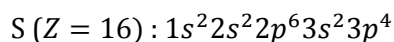


Corrigé exercice 8

LE SOUFRE ET LE CINABRE

1) On écrit la configuration électronique du soufre :



Le nombre quantique principal le plus élevé de la configuration électronique est $n_{max} = 3$. Le soufre est donc un élément de la 3^{ème} période de la classification.

La configuration se termine en $3p^4$ selon la règle de Klechkowski. Le soufre est donc dans la 4^{ème} colonne du bloc p . Comme le bloc p est précédé des 2 colonnes du bloc s et des 10 colonnes du bloc d , il s'agit de la colonne $2 + 10 + 4 = 16$.

Le soufre est situé période 3, colonne 16.

2) Les orbitales pleines ne contiennent que des électrons appariés. Les électrons célibataires se trouvent donc dans les orbitales incomplètes, à savoir ici $3p$. On applique la **règle de Hund** qui stipule que les électrons tendent à se placer à spins parallèles dans des OA dégénérées, ce qui donne la répartition suivante :

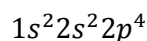


Le soufre possède 2 électrons célibataires.

Les électrons de valence sont ceux de nombre quantique principal le plus élevé, à savoir $n_{max} = 3$, c'est-à-dire les électrons des OA $3s$ et $3p$ (il n'y a pas d'OA incomplète de n inférieur) :

Le soufre possède six électrons de valence : $3s^2 3p^4$.
Les dix autres électrons ($1s^2 2s^2 2p^6$) sont les électrons de cœur.

3) L'élément situé juste au-dessus du soufre a une configuration électronique se terminant en $2p^4$:



Il s'agit de l'élément de deuxième période, colonne 16, possédant 6 électrons de valence et $Z = 8$:

c'est l'oxygène.

L'électronégativité augmente de bas en haut dans une même colonne du tableau périodique :

L'électronégativité de l'oxygène est supérieure à celle du soufre.

4) L'échelle de Pauling est définie à partir de valeurs d'énergies de liaisons. Or les premiers gaz nobles (hélium, néon, argon), ne donnent lieu à aucune liaison chimique : il est donc impossible de leur attribuer une électronégativité de Pauling.

Le chlore est situé juste à droite du soufre dans la troisième période de la classification ; or l'électronégativité augmente de gauche à droite dans une même ligne du tableau périodique.

On attribue donc :

$\chi(\text{S}) = 2,58$; $\chi(\text{Cl}) = 3,16$; $\chi(\text{Ar})$ non définie

Le cinabre

5) Le soufre a des propriétés similaires à l'oxygène. Il a une électronégativité assez élevée et tend à adopter la configuration électronique du gaz noble qui le suit (l'argon), en capturant deux électrons (pour devenir formellement $3s^2 3p^6$) : l'ion du soufre fréquemment rencontré dans les minerais est donc :

l'ion sulfure S^{2-} .

Le cinabre a pour formule HgS et est **neutre**. Par conséquent, l'ion du mercure a une charge opposée à celle du soufre, il s'agit de

l'ion mercurique Hg^{2+} .

6) Les orbitales atomiques nommées d sont celles de nombre quantique secondaire $\ell = 2$. Or le nombre quantique magnétique m_ℓ est un entier relatif tel que $-\ell \leq m_\ell \leq \ell$, donc pour une orbitale d , m_ℓ peut prendre 5 valeurs différentes : $-2, -1, 0, +1, +2$, ce qui signifie qu'**il existe 5 orbitales d** pour chaque valeur de n (à partir de $n = 3$).

Selon le principe de Pauli, une orbitale ne peut décrire que deux électrons au maximum, donc les orbitales d d'un niveau n sont saturées avec 10 électrons. On pourra donc trouver des configurations électroniques de d^1 à d^{10} .

Le bloc d comporte donc 10 colonnes.

7) On sait d'après l'énoncé que le mercure fait partie du bloc d . Sa configuration électronique est donc (GR désignant le gaz rare précédent) :

$$[GR]ns^2(n-1)d^x, \text{ avec } x \text{ entier entre 1 et 10,}$$

$$\text{ou } [GR]ns^2(n-2)f^{14}(n-1)d^x \text{ à partir de la période 6.}$$

Lors de l'ionisation, les électrons sont arrachés en premier à partir de l'orbitale atomique de nombre quantique principal la plus élevée. On retire donc les deux électrons de ns pour obtenir la configuration électronique de l'ion Hg^{2+} :

$$[GR](n-1)d^x \text{ ou } [GR](n-2)f^{14}(n-1)d^x$$

Or l'énoncé nous signale que l'ion Hg^{2+} ne contient pas d'électron célibataire. Or selon la règle de Hund, les électrons se placent à spins parallèles avant de s'apparier, par conséquent toute valeur $1 \leq x \leq 9$ entraîne la présence d'électrons célibataires.

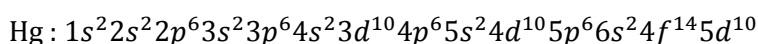
On en déduit que $x = 10$, l'ion Hg^{2+} et donc le mercure lui-même possèdent des orbitales d complètes.

Le mercure est donc situé dans la 10^{ème} colonne du bloc d . Celui-ci étant précédé des 2 colonnes du bloc s :

Le mercure est dans la colonne n°12 du tableau périodique.

Remarque : certains éléments du bloc d sont des exceptions à la règle de Klechkowski et ont des configurations électroniques en $ns^1(n-1)d^{x+1}$ voire $ns^0(n-1)d^{x+2}$, pour un total d'électrons d compris entre 4 et 10. Mais dans ce cas, le retrait de 2 électrons entraînera nécessairement le retrait d'électrons d et on ne pourra donc pas avoir une configuration en d^{10} pour l'ion M^{2+} .

8) On applique la règle de Klechkowski pour trouver la configuration électronique du mercure, sachant qu'elle se termine en $(n-1)d^{10}$, et qu'elle doit contenir une OA de $n_{max} = 6$. On doit donc rencontrer $6s^2$ sans rencontrer $7s^2$, ce qui s'obtient pour :



Le nombre total d'électrons est également le numéro atomique car l'atome est neutre :

$Z(Hg) = 80$