

On utilisera les valeurs d'électronégativité données en cours et on consultera la classification périodique. Dans chacune des structures moléculaires, les atomes non représentés sont des carbone.

Exercices d'application :

Culture en sciences physiques :

Corrigés en TD :

Structures moléculaires

Exercice 1 : Configuration de valence

Déterminer le nombre d'électrons de valence des éléments ainsi que l'élément de la deuxième période de même configuration.

Sr: $Z = 38$; Ge: $Z = 32$; Po: $Z = 84$; Se: $Z = 34$.

Exercice 2 : Représentations de Lewis

1. Donner la représentation de Lewis des espèces chimiques suivantes :

F_2 O_2 N_2 CO_2 CH_4 NH_3 NH_4^+ H_2O H_3O^+ H_2CO BF_3 $AlCl_3$ SF_6 PCl_5

2. (a) Même question pour :

MnO_4^- CrO_3 OsO_4

(b) Quel défaut présente cette représentation pour ces composés métalliques du groupe d ?

Exercice 3 : Composés isoélectroniques, écarts à la règle de Lewis

1. Montrer que les composés N_2 , CO , NO^+ et CN^- sont isoélectroniques, *ie* possèdent le même nombre d'électrons de valence. En écrire des formules de Lewis convenables.

2. Établir les représentations de Lewis des composés covalents suivants et préciser si l'atome central (souligné) respecte la règle de l'octet, s'il est hypervalent ou s'il présente des lacunes électroniques (on se rapportera à la classification périodique pour déterminer les nombres de charge). Le squelette est si nécessaire indiqué entre parenthèses :

BBr_3 ; H_2O_2 (HOOH); $C\text{---}Cl_4$; ICl ; NH_2OH (Nlié à 2H et un OH); ICl_3 ; AlN ; XeF_4 ; $COCl_2$

Exercice 4 : Oxydes d'azote

1. Donner une formule de Lewis satisfaisante du monoxyde d'azote NO. Justifier la facilité de sa dimérisation en N_2O_2 et donner une formule de Lewis satisfaisante du dimère.

2. Donner une formule de Lewis du dioxyde d'azote NO_2 (dans lequel le noyau N est central). Justifier qu'il se dimérise facilement en N_2O_4 dont on donner une formule de Lewis.

Exercice 5 : Géométrie des molécules

1. Déterminer une structure de Lewis des halogénures thionyle : SOX_2 où $X = F; Cl; Br \dots$. Dans ces molécules, l'atome S est central. En déduire leur géométrie et représenter la molécule.

2. L'angle (XSX) dépend en fait de l'halogène. Justifier la variation des valeurs mesurées avec X

F | (FSF) = 92,3°
Cl | (CISCl) = 96,2°

Exercice 6 : Moment dipolaire

Le moment dipolaire de CH_3F est de 1,8D. En supposant les molécules rigoureusement tétraédriques, quel serait le moment dipolaire de CHF_3 ?

Exercice 7 : Oxydes de soufre

1. Déterminer les structures électroniques de O et S. Comparer leur électronégativité.

2. Donner une formule de Lewis de H_2S , SO_2 et SO_3 . Prévoir la géométrie de ces molécules et les représenter. Estimer les angles entre les liaisons.

3. Pour chacune de ces molécules, déterminer l'orientation d'un éventuel moment dipolaire et le représenter.

Exercice 8 : Oxacides

Pourquoi un atome de soufre peut-il être hypervalent ?

Un oxacide est un composé comportant le groupement : $\begin{matrix} & O \\ & // \\ S & \\ & \backslash \\ & O-H \end{matrix}$.

Proposer une structure de Lewis sans charge formelle pour chacun des oxacides suivants :

sulfurique : H_2SO_4 , dioxacide,

dithionique : $H_2S_2O_6$, dioxacide, chaîne HO – S – S – OH

thiosulfurique : $H_2S_2O_3$ chaîne H – S – S – OH,

disulfurique : $H_2S_2O_7$ dioxacide, chaîne HO – S – O – S – OH

péroxodisulfurique : $H_2S_2O_8$ dioxacide, chaîne HO – S – O – O – S – OH.

Exercice 9 : Charges partielles

1. Déterminer les structures de Lewis de HI et de HF. Déterminer le sens de leur moment dipolaire.

2. Les distances entre les deux atomes sont $d_{HI} = 162$ pm et $d_{HF} = 91,8$ pm, et leurs moments dipolaires sont $p_{HI} = 0,38$ D et $p_{HF} = 1,98$ D. Déterminer les charges partielles portées par chaque atome.

3. Interpréter les différences entre les deux molécules.

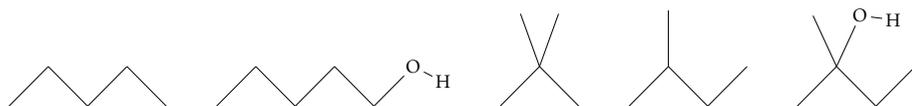
Interactions moléculaires

Exercice 10 : Température d'ébullition des gaz nobles

Les températures d'ébullition des gaz nobles Ne; Ar; Kr; Xe sont (dans le désordre) 120 K; 87 K; 165 K; 273 K. Attribuer, en la justifiant, chaque température à son gaz.

Exercice 11 : Évolution des interactions moléculaires

1. Déterminer, pour chacune des molécules suivantes, si elle est polaire, protique.

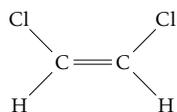


2. Quelles sont les interactions intermoléculaires susceptibles d'intervenir pour chacune de ces espèces ?

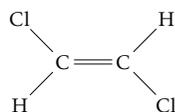
3. En déduire un classement de ces cinq espèces chimiques par ordre de température d'ébullition croissante.

Exercice 12

On considère les isomères *Z* et *E* du dichloroéthène représentés ci-dessous.



(a) isomère *Z*.



(b) isomère *E*.

1. Comment se comparent les intensités des interactions de London entre les isomères *Z* d'une part et les isomères *E* d'autre part ?

2. Ces molécules sont-elles polaires, protiques ?

3. Justifier la différence entre leurs températures d'ébullition : $T_{eb}(Z) = 60^\circ\text{C}$ et $T_{eb}(E) = 40^\circ\text{C}$.

Exercice 13 : Comparaison des alcools et des éthers

Comparer et expliquer l'évolution des propriétés des alcools et des éthers suivants :

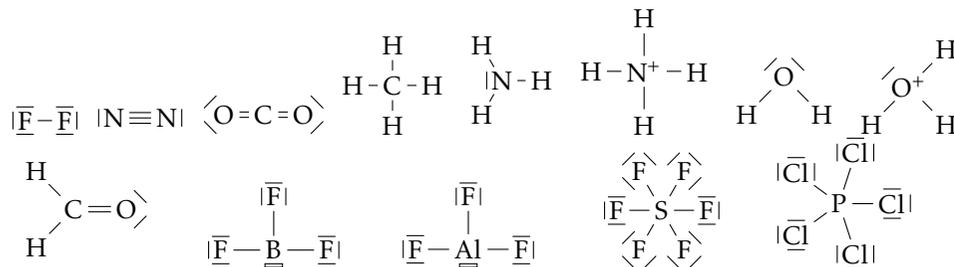
Molécule	Structure	T_{vap} sous 1 atm	Solubilité dans l'eau
Éthanol		78 °C	infinie
Méthoxyméthane		-24 °C	très soluble
Hexan-1-ol		157 °C	peu soluble
1-Propoxypropane		90 °C	très peu soluble

Correction de l'exercice 1

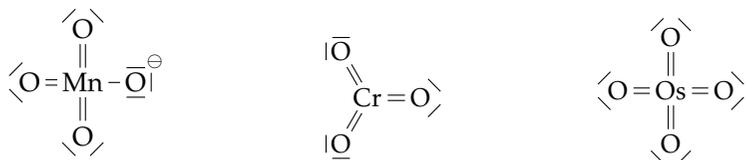
Il s'agit d'éléments des blocs *s* et *p*. On soustrait les électrons de cœur : (2 pour la première période, 8 pour les 2^e et 3^e période), 18 pour les 4^e et 5^e. On soustrait encore les 10 électrons de la couche *d* pleine pour les éléments des périodes 4 et suivantes. Finalement Sr a 2 électrons de valence, comme Be; Ge en a 4 comme C; Po et Se en ont 6 comme O.

Correction de l'exercice 2

1. Les structures sont les suivantes :



2. (a) Les structures sont les suivantes :

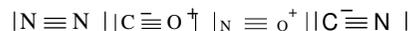


Pour MnO_4^- , une mésomérie existe avec délocalisation du troisième doublet non liant sur chacun des 4 oxygènes conduisant à une molécule symétrique dans laquelle les 4 oxygènes sont équivalents.

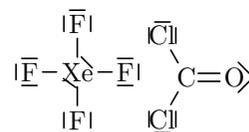
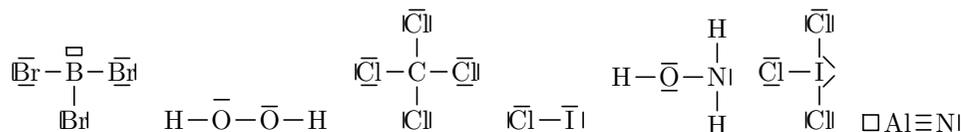
(b) Dans ces trois composés, le cation métallique est beaucoup moins électronégatif ($\chi(\text{Mn}) = 1,55, \chi(\text{Cr}) = 1,66, \chi(\text{Os}) = 2,2, \chi(\text{O}) = 3,44$) que l'oxygène. La liaison aura donc une nature plutôt ionique que covalente.

Correction de l'exercice 3

1. Chacun de ces composés possède 10 électrons de valence. On obtient les formules de Lewis suivantes :

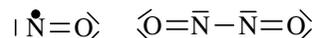


2. Les structures de Lewis sont les suivantes. Parmi celles-ci, BBr_3 et AlN présentent une lacune électronique, ICl_3 et XeF_4 sont hypervalents :

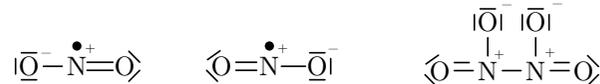


Correction de l'exercice 4

1. On établit la formule suivante dans laquelle figure un électron célibataire. L'association des deux électrons célibataires conduit à la structure suivante pour N_2O_2 dans laquelle l'octet est vérifié pour tous les atomes.



2. On a la formule ci-dessous, présentant elle-aussi un électron célibataire. La dimérisation donne à nouveau une molécule sans électron célibataire où l'octet est vérifié pour chaque atome.



Pour NO_2 , une mésomérie existe avec délocalisation du troisième doublet non liant sur chacun des 2 oxygènes conduisant à une molécule symétrique dans laquelle les deux oxygènes sont équivalents et à présentant un moment dipolaire nul.

Correction de l'exercice 5

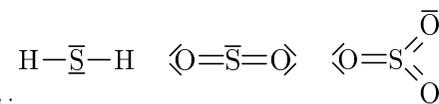
Le nombre total d'électrons de valence vaut $6+6+2 \times 7 = 26$, soit 13 doublets. On obtient une structure AX_3E_1 pyramidale. Plus l'halogène est électronégatif, plus les doubles liants $\text{S}-\text{X}$ seront proches de X et se repousseront moins l'un, l'autre. L'angle XSS sera donc plus faible, c'est bien ce qu'on vérifie puisque le fluor est le plus électronégatif.

Correction de l'exercice 6

Le moment dipolaire est la somme de trois moments dipolaires $\vec{p}_{\text{C-H}}$ correspondant aux liaisons $\text{C}-\text{H}$ et d'un dipôle $\vec{p}_{\text{C-F}}$ correspondant à la liaison $\text{C}-\text{F}$. En notant α la projection selon l'axe de $\text{C}-\text{F}$ des longueurs $\text{C}-\text{H}$, on a $p = p_{\text{C-F}} + 3\alpha p_{\text{C-H}}$. On détermine $\alpha = -1/3$ puisque le moment total est nul dans un tétraèdre dont tous les sommets sont identiques, CF_4 par exemple. On a donc : $|p| = |p_{\text{C-F}} - p_{\text{C-H}}|$. Dans le cas de CHF_3 , on a également : $p = p_{\text{C-H}} + 3\alpha p_{\text{C-F}}$, soit toujours $|p| = |p_{\text{C-F}} - p_{\text{C-H}}|$.

Correction de l'exercice 7

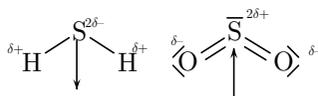
1. O et S ont tous les deux la même structure électronique : $ns^2 np^4$, O étant le plus électronégatif (période précédente et même colonne).



2. On obtient les formules suivantes :

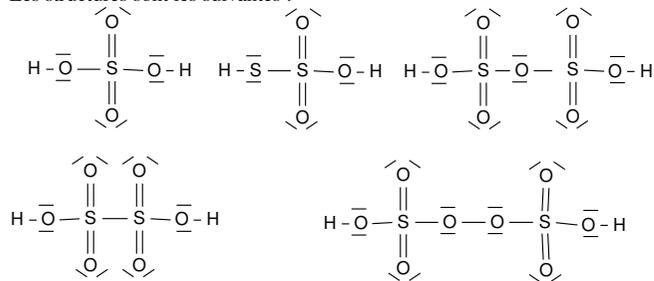
- H_2S (AX_2E_2) sera coudée, avec un angle inférieur à $109,5^\circ$ puisque un doublet non-liant est plus répulsif,
 - SO_2 (AX_2E_1) sera coudée, avec un angle inférieur à 120° pour la même raison,
 - SO_3 (AX_3) triangulaire avec des angles rigoureusement égaux à 120° puisque tous ses X sont identiques.

4. On a $\chi(\text{H}) < \chi(\text{S}) < \chi(\text{O})$ d'où l'on déduit les moments dipolaires suivants :



Correction de l'exercice 8

Les structures sont les suivantes :



Correction de l'exercice 9

1. L'hydrogène est toujours l'élément le moins électronégatif, le doublet liant est donc plus proche de l'autre atome et le dipôle pointe vers H.



2. Le moment dipolaire vaut en norme δqd , avec δ le pourcentage ionique et donc $\delta e = p/d$ la charge partielle. On calcule $\delta e = 7,2 \cdot 10^{-20}$ C porté par H dans HF et $\delta e = 7,8 \cdot 10^{-21}$ C porté par H dans HI. À chaque fois, l'halogène porte la charge partielle opposée puisque la molécule est neutre.

3. Puisque I est plus bas dans le tableau périodique, son électronégativité ($\chi = 2,7$) est inférieure à celle de F ($\chi = 4,0$) l'élément le plus électronégatif. La liaison est donc beaucoup plus polarisée dans HF.

Correction de l'exercice 10

Entre des gaz nobles monoatomiques donc non polarisés ne peuvent exister que des interactions de London entre dipôles instantanés. Les températures d'ébullition seront d'autant plus élevées que ces interactions sont importantes, ie que les atomes sont polarisables. Le seul paramètre à prendre en compte est donc le volume de l'atome, qui croît avec la période dans une même colonne. On a donc :

élément	Ne	Ar	Kr	Xe
température	27K	87K	120K	165K

Correction de l'exercice 11

1. De manière générale, la faible différence d'électronégativité entre C ($\chi = 2,6$) et H ($\chi = 2,2$) permet de négliger le moment dipolaire d'une liaison ceH . En revanche, les liaisons O-H des fonctions alcool (C^O-H) seront polarisées, le moment dipolaire pointant vers H.

• Le pentane () ne comporte que des liaisons C-H : il est donc apolaire. Il ne comporte pas d'éléments N, O ou F : il est donc aprotique. Les conclusions sont les mêmes pour les autres alcanes : le 2-2-

diméthylpropane () et le 2 méthylbutane ().

• Le pentanol () est polaire du fait de la fonction alcool et protique puisqu'elle comporte un O comportant un doublet non liant et un O (le même) lié à un hydrogène. Les conclusions sont les mêmes

pour le 2 méthyl butan2ol ().

2. Les alcanes n'exercent entre eux que des interactions de London entre dipôles instantanés. Les alcools exercent entre toutes les interactions dipolaires (celles de Keesom entre dipôles permanents sont prépondérantes) et aussi des liaisons hydrogène.

3. Les alcools auront des températures d'ébullition supérieures aux alcanes. Entre molécules de même type, les interactions seront d'autant plus importantes que la molécule est polarisable, donc que son volume est grand. On obtient donc l'ordre suivant :

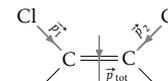
espèce					
température (°C)	9,5	28	36,1	102	138

Correction de l'exercice 12

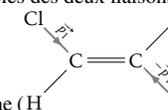
1. Les deux molécules ont le même volume, leurs polarisabilités sont donc proches et les interactions de London entre dipôles instantanés seront comparables.

2. Ces deux molécules sont aprotiques car elles ne comportent pas d'éléments O, N ou F.

Dans les deux isomères, les liaisons polaires sont les liaisons C-Cl, car la différence d'électronégativité entre C et H est trop faible. Puisque Cl ($\chi = 3,2$) est plus électronégatif que C ($\chi = 2,2$), le moment dipolaire pointe vers H.



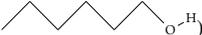
Dans le Z-dichloroéthène (H H), les dipôles des deux liaisons ont une somme non-nulle et la mo-



lécule sera donc polaire. En revanche, le E-dichloroéthène (H Cl) sera apolaire car les deux dipôles y sont rigoureusement opposés.

3. Il n'est pas surprenant que la température d'ébullition de l'isomère Z soit supérieure puisque ses molécules interagissent plus fortement par interactions de Keesom entre ses dipôles permanents.

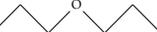
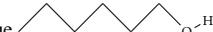
Correction de l'exercice 13

Parmi ces espèces chimiques, les deux alcools ( et ) sont polaires et protiques grâce aux doublets non-liants portés par O et à la liaison O-H. Pour les éthers ( et ), la forme cou-

dée du groupement éther assure que la molécule possédera un moment dipolaire, comme illustré ci-après. Ces molécules seront donc polaires. En revanche, elles ne seront pas protiques car leur oxygène n'est pas lié à un H.



T_{vap} Cette caractéristique dépend des interactions au sein du liquide lui-même. Elle sera d'autant plus élevée que les interactions sont importantes. Entre deux molécules présentant la même fonction la moins volatile (*ie* de plus grande température de vaporisation) sera celle de plus grand volume, la plus polarisable. On observe bien que :

-  est plus volatil que 
-  est plus volatil que 

Entre deux groupes différents, la comparaison est plus délicate mais de manière générale les liaisons hydrogène traduisent une interaction plus importante que les interactions dipolaires : on constate bien qu'à nombre de C égal, l'alcool a une température de vaporisation supérieure à celle de l'éther.

Solubilité dans H_2O Une espèce sera soluble dans H_2O si elle peut former des liaisons de même nature que celles existant au sein de H_2O , *ie* des liaisons hydrogène et des interactions dipolaires. Cependant seule la partie polaire et protique de la molécule pourra bien se dissoudre. Si la molécule possède une grande chaîne carbonée apolaire et aprotique (on dira « hydrophobe »), sa solubilité sera moindre. On observe bien qu'à nombre de C égal, l'alcool est toujours mieux soluble que l'éther, et que pour une même fonction, la molécule la plus longue est moins soluble que la plus courte.