STRUCTURE ET POLARITE D'UNE ENTITE CHIMIQUE

7 Attribuer, à un atome, son schéma de Lewis

| Choisir un modèle.

- Choisir, parmi les représentations suivantes, le schéma de Lewis de l'atome de soufre S ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$).

(a) |S̄ (b) |S̄• (c) •Ṡ•

7 Attribuer, à un atome,son schéma de Lewis

Le soufre a 6 électrons de valence. Les 4 premiers sont dessinés non appariés, puis on apparie les 2 derniers. Le schéma de Lewis correct est donc (b).

9 Choisir le schéma de Lewis d'une molécule

| Choisir un modèle.

La molécule de diazote est formée de deux atomes d'azote N ($1s^2\ 2s^2\ 2p^3$).

- Choisir, parmi les représentations suivantes, le schéma de Lewis de cette molécule :

(a) ⟨N=N⟩ (b) |N≡N| (c) |N̄—N̄|

9 Choisir le schéma de Lewis d'une molécule

N appartient à la 15ème colonne : l'atome a donc 5 électrons de valence. Le schéma de Lewis du diazote est donc (b).

11 Proposer le schéma de Lewis d'un ion

| Proposer un modèle.

Les éléments lithium Li, sodium Na et potassium K appartiennent tous à la première colonne de la classification périodique. Ils se trouvent en abondance dans les océans sous forme ionique.

- Établir les schémas de Lewis des ions stables issus des trois atomes correspondants.

11 Proposer le schéma de Lewis d'un ion

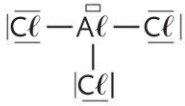
Les éléments Li, Na et K appartiennent à la première colonne du tableau périodique. Les atomes ont donc un seul électron de valence, qu'ils peuvent facilement perdre pour former un ion stable ayant la structure électronique du gaz rare les précédant dans le tableau périodique. Les ions formés sont donc Li^+, Na^+ et K^+.

Li⊕ ; |N̄a|⊕ ; |K̄|⊕

13 Justifier la présence d'une lacune électronique

| Utiliser un modèle pour expliquer.

- Justifier la présence de la lacune dans le schéma de Lewis de la molécule de chlorure d'aluminium.



13 Justifier la présence d'une lacune électronique

L'aluminium est entouré de 6 électrons dans la molécule de chlorure d'aluminium $A\ell C\ell_3$. Il lui manque donc 2 électrons pour obtenir une configuration stable. On matérialise ce manque par une lacune électronique.

15 Choisir le schéma de Lewis d'un ion

| Utiliser un modèle pour prévoir.

- Choisir le schéma de Lewis de l'ion hydrogénosulfure parmi les représentations proposées :

(a) |S̄⊕—H (b) |S̄⊖—H

Donnée

- S ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$).

15 Choisir le schéma de Lewis d'un ion

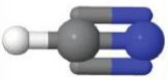
Dans les 2 propositions faites, le soufre est entouré formellement de 7 électrons (électrons « en propre »), alors que l'élément soufre en porte 6 compte tenu de sa configuration électronique. Le soufre porte donc un électron en trop : il a donc une charge – (et pas +). La bonne proposition est donc (b).

19 Choisir un modèle

| Utiliser un modèle pour prévoir.

Les schémas de Lewis des molécules de phosphine PH_3 et d'acide cyanhydrique HCN sont donnés dans le tableau ci-dessous.

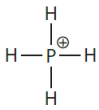
- Parmi les modèles proposés, choisir celui rendant compte de la géométrie de chacune des molécules.

Schéma de Lewis	Modèle 1	Modèle 2
H—P̄—H (H)		
H—C≡N|		

19 Choisir une molécule

1. Le phosphore est entouré de 3 atomes (3 liaisons simples) et 1 doublet non liant. La géométrie autour du phosphore est donc pyramidale à base triangulaire : modèle 1.

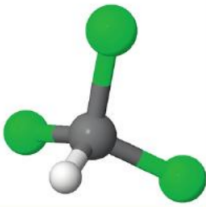
2. Le carbone est entouré de 2 atomes (1 liaison triple et une simple). La géométrie autour du carbone est donc linéaire : modèle 2.



21 Justifier la polarité d'une molécule

| Utiliser un modèle pour prévoir.

Le modèle de la molécule de trichlorométhane est donné ci-contre.



- Justifier que cette molécule est polaire.

Données

- $\chi(H) = 2{,}2$; $\chi(C) = 2{,}6$ et $\chi(C\ell) = 3{,}2$.

21 Justifier la polarité d'une molécule

La différence d'électronégativité entre les atomes de carbone C et d'hydrogène H est très faible donc on peut considérer que les liaisons C–H ne sont pas polarisées. En revanche, les liaisons C–Cℓ le sont : l'atome de carbone porte donc une charge partielle positive et les atomes de chlore portent chacun une charge partielle négative. Vu la géométrie tétraédrique de la molécule, les barycentres des charges partielles négatives et positives ne sont pas confondus : le trichlorométhane est donc polaire.

24 Des dérivés de l'hydrazine

| Proposer un modèle ; utiliser un modèle.

L'hydrazine est utilisée comme carburant de fusée. Sa molécule est formée uniquement de quatre atomes d'hydrogène et de deux atomes d'azote. La molécule de diazène a deux atomes d'hydrogène en moins.

1. Établir les schémas de Lewis des deux molécules.

2. Les ions diazenide (a) et diazenylium (b) ont pour schéma de Lewis :

(a) $\overset{\ominus}{|}\overline{N} = \overline{N} - H$

(b) $\overline{N} \equiv \overset{\oplus}{N} - H$

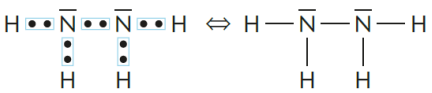
Justifier les charges portées par l'atome d'azote dans chaque ion.

Données

- H ($1s^1$) ; N ($1s^2\ 2s^2\ 2p^3$).

24 Des dérivés de l'hydrazine

1.



Hydrazine

Diazène

2. a. L'atome d'azote N qui porte la charge est entouré de 6 électrons « en propre », alors que l'atome seul en porte 5. Il a donc un électron en trop, d'où la charge –.

b. L'atome d'azote N qui porte la charge est entouré de 4 électrons « en propre », alors que l'atome seul en porte 5. Il a donc un électron en moins, d'où la charge +.

26 Des analogues structurels

| Proposer un modèle ; utiliser un modèle pour prévoir.

Le méthane est une espèce dont la molécule est constituée d'un atome de carbone et de quatre atomes d'hydrogène. Le silane est une espèce dont la molécule est composée d'atomes de silicium et d'hydrogène.

1. Établir le schéma de Lewis de la molécule de méthane.

2. L'élément silicium est situé dans la même colonne que l'élément carbone.
Sans rechercher son numéro atomique, établir le schéma de Lewis d'un atome de silicium.

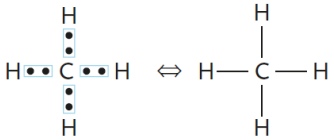
3. Sachant que le silane est un analogue structurel du méthane, proposer le schéma de Lewis du silane.

Données

- H ($1s^1$) ; C ($1s^2\ 2s^2\ 2p^2$).

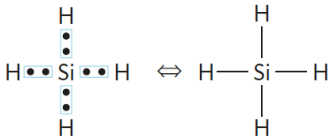
26 Des analogues structurels

1.



2. Le silicium est dans la même colonne que le carbone : les atomes ont donc le même nombre d'électrons de valence (4) et le même schéma de Lewis :

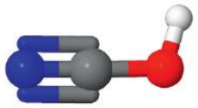
3. Schéma de Lewis du silane :



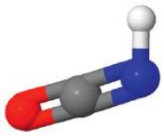
28 Des acides très proches en apparence

| Utiliser un modèle pour expliquer.

L'acide cyanique et l'acide isocyanique sont deux espèces constituées des mêmes atomes. On a décelé des traces d'acide isocyanique dans la comète Hale-Bopp en 1997. Elle serait l'une des molécules à l'origine de la vie sur Terre. L'acide isocyanique, détecté également dans le milieu interstellaire, est plus instable.



> Acide cyanique



> Acide isocyanique

1. Établir les schémas de Lewis des molécules.

2. Justifier la géométrie de chaque molécule autour de l'atome de carbone.

3. L'acide fulminique est une espèce chimique explosive, utilisée dans des munitions d'armes à feu. Justifier les charges que portent les atomes d'azote et d'oxygène dans le schéma de Lewis de l'acide fulminique :

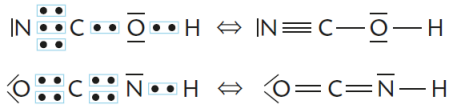
$$H - C \equiv \overset{\oplus}{N} - \overline{O}|^{\ominus}$$

Données

- H(○) ; C(●) ; N(●) ; O(●).
- H ($1s^1$) ; C ($1s^2\ 2s^2\ 2p^2$) ; N ($1s^2\ 2s^2\ 2p^3$) ; O ($1s^2\ 2s^2\ 2p^4$).

28 Des acides très proches en apparence

1.



2. L'atome de carbone C est entouré par 2 atomes et aucun doublet non liant : géométrie linéaire pour chaque molécule.
3. L'atome d'azote N est entouré formellement de 4 électrons (électrons « en propre »), alors que l'atome seul en porte 5. Il a donc un électron en moins, d'où la charge +.
L'atome d'oxygène O est entouré formellement de 7 électrons (électrons « en propre »), alors que l'atome seul en porte 6. Il a donc un électron en trop, d'où la charge –.

31 Des espèces fluorées

Utiliser un modèle pour prévoir.

On considère les molécules de :

(a) fluorure d'hydrogène HF ;
(b) difluorure d'oxygène F_2O ;
(c) trifluorure d'azote F_3N ;
(d) fluorure de carbonyle COF_2 ;
(e) tétrafluorure de carbone CF_4.

- Ces molécules sont-elles polaires ?

Données

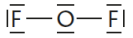
- H ($1s^1$) ; $\chi(H) = 2{,}2$.
- C ($1s^2\,2s^2\,2p^2$) ; $\chi(C) = 2{,}6$.
- N ($1s^2\,2s^2\,2p^3$) ; $\chi(N) = 3{,}0$.
- O ($1s^2\,2s^2\,2p^4$) ; $\chi(O) = 3{,}4$.
- F ($1s^2\,2s^2\,2p^5$) ; $\chi(F) = 4{,}0$.

31 Des espèces fluorées

Il faut établir les schémas de Lewis de chaque molécule :

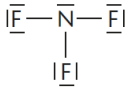
(a) Polaire car les deux atomes ont des électronégativités différentes.

(b) L'atome d'oxygène O est entouré par 2 atomes et deux doublets non liants : géométrie coudée.

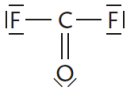


O et F ont des électronégativités très différentes donc chaque liaison O–F est polarisée : charge partielle positive sur l'atome d'oxygène O et charge partielle négative sur l'atome de fluor F. Vue la géométrie de la molécule, la position moyenne des charges partielles positives n'est pas confondue avec celle des charges négatives. La molécule est donc polaire.

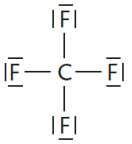
(c) L'atome d'azote est entouré de trois atomes et d'un doublet non-liant. Sa géométrie est pyramidale. La position moyenne des charges partielles positives n'est pas confondue avec celle des charges négatives. La molécule est donc polaire.



(d) L'atome de carbone est entouré de trois atomes. Sa géométrie est triangulaire. La position moyenne des charges partielles positives n'est pas confondue avec celle des charges négatives. La molécule est donc polaire.



(e) L'atome de carbone est entouré de quatre atomes. Sa géométrie est tétraédrique. Les positions moyennes des charges partielles positives et négatives sont confondues. La molécule est donc apolaire.



33 Liaison covalente et liaison ionique

Effectuer des calculs ; prendre conscience des limites d'un modèle.

Une liaison ionique est formée lorsque deux atomes possèdent une grande différence d'électronégativité. C'est le type de liaison qui se produit entre un ion sodium Na^+ et un ion chlorure $C\ell^-$. Le chimiste L. PAULING a montré que la liaison ionique pure n'existe pas : les espèces présentent un pourcentage de liaison ionique en fonction de la différence d'électronégativité $\Delta\chi$. Plus la différence d'électronégativité entre deux atomes est importante, plus la liaison est ionique. La formule empirique de Haney-Smith permet d'évaluer le pourcentage de liaison ionique P d'une liaison : $P = 16 \times |\Delta\chi| + 3{,}5 \times (\Delta\chi)^2$. Plus elle est proche de 100 %, plus la liaison est ionique.

1. Établir les schémas de Lewis des molécules HF, $HC\ell$, HBr et HI.

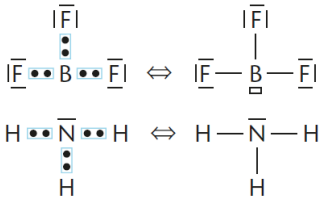
2. Déterminer, par des calculs, laquelle des liaisons possède le plus fort caractère ionique.

Données

- $\chi(H) = 2{,}2$; $\chi(F) = 3{,}98$; $\chi(C\ell) = 3{,}16$; $\chi(Br) = 2{,}96$; $\chi(I) = 2{,}66$.

33 Liaison covalente et liaison ionique

1.



2.

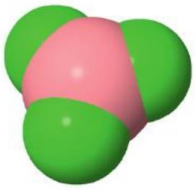
Molécule AB	HF	$HC\ell$	HBr	HI
$\chi(A)$	3,98	3,16	2,96	2,66
$\chi(B)$	2,2	2,2	2,2	2,2
$\Delta\chi$	1,78	0,96	0,76	0,46
P	40	19	14	8

La molécule ayant le plus fort caractère ionique est donc HF.

35 CORRIGÉ 20 min Acide et base de Lewis

Utiliser un modèle pour expliquer.

Le trifluorure de bore BF_3 est un gaz toxique et incolore. L'ammoniac NH_3 est un gaz incolore et irritant.



> Trifluorure de bore

> Ammoniac

1. Rechercher, dans le tableau périodique, la place des éléments hydrogène H, bore B, azote N et fluor F et en déduire le nombre d'électrons de valence de chacun des atomes correspondants.

2. Établir les schémas de Lewis des molécules de trifluorure de bore et d'ammoniac.

Utiliser le réflexe 1

3. Justifier que le trifluorure de bore est un acide de Lewis et l'ammoniac, une base de Lewis.

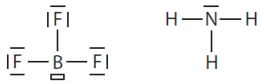
4. Les deux espèces peuvent réagir ensemble et former un ion de formule $^{\oplus}NH_3—^{\ominus}BF_3$. Justifier les charges portées par les atomes d'azote et de bore.

Utiliser le réflexe 2

35 CORRIGÉ Acide et base de Lewis (20 min)

1. H : 1re période et 1re colonne ⇒ 1 électron de valence ;
B : 2e période et 13e colonne ⇒ 3 électrons de valence ;
N : 2e période et 15e colonne ⇒ 5 électrons de valence ;
F : 2e période et 17e colonne ⇒ 7 électrons de valence.

2.



3. Dans le schéma de Lewis de BF_3, l'atome de bore est entouré de 6 électrons, au lieu de 8 pour l'atome isolé. Il porte donc une lacune électronique. Par définition, c'est un acide de Lewis. Dans le schéma de Lewis de NH_3, on constate que l'azote possède un doublet non liant. Par définition, c'est une base de Lewis.

4. L'atome d'azote forme 4 liaisons simples et ne porte plus de doublet non liant. L'atome d'azote a donc formellement 4 électrons (électrons « en propre »), alors que l'atome isolé en a 5. Il lui manque donc un électron, ce qui justifie la charge +. Dans la molécule formée, l'atome de bore forme 4 liaisons simples. Il a donc formellement 4 électrons (électrons « en propre »), alors que l'atome isolé en a 3. Il a donc un électron en trop, ce qui justifie la charge –.

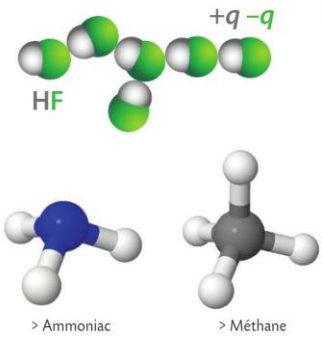
---

37 CORRIGÉ 15 min Des températures d'ébullition différentes

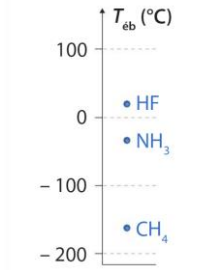
| Proposer une hypothèse.

Quand un atome d'hydrogène porte une charge partielle $+q$ et que la molécule qui le contient est polaire, l'attraction entre ces molécules est parfois considérable. C'est le cas de la molécule de fluorure d'hydrogène : l'attraction entre les molécules de fluorure d'hydrogène est très forte.

- Proposer une hypothèse à la différence des températures d'ébullition du fluorure d'hydrogène HF, de l'ammoniac NH_3 et du méthane CH_4 (doc. A).



A Températures d'ébullition



37 CORRIGÉ Des températures d'ébullition différentes (15 min)

Plus les liaisons entre les molécules sont fortes, plus la température d'ébullition de l'espèce chimique correspondante augmente. Une liaison hydrogène est l'interaction entre un atome d'hydrogène de charge partielle $+q$ et un atome électronégatif (fluor, oxygène ou azote).

Entre deux molécules de méthane CH_4, aucune liaison hydrogène n'est possible.
Dans les molécule de fluorure d'hydrogène HF et d'ammoniac NH_3, chaque atome d'hydrogène a une charge partielle positive $+q$ et peut établir une liaison hydrogène avec un atome de fluor ou d'azote. Hypothèse : le fluor étant l'atome le plus électronégatif parmi les 3 atomes, la charge partielle portée par l'atome d'hydrogène dans HF est plus élevée, et donc les liaisons hydrogène sont sûrement plus fortes. Cela peut expliquer le classement : $T_{éb}(HF) > T_{éb}(NH_3) > T_{éb}(CH_4)$.