

SM3

■ Exercices supplémentaires

Ex-SM3.6 Aluminium et composés

Le chlorure d'aluminium a pour formule AlCl_3 .

- 1) Donner sa formule de Lewis et préciser, en la justifiant, sa géométrie.
- 2) En solution dans le benzène, la molécule de chlorure d'aluminium se combine à l'ion chlorure pour engendrer un ion complexe tétrachloroaluminate (III). Pourquoi? Quelle géométrie cet édifice présente-t-il?
- 3) On observe aussi que le chlorure d'aluminium tend, dans d'autres conditions, à engendrer une molécule de formule Al_2Cl_6 dans laquelle tous les atomes vérifient la règle de l'octet. Proposer une formule de Lewis pour cette molécule.

Ex-SM3.7 Arsenic et composés

Dans la colonne du tableau de classification périodique comprenant l'azote, on trouve également le phosphore *P*, l'arsenic *As* et l'antimoine *Sb*.

- 1) L'arsenic peut donner deux bromures : AsBr_3 et AsBr_5 . Représenter, selon Lewis, la formule de chacun d'eux. Peut-on obtenir les mêmes bromures avec l'azote et le phosphore? Justifier.
- 2) Donner une représentation spatiale des deux bromures de l'arsenic, en utilisant la théorie VSEPR.
- 3) L'arsenic est susceptible de donner des ions arsénite AsO_3^{3-} et arséniate AsO_4^{3-} . Donner une représentation de Lewis de chacun de ces ions, sachant que chacun des atomes d'oxygène n'est lié qu'à l'atome d'arsenic.
- 4) Dans chacun de ces deux ions, les liaisons *As-O* ont la même longueur, mais elles sont de longueur différente d'un ion à l'autre. Pourquoi?

Ex-SM3.8 Théorie V.S.E.P.R. [C7/132]

Dans le modèle V.S.E.P.R., l'arrangement des liaisons autour d'un atome central dépend à la fois du nombre de paires d'électrons de valence et des caractéristiques des orbitales occupées.

1) Dans les espèces $\text{AB}_m = \text{AX}_m\text{E}_0$, la géométrie de la molécule est celle de la figure géométrique de coordination que les m atomes $B = X$ constituent autour de l'atome central *A*.

1.a) Décrire la nature et représenter cette figure dans le cas d'une géométrie : (1) linéaire ; (2) triangulaire ; (3) tétraédrique ; (4) bipyramidale triangulaire ; (5) octaédrique.

1.b) En déduire l'indice de coordination I_c de l'atome central *A*.

1.c) Indiquer la (ou les) valeur(s) des angles de valence α pour chacune des géométries (1) à (5).

2) La géométrie du système électronique met en jeu les doublets de l'atome central.

2.a) Classer par ordre décroissant les forces d'interaction entre paires électroniques.

2.b) Corréler les électronégativités du ligand ou de l'atome central au volume occupé par une paire d'électrons de liaison.

3) Un tétraèdre s'inscrit dans un cube en prenant un sommet sur deux.

Calculer l'angle de valence $\alpha = X-A-X$ relatif à ce polyèdre, *A* étant au centre du cube.

4) Dans les espèces AB_2 et AB_3 , l'évolution de l'angle de valence $\alpha = B-A-B$ ($^\circ$) repose sur divers paramètres.

4.a) Préciser la formulation de Gillespie pour les molécules des séries ci-contre dont l'angle α ($^\circ$) est précisé.

4.b) Proposer une explication à l'évolution anormale de l'angle α dans la série (1) par rapport aux autres.

4.c) Confirmer l'idée précédente en commentant l'évolution angulaire des espèces homologues dans les séries (2) et (3).

(1)	(2)	(3)
OF_2 : 103,2	NF_3 : 102,2	NCl_3 : 107,1
OCl_2 : 111,0	PF_3 : 97,8	PCl_3 : 100,3
	AsF_3 : 96,1	AsCl_3 : 98,6
	SbF_3 : 87,3	SbCl_3 : 97,2

Ex-SM3.9 Règle des 18 électrons [C7/129]

L'existence d'un certain nombre de complexes et notamment celle des métaux carbonyles peut se prévoir par la règle de Sigdwick :

■ Règle de Sigdwick ou « règle des dix-huit électrons » : À partir de la quatrième période ($Z > 18$), un élément tend à constituer des doublets covalents en nombre tels qu'ils confèrent 18 électrons à sa couche de valence.

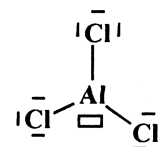
Rq : Définition d'un (ion) complexe et d'un ligand : « Un complexe est un édifice polyatomique neutre ou chargé, constitué d'un atome ou d'un cation central auquel sont liés des ligands (= molécules ou des ions possédant un ou plusieurs doublets libres). »

Indications : ne pas hésiter à utiliser la classification périodique pour déterminer le numéro atomique d'un élément, en déduire sa configuration électronique, ses électrons de valence.

- 1) Montrer que l'ammoniac et le monoxyde de carbone sont des ligands.
- 2.a) Déterminer le nombre d'électrons de valence de l'atome de zinc Zn et de l'ion Zn^{2+} .
- 2.b) Justifier l'existence de l'ion complexe $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$.
- 3) Justifier de même l'existence :
 - 3.a) des complexes de formule $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$ et $Cr(CO)_6$;
 - 3.b) des complexes $[MnCl(CO)_5]$, $[Mn(CO)_5]^-$ et $[Mn(CO)_6]^+$.
- 4) Justifier que $[Mn(CO)_5]$ soit un intermédiaire réactionnel (radical paramagnétique) et que son dimère de formule $[Mn_2(CO)_{10}]$ soit un solide stable.
- 5) Justifier l'existence de $Cr(CO)_6$ et de $V(CO)_6$. Indiquer le complexe le plus stable.
- 6) Les ions cyanure donnent avec les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} les ions complexes hexacyanoferrate (II) et hexacyanoferrate (III). Ces ions vérifient-ils la règle des dix-huit électrons ?

Solution Ex-SM3.6

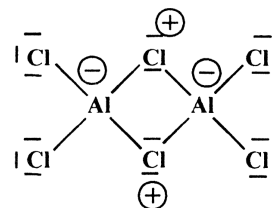
1) L'aluminium possède 3 électrons de valence, alors que le chlore en possède 7. L'aluminium ne vérifie pas la règle de l'octet et possède une lacune (cf. ci-contre). En prenant l'atome d'aluminium comme atome central, $AlCl_3$ correspond à une structure de type AX_3E_0 dans la théorie VSEPR. Il s'agit d'une géométrie triangulaire.



2) L'ion chlorure, grâce à ses doublets non liants, est une base de Lewis qui peut céder un doublet à l'aluminium, celui-ci étant un acide de Lewis du fait de sa lacune.

$AlCl_4^-$ est du type AX_4E_0 , ce qui correspond à une géométrie tétraédrique.

3) Puisque tous les atomes vérifient la règle de l'octet, chaque atome d'aluminium est lié à 4 autres atomes. Il sera donc chargé négativement. Comme l'édifice est globalement neutre, cela signifie que deux atomes de chlore sont chargés positivement tout en respectant la règle de l'octet. On peut proposer la géométrie ci-contre.

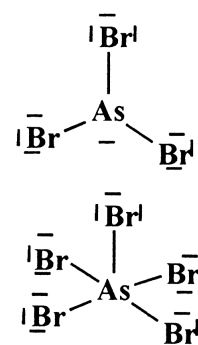
**Solution Ex-SM3.7**

1) L'arsenic se trouvant dans la même colonne que l'azote, il possède 5 électrons de valence.

• Dans $AsBr_3$, l'arsenic engage 3 électrons (1 par liaison) avec les 3 atomes de brome. Il reste donc un doublet non liant sur l'arsenic.

• Dans $AsBr_5$, l'arsenic ne vérifie pas la règle de l'octet mais cela n'est pas gênant car il possède des niveaux d qui permettent cela. Ses 5 électrons de valence servent alors à former les 5 liaisons avec les atomes de brome.

• Le phosphore possédant lui aussi des niveaux d , il pourra donner lieu à la formation des mêmes bromures.



• En revanche, l'azote ne possède pas de niveaux d et on ne pourra donc obtenir que le bromure qui vérifie la règle de l'octet pour l'azote, c'est-à-dire le tribromure d'azote.

2) Dans la théorie VSEPR :

• AsBr_3 a une structure de type AX_3E_0 , ce qui correspond à une géométrie pyramidale à base triangulaire.

• AsBr_5 a une structure de type AX_5E_0 soit une bipyramide à base triangulaire.

3) Pour l'ion arsénite AsO_3^{3-} :

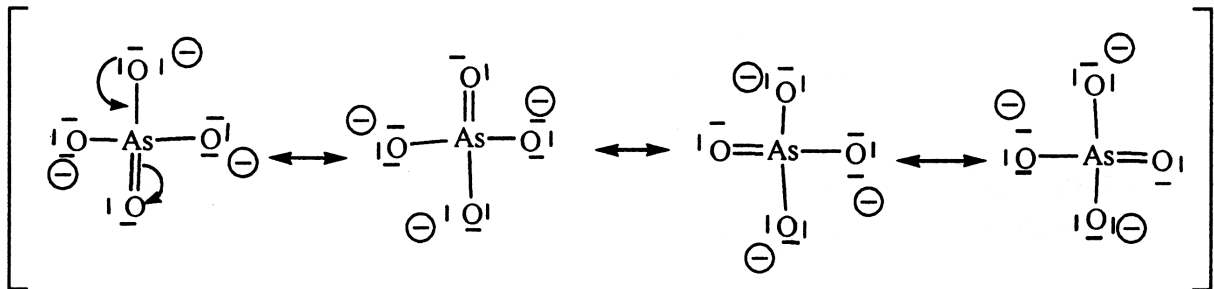
Comme chacun des atomes d'oxygène n'est lié qu'à l'arsenic, l'arsenic engage 3 électrons dans les liaisons avec les oxygènes. Il possède donc également un doublet non liant.

L'atome d'oxygène possède 6 électrons de valence. Or, pour vérifier la règle de l'octet dans cet édifice, les 3 atomes d'oxygènes portent chacun 3 doublets non liants, ce qui fait qu'ils ont 7 électrons en propre au lieu de 6. Les atomes d'oxygène sont donc chargés tous les 3 négativement.

Pour l'ion arséniate AsO_4^{3-} :

Le même type de structure (1 liaison + 3 doublets non liants) pour les atomes d'oxygène conduirait à 4 charges négatives pour l'ensemble des atomes d'oxygène et une charge positive (4 électrons au lieu de 5) pour l'atome d'arsenic. On préfère écrire une formule avec le moins de charges partielles possible, en introduisant une double liaison $\text{As}=\text{O}$ à la place d'une des liaisons simples $\text{As}-\text{O}$.

4) Dans chacun des deux ions, toutes les liaisons $\text{As}-\text{O}$ sont équivalentes (on le voit directement dans AsO_3^{3-} , et on le voit en écrivant des formes mésomères pour AsO_4^{3-}) :



Il est donc logique que les longueurs de liaison soient les mêmes au sein d'un même ion.

• Dans AsO_4^{3-} , les quatre liaisons $\text{As}-\text{O}$ sont équivalentes et sont intermédiaires entre des simples et des doubles liaisons, ce qui explique que la longueur de liaison soit différente de celle des liaisons $\text{As}-\text{O}$ dans AsO_3^{3-} qui ne met en jeu que des simples liaisons.

Solution Ex-SM3.8

1.a) Une géométrie linéaire (1) décrit une molécule AX_2 dans laquelle l'atome central A occupe le milieu du segment XX .

Une géométrie triangulaire (2) décrit une molécule plane AX_3 dans laquelle l'atome A est au centre de gravité d'un triangle équilatéral dont les atomes X occupent les sommets.

Une géométrie tétraédrique (3) décrit une molécule AX_4 dans laquelle l'atome A se trouve au barycentre d'un tétraèdre, solide régulier à quatre faces triangulaires, dont les atomes X occupent les quatre sommets.

Une géométrie bipyramidale trigonale (4) décrit une molécule AX_5 dans laquelle l'atome A au centre d'une bipyramide, solide régulier à six faces triangulaires, dont les atomes X occupent les cinq sommets.

Une géométrie octaédrique (5) décrit une molécule AX_6 dans laquelle l'atome A se place au centre d'un octaèdre, solide régulier à huit faces triangulaires, dont les atomes X occupent les six sommets.

Pour les représentations géométriques (qu'il faut savoir faire!) : → Cf. Cours **SM3**, p. 3.

1.b) L'indice de coordination I_c est un entier qui indique le nombre de plus proches voisins de l'atome central. Pour les géométries (1) à (5), il a pour valeurs :

Type	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
VSEPR	AX_2	AX_3	AX_4	AX_5	AX_6
I_c	2	3	4	5	6

1.c) Les valeurs des angles de valence α relatifs à chacune des géométries considérées sont indiquées dans le tableau **SM3**, p. 3.. Selon le cas, il existe ainsi de une à trois valeurs de α différentes.

Dans la pratique, ces angles n'ont que des valeurs indicatives les valeurs réelles sont en particulier modifiées :

- si l'atome A comporte un (ou plusieurs) doublet(s) libre(s) (AX_mE_n),
- si l'ordre des diverses liaisons $A-B$ n'est pas constant (liaisons simples = ordre 1, doubles = ordre 2 ou triples = ordre 3),
- ou si l'atome A est associé à plusieurs ligands de nature différente.

2.a) Le modèle V.S.E.P.R. distingue les paires liantes (X) des paires libres (E) ; il convient donc de faire la distinction essentielle entre la notion de géométrie de la molécule AX_m (cf. question **1.a)**) et celle du système électronique de valence, de formulation AX_mE_n , qui décrit la façon dont l'atome central s'entoure de $(m+n)$ doublets électroniques.

En fonction de leur extension dans l'espace tridimensionnel, les forces de répulsion sont maximales entre paires non liantes, minimales entre paires de liaison, et d'intensité intermédiaire entre paires liantes et non liantes.

Dans un radical, où les paires non liantes sont remplacées par des électrons célibataires, la force de répulsion électron isolé/paire liante est naturellement plus faible que celle entre deux paires liantes.

2.b) Lorsque l'électronégativité du ligand X augmente, le doublet de liaison tend à se localiser davantage sur celui-ci, de sorte que le volume d'espace occupé par la paire électronique liante au niveau de l'atome central diminue.

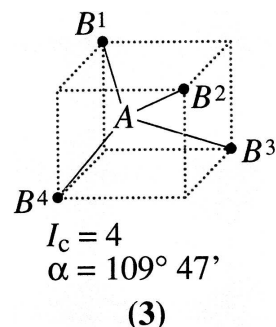
À l'inverse, si l'électronégativité de l'atome central A augmente, les électrons de liaisons tendent à se localiser à son niveau ; il en résulte une répulsion croissante entre doublets de liaison à son voisinage immédiat.

3) L'inscription d'un tétraèdre AX_4 dans un cube d'arête a permet de caractériser le triangle AB^1B^2 isocèle en A , de côtés $AB^i = a\frac{\sqrt{3}}{2}$ et $B^1B^2 = a\sqrt{2}$. L'angle de valence $\alpha = B^1-A-B^2$ satisfait à la relation numérique classique pour un triangle¹ :

$$\overline{B^1B^2}^2 = \overline{AB^1}^2 + \overline{AB^2}^2 - 2\overline{AB^1} \cdot \overline{AB^2} \cos \alpha$$

$$\text{Soit : } \cos \alpha = -\frac{(a\sqrt{2})^2 - 2\left(a\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^2}{2\left(a\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^2} = -\frac{1}{3}$$

et donc : $\alpha = 109,5^\circ$



4.a) Dans la série (1), correspondant à des espèces AB_2 , la formulation électronique de l'atome central est AX_2E_2 . Pour les autres séries, correspondant à des espèces AB_3 , elle est AX_3E_1 .

4.b) Dans les séries (2) et (3), l'atome terminal est toujours le même, l'atome central de moins en moins électronégatif. Les doublets liants s'éloignent de l'atome central, ce qui affaiblit leur répulsion électronique. L'angle α a diminué donc. Dans la série (1), les modifications concernent la nature de l'atome $B = X$. Le fluor, plus électronégatif, attire davantage à lui le doublet que

1. Obtenue en identifiant $\overline{B^1B^2}^2$ à $\overline{B^1B^2}^2 = \overline{B^1B^2} \cdot \overline{B^1B^2} = (\overline{B^1A} + \overline{AB^2}) \cdot (\overline{B^1A} + \overline{AB^2})$

ne le fait le chlore. Il en résulte une diminution de la répulsion entre doublets liants, d'où une réduction de l'angle.

4.c) Dans les séries (2) et (3), l'angle augmente systématiquement en passant d'une espèce fluorée à l'espèce chlorée correspondante, propriété encore à attribuer à l'attraction du doublet liant supérieure pour le fluor.

Solution Ex-SM3.9

1) Pour le carbone : $Z = 6$ soit : $[He] 2s^2 2p^2$ (4 électrons de valence), pour l'azote : $Z = 7$ soit : $[He] 2s^2 2p^3$ (5 électrons de valence) et pour l'oxygène : $Z = 8$ soit $[He] 2s^2 2p^4$ (6 électrons de valence).

Le monoxyde de carbone possède donc $N_V = 4.1 + 6.1 = 10$ électrons de valence, soit $P_V = 5$ doublets (liants ou libres).

L'ammoniac possède donc $N_V = 5.1 + 1.3 = 8$ électrons de valence, soit $P_V = 4$ doublets (liants ou libres).

Les structures de Lewis du monoxyde de carbone et de l'ammoniac s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{c} \ominus \quad \oplus \\ |C \equiv O| \\ H - \bar{N} - H \\ | \\ H \end{array} \right.$$

→ Les doublets libres portés par l'atome de carbone et par l'atome d'azote confèrent au monoxyde de carbone et à l'ammoniac le caractère de ligand.

2.a) Avec $Z = 30$, Zn et Zn^{2+} ont pour configuration électronique : $Zn : [Ar] 3d^10 4s^2$ et $Zn^{2+} : [Ar] 3d^{10}$.

Le métal zinc possède douze électrons de valence et l'ion Zn^{2+} dix.

2.b) Dans $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ chaque atome d'azote apporte un doublet à l'ion Zn^{2+} ; celui-ci est alors entouré par $10 + 4.2 = 18$ électrons de valence respectant ainsi la règle de Sigdwick.

3.a) ${}_{28}Ni$ de configuration électronique $[Ar] 3d^8 4s^2$ possède dix électrons de valence, ${}_{26}Fe$ ($[Ar] 3d^6 4s^2$) a huit électrons de valence et ${}_{24}Cr$ ($[Ar] 3d^5 4s^1$) présente six électrons de valence. De plus, chaque molécule de monoxyde de carbone apporte un doublet d'électrons. Dès lors :

- le nickel en fixant quatre molécules de CO ,
- le fer en fixant cinq molécules de CO ,
- le chrome en fixant six molécules de CO ,

acquièrent tous une structure où ils sont entourés de dix-huit électrons de valence.

3.b) Le manganèse avec $Z = 25$ ($[Ar] 3d^5 4s^2$) dispose de sept électrons de valence.

• Dans $[Mn(CO)_5Cl]$ les cinq molécules de monoxyde de carbone apportent dix électrons et l'atome de chlore ($[Ne] 3s^2 3p^5$) schématisé par $|\bar{Cl} \cdot$ apporte un électron au manganèse. L'atome de manganèse est alors entouré par dix-huit électrons ($7.1 + 5.2 + 1.1$).

• Pour $[Mn(CO)_5]^-$ le décompte des électrons entourant Mn donne le même résultat ($7.1 + 5.2 + 1$) que pour $[Mn(CO)_5Cl]$

• Pour $[Mn(CO)_6]^+$ le décompte donne $7.1 + 6.2 - 1$, soit encore dix-huit électrons.

→ Ces trois complexes respectent la règle de Sigdwick.

4) • Dans $[Mn(CO)_5]$ le manganèse est entouré par $7 + 5.2$, soit dix-sept électrons de valence. Ceux-ci se répartissent en huit doublets et un électron célibataire. Ce dernier confère au pentacarbonylfer un caractère de radical paramagnétique.

• En mettant en commun leurs électrons célibataires deux radicaux $[Mn(CO)_5]$ se lient par étalement d'une liaison covalente entre les deux atomes de manganèse. Dans le décacarbonyldimanganèse $[Mn_2(CO)_{10}]$, chaque atome de manganèse vérifie la règle de Sigdwick.

5) La configuration électronique du vanadium ($Z = 23$) s'écrit $[Ar] 3d^3 4s^2$.

→ Le vanadium possède cinq électrons de valence et peut donc accepter les six doublets d'électrons apportés par six molécules de monoxyde de carbone pour donner $V(CO)_6$.

Le chrome a six électrons de valence, en fixant six molécules de monoxyde de carbone il s'entoure de dix-huit électrons dans $Cr(CO)_6$ (Cf. 4.a)).

$\text{Cr}(\text{CO})_6$ satisfait à la règle de **Sigdwick**, ou règle des dix-huit électrons, ce qui n'est pas le cas de $\text{V}(\text{CO})_6$.

Cl : L'hexacarbonylchrome $\text{Cr}(\text{CO})_6$ est donc plus stable que l'hexacarbonylvanadium $\text{V}(\text{CO})_6$.

6 • Avec $Z = 26$ pour l'élément fer, les ions fer (II) Fe^{2+} et fer (III) Fe^{3+} ont pour configuration électronique :

- Fe^{2+} : $[\text{Ar}] 3d^6$ soit six électrons de valence ;

- Fe^{3+} : $[\text{Ar}] 3d^5$ soit cinq électrons de valence.

• L'ion hexacyanoferrate (II) a pour formule $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ et l'ion hexacyanoferrate (III) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

• Chaque ion cyanure CN^- , dont la formule de Lewis a été établie en **Ex-SM3.1.7** : $\ominus |\text{C} \equiv \text{N}|$ apporte un doublet aux ions fer.

• Pour le complexe $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, l'ion Fe^{2+} est entouré de $(6.1 + 6.2)$ dix-huit électrons et la règle de **Sigdwick** est respectée.

Ce n'est pas le cas pour $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ où l'ion Fe^{3+} est entouré de $(5.1 + 6.2)$ dix-sept électrons.