

Exercices – Structure de la matière

SM1

■ Constitution de l'atome

Ex-SM1.1 Masse atomique [C2/15]

Le kilogramme est une unité qui n'est pas adaptée à l'ordre de grandeur des masses des atomes. En physique atomique, on préfère utiliser l'unité de masse atomique (*u.m.a.*) qui est égale à 1/12 de la masse d'un atome de l'isotope 12 du carbone.

- 1) Calculer la valeur de l'unité de masse atomique.
- 2) Exprimer la masse d'un proton, d'un neutron et d'un électron en *u.m.a.*

Données : masse du proton : $m_p = 1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$; masse du neutron : $m_n = 1,6749 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$; masse de l'électron : $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$; nombre d'Avogadro : $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

- 3) En déduire qu'un isotope ${}_Z^A X$ a une masse molaire $M \simeq A \text{ g.mol}^{-1}$.

Rép : 1) $1 \text{ u.m.a.} = 1,661 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

2) $m_p = 1,007 \text{ u.m.a.}$; $m_n = 1,009 \text{ u.m.a.}$; $m_e = 5,485 \cdot 10^{-4} \text{ u.m.a.}$

Ex-SM1.2 Modèle de la goutte liquide [C1/5, 34]

Soit l'atome de carbone ${}_{6}^{12}C$:

- 1) Préciser son nombre d'électrons, de protons, de neutrons.
- 2) On admet que le noyau, supposé sphérique, a un rayon obéissant à la loi empirique : $R = \sqrt{2}A^{\frac{1}{3}}$ (en fermis). Sa masse est $m = 1,992 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$. Calculer son rayon R , sa masse volumique μ et sa densité d , puis sa charge volumique (ou densité volumique de charge) ρ .
- 3) En supposant que le noyau d'uranium vérifie la même loi, calculer le rayon et la masse volumique du noyau ${}_{92}^{238}U$.

Rép : 2) $R = 3,24 \cdot 10^{-15} \text{ m}$; $\mu = 1,4 \cdot 10^{17} \text{ kg.m}^{-3}$; $d = 1,4 \cdot 10^{14}$; $\rho = 6,75 \cdot 10^{24} \text{ C.m}^{-3}$

3) $R = 8,8 \cdot 10^{-15} \text{ m}$.

■ Électronégativité

Ex-SM1.3 Électronégativité des halogènes [C3/12]

Les énergies de première ionisation et d'attachement électronique des atomes des trois premiers halogènes sont indiquées dans le tableau ci-contre :

Halogène	Fluor	Chlore	Brome
Z	9	17	35
$\mathcal{E}_{i,1}$ (en eV)	17,4	13	11,8
$\mathcal{E}_{att,1}$ (en eV)	-3,3	-4	-3,8

- 1) Calculer l'électronégativité de Mulliken de ces trois atomes d'halogènes.
- 2) Comparer les valeurs d'électronégativité de ces halogènes et indiquer si l'évolution observée est en accord avec le sens d'évolution général dans la classification périodique.

Rép : 1) Attention : ne pas confondre $\mathcal{E}_{att,1}$ et AE ! L'application de la définition (\rightarrow Cf Cours) donne : $\chi_M(F) = k_M \cdot 10,35$; $\chi_M(Cl) = k_M \cdot 8,5$; $\chi_M(Br) = k_M \cdot 7,8$.

Ex-SM1.4 Oxydes basiques [C3/13]

- 1) Citer (noms et symboles) les représentants de la famille des alcalins.
- 2) Le sodium métallique $Na_{(s)}$ réagit sur l'eau pour former l'ion Na^+ selon la réaction d'équation $Na_{(s)} + H_2O \rightleftharpoons Na^+ + HO^- + \frac{1}{2}H_{2(g)}$
Écrire l'équation de la réaction du lithium métallique sur l'eau.
- 3) Écrire l'équation de la réaction du magnésium métallique $Mg_{(s)}$ sur l'eau, sachant que le magnésium est l'élément suivant le sodium dans la classification périodique.
Comment s'appelle la famille à laquelle appartient le magnésium ?
- 4) Par calcination des solutions précédentes, on obtient les oxydes $Li_2O_{(s)}$, $Na_2O_{(s)}$ et $MgO_{(s)}$ qui, mis en contact avec de l'eau, libèrent des cations métalliques et des ions HO^- . Inversement, les solutions aqueuses de trioxyde de soufre SO_3 sont acides (responsables de la formation de

SM1

pluies acides).

Indiquer comment évolue la différence d'électronégativité entre chacun des atomes de la 3^e période *Na*, *Mg*, *S* (colonne 16) et l'atome d'oxygène (2^e période, colonne 16).

En déduire un classement des oxydes précédents depuis le plus fortement ionique à celui qui l'est le moins.

Lier ce caractère ionique à leur comportement acido-basique.

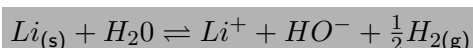
Solution Ex-SM1.4

1)

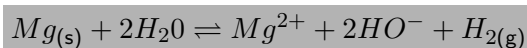
◇ **Définition** : La famille des **alcalins** comprend le lithium *Li*, le sodium *Na* et le potassium *K* – puis le rubidium *Rb*, le césium *Cs* et le francium *Fr*.

2) Le lithium est, tout comme le sodium, membre de la famille des alcalins.

Il réagit donc avec l'eau selon



3) Le magnésium forme facilement des ions Mg^{2+} . L'équation de réaction fera donc intervenir deux molécules d'eau, deux ions hydroxyde HO^- et une molécule de dihydrogène :



Le magnésium appartient à la famille des « alcalino-terreux ».

◇ **Définition** : La famille des **alcalino-terreux** comprend le béryllium *Be*, le magnésium *Mg* et le calcium *Ca* – puis le strontium *Sr*, le baryum *Ba* et le radium *Ra*.

3)

Une **liaison** $A-B$ sera d'autant plus **ionique** que la différence d'électronégativité $|\chi(A) - \chi(B)|$ entre les atomes A et B sera grande.
À la limite, si $\chi(A) \ll \chi(B)$, la liaison $A-B$ est totalement ionique, du type : $A^{p+} \dots B^{p-}$

Les atomes de *Na*, *Mg* et *S* appartiennent tous à la 3^e période de la classification périodique et sont situés dans les colonnes 1, 2 et 16. L'électronégativité augmentant lorsqu'on se déplace de gauche à droite de la classification périodique, on a donc : $\chi(Na) < \chi(Mg) < \chi(S)$. De plus, l'électronégativité augmente lorsqu'on se déplace de bas en haut dans la classification périodique. L'oxygène étant situé directement au-dessus du soufre dans la classification périodique, son électronégativité est donc plus élevée.

On a alors l'ordre d'électronégativité suivant : $\chi(Na) < \chi(Mg) < \chi(S) < \chi(O)$.

La différence d'électronégativité diminue donc lorsqu'on passe du couple $Na-O$ au couple $Mg-O$ puis au couple $S-O$:

$$|\chi(Na) - \chi(O)| > |\chi(Mg) - \chi(O)| > |\chi(S) - \chi(O)|$$

L'oxyde de sodium Na_2O est donc très ionique, suivi de l'oxyde de magnésium MgO alors que le trioxyde de soufre SO_3 sera le moins ionique des ces trois oxydes.

Plus un oxyde est ionique et plus il libère facilement (lorsqu'on le place en solution) le dianion O^{2-} qui réagit avec l'eau selon la réaction : $O^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2HO^-$.

Un oxyde est d'autant plus basique qu'il est ionique.

On retrouve les résultats établis en **TP-cours** : Un oxyde est d'autant plus basique que l'atome lié à l'oxygène est à gauche de la classification périodique. Inversement, les oxydes des atomes situés à droite de la classification périodique ont un caractère plutôt acide.

■ Configuration électronique

Ex-SM2.1 Classification périodique [C14/27; C7/111]

- 1) Quel est le nombre maximal d'orbitales atomiques d'une sous-couche s , p , d et f ? En déduire le nombre d'électrons maximal sur une sous-couche s , p , d et f – puis sur une couche n .
- 2) Justifier le nombre de colonnes des blocs s , p , d et f du tableau périodique.

Ex-SM2.2 Atomes (1) [C10/18]

- 1) Préciser la configuration électronique des atomes ${}_5B$, ${}_6C$, ${}_7N$, ${}_8O$, ${}_9F$ et ${}_{10}Ne$. Faire apparaître les électrons de la couche de valence.
- 2) Représenter schématiquement les électrons sur les niveaux d'énergie.

Ex-SM2.3 Atomes (2) [C10/18]

Donner la configuration électronique des atomes ${}_{19}K$, ${}_{40}Zr$ et ${}_{71}Lu$. Pour chacun de ces atomes, on précisera les électrons de valence ainsi que les électrons de la couche *la plus* externe.

Ex-SM2.4 Ions [C9/6.7; C3/188]

- 1) Établir la configuration électronique, dans l'état fondamental, des ions suivants : F^- ($Z = 9$) et Ba^{2+} ($Z = 56$). Pour quelle raison ces ions peuvent facilement se former?
- 2) Représenter schématiquement l'occupation des cases quantiques par les électrons des ions C^+ ($Z = 6$), S^- ($Z = 16$).
- 3) Configuration électronique de Fe^{2+} ($Z = 26$) (Attention, il s'agit d'un métal de transition!).

Ex-SM2.5 Isotopes de l'uranium (**) (d'après CCP) [C9/8; cf. C3/198]

L'uranium de numéro atomique $Z = 92$ existe principalement sous forme de deux isotopes : ${}^{235}U$ et ${}^{238}U$. L'uranium naturel est principalement constitué de l'isotope 238 : il faut donc l'enrichir en isotope 235 pour l'utiliser comme combustible nucléaire.

- 1) La configuration électronique de l'uranium est $[Rn]5f^36d^17s^2$. La règle de Klechkowsky est-elle vérifiée?
- 2) Quel est le nombre d'électrons de valence de l'uranium? Ce nombre correspond au degré d'oxydation maximal possible de l'uranium.

Retenir : le nombre d'électrons de valence d'un élément (sous forme atomique) correspond au degré d'oxydation maximal possible de cet élément.

- 3) Le combustible, sous forme de pastilles, est placé dans des gaines en zirconium (${}_{40}Zr$) choisi pour sa transparence aux neutrons produits par les réactions de fission. Quelle est la configuration électronique du zirconium? À quelle colonne appartient-il? ()
- 4) Ce zirconium doit être très pur et en particulier débarrassé des traces de son homologue supérieur dans la même colonne de la classification périodique : le hafnium. Quel est le numéro atomique de cet élément?
- 5) Quel degré d'oxydation peut-on a priori prévoir pour l'élément zirconium?

Rq : travailler d'abord Ex-SM2.3

Ex-SM2.6 Le laiton (*) (d'après CCP) [C3/199]

Le laiton (cuivre jaune dans le langage populaire) est un alliage de cuivre ($Z = 29$) et de zinc ($Z = 30$) avec éventuellement d'autres métaux à l'état de traces, de teneur massique en cuivre comprise entre 50 et 90%.

- 1) Le cuivre possède deux isotopes stables, l'isotope 63 et l'isotope 65. Connaissant la masse molaire du cuivre, $M = 63,6 \text{ g.mol}^{-1}$, déterminer l'abondance relative en chacun des isotopes (on considérera que la masse molaire est égale au nombre de masse de l'isotope).
- 2) Écrire la structure électronique des atomes de cuivre (Cu) et de zinc (Zn). Les règles de remplissage sont-elles respectées dans le cas de ces deux atomes?
- 3) Le principe de détermination de la teneur en cuivre du laiton se base sur une oxydation des deux métaux et sur le dosage des ions obtenus : les ions Cu^{2+} et Zn^{2+} .

Le dosage de l'ion Cu^{2+} est basé sur une réaction avec les ions iodure I^- en vue de former le diiode I_2 . Donner la configuration électronique de l'atome d'iode et de l'ion iodure ($Z = 53$).

4) En déduire l'explication de la stabilité de l'ion I^- .

Rép : 1) $x(^{63}Cu) = 70\%$; $x(^{65}Cu) = 30\%$; 2) → Cf Cours SM2.IV.3;

3) $I : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^5$; $I^- : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$;

4) Stabilité de I^- car du point de vue des configurations électroniques : $[I^-] = [Xe]$.

■ Hydrogène et hydrogénoïdes

Ex-SM2.7 Ion hélium He^+ [C9/7-8]

L'ion hélium He^+ présente un spectre d'émission discontinu constitué de séries de raies correspondant à la transition entre deux niveaux d'énergie $\mathcal{E}_{n=j}$ et $\mathcal{E}_{n=i}$ avec $j > i$. Pour les ions de ce type (hydrogénoïde constitué d'un noyau et d'un seul électron) l'énergie de l'électron de nombre quantique principal n est donnée par la relation $\mathcal{E}_n = -\frac{\mathcal{E}_1}{n^2}$

1) Sachant que la désexcitation du niveau $n = 2$ au niveau $n = 1$ s'accompagne pour cet ion de l'émission d'une radiation de longueur d'onde $\lambda = 30,378 \text{ nm}$, donner la valeur de \mathcal{E}_1 en J et en eV .

2) Comparer cette valeur à celle correspondant à l'atome d'hydrogène : $\mathcal{E}_1(H) = 13,6 \text{ eV}$.

Données : $c = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$; $e = 1,60.10^{-19} \text{ C}$; $\mathcal{N}_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Ex-SM2.8 Constante de Rydberg pour l'ion ${}_3Li^{2+}$ (*) [C10/23]

1) Donner la configuration électronique de l'ion ${}_3Li^{2+}$. Avec quel atome est-il isoélectronique? On peut penser que son spectre d'émission ressemble à celui de l'hydrogène.

2) Déterminer la valeur de la constante de Rydberg R_{Li} à l'aide des trois premiers nombres d'onde $\sigma_{m \rightarrow 1}$ ($m \in \{2, 3, 4\}$) de la série de Lyman (retour au niveau $n = 1$) :

$$740\,747 \text{ cm}^{-1}; 877\,924 \text{ cm}^{-1}; 925\,933 \text{ cm}^{-1}$$

3) Quelle est la valeur de l'énergie (en J et en eV) associée à la réaction : $Li_{(g)}^{2+} \rightarrow Li_{(g)}^{3+} + e^-$

Ex-SM2.9 Diagramme énergétique simplifié de l'atome de lithium (**) [C10/23]

1) Donner la configuration électronique de l'atome de lithium dans l'état fondamental.

2) Quelle transition électronique subit l'électron célibataire de l'atome de lithium lorsqu'il y a ionisation de l'atome?

L'énergie d'ionisation vaut $5,39 \text{ eV}$.

On se propose de tracer le diagramme d'énergie simplifié de l'atome de lithium en utilisant les longueurs d'onde des transitions émises :

Transition	$2p \rightarrow 2s$	$3s \rightarrow 2p$	$3p \rightarrow 2s$	$4s \rightarrow 2p$	$3d \rightarrow 2p$	$4p \rightarrow 2p$
λ en nm	671	812	323	610	497	427

3) Trouver la relation entre les différences d'énergie des différentes sous-couches exprimées en eV et la longueur d'onde en nm .

4) Représenter le diagramme d'énergie simplifié du lithium.

5) Quelle énergie supplémentaire doit-on fournir à l'électron sur la sous-couche $3s$ pour l'amener à l'infini? Quelle est la longueur d'onde du laser à utiliser?

Solution Ex-SM2.1

Le bloc s correspond au remplissage des sous-couches ns susceptibles de contenir au plus 2 électrons (col. 1 à 2), le bloc d à celui des sous-couches $(n-1)d$ susceptibles de contenir au plus 10 électrons (col. 3 à 12), le bloc p correspond au remplissage des sous-couches np susceptibles de contenir au plus 6 électrons (col. 13 à 18) – quant au bloc f , il correspond au remplissage des sous-couches $(n-2)f$ susceptibles de contenir au plus 14 électrons (deux lignes sous le tableau associées aux périodes $n = 6$ et $n = 7$).

Solution Ex-SM2.2

${}_5B : 1s^2 2s^2 2p^1$ (3 e^- de val.)	$\begin{array}{c} \uparrow \\ \hline E_{n,\ell} \\ \hline 2p^1 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \uparrow \\ \hline E_{n,\ell} \\ \hline 2p^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \uparrow \uparrow \\ \hline E_{n,\ell} \\ \hline 2p^3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \\ \hline E_{n,\ell} \\ \hline 2p^4 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \\ \hline E_{n,\ell} \\ \hline 2p^5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \\ \hline E_{n,\ell} \\ \hline 2p^6 \end{array}$
${}_6C : 1s^2 2s^2 2p^2$ (4 e^- de val.)	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \hline 2s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \hline 2s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \hline 2s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \hline 2s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \hline 2s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \hline 2s^2 \end{array}$
${}_7N : 1s^2 2s^2 2p^3$ (5 e^- de val.)	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \hline 1s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \hline 1s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \hline 1s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \hline 1s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \hline 1s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \hline 1s^2 \end{array}$
${}_8O : 1s^2 2s^2 2p^4$ (6 e^- de val.)	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \hline 1s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \hline 1s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \hline 1s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \hline 1s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \hline 1s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \hline 1s^2 \end{array}$
${}_9F : 1s^2 2s^2 2p^5$ (7 e^- de val.)	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \hline 1s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \hline 1s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \hline 1s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \hline 1s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \hline 1s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \hline 1s^2 \end{array}$
${}_{10}Ne : 1s^2 2s^2 2p^6$ (8 e^- de val.)	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \hline 1s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \hline 1s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \hline 1s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \hline 1s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \hline 1s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \hline 1s^2 \end{array}$
	${}_5B$	${}_6C$	${}_7N$	${}_8O$	${}_9F$	${}_{10}Ne$

Solution Ex-SM2.3

On utilise la règle de Klechkowsky sachant que les sous-couches s , p , d et f ne peuvent contenir au maximum que 2, 6, 10 et 14 électrons.

Pour les électrons de valence, on revient à la définition :

◇ **Définition** : Les électrons de valence sont ceux de la couche de plus grand nombre quantique principal n et (lorsque la situation se présente) ceux des sous-couches en cours de remplissage.

- ${}_{19}K : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$, soit : $[Ar]4s^1$
 \rightarrow 1 électron de valence ($4s^1$) = 1 électron sur la couche la plus externe (pour $n = 4$)
- ${}_{40}Zr : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^2$, soit : $[Kr]4d^2 5s^2$
 \rightarrow 4 électrons de valence (2 sur $4d^2$ et 2 sur $5s^2$)
 \rightarrow 2 électrons sur la couche la plus externe (pour $n = 5$)
- ${}_{71}Lu : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^1$, soit : $[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$
 \rightarrow 3 électrons de valence (pour $6s^2$ et pour la sous-couche $5d^1$ en cours de remplissage)
 \rightarrow 2 électrons sur la couche la plus externe (pour $n = 6$).

Solution Ex-SM2.4

1) F^- ($Z = 9$) : $1s^2 2s^2 2p^6$; Ba^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^0$. F^- et Ba^{2+} ont la même configuration électronique que le gaz rare le plus proche (Ne pour F^- et Xe pour Ba^{2+}).
 2/3) \rightarrow Cf Cours.

Solution Ex-SM2.8

1) L'ion ${}_3Li^{2+}$ n'a qu'un seul électron : il s'agit d'un ion hydrogénoïde, il est isoélectronique de l'hydrogène. Configuration électronique : $1s^1$.

2) La formule de Rydberg s'applique à l'ion Li^{2+} car c'est un ion hydrogénoïde – soit, pour une émission à la longueur d'onde $\lambda_{m \rightarrow n} : \frac{1}{\lambda_{m \rightarrow n}} = R_{Li} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$ (avec $m > n$)

Soit, pour une transition du niveau énergétique m au niveau fondamental $n = 1$ (série de Lyman) :

$$\sigma_{m \rightarrow 1} = \frac{1}{\lambda_{m \rightarrow 1}} = R_{Li} \left(1 - \frac{1}{m^2} \right) \Rightarrow R_{Li} = \sigma_{m \rightarrow 1} \frac{m^2}{m^2 - 1}$$

L'énergie du photon émis est d'autant plus grande ($\mathcal{E}_\varphi = \mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_m = h\nu_{m \rightarrow 1} = h \frac{c}{\lambda_{m \rightarrow 1}} = hc\sigma_{m \rightarrow 1}$)

que m est grand. De même donc pour le nombre d'onde. D'où :

$$\left. \begin{array}{l} m = 2 \quad \sigma_{2 \rightarrow 1} = 740\,747 \text{ cm}^{-1} \quad R_{Li} = 98\,766\,3 \text{ cm}^{-1} = 98\,766\,300 \text{ m}^{-1} \\ m = 3 \quad \sigma_{3 \rightarrow 1} = 877\,924 \text{ cm}^{-1} \quad R_{Li} = 98\,766\,5 \text{ cm}^{-1} = 98\,766\,500 \text{ m}^{-1} \\ m = 4 \quad \sigma_{4 \rightarrow 1} = 925\,933 \text{ cm}^{-1} \quad R_{Li} = 98\,766\,2 \text{ cm}^{-1} = 98\,766\,200 \text{ m}^{-1} \end{array} \right\} R_{Li} \simeq 98\,766\,300 \text{ m}^{-1}$$

3) L'ionisation de l'ion Li^{2+} correspond à une transtion énergétique de l'électron de l'ion Li^{2+} depuis le niveau fondamental ($n = 1$) au niveau où il n'y a plus aucune interaction entre l'électron et le noyau, c'est-à-dire $n = \infty$.

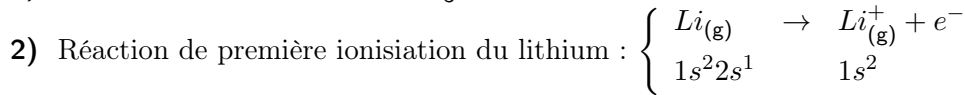
D'après la formule de Rydberg : $\frac{1}{\lambda_{\infty \rightarrow 1}} = R_{Li}$, d'où :

$$\mathcal{E}_{i,3} = \mathcal{E}_{\infty} - \mathcal{E}_1 = \frac{hc}{\lambda_{\infty \rightarrow 1}} = h.c.R_{Li} \simeq 6,63.10^{-34} \times 3.10^8 \times 98\,766\,300$$

soit : $\boxed{\mathcal{E}_{i,3} = 1,964.10^{-17} \text{ J} = 122,8 \text{ eV}}$

Solution Ex-SM2.9

1) Configuration électronique de ${}_3Li$: $1s^2 2s^1$



L'électron doit donc passer de la couche 2s au niveau d'énergie de nombre quantique principal infini où l'énergie est nulle (aucune interaction entre l'électron et le noyau). Donc, l'énergie de première ionisation s'écrit *de manière approchée* ¹ :

$$\mathcal{E}_{i,1} = \mathcal{E}_{\infty} - \mathcal{E}_{2s} = 5,39 \text{ eV} \Rightarrow \boxed{\mathcal{E}_{2s} = -5,39 \text{ eV}}$$

3) Comme il ya quantification des niveaux d'énergies électroniques et qu'une transition (entre le niveau i et le niveau j) a lieu par émission ou absorption d'un photon d'énergie $\mathcal{E}_{\varphi} = h\nu$, on a, pour une émission d'énergie : $|\Delta\mathcal{E}_{i \rightarrow j < i}| = \mathcal{E}_{\varphi} = h.c = \frac{hc}{\lambda}$

L'unité scientifique internationale de l'énergie étant le joule ($1 \text{ J} = \frac{1}{1,6.10^{-19}} \text{ eV}$) et celle de la longueur étant le mètre ($1 \text{ m} = 10^9 \text{ nm}$) :

$$|\Delta\mathcal{E}_{i \rightarrow j < i}| \text{ (en eV)} = \frac{h.c}{10^{-9}.\lambda \text{ (en nm)}} \frac{1}{1,6.10^{-19}} = \frac{6,63.10^{-34} \times 3.10^8}{10^{-9}.\lambda \text{ (en nm)}} \frac{1}{1,6.10^{-19}}$$

$$\boxed{|\Delta\mathcal{E}_{i,j}| \text{ (en eV)} = \frac{1\,243}{\lambda \text{ (en nm)}}$$

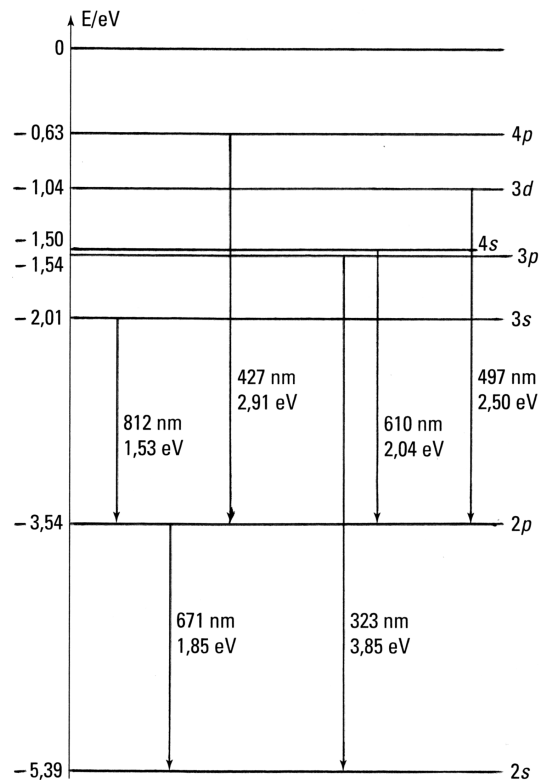
4) Les variations d'énergies mises en jeu lors des différentes transitions sont :

Transition $i \rightarrow j$	$2p \rightarrow 2s$	$3s \rightarrow 2p$	$3p \rightarrow 2s$
λ en nm	671	812	323
$\Delta\mathcal{E}_{i,j}$ en eV	-1,85	-1,53	-3,85

→ $\mathcal{E}_{2p} = \Delta\mathcal{E}_{2p \rightarrow 2s} - \mathcal{E}_{2s} = -3,54 \text{ eV}$
 → $\mathcal{E}_{3s} = -\Delta\mathcal{E}_{3s \rightarrow 2p} + \mathcal{E}_{2p} = -2,01 \text{ eV}$
 → $\mathcal{E}_{3p} = -\Delta\mathcal{E}_{3p \rightarrow 2s} + \mathcal{E}_{2s} = -1,54 \text{ eV}$

Transition $i \rightarrow j$	$4s \rightarrow 2p$	$3d \rightarrow 2p$	$4p \rightarrow 2p$
λ en nm	610	497	427
$\Delta\mathcal{E}_{i,j}$ en eV	-2,04	-2,50	-2,91

→ $\mathcal{E}_{4s} = -\Delta\mathcal{E}_{4s \rightarrow 2p} + \mathcal{E}_{2p} = -1,50 \text{ eV}$
 → $\mathcal{E}_{3d} = -\Delta\mathcal{E}_{3d \rightarrow 2p} + \mathcal{E}_{2p} = -1,04 \text{ eV}$
 → $\mathcal{E}_{4p} = -\Delta\mathcal{E}_{4p \rightarrow 2p} + \mathcal{E}_{2p} = -0,63 \text{ eV}$



5) L'énergie à fournir correspond à la variation d'énergie entre le niveau \mathcal{E}_{3s} et le niveau d'énergie nulle $\mathcal{E}_{\infty} = 0 \text{ eV}$. Donc : $\Delta\mathcal{E}_{3s \rightarrow \infty} = 2,01 \text{ eV} = \mathcal{E}_{\varphi}$. Cette énergie doit être fournie par un laser

de longueur d'onde $\lambda = \frac{1\,243}{\Delta\mathcal{E}_{3s \rightarrow \infty}} = 618,4 \text{ nm}$

1. **Attention!** en toute rigueur, on ne doit pas considérer que l'énergie de première ionisation $\mathcal{E}_{i,1} = \mathcal{E}(X_{(g)}) - \mathcal{E}(X_{(g)}^+)$ est égale à l'énergie de la sous-couche de l'électron arraché. En effet, les électrons restant dans le cation (lorsqu'il en reste, c'est-à-dire lorsque X n'est pas un hydrogénoïde!) ont des énergies différentes de celles qu'ils avaient dans l'atome! Mais cette différence est cependant faible : $\mathcal{E}_{i,1} \simeq \mathcal{E}_{\infty} - \mathcal{E}_{e^- \text{ arraché}}$

Ex-SM2.10 Conversions longueur d'onde \leftrightarrow fréquence \leftrightarrow énergie²

En prenant $c \simeq 3.10^8 \text{ m}$ et $h \simeq 6,63.10^{-34} \text{ J.s}$, compléter le tableau ci-contre :

Gamme	λ	ν	\mathcal{E} en eV
radio FM		100 MHz	
micro onde	10 cm		
I.R.	100 μm		
jaune	580 nm		
U.V. proche	100 nm		
rayons X	100 pm		

Ex-SM2.11 Couleur de rayonnement

Lors d'une réaction chimique est libérée une énergie de 250 kJ.mol^{-1} . Cette déperdition se fait exclusivement par rayonnement. Quelle est sa couleur ?

Ex-SM2.12 Spectres

On rappelle que $R_H \simeq 109\,740 \text{ cm}^{-1}$.

- Calculer les quatre plus grandes longueurs d'ondes des séries de Balmer ($n = 2$), Lyman ($n = 1$) et Paschen ($n = 3$).
- Quelle est la limite inférieure des longueurs d'onde pour ces quatre séries ?
- Quel est le domaine spectral de chacune ?

Ex-SM2.13 Énergie potentielle

Sachant que $R_H \simeq 109\,740 \text{ cm}^{-1}$, $c \simeq 299\,800\,000 \text{ m.s}^{-1}$, $1 \text{ eV} = 1,6.10^{-19} \text{ J}$, $h = 6,626.10^{-34} \text{ J.s}$, calculer avec 4 chiffres significatifs l'énergie potentielle d'un atome d'hydrogène dans son état fondamental.

Ex-SM2.14 Énergie d'excitation

Quelle énergie molaire $\Delta\mathcal{E}_m$ faut-il fournir à de l'hydrogène pour le faire passer de la couche $n = 2$ à la couche $n = 4$?

Quelle serait la longueur d'onde du rayonnement correspondant ?

Ex-SM2.15 Configuration électroniques de : ${}_{23}V$; ${}_{35}Br$; ${}_{43}Tc$; ${}_{74}X$; ${}_{82}Pb$; ${}_{94}Pu$?**Ex-SM2.16** Paramagnétisme Le phosphore ${}_{15}P$ est-il paramagnétique ?**Ex-SM2.17** Numéro atomique

Dans $\underline{X}\bullet$, les électrons de valence appartiennent à la couche $n = 3$. Quel est le nom, le symbole et le numéro atomique de cet élément X ?

Ex-SM2.18 Schéma de Lewis

Donner les formes de Lewis du potassium ${}_{19}K$ et de l'iode ${}_{53}I$.

Solution Ex-SM2.11

Puisque $\Delta\mathcal{E}_m = 250 \text{ kJ.mol}^{-1}$, on en déduit la libération d'énergie par entité (réactif de la réaction chimique) : $\Delta\mathcal{E} = \frac{\mathcal{E}_m}{N_A} = \frac{250.10^3}{6,02.10^{23}} = 4,15.10^{-19} \text{ J}$. La longueur d'onde du photon émis correspondant est : $\lambda = \frac{h.c}{\Delta\mathcal{E}} = \frac{6,63.10^{-34} \times 3.10^8}{4,15.10^{-19}} = 478 \text{ nm}$ (radiation bleue).

2. Pour un photon :
- $$\mathcal{E}_\varphi = h.\nu = \frac{h.c}{\lambda}$$

Gamme	λ	ν	\mathcal{E} en eV
radio FM	3 m	100 MHz	413 neV
micro onde	10 cm	3 GHz	12 μeV
I.R.	100 μm	3 THz	12 meV
jaune	580 nm	517 THz	2,1 eV
U.V. proche	100 nm	3 000 THz	12,4 eV
rayons X	100 pm	3.10^{18} Hz	12 keV

Solution Ex-SM2.12

Loi de Ritz-Rydberg : $\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$ avec $m > n$. On en déduit que λ est une fonction décroissante de m lorsque n est fixé. Donc les quatre plus grandes longueur d'onde de chaque série sont donc celles de plus petites valeurs possible de m ($m \in [|n+1, n+4|]$). La limite inférieure est donnée par $m \rightarrow +\infty$.

	Lyman ($n = 1$)	Balmer ($n = 2$)	Paschen ($n=3$)
$m = 1$			
$m = 2$	121,5		
$m = 3$	102,5	656,1	
$m = 4$	97,2	486,0	1 874,6
$m = 5$	94,9	433,9	1 281,4
$m = 6$		410,1	1 093,5
$m = 7$			1 004,6
$m \rightarrow +\infty$	91,1	364,5	820,1
Domaine	U.V.	Visible	I.R.
Intervalle	91,1 nm – 121,5 nm	364,5 nm – 656,1 nm	820,1 nm – 1 874 nm

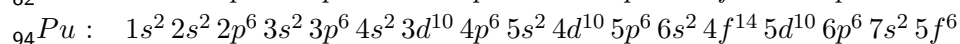
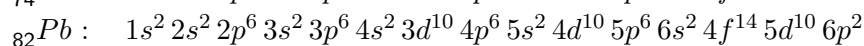
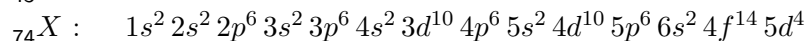
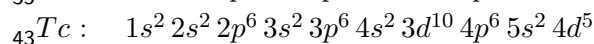
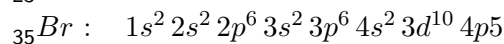
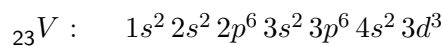
Solution Ex-SM2.13

Cours : Revoir l'établissement de l'expression $\mathcal{E}_n = -\frac{h.c.R_H}{n^2}$, avec $h.c.R_H = 13,62 \text{ eV}$.

Solution Ex-SM2.14

$$\Delta\mathcal{E}_{2 \rightarrow 4} = \frac{-13,6}{4^2} - \frac{-13,6}{2^2} = 2,55 \text{ eV} = 4,08 \cdot 10^{-19} \text{ J} = \mathcal{E}_\varphi = \frac{hc}{\lambda},$$

$$\text{soit : } \lambda = \frac{hc}{\Delta\mathcal{E}_{2 \rightarrow 4}} \simeq 488 \text{ nm} \text{ et } \Delta\mathcal{E}_{2 \rightarrow 4, m} = \Delta\mathcal{E}_{2 \rightarrow 4} \cdot \mathcal{N}_A \simeq 245,6 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

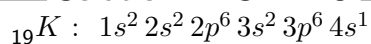
Solution Ex-SM2.15**Solution Ex-SM2.16**

Configuration électronique du phosphore ${}_{15}\text{P} : [{}_{10}\text{Ne}] 3s^2 3p^3 : \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow}$

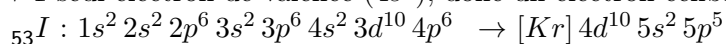
→ Cet atome a trois électrons célibataires sur sa couche externe. Il est paramagnétique

Solution Ex-SM2.17

Il s'agit de l'aluminium ${}_{13}\text{Al}$

Solution Ex-SM2.18

→ 1 seul électron de valence ($4s^1$), donc un électron célibataire : $K \bullet$



→ 7 électrons de valence ($5s^2 5p^5$), 3 doublets et 1 électron célibataire : $|\bar{I} \bullet$

Ex-SM3.1 Représentation de Lewis

Représenter le mésomère le moins chargé en forme de Lewis des molécules acycliques suivantes. L'atome central est représenté en gras en cas d'ambiguïté.

- 1) H_2O , ion hydroxyde OH^- , ion hydronium H_3O^+ , peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , proton H^+ .
- 2) Ammoniac NH_3 , ammonium NH_4^+ , amidure NH_2^- .
- 3) Quelques gaz : dihydrogène, méthane CH_4 , difluor F_2 , dichlore Cl_2 , dioxygène O_2 , diazote N_2 , monoxyde de carbone CO , dioxyde de carbone CO_2 , ozone O_3 .
- 4) Quelques composés (NO) : monoxyde d'azote NO , ion nitronium NO_2^+ , ion nitrite NO_2^- , ion nitrate NO_3^- puis quelques dimères NNO , $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}$, $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2$, $\text{ON}-\text{NO}$
- 5) Le nitrosyle NO^+ :
 - a) Proposer une structure.
 - b) Le nitrosyle est formé par la réaction $\text{NO} \rightarrow \text{NO}^+ + e^-$. En partant de la structure de Lewis du monoxyde d'azote (cf. 2)), et en arrachant l'électron célibataire, on obtient le bon mésomère.
- 6) Les acides : cyanhydrique HCN , bicarbonique H_2CO_3 , sulfurique H_2SO_4 , méthanoïque $\text{H}-\text{COOH}$, méthanol CH_3OH , acide hypochloreux HClO , nitrique HNO_3 .
- 7) Les bases : Effectuer l'exercice sans regarder les formes acides de la question précédente, puis vérifier. Ion cyanure CN^- , ion carbonate CO_3^{2-} , ion sulfate SO_4^{2-} , ion méthanoate $\text{H}-\text{COO}^-$, ion méthanolate CH_3O^- , ion hypochlorite ClO^- .
- 8) AlCl_3 , ICl_3 , O_2^{2-} , BrO^- , CCl_4 , BBr_3 , BH_4^- , PH_4^+ , PCl_5 , SF_6 , ion perchlorate ClO_4^- , trioxyde de soufre SO_3 , dioxyde de soufre SO_2 , phosgène Cl_2CO .
- 9) Des classiques rédox :
 - a) l'ion permanganate MnO_4^- ($_{25}\text{Mn}$)
 - b) l'ion dichromate $[\text{O}(\text{CrO}_3)_2]^{2-}$ où chaque chrome ($_{24}\text{Cr}$) a le même nombre d'oxydation
 - c) l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ où un soufre est l'atome central entouré de trois O et un S.

Ex-SM3.2 Théorie de Lewis et Méthode VSEPR

- 1) Déterminer la forme des molécules suivantes et les dessiner sans regarder le cours : PCl_5 , CO_2 , SF_6 , NO_3^- , SO_4^{2-} , SO_2 , H_3O^+ , IF_5O , NH_2^- , BeCl_2 , AlCl_3 , ClO_2 , ClO_3^- , NH_4^+ .
- 2) Quel est l'angle que font les liaisons dans l'ion nitronium NO_2^+ ?
- 3) Estimer l'angle que font les liaisons dans l'ion nitrite NO_2^- .
- 4) L'angle expérimental que font les liaisons dans le dioxyde d'azote NO_2 est de 134° . Que peut-on en conclure quant au mésomère le plus stable ?

Ex-SM3.3 Géométrie des composés iodés [C19/40]

L'iode forme de nombreux composés avec l'oxygène ou les autres halogènes. Citons : IO_3^- , IO_4^- , ICl_2^+ , ICl_4^- , ICl_3 , ICl_4^+ .

→ Pour chacun de ces édifices, donner une formule de Lewis (on écrira directement le mésomère de plus fort poids)

→ par la méthode V.S.E.P.R., déduire la géométrie globale de l'édifice, puis, en optimisant la position des doublets libres, la géométrie réelle de la matière.

Ex-SM3.4 Le chlorure stanneux [C20/663]

Le chlorure d'étain (II) SnCl_2 est utilisé en tant qu'agent réducteur en chimie organique.

- 1) Proposer une représentation de Lewis de la molécule de chlorure d'étain (II) ne faisant pas apparaître de charge formelle.
- 2) Peut-on qualifier SnCl_2 d'acide de Lewis ? de base de Lewis ? Justifier.
- 3) Prévoir la géométrie de la molécule, et donner une valeur approchée de l'angle $\text{Cl}-\text{Sn}-\text{Cl}$.
- 4) Expérimentalement, on a déterminé la valeur de cet angle $\text{Cl}-\text{Sn}-\text{Cl}$: 95° . Proposer une interprétation.

5) Les rayons covalents des atomes d'étain et de chlore sont respectivement égaux à $r(\text{Sn}) = 147 \text{ pm}$ et $r(\text{Cl}) = 95 \text{ pm}$. Déterminer la longueur de la liaison Sn—Cl.

Données : $Z(\text{Sn}) = 50$ et $Z(\text{Cl}) = 7$.

Ex-SM3.5 Composés halogénés du phosphore [C20/663]

- 1) Quelle est la géométrie du pentafluorure de phosphore PF_5 ? Indiquer la valeur des angles.
- 2) Dans l'état solide, le pentachlorure de phosphore possède une structure ionique faisant intervenir les espèces PCl_4^+ et PCl_6^- . Déterminer la géométrie de ces deux ions.
- 3) Proposer trois géométries possibles pour le composé PCl_3F_2

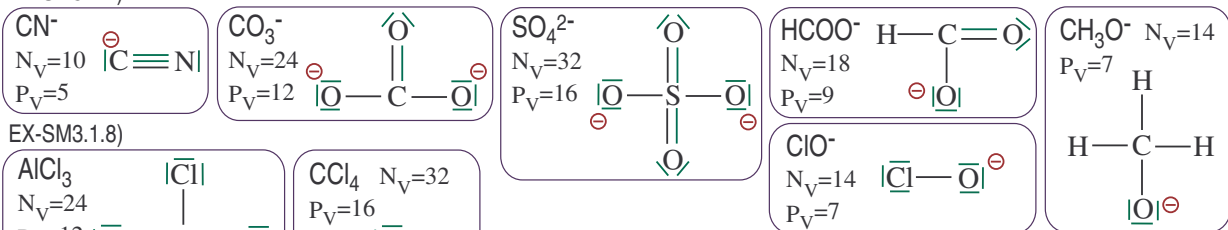
■ Comment établir la formule de Lewis d'une molécule ?

□ **Méthode 1.**— Pour écrire la formule de Lewis d'un édifice (molécule ou ion) :

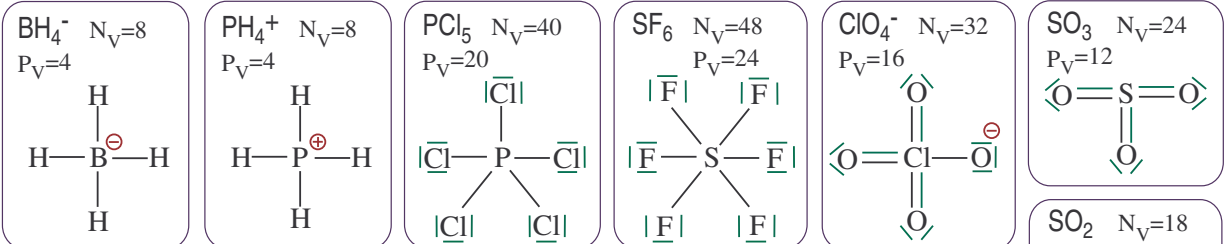
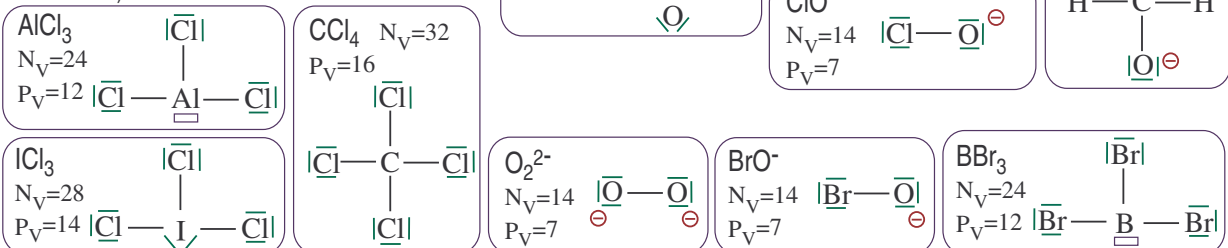
- ① Déterminer le nombre N_V d'électrons de valence de l'édifice ;
- ② En déduire le nombre P_V de doublets d'électrons (liants ou libres) et (si N_V est impair) l'existence d'un électron célibataire ;
- ③ Disposer les éléments autour de l'atome central **avec une simple liaison** ;
- ④ Compléter (avec des **liaisons multiples** ou des **doublets non liants**) pour respecter la règle de l'octet et du duet ;
- ⑤ Calculer les **charges formelles**.

Solution Ex-SM3.1

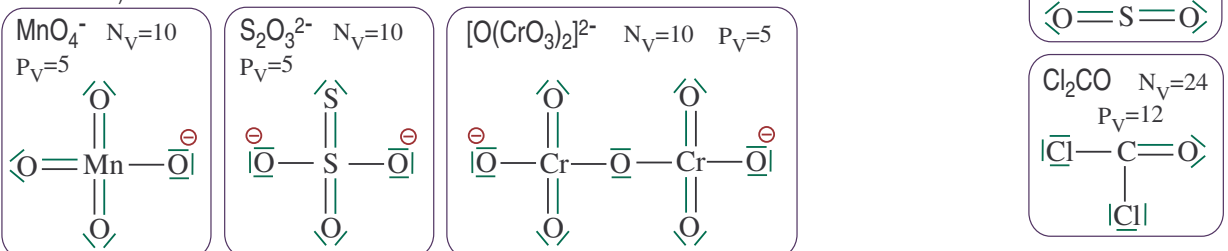
EX-SM3.1.7)



EX-SM3.1.8)



EX-SM3.1.9)



Complément : 9.a) ${}_{25}\text{Mn} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$: 7 électrons de valence pour le manganèse.

Donc : $N_V(\text{MnO}_4^-) = 7.1 + 6.4 + 1 = 32$ et $P_V = 16$.

9.b) ${}_{24}\text{Cr} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$: 6 électrons de valence pour le chrome.

Donc : $N_V([\text{O}(\text{CrO}_3)_2]^{2-}) = 2.6 + 7.6 + 2 = 56$ et $P_V = 28$.

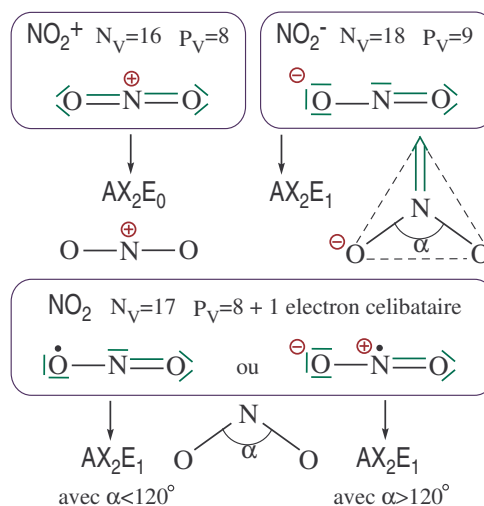
Solution Ex-SM3.2

	VSEPR	Figure de répulsion	Géométrie de la molécule	Angle des liaisons
PCl_5	AX_5E_0	bipyramide trigonale	bipyramide trigonale	$\alpha = 90^\circ / 120^\circ$
CO_2	AX_2E_0	segment	linéaire	$\alpha = 180^\circ$
SF_6	AX_6E_0	octaèdre	octaédrique	$\alpha = 90^\circ$
NO_3^-	AX_3E_0	triangle équilatéral	triangulaire équilatéral	$\alpha = 120^\circ$
SO_4^{2-}	AX_4E_0	tétraèdre	tétraédrique	$\alpha = 109,5^\circ$
SO_2	AX_2E_1	triangle équilatéral	molécule coudée	$\alpha < 120^\circ$
1) H_3O^+	AX_3E_1	tétraèdre	pyramide à base triangulaire	$\alpha < 109,5^\circ$
IF_5O	AX_6E_0	octaèdre	octaédrique	$\alpha = 90^\circ$
NH_2^-	AX_2E_2	tétraèdre	molécule coudée	$\alpha < 109,5^\circ$
BeCl_2	AX_2E_0	segment	molécule linéaire	$\alpha = 180^\circ$
AlCl_3	AX_3E_0	triangle équilatéral	triangulaire équilatéral	$\alpha = 120^\circ$
ClO_2^-	AX_2E_2	tétraèdre	molécule coudée	$\alpha < 109,5^\circ$
ClO_3^-	AX_3E_1	tétraèdre	pyramide à base triangulaire	$\alpha < 109,5^\circ$
NH_4^+	AX_4E_0	tétraèdre	tétraédrique	$\alpha = 109,5^\circ$

2) Ion nitronium NO_2^+ (cf. ci-contre) : la structure VSEPR est AX_2E_0 . Donc la molécule est linéaire. $\alpha = 180^\circ$.

3) Ion nitrite NO_2^- (cf. ci-contre) : la structure VSEPR est AX_2E_1 . Donc : molécule coudée, s'incrinant dans une figure de répulsion triangulaire pas tout à fait équilatérale car le doublet non liant prend plus de place que les doublets liants. Donc $\alpha < 120^\circ$. Expérimentalement : $\alpha = 115^\circ$.

4) Pour le dioxyde d'azote, la structure VSEPR est AX_2E_1 quel que soit le mésomère. Mais puisque l'angle expérimental que font les liaisons est de 134° , c'est le mésomère pour lequel l'électron célibataire est sur l'azote qui est le plus stable (bien que ce ne soit pas le mésomère le moins chargé, comme on aurait pu s'y attendre).



Solution Ex-SM3.4

1) La configuration électronique fondamentale de Sn s'écrit :

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^2$. Sn possède donc quatre électrons de valence.

La configuration électronique fondamentale de Cl s'écrit :

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Cl possède donc sept électrons de valence.

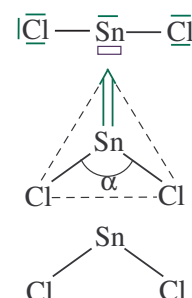
On a donc pour SnCl_2 : $N_V = 4 \cdot 1 + 7 \cdot 2 = 18$ et $P_V = 9$. Sn est l'atome central. On en déduit la représentation de Lewis ci-après.

L'absence d'un doublet d'électrons par rapport à l'octet pour Sn se traduit par une lacune électronique sur l'atome.

2) SnCl_2 peut être qualifié d'acide de Lewis puisqu'il possède une lacune électronique. Il peut aussi être qualifié de base de Lewis du fait de la présence d'un doublet non liant sur l'atome d'étain.

3) D'après la représentation de Lewis de la molécule, l'atome central Sn est de type AX_2E_1 . D'après la théorie VSEPR, la figure de répulsion correspondante est triangulaire plane. La présence d'un doublet non liant sur Sn conduit à une géométrie coudée pour SnCl_2 .

Pour l'angle Cl-Sn-Cl , on peut prévoir une valeur approchée de 120° .



4) L'atome central porte un doublet non liant, qui dans le modèle VSEPR occupe un volume angulaire plus important qu'une liaison covalente. Ceci entraîne pour la structure AX_2E_1 , une valeur de l'angle de liaison inférieure à celle prévue par la figure de répulsion, ce qui justifie que l'angle $Cl-Sn-Cl$ soit inférieur à 120° .

5) La longueur de la liaison $Sn-Cl$ est égale à la somme des rayons covalents des atome d'étain et de chlore : $d(Sn-Cl) = r_{Sn} + r_{Cl} = 147 + 95$ soit : $d(Sn-Cl) = 242 \text{ pm}$.

Solution Ex-SM3.5

1) Pour PF_5 : $N_V = 1.5 + 5.7 = 40$ et $P_V = 20$. P est l'atome central ; il est hypervalent dans ce composé. On en déduit la formule de Lewis (cf. ci-après).

L'atome central P est de type AX_5E_0 d'après la théorie VSEPR : la géométrie correspondante est **bipyramide à base triangulaire**. Dans cette structure, les angles $F_{ax}-P-F_{\text{eq}}$ sont égaux à 90° et les angles $F_{\text{eq}}-P-F_{\text{eq}}$ sont égaux à 120° .

2) • Pour PCl_4^+ : $N_V = 1.5 + 4.7 - 1 = 32$ et $P_V = 16$. D'où la formule de Lewis ci-après.

L'atome central P est de type AX_4E_0 d'après la théorie VSEPR : la géométrie correspondante est un **tétraèdre**.

• Pour PCl_6^- : $N_V = 1.5 + 6.7 + 1 = 48$ et $P_V = 24$. D'où la formule de Lewis ci-après.

L'atome central P est de type AX_6E_0 d'après la théorie VSEPR : la géométrie correspondante est un **octaèdre**.

3) PCl_3F_2 (de type AX_5E_0 d'après la théorie VSEPR) possède une structure **bipyramidale à base triangulaire**. En fonction de la position des différents atomes liés à P , on peut proposer les trois géométries suivantes :

(a) 2 F en position axiale

(b) 1 F en position axiale ; 1 F en position équatoriale

(c) 2 F en position équatoriale.

