facilement dans l'eau et donne de l'acide phosphorique H_3PO_4 , selon une transformation d'équation bilan



L'acide phosphorique est un triacide : en milieu basique, il peut perdre trois protons pour donner l'ion phosphate de formule brute PO_4^{3-} .

4 - Représenter le schéma de Lewis de l'ion phosphate, sachant qu'il ne compte aucune liaison O–O.

5 - En déduire le schéma de Lewis de l'acide phosphorique.

6 - On mesure dans cette molécule deux valeurs différentes pour les longueurs de liaison PO : 152 pm et 157 pm.

Attribuer les longueurs de liaison.

7 - Rappeler dans quelle colonne de la classification périodique se trouve le sodium. En déduire l'ion monoatomique le plus stable qu'il peut former.

8 - En déduire la formule chimique du phosphate de sodium solide, sachant qu'il s'agit d'un solide ionique constitué de l'ion phosphate et de l'ion du sodium en question.

Éléments de correction de l'exercice 2 :

1 Le phosphore fait partie de la quinzième colonne de la classification. Comme les premières colonnes sont occupées par le bloc s (deux colonnes) puis le bloc d (dix colonnes), on en déduit que le phosphore fait partie de la troisième colonne du bloc p . En outre, il est le deuxième élément de sa famille : il est donc situé sur la troisième ligne du tableau périodique.

La première ligne n'est occupée que par H et He .

On en déduit que sa configuration termine par $3p^3$, et s'écrit donc

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 \quad \text{d'où} \quad Z = 15.$$

2 Un atome de phosphore possède **dix électrons de cœur et cinq électrons de valence**. Parmi ces électrons de valence, **les trois électrons $3p$ sont célibataires**, d'après le principe de Hund.

Il est important d'évoquer explicitement Hund, pour bien montrer que vous ne répondez pas au hasard.

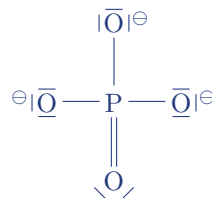
3 Une famille d'élément correspond à une colonne du tableau périodique. Tous les éléments d'une même famille ont **même configuration de valence**, ce qui leur confère des **propriétés physico-chimiques analogues**.

L'élément au dessus du phosphore a donc pour configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^3$: il s'agit de l'**azote**.

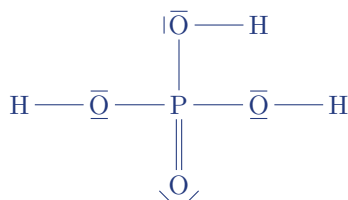
4 Les configurations électroniques ont déjà été écrites précédemment. On en déduit le nombre de doublets, sans oublier la charge.

$$N_d = \frac{5 + 4 \times 6 + 3}{2} = 16$$

Comme le phosphore appartient à la troisième période, il peut être hypervalent, en déduire le schéma de Lewis de l'ion est donc immédiat par la méthode simple :



5 Le schéma de Lewis s'obtient à nouveau directement en attachant un proton sur chaque oxygène chargé,



6 La longueur d'une liaison diminue avec la multiplicité de la liaison : la liaison double mesure donc 152 pm et les trois liaisons simples mesurent 157 pm.

7 Le sodium est situé dans la première colonne du tableau périodique, sa sous-couche en cours de remplissage est donc $3s^1$. On en déduit que la façon la plus simple pour un atome de sodium d'atteindre une configuration de gaz noble est de perdre un électron, ce qui forme le **cation Na^+** .

8 Le phosphate de sodium est un solide : il doit donc être neutre, les espèces chargées ne pouvant exister qu'en solution. Comme c'est un solide ionique, il est composé de la juxtaposition d'ions Na^+ et PO_4^{3-} . La seule façon d'assurer la neutralité est qu'il compte trois cations Na^+ pour un anion PO_4^{3-} , d'où **une formule brute Na_3PO_4** .