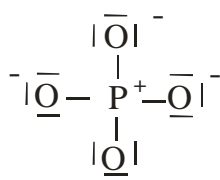
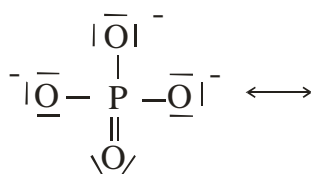
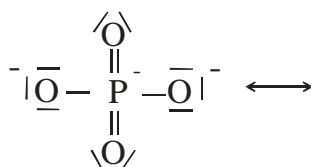
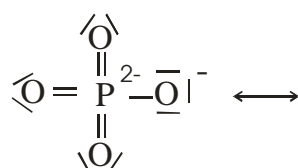
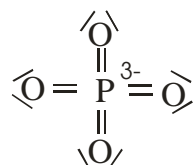


## CHIM103B – DS1 – Les éléments de la colonne 15 (N, P,...)

1) Donner les degrés d'oxydation minimum et maximum des éléments N, P et As.

-III, +V.

2) Etablir les représentations de Lewis (formules mésomères) de l'ion phosphate  $\text{PO}_4^{3-}$  en précisant les charges formelles portées par chaque atome. Quelles sont les plus contributives à la description de la structure réelle (justifier). Les distances P-O sont-elles toutes égales ?



16 formes mésomères (1, 4, 6, 4 et 1 respectivement). Les plus contributives à la description de la structure réelle sont les 4 avant-dernières. Charges formelles négatives sur l'oxygène (le plus électronégatif). Les distances P-O sont toutes égales.

3) a) Donner la géométrie prévue par la méthode VSEPR (formule  $\text{AX}_n\text{E}_m$  et schéma) pour la molécule  $\text{AsF}_5$ .

As : 5 e<sup>-</sup>, 5 F : 5 e<sup>-</sup>, soit 10 e<sup>-</sup>, 5 D, 5 liaisons simples As-F soit 5 DL, 0 DNL,  $\text{AX}_5$ , bipyramide à base trigonale.

b) Donner la géométrie prévue par la méthode VSEPR (formule  $\text{AX}_n\text{E}_m$  et schéma) pour l'ion  $\text{SbF}_5^{2-}$ . Préciser les déformations éventuelles par rapport à la géométrie idéale.

Sb : 5 e<sup>-</sup>, 5 F : 5 e<sup>-</sup>, 2 - : 2 e<sup>-</sup> soit 12 e<sup>-</sup>, 6 D, 5 liaisons simples Sb-F soit 5 DL, 1 DNL,  $\text{AX}_5\text{E}$ , 6 volumes électroniques répartis selon un octaèdre, ion en forme de pyramide à base carrée. Les angles F-Sb-F sont inférieurs à 90° du fait de la répulsion DNL-DL supérieure à la répulsion DL-DL.

c) Donner la géométrie prévue par la méthode VSEPR (formule  $\text{AX}_n\text{E}_m$  et schéma) pour les molécules  $\text{PSX}_3$  où X est un halogène (F, Cl, Br). Préciser les déformations éventuelles par rapport à la géométrie idéale. Comment évoluent les angles X-P-X du fluor (X=F) au brome (X=Br) ?

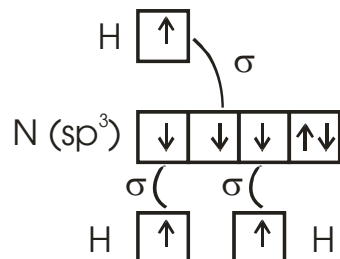
P : 5 e<sup>-</sup>, 3 X : 3 e<sup>-</sup>, 1 S : 2 e<sup>-</sup> soit 10 e<sup>-</sup>, 5 D, 3 liaisons simples As-F et 1 liaison double As-S soit 5 DL, 0 DNL,  $\text{AX}_4$ , molécule en forme de tétraèdre. Les angles X-P-X sont inférieurs à 109,47° du fait de la répulsion liaison double – liaison simple supérieure à la répulsion liaison simple – liaison simple. Les angles X-P-X augmentent du fluor (X = F : 99,6°) au brome (X = Br : 101,9°) : les électrons des liaisons simples P-X sont de plus en plus proches de l'atome central (éloignés de l'halogène du fait de la diminution de son électronégativité) ; ils se repoussent donc de plus en plus fortement.

4) a) Donner la géométrie prévue par la méthode VSEPR (formule  $AX_nE_m$  et schéma) pour la molécule d'ammoniac  $NH_3$ . Préciser les déformations éventuelles par rapport à la géométrie idéale.

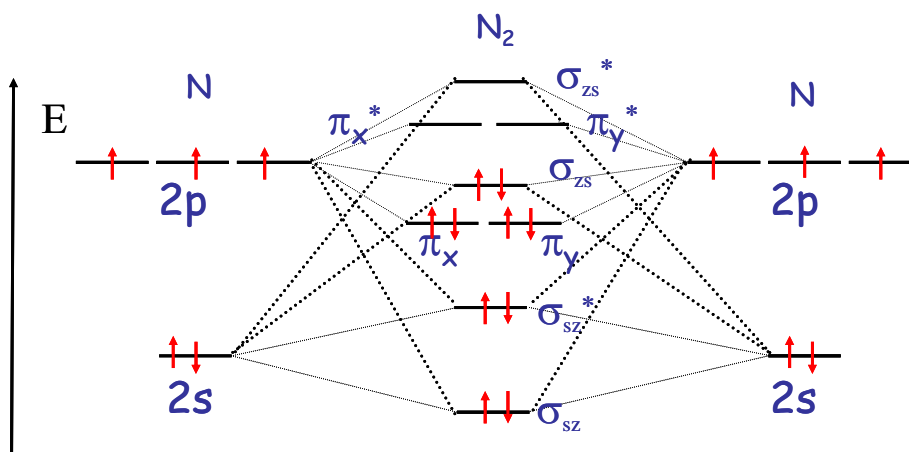
N : 5 e<sup>-</sup>, 3 H : 3 e<sup>-</sup>, soit 8 e<sup>-</sup>, 4 D, 3 liaisons simples N-H soit 3 DL, 1 DNL,  $AX_3E$ , 4 volumes électroniques répartis selon un tétraèdre, molécule en forme de pyramide à base triangulaire. Les angles H-N-H sont inférieurs à 109,47° (107,2°) du fait de la répulsion DNL-DL supérieure à la répulsion DL-DL.

b) Quel est l'état d'hybridation de l'atome d'azote dans cette molécule? Donner le schéma d'hybridation de cette molécule.

$AX_3E$ . N est donc hybridé  $sp^3$ .



5) Le diagramme des orbitales moléculaires de  $N_2$  est corrélé, l'ordre croissant des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires est le suivant :  $\sigma_{sz}$ ,  $\sigma_{sz}^*$ ,  $\pi_x$  et  $\pi_y$ ,  $\sigma_{zs}$ ,  $\pi_x^*$  et  $\pi_y^*$ ,  $\sigma_{zs}^*$ . Représenter ce diagramme. Donner la configuration électronique de la molécule. En déduire son indice de liaison.  $N_2$  est-elle diamagnétique ou paramagnétique ?



$$\sigma_{sz}^2, \sigma_{sz}^{*2}, \pi_x^2, \pi_y^2, \sigma_{zs}^2.$$

$$I = (8-2)/2=3.$$

$N_2$  est diamagnétique.

6) Le tableau ci-dessous donne les températures d'ébullition de composés hydrogénés des éléments de la colonne 15.

Composé hydrogéné	$T_{eb}$ (°C)
$NH_3$	-33.3
$PH_3$	-87.7
$AsH_3$	-62.5
$SbH_3$	-17.0

Interpréter l'évolution de ces températures d'ébullition.

Les températures de changement d'état augmentent avec la taille et donc la polarisabilité des molécules car les interactions de van der Waals augmentent. Ceci est vérifié de  $PH_3$  à  $SbH_3$ . On constate par contre une discontinuité pour  $NH_3$  pour laquelle la température d'ébullition est nettement plus élevée que celle qu'elle aurait du fait de la seule présence d'interactions de van der Waals (même si  $NH_3$  est beaucoup plus polaire que les autres molécules). Ceci met en évidence l'existence et l'influence des liaisons hydrogène pour  $NH_3$ .

## Annexe : tableau périodique

Hydrogène 1 <b>H</b>																Hélium 2 <b>He</b>	
Lithium 3 <b>Li</b>	Béryllium 4 <b>Be</b>											Bore 5 <b>B</b>	Carbone 6 <b>C</b>	Azote 7 <b>N</b>	Oxygène 8 <b>O</b>	Fluor 9 <b>F</b>	Néon 10 <b>Ne</b>
Sodium 11 <b>Na</b>	Magnésium 12 <b>Mg</b>											Aluminium 13 <b>Al</b>	Silicium 14 <b>Si</b>	Phosphore 15 <b>P</b>	Soufre 16 <b>S</b>	Chlore 17 <b>Cl</b>	Argon 18 <b>Ar</b>
Potassium 19 <b>K</b>	Calcium 20 <b>Ca</b>	Scandium 21 <b>Sc</b>	Titane 22 <b>Ti</b>	Vanadium 23 <b>V</b>	Chrome 24 <b>Cr</b>	Manganèse 25 <b>Mn</b>	Fer 26 <b>Fe</b>	Cobalt 27 <b>Co</b>	Nickel 28 <b>Ni</b>	Cuivre 29 <b>Cu</b>	Zinc 30 <b>Zn</b>	Gallium 31 <b>Ga</b>	Germanium 32 <b>Ge</b>	Arsenic 33 <b>As</b>	Sélénium 34 <b>Se</b>	Brome 35 <b>Br</b>	Krypton 36 <b>Kr</b>
Rubidium 37 <b>Rb</b>	Strontium 38 <b>Sr</b>	Yttrium 39 <b>Y</b>	Zirconium 40 <b>Zr</b>	Niobium 41 <b>Nb</b>	Molybdène 42 <b>Mo</b>	Technétium 43 <b>Tc</b>	Ruthénium 44 <b>Ru</b>	Rhodium 45 <b>Rh</b>	Palladium 46 <b>Pd</b>	Argent 47 <b>Ag</b>	Cadmium 48 <b>Cd</b>	Indium 49 <b>In</b>	Etain 50 <b>Sn</b>	Antimoine 51 <b>Sb</b>	Tellure 52 <b>Te</b>	Iode 53 <b>I</b>	Xénon 54 <b>Xe</b>
Césium 55 <b>Cs</b>	Baryum 56 <b>Ba</b>	Lutétium 71 <b>Lu</b>	Hafnium 72 <b>Hf</b>	Tantale 73 <b>Ta</b>	Tungstène 74 <b>W</b>	Rhénium 75 <b>Re</b>	Osmium 76 <b>Os</b>	Iridium 77 <b>Ir</b>	Platine 78 <b>Pt</b>	Or 79 <b>Au</b>	Mercur 80 <b>Hg</b>	Thallium 81 <b>Tl</b>	Plomb 82 <b>Pb</b>	Bismuth 83 <b>Bi</b>	Polonium 84 <b>Po</b>	Astate 85 <b>At</b>	Radon 86 <b>Rn</b>
Francium 87 <b>Fr</b>	Radium 88 <b>Ra</b>	Lawrencium 103 <b>Lr</b>	Rutherfordium 104 <b>Rf</b>	Dubnium 105 <b>Db</b>	Seaborgium 106 <b>Sg</b>	Bohrium 107 <b>Bh</b>	Hassium 108 <b>Hs</b>	Meinerium 109 <b>Mt</b>	Ununnilium 110 <b>Uun</b>	Unununium 111 <b>Uuu</b>	Ununbium 112 <b>Uub</b>						

Lanthane 57 <b>La</b>	Cérium 58 <b>Ce</b>	Praséodyme 59 <b>Pr</b>	Néodyme 60 <b>Nd</b>	Prométhium 61 <b>Pm</b>	Samarium 62 <b>Sm</b>	Europium 63 <b>Eu</b>	Gadolinium 64 <b>Gd</b>	Terbium 65 <b>Tb</b>	Dysprosium 66 <b>Dy</b>	Holmium 67 <b>Ho</b>	Erbium 68 <b>Er</b>	Thulium 69 <b>Tm</b>	Ytterbium 70 <b>Yb</b>
Actinium 89 <b>Ac</b>	Thorium 90 <b>Th</b>	Protactinium 91 <b>Tc</b>	Uranium 92 <b>U</b>	Neptunium 93 <b>Np</b>	Plutonium 94 <b>Pu</b>	Américium 95 <b>A</b>	Curium 96 <b>Cm</b>	Berkélium 97 <b>Bk</b>	Californium 98 <b>Cf</b>	Einsteinium 99 <b>Es</b>	Fermium 100 <b>Fm</b>	Mendélévium 101 <b>Md</b>	Nobélium 102 <b>No</b>