

## Nucléophilie

1. Donner la définition d'un nucléophile

**Solution:** Un nucléophile est une espèce possédant un atome porteur d'un doublet non liant riche en électron.

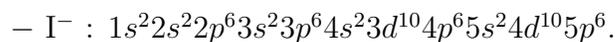
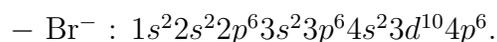
On donne les numéros atomiques  $Z(I) = 53$  et  $Z(Br) = 35$ , le tableau des constantes d'écran et les valeurs du nombre quantique principal  $n^*$  apparaissant dans l'approximation de Slater.

Groupe de l'électron recevant l'écran (nbre quantique $n$ )	Contribution des autres électrons						nbre quant $> n$
	nbre quant. $n-2, n-3, \dots$	nbre quant. $n-1$	Autres électrons		de nombre quantique $n$		
			1s	s et p	d	f	
1s			0,3		-	-	0
s et p	1	0,85		0,35	0	0	0
d	1	1		1	0,35	0	0
f	1	1		1	1	0,35	0

$n$	1	2	3	4	5
$n^*$	1,0	2,0	3,0	3,7	4,0

2. Donner la configuration électronique des ions iodure  $I^-$  et bromure  $Br^-$ .

**Solution:** Les configurations électroniques sont :



3. On rappelle que l'approximation de Slater fait apparaître des groupes d'électrons ayant la même constante d'écran. Déterminer pour chaque ion le nombre de charge effectif  $Z^*$  associé au dernier groupe de Slater occupé par les électrons.

**Solution:** Pour les ions  $Br^-$ , il s'agit des électrons de type  $4s$  et  $4p$ . La constante d'écran s'écrit :

$$\sigma = 2.1 + 8.1 + 18.0,85 + 7.0,35 = 27,75.$$

On en déduit la constante d'écran :  $Z^* = Z - \sigma = 35 - 31,05 = 7,25$ .

Pour les ions iodures  $I^-$ , il s'agit des électrons de type  $5s$  et  $5p$ . La constante d'écran s'écrit :

$$\sigma = 2.1 + 8.1 + 18.1 + 18.0,85 + 7.0,35 = 45,75.$$

On en déduit la constante d'écran :  $Z^* = Z - \sigma = 53 - 44,75 = 7,25$ .

4. Une formule approchée du rayon d'un ion est  $r_{ion} = \frac{n^{*2}}{Z^*} \cdot a_0$ , où  $a_0 = 53$  pm est le rayon de Bohr et où  $n^*$  et  $Z^*$  sont relatifs au dernier groupe de Slater occupé. Déterminer  $r(I^-)$  et  $r(Br^-)$ .

**Solution:** Les rayons sont :

$$r(Br^-) = \frac{3,7^2 \cdot 53}{7,25} = 100 \text{ pm et } r(I^-) = \frac{4^2 \cdot 53}{7,25} = 129 \text{ pm.}$$

5. Comparer aux valeurs expérimentales  $r_{exp}(I^-) = 216$  pm et  $r_{exp}(Br^-) = 195$  pm. Que dire de l'approximation de Slater ?

**Solution:** L'approximation de Slater est peu adapté aux ions.

6. En se basant sur leur taille, justifier que les ions  $I^-$  sont plus nucléophiles que les ions  $Br^-$ .

**Solution:** L'ion  $I^-$  est plus volumineux donc plus nucléophile que l'ion  $Br^-$ .