

**Exercice III-14 : Etudes des éléments de la colonne de N**
**Énoncé**
**Données :**

Tableau des valeurs du rayon atomique (unités pm, soit  $10^{-12}$  m), de l'énergie de première ionisation (EI) et de l'électronégativité selon Pauling, pour les éléments suivants :

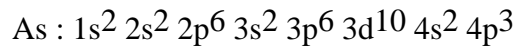
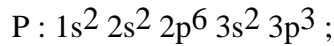
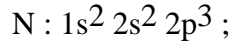
Élément	H	N	P	As	Sb	Cl	F
Rayon atomique (pm)		88	128	139	159		
EI (eV)		14,5	11	9,8	8,6		
Electronégativité $\chi_r$	2,2	3,0	2,2	2,2	2,1	3,2	4,0

- 1) Dans la colonne du tableau des éléments comprenant l'azote, on trouve également le phosphore P, l'arsenic As et l'antimoine Sb. Les trois atomes, azote ( $Z=7$ ), phosphore P ( $Z=15$ ) et arsenic As ( $Z=33$ ) présentent-ils une couche de valence isoélectronique ?
- 2) Combien de liaisons covalentes peuvent être établies par ces trois éléments en imposant une charge formelle nulle pour N, P ou As ?
- 3) Définir l'énergie de première ionisation d'un élément, en spécifiant les états physiques des espèces mises en jeu.
- 4) Justifier l'évolution observée des rayons atomiques et pour l'énergie de première ionisation.
- 5) L'arsenic As peut donner deux bromures  $\text{AsBr}_3$  et  $\text{AsBr}_5$ . Représenter selon Lewis, la formule de chacun de ces deux bromures. Peut-on obtenir les mêmes bromures avec N et P (justifier) ?
- 6) Donner une représentation spatiale de ces deux bromures en utilisant la théorie V.S.E.P.R.
- 7) L'arsenic est susceptible de donner des ions arsénites  $\text{AsO}_3^{3-}$  et arséniates  $\text{AsO}_4^{3-}$ . 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.
- 8) 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 ?
- 9) Donner la formule des arsénites de sodium, de calcium et d'aluminium.
- 10) La solubilité de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  dans l'eau est très élevée alors que celle de l'arsine  $\text{AsH}_3$  est beaucoup plus faible. Proposer une explication.

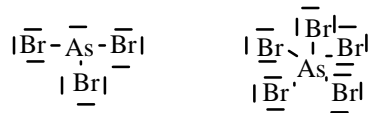
**Correction :**

**11)**

- 1) N, P et As sont dans la même colonne, ils présentent la même structure électronique externe. Ils ont donc une couche de valence isoélectronique :



- 2) Chaque élément présente 3 électrons célibataires, ils peuvent donc établir 3 liaisons covalentes. De plus, pour P et As, la valence 5 est possible.
- 3) Le rayon atomique augmente car on passe d'une couche à la suivante. L'énergie d'ionisation diminue quand n augmente car les électrons sont plus éloignés du noyau et donc plus faciles à arracher.
- 4) Structure de Lewis :

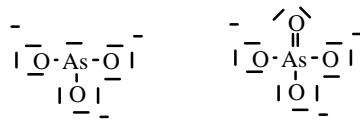


Les mêmes espèces peuvent être obtenues avec P. En revanche pour N, seul NBr<sub>3</sub> existe car N n'a pas d'orbitale 2d.

- 5) AsBr<sub>3</sub> est une molécule de type AX<sub>3</sub>E de structure pyramidale, AsBr<sub>5</sub> est une molécule de type AX<sub>5</sub> de structure bipyramidale à base triangulaire :

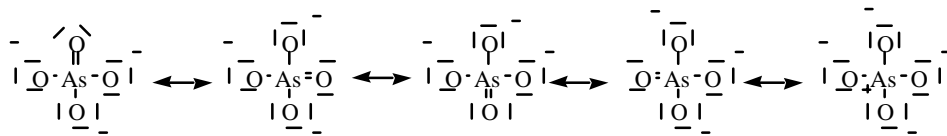


6) Structure de Lewis :



7) Dans  $\text{AsO}_3^{3-}$  la règle de l'octet est respectée, les 3 liaisons As-O sont identiques.

Dans  $\text{AsO}_4^{3-}$  il y a possibilité de 5 formes mésomères, les 4 liaisons As-O sont également identiques. La liaison  $\text{As}^+ \text{---} \text{O}^-$  est cependant plus courte que la liaison As-O.



8)  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  ;  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_3)_2$  ;  $\text{Al}(\text{AsO}_3)$ .

9) Il y a possibilité de liaisons hydrogène entre  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , alors que ce n'est pas possible avec  $\text{AsH}_3$  ce qui le rend moins soluble dans l'eau.