Problème VIII

Propriétés des halogènes

On propose dans cet exercice une étude de quelques aspects de la chimie des halogènes.

I- L'élément

1- Citer les éléments appartenant à la famille des halogènes.
2- Quelle est la place dans la classification périodique de la famille des halogènes ?
3- Donner la configuration électronique à l'état fondamental de quatre halogènes, en précisant le nom et le principe des règles qui vous ont permis de les obtenir.
4- Déterminer les rayons ioniques $r(I^-)$, $r(Br^-)$, $r(Cl^-)$, $r(F^-)$.
5- Comparer aux valeurs expérimentales $r_{exp}(I^-) = 216$ pm et $r_{exp}(Br^-) = 195$ pm. Conclusion ?
6- Qu'est-ce que la polarisabilité ? De quoi dépend-elle ? Classer les anions des halogènes par polarisabilité croissante.
7- Commenter l'évoluton de l'énergie d'ionisation au sein des halogènes ?

	F	Cl	Br	I
Energie d'ionisation (eV)	17,4	13,0	11,8	10,5

II- Comparaison des propriétés des composés halogénés

Les dérivés halogénés sont une classe de composés organiques dont les applications sont nombreuses et diverses dans le domaine industriel, agricole, médicale et domestique.
1- Comparer la longueur des liaisons C-X (où X = F, Cl, Br, I) dans les molécules CH_3-X.

	CH_3-F	CH_3-Cl	CH_3-Br	CH_3-I
Longueur de la liaison (pm)	138,5	178,4	192,9	213,9

2- Définir le moment dipolaire. Comparer et interpréter l'évolution des moments dipolaires des liaisons C-X (où X = F, Cl, Br, I).

	C-F	C-Cl	C-Br	C-I
μ (Débye)	1,92	2,05	2,01	1,87

3- Expliquer les différences de température d'ébullition entre les halogénoalcanes et l'alcane associé.

	CH_4	CH_3-F	CH_3-Cl	CH_3-Br	CH_3-I
$T_{éb}$ sous P° (en °C)	-161,7	-78,4	-24,2	3,2	42,4

III- Réactivité des composés halogénés

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 16 pages.

On réalise deux séries d'expériences :

Expérience (a) : On place 10 mL d'une solution d'iodure de sodium (NaI) dans l'acétone (solution à 15%) dans deux tubes à essai. On ajoute 10 gouttes de 1-bromobutane dans un tube, et dans l'autre tube 10 gouttes de 2-bromobutane. Dans le premier tube, du bromure de sodium précipité au bout de 3 minutes alors qu'il faut plus de trente minutes pour le second tube.

Expérience (b) : On reprend le même mode opératoire en utilisant une solution de nitrate d'argent dans l'éthanol à la place de l'iodure de sodium. Les composés halogénés sont maintenant le 2-bromobutane et le 2-méthyl-2-bromopropane. Dans le tube contenant le 2-bromobutane, le bromure d'argent se forme au bout de 15 secondes alors qu'il ne faut que quelques secondes dans le tube contenant le 2-méthyl-2-bromopropane.

1- A propose de l'expérience (a).

a- Ecrire les équations bilans des deux réactions de l'expérience (a). De quel(s) type(s) de mécanisme(s) peut-il s'agir ?

b- Quel est le nucléophile dans l'expérience (a) ? Quel est le nucléofuge ?

c- Que pensez-vous de la force du nucléophile ?

d- Quelle est la nature du solvant dans l'expérience (a) ?

e- Les résultats précédents précisent-ils le type de réaction ? La réponse devra être justifiée. Donner le mécanisme de la réaction la plus rapide.

f- Proposer un classement de la réactivité des halogénures fondé sur le résultat de la question précédente.

2- A propose de l'expérience (b).

a- Dans l'expérience (b) quel est le nucléophile ? Que pensez-vous de sa force ?

b- Donner la nature du solvant ?

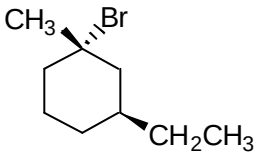
c- Préciser l'utilité du nitrate d'argent ?

d- Les résultats précédents précisent-ils le type de réaction ? La réponse devra être justifiée. Vous donnerez un classement de la réactivité suivant la classe de l'halogénure.

e- Donner le mécanisme de la réaction la plus rapide.

IV- Caractéristiques stéréochimiques.

Soit le composé I suivant :



1- Nommer ce composé. Préciser la configuration absolue du (ou des) carbone(s) asymétrique(s). Combien de stéréoisomères de configuration possède ce composé ?

2- Représenter les deux conformations les plus stables en perspectives et en Newman selon les axes C1-C6 et C3-C4.

3- On fait réagir I avec le méthanol. On obtient alors le mélange équimolaire de deux composés J_1 et J_2, de formule brute : $C_{11}H_{22}O$.

a- Représenter ces composés.

b- Discuter du pouvoir rotatoire du mélange.

 © EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 16 pages.

4- On fait réagir cette fois I avec de la soude. Plusieurs réactions sont en compétition; elles conduisent aux produits K et L de formule respective : C_9H_{16} et $C_9H_{18}O$. Discuter des réactions en jeu et des produits obtenus.

5- M est le produit obtenu en substituant à I le groupe éthyle par le groupe tertiobutyle. N est l'isomère de M où le brome et le groupement tertiobutyle sont en position syn.

a- Représenter N et M.

b- Expliquer pourquoi M réagit environ 500 fois plus vite avec l'ion tertiobutanolate $(CH_3)_2CO^-$ que l'isomère N pour une réaction de type E_2.

Données :

- Numéro atomique : Z(F) = 9 ; Z(Cl) = 17 ; Z(Br) = 35 ; Z(I) = 53.
- Modèle de Slater :

groupe de l'électron étudié	Contribution des autres électrons						
	niveaux n-2, n-3	niveaux n-1	autres électrons de niveau n				niveaux supérieurs
			1s	s et p	d	f	
1s	-	-	0,30				0
s et p	1,00	0,85		0,35	0	0	0
d	1,00	1,00		1,00	0,35	0	0
f	1,00	1,00		1,00	1,00	0,35	0

n : nombre quantique principal	1	2	3	4	5
n* : nombre quantique principal apparent	1	2	3	3,7	4,0

- rayon de Bohr : a_0 = 53 pm.
- Constante d'Avogadro : N = $6{,}022.10^{23}$ mol^{-1}

 © EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 16 pages.

Correction :

I- L'élément

1- Le fluor, F, le chlore, Cl, le brome, Br, l'iode, I, et l'astate, As, appartiennent à la famille des halogènes.

2- Les halogènes sont dans la $7^{ième}$ ou $17^{ième}$ colonne (avant dernière) de la classification périodique.

3- Les halogènes sont, de manière générale, de configuration électronique :

$$[G.R.]ns^2\,np^5$$

$$F : [He]2s^2\,2p^5 \; ; \; Cl : [Ne]3s^2\,3p^5 \; ; \; Br : [Ar]4s^2\,4p^5 \; ; \; I : [Kr]5s^2\,5p^5$$

Les règles de construction à respecter pour déterminer ces configurations sont :

- la ***règle de Klechkowsky*** ou remplissage des O.A. par ordre croissant d'énergie (selon n+l croissant et à même valeur de n+l, selon n croissant) ;
- la ***règle d'exclusion de Pauli*** (2 électrons sont décrits par 4 nombres quantiques, n, l, m et ms, dont au moins 1 diffère par sa valeur, soit au plus 2 électrons par O.A.) ;
- la ***règle de Hund***, la configuration électronique la plus stable étant celle à spin maximale.

4- Les rayons ioniques peuvent être calculées à partir du rayon de l'orbitale atomique, $\rho_{O.A.}$, la plus haute occupée, défini au maximum de densité de probabilité radiale et d'expression :

$r_{ionique} \approx \rho_{O.A.} = \frac{n^2}{Z_{eff}} \cdot a_0$ avec Z_{eff} charge effectivement perçue par les électrons de valence

On calcule les charges effectives perçues par les électrons ns np de chacun des ions de configuration électronique :

F^- : $[He]2s^2\,2p^6$:

$$Z_{eff}(2s,2p) = 9 - (2\times 0{,}85 + 7\times 0{,}35) = 4{,}85 \; ;$$

$$r_{ionique}(F^-) \approx \rho_{O.A.}(2s2p) = \frac{2^2}{Z_{eff}(2s2p)} \cdot a_0 \; ;$$

$$r_{ionique}(F^-) \approx \frac{2^2}{4{,}85} \times 53 = 43\,pm$$

Cl^- : $[Ne]3s^2\,3p^6$:

$$Z_{eff}(3s,3p) = 17 - (2\times 1 + 8\times 0{,}85 + 7\times 0{,}35) = 5{,}75$$

$$r_{ionique}(Cl^-) \approx \rho_{O.A.}(3s3p) = \frac{3^2}{Z_{eff}(3s3p)} \cdot a_0 \; ;$$

$$r_{ionique}(Cl^-) \approx \frac{3^2}{5{,}75} \times 53 = 83\,pm$$

 © EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 16 pages.

Br^- : $[Ar]4s^2\,4p^6$:

$$Z_{eff}(4s,4p)=35-(2\times1+8\times1+8\times0,85+10\times0,85+7\times0,35)=7,25$$

$$r_{ionique}(Br^-)\approx\rho_{O.A.}(4s4p)=\frac{3,7^2}{Z_{eff}(4s4p)}\cdot a_0\ ;$$

$$r_{ionique}(Br^-)\approx\frac{3,7^2}{7,25}\times53=100\,pm$$

I^- : $[Kr]4d^{10}5s^2\,5p^6$:

$$Z_{eff}(5s,5p)=53-(2\times1+8\times1+18\times1+10\times0,85+8\times0,85\times7\times0,35)=7,25$$

$$r_{ionique}(I^-)\approx\rho_{O.A.}(5s5p)=\frac{4^2}{Z_{eff}(5s5p)}\cdot a_0\ ;$$

$$r_{ionique}(I^-)\approx\frac{4^2}{7,25}\times53=117\,pm$$

On montre donc : $r_{ionique}(F^-)\leq r_{ionique}(Cl^-)\leq r_{ionique}(Br^-)\leq r_{ionique}(I^-)$

5- Expérimentalement, on a bien : $r^{exp}_{ionique}(Br^-)\leq r^{exp}_{ionique}(I^-)$

Cependant, les valeurs expérimentales sont très éloignées de ces valeurs théoriques, le modèle de Slater ne donnant que des valeurs très approximatives. Il permet néanmoins d'interpréter correctement l'évolution observées dans la classification périodique des principales grandeurs physiques telles que :

- l'énergie d'ionisation ; l'affinité électronique ; l'électronégativité ;
- le rayon atomique ou ionique ; la polarisabilité…

6- La polarisabilité notée α mesure l'aptitude des électrons de valence à se déplacer dans un champ électrique externe, $\vec{E}_{ext}$. On mesure alors un moment dipolaire induit, $\vec{p}_{induit}$:

$$\vec{p}_{induit}=\varepsilon_0\cdot\alpha\cdot\vec{E}_{ext}$$

La polarisabilité α dépend de la taille de l'atome ou de la charge de l'anion. Plus les électrons de valence sont éloignés du noyau, moins ils « subissent » son influence attractive et peuvent donc se déplacer plus facilement dans un champ électrique externe, d'où la polarisabilité d'autant plus grande que l'atome est volumineux. Lorsque la charge de l'anion est grande, le nombre d'électrons est important, d'où une polarisabilité élevée.

 © EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 16 pages.

7- L'énergie d'ionisation est l'énergie minimale à fournir à un atome dans son état fondamental et à l'état gazeux pour lui arracher un électron à 0K :

$$M(g) \underset{E_{ionisation}}{\overset{0K}{\rightarrow}} M^+(g) + e^-(g)$$

Cette énergie est donc égale à la différence d'énergie électronique du cation et de l'atome M chacun de leur état fondamental. L'énergie électronique des électrons de valence du cation et de l'atome M étant identique, cet écart énergétique est égal à celui des électrons de valence. Or la charge effectivement perçue par un électron de valence du cation et de l'atome M ne diffère que par la valeur de la constante d'écran d'un électron (en moins dans le cation M^+ soit une constante d'écran de 0,35 ou 0,3 pour 1 électron 1s) :

$$E_{ionisation} = E_{électronique}(M^+) - E_{électronique}(M)$$

$$E_{ionisation} \approx -\varepsilon(\text{O.A. occupée par l'électron de valence}) = 13{,}6 \times \left(\frac{Z_{eff}}{n^*}\right)^2$$

Dans une colonne, la charge effective est à peu près constante, mais le nombre quantique corrigé, n*, augmente. D'où l'interprétation de la diminution de l'énergie d'ionisation observée pour les éléments d'une colonne (du haut vers le bas) dans la classification périodique.

II- Comparaison des propriétés des composés halogénés

1- On constate expérimentalement que la liaison C-X augmente du fluor à l'iode. On interprète cette évolution par l'augmentation de la taille de l'atome de haut en bas de la famille des halogènes. L'évolution de la taille des éléments d'une colonne peut s'interpréter à partir de l'expression du rayon d'une orbitale atomique (cf question 4).

2- Lorsque 2 charges électriques δ égales en valeur absolue et de signe contraire sont distantes de d, on définit le moment dipolaire, $\vec{\mu}$, vecteur orienté de la charge négative vers la charge positive et de norme : $\left\|\vec{\mu}\right\| = |\delta| \cdot d$

La liaison C-X est polaire en raison de la distance d(C-X) non nulle et de la différence d'électronégativité entre le carbone C et l'halogène X, l'halogène étant plus électronégatif :

$$\overset{+\delta}{C} - \overset{-\delta}{X} \quad \left\|\vec{\mu}\right\| = |\delta| \cdot e \cdot d(C-X)$$

$\overset{p}{\leftarrow}$

e étant la charge élémentaire

La distance C-X augmente du fluor à l'iode (cf question précédente) alors que l'électronégativité diminue du fluor à l'iode, le fluor étant l'élément le plus électronégatif de la classification périodique. D'où un effet antagoniste pour le fluor et un moment dipolaire élevé non pas pour la liaison C-F mais C-Cl, puis une diminution de celui-ci du chlore à l'iode en raison de la forte diminution de l'électronégativité de ces halogènes.

© EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 16 pages.