Correction

Atomes et molécules

Schémas de Lewis

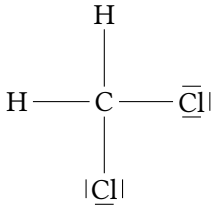
Exercice 1 : Schémas de Lewis pour Salamèche

1 | 1 |

- *Configurations électroniques ;*
- *Schémas de Lewis.*

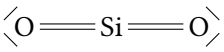
1 **Dichlorométhane CH_2Cl_2 :**

- Décompte des électrons de valence :
  - → H : $1s^1$ donc 1 électron de valence ;
  - → C : $1s^2\,2s^2\,2p^2$ donc 4 électrons de valence ;
  - → Cl : $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^5$ donc 7 électrons de valence ;
  - → Total : $2\times 1+4+2\times 7=20$ électrons soit 10 doublets.
- Conclusion :



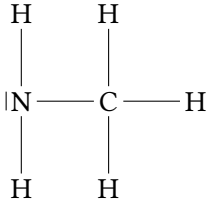
2 **Dioxyde de silicium SiO_2**

- Décompte des électrons de valence :
  - → Si : $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^2$ donc 4 électrons de valence ;
  - → O : $1s^2\,2s^2\,2p^4$ donc 6 électrons de valence ;
  - → Total : $4+2\times 6=16$ électrons soit 8 doublets.
- Conclusion :



3 **Méthylamine CH_3NH_2**

- Décompte des électrons de valence :
  - → C : $1s^2\,2s^2\,2p^2$ donc 4 électrons de valence ;
  - → H : $1s^1$ donc 1 électron de valence ;
  - → N : $1s^2\,2s^2\,2p^3$ donc 5 électrons de valence ;
  - → Total : $4+5\times 1+5=14$ électrons soit 7 doublets.
- Comme H ne peut former qu'une seule liaison, il y a forcément une liaison C–N.
- Conclusion :

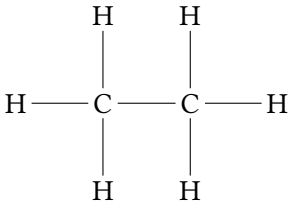


BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

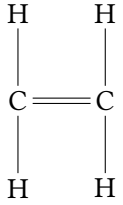
4 Éthane C_2H_6

- Décompte des électrons de valence :
  - → C : $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ donc 4 électrons de valence ;
  - → H : $1s^1$ donc 1 électron de valence ;
  - → Total : $2 \times 4 + 6 \times 1 + 5 = 14$ électrons soit 7 doublets.
- Conclusion :



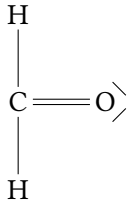
5 Éthène C_2H_4

- Décompte des électrons de valence :
  - → C : $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ donc 4 électrons de valence ;
  - → H : $1s^1$ donc 1 électron de valence ;
  - → Total : $2 \times 4 + 4 \times 1 + 5 = 12$ électrons soit 6 doublets.
- Conclusion :



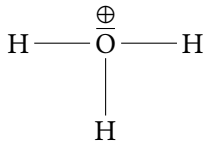
6 Méthanal H_2CO

- Décompte des électrons de valence :
  - → C : $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ donc 4 électrons de valence ;
  - → H : $1s^1$ donc 1 électron de valence ;
  - → O : $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ donc 6 électrons de valence ;
  - → Total : $4 + 2 \times 1 + 6 = 12$ électrons soit 6 doublets.
- Il y a forcément une liaison C–O, mais il n'est pas évident de savoir où les H vont se lier. La formule chimique laisse entendre que C est central, mais il peut être nécessaire de procéder par essai-erreur pour les placer correctement.
- Conclusion :



7 Ion oxonium H_3O^+

- Décompte des électrons de valence :
  - → H : $1s^1$ donc 1 électron de valence ;
  - → O : $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ donc 6 électrons de valence ;
  - → On n'oublie pas la charge ;
  - → Total : $3 \times 1 + 6 - 1 = 8$ électrons soit 4 doublets.
- Conclusion :



BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

▹ Les charges ne sont pas en accord avec l'électronégativité ... mais si la charge ⊕ était portée par un H il n'aurait plus d'électron et ne pourrait pas se lier ! On en déduit que c'est forcément O qui est chargé.

Exercice 2 : Schémas de Lewis pour Reptincel

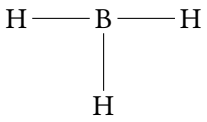
2 | 1 |

▹ *Configurations électroniques ;*
▹ *Schémas de Lewis.*

> *Ce corrigé est plus détaillé que nécessaire : dans une copie, seuls les décomptes d'électrons de valence (ce qui dans contexte de concours est souvent fait dans les questions précédentes) et le résultat doivent apparaître.*

1 Borane BH_3

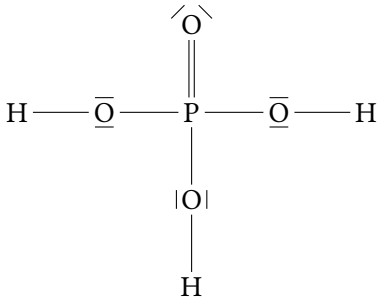
▹ Décompte des électrons de valence :
→ B : $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$ donc 3 électrons de valence ;
→ H : $1s^1$ donc 1 électron de valence ;
→ Total : $1 \times 3 + 3 \times 1 = 6$ électrons soit 3 doublets.
▹ Conclusion :



▹ Le bore est lacunaire et ne respecte pas la règle de l'octet, ce qui est rare ... mais possible !

2 Acide phosphorique H_3PO_4

▹ Décompte des électrons de valence :
→ H : $1s^1$ donc 1 électron de valence ;
→ P : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$ donc 5 électrons de valence ;
→ O : $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ donc 6 électrons de valence ;
→ Total : $3 \times 1 + 5 + 4 \times 6 = 32$ électrons soit 16 doublets.
▹ Lier un H au phosphore fait apparaître des charges formelles et surtout laisse inévitablement un O lacunaire, ce qui est peu probable : on en conclut que tous les atomes d'hydrogène sont de rang 2. Le phosphore pouvant être hypervalent, on fait apparaître une double liaison P=O pour éviter les charges formelles.
▹ Conclusion :

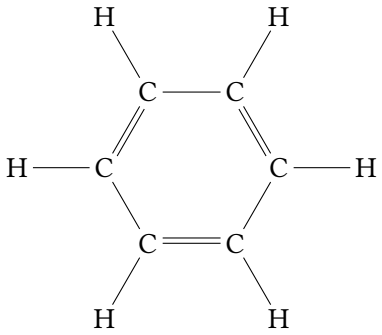


3 Benzène C_6H_6

▹ Décompte des électrons de valence :
→ C : $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ donc 4 électrons de valence ;
→ H : $1s^1$ donc 1 électron de valence ;
→ Total : $6 \times 4 + 6 \times 1 + 6 = 30$ électrons soit 15 doublets.
▹ Il est assez intuitif que chaque C porte un H « par symétrie », et sans cela toutes les hypothèses avec plusieurs H par carbone posent des problèmes avec la règle de l'octet ou font apparaître plusieurs électrons célibataires, ce qui est impossible.
▹ Conclusion :

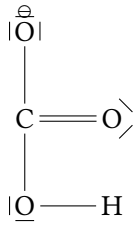
BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr



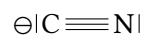
4 Ion hydrogénocarbonate HCO_3^-

- Décompte des électrons de valence :
  - → H : $1s^1$ donc 1 électron de valence ;
  - → C : $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ donc 4 électrons de valence ;
  - → O : $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ donc 6 électrons de valence ;
  - → On n'oublie pas la charge ;
  - → Total : $1 + 4 + 3 \times 6 + 1 = 24$ électrons soit 12 doublets.
- Conclusion :



5 Ion cyanure CN^-

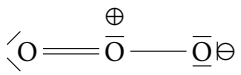
- Décompte des électrons de valence :
  - → C : $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ donc 4 électrons de valence ;
  - → N : $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ donc 5 électrons de valence ;
  - → On n'oublie pas la charge ;
  - → Total : $4 + 5 + 1 = 10$ électrons soit 5 doublets.
- Conclusion :



- La charge négative n'est pas portée par l'atome le plus électronégatif des deux ... ce qui est possible.

6 Ozone O_3

- Décompte des électrons de valence :
  - → O : $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ donc 6 électrons de valence ;
  - → Total : $3 \times 6 = 18$ électrons soit 9 doublets.
- Conclusion :



- Faire disparaître les charges formelles en rabattant un doublet non liant vers une liaison double est impossible car l'oxygène central ne vérifierait plus la règle de l'octet.

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

Exercice 3 : Schémas de Lewis pour Dracaufeu

2 | 2

- *Configurations électroniques ;*
- *Schémas de Lewis.*

1 Construisons les deux représentations en parallèle.

- Décompte des électrons de valence :
  - → C : $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ donc 4 électrons de valence ;
  - → N : $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ donc 5 électrons de valence ;
  - → O : $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ donc 6 électrons de valence ;
  - → On n'oublie pas la charge ;
  - → Total : 4 + 5 + 6 + 1 = 16 électrons soit 8 doublets.
- Possibilités pour l'ion cyanate NCO^- :

$$|\mathrm{N}\equiv\mathrm{C}-\underline{\overline{\mathrm{O}}}|^{\ominus} \qquad \text{et} \qquad {}^{\ominus}\underline{\overline{\mathrm{N}}}=\mathrm{C}=\mathrm{O}\rangle$$

  La représentation de gauche est plus proche de la structure réelle de la molécule car la charge est en accord avec l'électronégativité des éléments ($\chi_O > \chi_N > \chi_C$), mais la représentation de droite respecte les règles également.
- Possibilités pour l'ion fulminate CNO^- :

$$^{\ominus}\underline{\mathrm{C}}\equiv\underset{\oplus}{\mathrm{N}}-\underline{\overline{\mathrm{O}}}|^{\ominus} \qquad \text{et} \qquad {}^{2\ominus}\underline{\overline{\mathrm{C}}}=\underset{\oplus}{\mathrm{N}}=\mathrm{O}\rangle$$

  La représentation de droite fait apparaître une double charge sur l'atome de carbone, qui de plus n'est pas en accord avec l'électronégativité. Bien qu'elle respecte la règle de l'octet, elle n'est donc que très peu représentative de la structure réelle de la molécule.

2 Même la représentation de Lewis la plus représentative de l'ion fulminate fait apparaître trois charges formelles, ce qui est défavorable. Au contraire, les deux représentations de l'ion cyanate ne font apparaître qu'une seule charge formelle, ce qui est le minimum possible (il s'agit d'un ion). Par conséquent, il est raisonnable que l'ion fulminate soit moins stable et donc plus réactif que l'ion cyanate.

> *Compte tenu de ce raisonnemment, on pourrait imaginer une représentation de Lewis faisant apparaître moins de charges formelles mais ne respectant pas la règle de l'octet. Cela n'est pas une « solution », puisque ne pas respecter la règle de l'octet est encore plus défavorable à la stabilité de l'espèce que la présence de charges formelles.*

3 Les deux représentations de Lewis envisageables pour l'ion NOC^- font chacune apparaître cinq charges formelles, ce qui est très défavorable et explique que l'espèce chimique n'existe pas.

$$^{\ominus}\underline{\overline{\mathrm{N}}}=\underset{2\oplus}{\mathrm{O}}=\underline{\overline{\mathrm{C}}}^{2\ominus} \qquad \text{et} \qquad {}^{2\ominus}|\underline{\overline{\mathrm{N}}}-\underset{2\oplus}{\mathrm{O}}\equiv\underline{\mathrm{C}}^{\ominus}$$

Exercice 4 : Autour du soufre et de l'oxygène

adapté écrit PT 2014 | 2 | 1

- *Configuration électronique ;*
- *Électronégativité ;*
- *Schémas de Lewis.*

1 Les éléments d'une même famille sont situés **dans une même colonne** de la classification périodique. Ainsi, le soufre est juste en dessous de l'oxygène.

2 L'oxygène se trouve dans la sixième colonne du tableau périodique (ce que vous devez savoir !) et compte donc **six électrons de valence**. Un autre argument tout autant recevable consiste à écrire la configuration électronique de l'oxygène : $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$, et en déduire il compte donc six électrons de valence (sous-couches $2s$ et $2p$). Le soufre étant placé dans la même colonne que l'oxygène, il compte autant d'électrons de valence.

3 L'anion le plus stable formé par l'oxygène est celui dans lequel il compte autant d'électrons de valence que le gaz noble qui le suit, en l'occurrence le néon. Pour qu'il ait ces huit électrons, il doit en gagner deux, d'où on conclut que **l'anion le plus courant formé par l'oxygène est donc O^{2-}.**

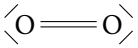
BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

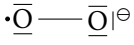
> *En termes de configurations, cet anion s'obtient en saturant sa sous-couche 3p pour lui permettre d'atteindre une configuration en $3p^6$ identique à celle du gaz noble qui le suit, en l'occurrence le néon.*
>
> *Vouloir former un cation conduirait à O^{6+}, qui ne peut pas exister car il serait beaucoup trop chargé.*

4 L'oxygène doit respecter la règle de l'octet (il appartient à la deuxième période), au contraire du soufre qui peut être hypervalent.

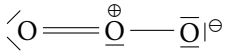
- Dioxygène O_2 :



- Anion superoxyde O_2^- : l'espèce compte un électron supplémentaire par rapport à O_2, qui ne peut que rester célibataire : il s'agit donc d'un ion radicalaire. Comme il est indispensable que l'oxygène respecte la règle de l'octet, la seule représentation possible est

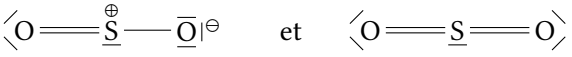


- Ozone O_3 :
  → Nombre d'électrons de valence : $3 \times 6 = 18$;
  → Nombre de doublets : 9 ;
  → Répartition des doublets et charges formelles :

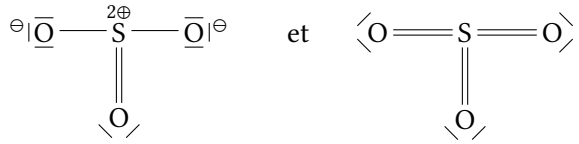


> *Les molécules cycliques sont rares : l'énoncé vous le précisera forcément si vous en recontrez, et il ne faut pas prendre l'initiative de proposer des structures cycliques. En outre, les cycles de trois atomes sont très instables et n'existent presque pas. En effet, les angles sont trop fermés et la répulsion entre doublets d'électrons trop forte. La quasi-totalité des cycles relativement stables comptent cinq ou six atomes.*

- Dioxyde de soufre SO_2 : on peut proposer la même structure que l'ozone en remplaçant l'oxygène central par le soufre, mais comme le soufre peut être hypervalent un schéma sans charge formelle est possible et plus proche de la réalité de la molécule.



- Trioxyde de soufre SO_3 :
  → Nombre d'électrons de valence : $6 + 3 \times 6 = 24$;
  → Nombre de doublets : 12 ;
  → Répartition des doublets et charges formelles :



BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

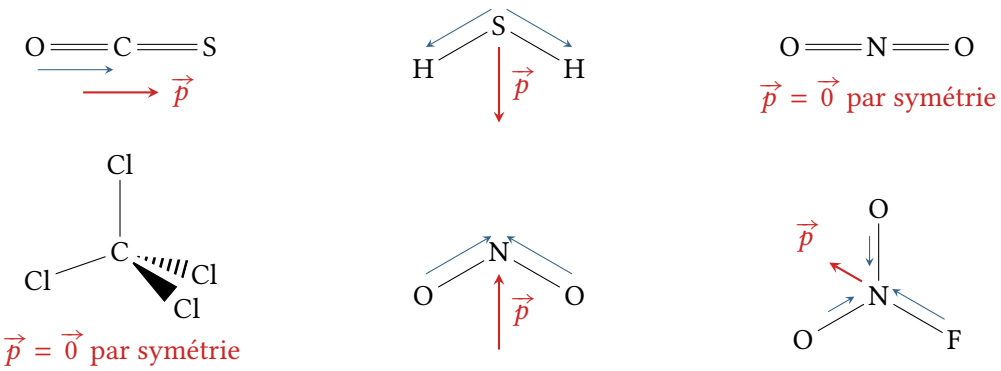
Interactions intermoléculaires

Exercice 5 : Molécules polaires

1 | 1 |

▹ *Moment dipolaire.*

Les moments dipolaires des liaisons sont représentés en bleu, le moment dipolaire de la molécule est représenté en rouge.



Exercice 6 : État physique des dihalogènes

écrit PT 2016 | 1 | 0 |

▹ *Températures de changement d'état.*

Les molécules sont toutes des dimères, symétriques donc apolaires. Les seules interactions entre elles sont donc de type dipôle induit-dipôle induit. Or ces interactions sont d'autant plus fortes que la polarisabilité est importante, c'est-à-dire que la masse molaire est importante ... et on a $M(I_2) > M(Br_2) > M(Cl_2) > M(F_2)$.

Exercice 7 : Acide fumarique et maléique

2 | 0

▹ *Températures de changement d'état.*

Les deux molécules ont même masse molaire donc une polarisabilité comparable, l'acide maléique est polaire mais pas l'acide fumarique (... ce qui ne va pas dans le sens à interpréter). L'écart s'explique par les liaisons hydrogène : des liaisons hydrogène intramoléculaires sont possibles dans l'acide maléique mais pas dans l'acide fumarique, ce qui diminue d'autant le « nombre » de liaisons H intermoléculaires dans l'acide maléique, et donc la température de fusion.

Exercice 8 : Solubilité et miscibilité dans l'eau

2 | 0

▹ *Solubilité et miscibilité.*

1 L'eau est un solvant polaire et protique, qui dissout donc efficacement les composés ioniques, polaires, et capables de former des liaisons hydrogène.

- La molécule de dioxyde de carbone est symétrique, et n'a donc pas de moment dipolaire permanent : elle est apolaire. Elle est donc peu soluble dans l'eau.
- La molécule de dioxyde de soufre possède un moment dipolaire permanent. En tant que molécule polaire, elle est bien soluble dans l'eau.

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

- La molécule d'ammoniac NH_3 est également une molécule polaire, mais en plus l'atome d'azote peut former des liaisons hydrogène (il fait partie de la deuxième période et est très électronégatif). L'ammoniac est donc extrêmement soluble dans l'eau.

2 L'eau est un solvant polaire et protique, à même de dissoudre les espèces chimiques qui présentent les mêmes caractéristiques.
- L'éthanol possède un moment dipolaire permanent (liaison C–O), et son groupement alcool lui permet de former des liaisons hydrogène. Il est donc parfaitement miscible à l'eau.
- Comme l'éthanol, l'anniline possède un moment dipolaire permanent (liaison C–N) et le groupement amine lui permet de former des liaisons hydrogène. Cependant, le cycle aromatique est très peu polaire et constitue un groupe hydrophobe. La miscibilité de l'anniline sera probablement moindre que celle de l'éthanol.
- Le benzène est une molécule symétrique et donc apolaire. Il sera donc très peu miscible à l'eau.

> *Pour comparaison, les valeurs tabulées de miscibilité sont les suivantes :*
>
> | *Liquide* | *Éthanol* | *Anniline* | *Benzène* |
> |---|---|---|---|
> | *Miscibilité* | *Totale* | $36\,g\cdot L^{-1}$ | *Nulle* |

Exercice 9 : Halogénures d'hydrogène

2 | 2

- *Moment dipolaire ;*
- *Températures de changement d'état.*

1 Les halogènes occupent l'avant-dernière colonne du tableau périodique, et comptent donc sept électrons de valence, d'où un schéma de Lewis

Le moment dipolaire est dirigé de X vers H. L'évolution des moments dipolaires s'explique par celle de l'électronégativité, qui augmente de bas en haut d'une colonne du tableau périodique : le fluor est (beaucoup) plus électronégatif que l'iode, donc la liaison (beaucoup) plus polarisée.

2 Par définition,

$$\delta = \frac{p}{e\,\ell} \qquad \text{d'où} \qquad \begin{cases} \delta_{HF} = 0{,}41 \\ \delta_{HCl} = 0{,}18 \\ \delta_{HBr} = 0{,}14 \\ \delta_{HI} = 0{,}05 \end{cases}$$

Les liaisons sont donc plutôt covalentes, même si H–F est à la limite.

3 La température ambiante est de l'ordre de 290 K : toutes les espèces représentées sont gazeuses, hormis HF qui est liquide.

4 Toutes ces molécules sont apolaires et aprotiques, leurs seules interactions sont de type dipôle induit-dipôle induit. Or ces interactions augmentent avec la polarisabilité des molécules, c'est-à-dire avec leur masse molaire, ce qui permet d'interpréter la même tendance sur les températures d'ébullition.

5 Commençons par interpréter l'augmentation de HCl à HI. En plus d'être polarisables, les halogénures d'hydrogène sont également polaires ... mais l'évolution de leur moment dipolaire ne va pas dans le sens souhaité, qui est uniquement dû à l'augmentation de polarisabilité. L'exception du fluor s'explique par le fait qu'il est le seul à pouvoir former des liaisons hydrogène : les molécules de HF sont donc beaucoup plus fortement liées entre elles, ce qui explique une température d'ébullition bien supérieure.

6 À masse molaire équivalente, donc à polarisabilité équivalente, la température d'ébullition des halogénures d'hydrogène est un peu plus élevée car ils possèdent un moment dipolaire permanent, ce qui ajoute des interactions entre molécules.

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr