

Approfondissement

Structure des entités : Lewis, géométrie, polarité

Angle du tétraèdre, moment dipolaire, mésomérie, limites de l'octet

6 exercices · niveau ●●● · durée conseillée : 3 h · calculatrice autorisée

Exercice 1 Pourquoi 109,5° ?

●●●

Dans la molécule de méthane, les quatre atomes d'hydrogène occupent quatre sommets d'un cube d'arête a , deux à deux non situés sur une même arête ; l'atome de carbone est au centre du cube (figure 1).

■ **DONNÉES** Z : H : 1 ; C : 6 ; Cl : 17 • χ (Pauling) : H : 2,20 ; C : 2,55 ; Cl : 3,16

- 1.1 Exprimer en fonction de a la longueur d'une diagonale d'une face, puis celle d'une diagonale du cube. En déduire que $H_1H_2 = a\sqrt{2}$ et $CH_1 = \frac{a\sqrt{3}}{2}$.
- 1.2 Justifier que les six distances entre atomes d'hydrogène sont égales : le tétraèdre est régulier.
- 1.3 À l'aide de la formule d'Al-Kashi dans le triangle H_1CH_2 , montrer que $\cos \widehat{H_1CH_2} = -\frac{1}{3}$, puis calculer l'angle au dixième de degré.
- 1.4 Justifier, par la symétrie de la figure, que le centre des charges partielles portées par les quatre atomes identiques liés au carbone est confondu avec l'atome de carbone. Conclure pour CCl_4 , puis pour CH_3Cl .

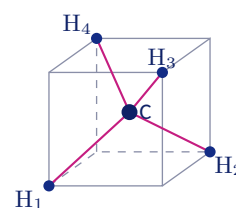


Figure 1 — Le méthane inscrit dans un cube

Exercice 2 Mesurer la polarité : le moment dipolaire

●●●

(Hors programme — pour aller plus loin.) On associe à une liaison polarisée A-B le vecteur moment dipolaire $\vec{p}$, dirigé de l'atome δ^- vers l'atome δ^+ , de norme $p = \delta e d$, où δe est la charge partielle (en coulomb) et d la longueur de la liaison. Le moment dipolaire d'une molécule est la somme des vecteurs moments de ses liaisons ; il est nul pour une molécule apolaire.

■ **DONNÉES** charge élémentaire $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$ • 1 debye : 1 D = $3,336 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$

- 2.1 Pour la molécule de chlorure d'hydrogène, $p = 1,08 \text{ D}$ et $d = 127 \text{ pm}$. Calculer δ . La liaison est-elle plutôt covalente ou ionique ?
- 2.2 La molécule d'eau a un moment dipolaire $p = 1,85 \text{ D}$ et l'angle entre ses liaisons vaut $104,5^\circ$. Représenter les vecteurs moments des deux liaisons O-H et leur somme, puis montrer que $p_{O-H} = \frac{p}{2 \cos(52,25^\circ)}$. Faire l'application numérique.
- 2.3 Le moment dipolaire du dioxyde de carbone est nul. Montrer que cette mesure confirme la géométrie linéaire prévue par le modèle.

Exercice 3 L'ion carbonate et ses trois schémas



L'ion carbonate CO_3^{2-} , présent dans le calcaire, a pour atome central l'atome de carbone. La figure 2 en donne un schéma de Lewis.

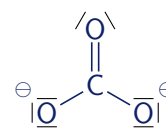


Figure 2 — Un schéma de Lewis de CO_3^{2-}

- 3.1 Vérifier le nombre de doublets et les charges formelles du schéma de la figure 2.
- 3.2 Prévoir la géométrie de l'ion. Dessiner les deux autres schémas de Lewis qui ne diffèrent de celui-ci que par la place de la liaison double.
- 3.3 Les trois liaisons C–O de l'ion mesurent 129 pm, alors qu'une liaison simple C–O mesure environ 143 pm et une liaison double C=O 123 pm. Interpréter. (*La mésomérie est hors programme.*)
- 3.4 En déduire la charge moyenne portée par chaque atome d'oxygène.

■ DONNÉES $Z : \text{C} : 6 ; \text{O} : 8$

Exercice 4 Au-delà de l'octet



(Hors programme — pour aller plus loin.) L'hexafluorure de soufre SF_6 , gaz isolant utilisé dans les appareillages électriques à haute tension, et le pentachlorure de phosphore PCl_5 existent, alors que OF_6 et NCl_5 n'existent pas.

■ DONNÉES $Z : \text{N} : 7 ; \text{O} : 8 ; \text{F} : 9 ; \text{P} : 15 ; \text{S} : 16 ; \text{Cl} : 17$

- 4.1 Dans SF_6 , l'atome de soufre est lié aux six atomes de fluor par des liaisons simples. Combien d'électrons entourent l'atome de soufre ? La règle de l'octet est-elle respectée ? Même question pour P dans PCl_5 .
- 4.2 La couche $n = 2$ ne peut contenir que 8 électrons, alors que la couche $n = 3$ peut en contenir jusqu'à 18 ; de plus, les atomes de la troisième période sont plus gros. En déduire pourquoi OF_6 et NCl_5 n'existent pas.
- 4.3 En appliquant le principe de répulsion maximale des doublets, proposer une géométrie pour SF_6 (six directions équivalentes) et justifier que la molécule est apolaire alors que ses liaisons sont très polarisées.

Exercice 5 Des molécules qui ne respectent pas l'octet : les radicaux



Le monoxyde d'azote NO et le dioxyde d'azote NO_2 , produits dans les moteurs, sont des polluants de l'air.

■ DONNÉES $Z : \text{N} : 7 ; \text{O} : 8$

- 5.1 Calculer le nombre d'électrons de valence de chacune de ces molécules. Pourquoi est-il impossible que tous les atomes y respectent l'octet ?
- 5.2 Proposer un schéma de Lewis de NO dans lequel l'atome d'oxygène respecte l'octet et où un électron célibataire (noté par un point) est placé sur l'atome d'azote. On appelle *radical* une telle entité.
- 5.3 Deux molécules NO_2 peuvent s'associer en une molécule N_2O_4 en mettant en commun leurs électrons célibataires. Montrer que N_2O_4 possède un nombre pair d'électrons de valence et expliquer pourquoi cette association est favorable.

Exercice 6 Ouverture : polarité et changement d'état



Les entités CH_4 , NH_3 , H_2O , HF et Ne possèdent toutes 10 électrons. Leurs températures d'ébullition sous 1 bar, en kelvin, sont données par la figure 3.

- 6.1 Pour chacune des quatre molécules, préciser la géométrie et le caractère polaire ou apolaire.
- 6.2 Le nombre d'électrons suffit-il à expliquer les écarts de température d'ébullition ? Comparer en particulier CH_4 et H_2O , puis convertir leurs températures en degrés Celsius.
- 6.3 Proposer une hypothèse reliant la polarité des molécules et la température d'ébullition. Cette hypothèse sera approfondie au chapitre suivant, consacré à la cohésion de la matière.

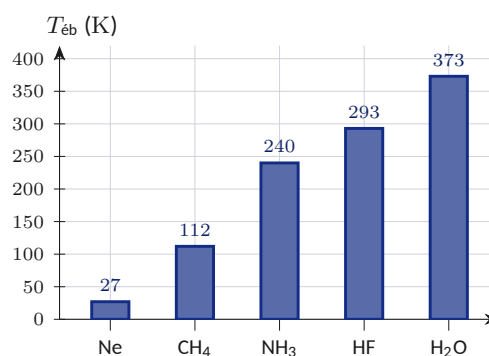


Figure 3 — Températures d'ébullition (arrondies au kelvin)

■ DONNÉES Z : H : 1 ; C : 6 ; N : 7 ; O : 8 ; F : 9 ; Ne : 10 • χ (Pauling) : H : 2,20 ; C : 2,55 ; N : 3,04 ; O : 3,44 ; F : 3,98