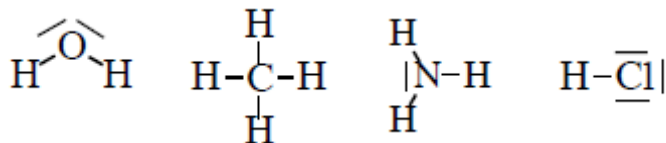


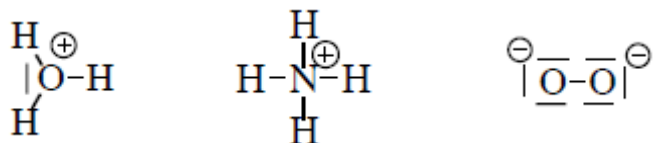
# TD Molécules et solvants - Correction

## Exercice 1 : Représentation de Lewis (159)

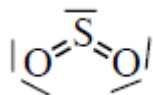
1. L'eau  $H_2O$  : nombre de paires de valence 4, le méthane  $CH_4$  : nombre de paires de valence 4, l'ammoniac  $NH_3$  et le chlorure d'hydrogène  $HCl$  : nombre de paires de valence 4.



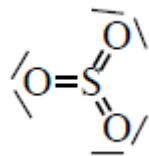
2.  $H_3O^+$  : nombre de paires de valence 4,  $NH_4^+$  : nombre de paires de valence 4 et  $O_2^{2-}$  : nombre de paires de valence 7.



3. Le soufre appartient à la troisième période de la classification périodique : il est donc possible de proposer des représentations de Lewis où l'atome de soufre ne vérifie pas la règle de l'octet. On propose donc pour le dioxyde de soufre  $SO_2$  l'écriture suivante :



La molécule de trioxyde de soufre a la structure de Lewis suivante :



## Exercice 2 : Électronégativité (153, 154, 157, 158)

1.

Liaison	C - C	H - H	C - H	C - F	H - F
Énergie de liaison eV	3,588	4,479	4,262	5,029	5,859
Liaison	F - F	O - O	O - H	C - O	
Énergie de liaison eV	1,607	1,472	3,712	4,759	

Une liaison covalente est d'une longueur de l'ordre de 100 pm.

2. Le carbone est d'électronégativité supérieure à celle de l'hydrogène. Il

vient donc  $\chi_C - \chi_H = \sqrt{D_{CH}} - \sqrt{D_{CC}D_{HH}} = 0,5$ . Soit  $\chi_C = 2,70$ .

3. À partir des données relatives au fluor et à l'hydrogène, la différence d'électronégativité entre le fluor et l'hydrogène s'écrit  $\chi_F - \chi_H =$

$\sqrt{D_{FH}} - \sqrt{D_{FF}D_{HH}} = 1,78$ . Soit  $\chi_F = 3,98$ .

À partir des données relatives au fluor et au carbone, la différence d'électronégativité entre le fluor et le carbone s'écrit  $\chi_F - \chi_C =$

$\sqrt{D_{FC}} - \sqrt{D_{FF}D_{CC}} = 1,62$ . Soit  $\chi_F = 4,32$ .

4. Pour l'oxygène, en admettant la valeur obtenue pour le carbone (2,70), l'estimation à partir des liaisons simples carbone/oxygène conduit à

s'écrit  $\chi_O - \chi_C = \sqrt{D_{OC}} - \sqrt{D_{OO}D_{CC}} = 1,19$ . Soit  $\chi_O = 3,89$ .

L'estimation à partir des liaisons oxygène/hydrogène conduit à  $\chi_O -$

$\chi_H = \sqrt{D_{OH}} - \sqrt{D_{OO}D_{HH}} = 1,48$ . Soit  $\chi_O = 3,68$ .

5. Les résultats obtenus aux questions précédentes donnent le bon ordre de grandeur des électronégativités des éléments. Cependant les valeurs d'électronégativité qui dépendent des couples choisis montrent le caractère empirique de la définition de l'électronégativité selon Pauling. Les valeurs obtenues en envisageant différentes combinaisons de liaisons ne conduisent pas à une valeur unique et la valeur retenue par

la littérature est une valeur moyenne qui tient compte le mieux possible des différentes situations.

- L'élément le plus oxydant est le fluor. En effet, on dit qu'un élément chimique a un caractère oxydant s'il gagne facilement un ou plusieurs électrons. Le caractère oxydant d'un élément chimique est lié à sa forte électronégativité.

### Exercice 3 : Moments dipolaires (160, 161)

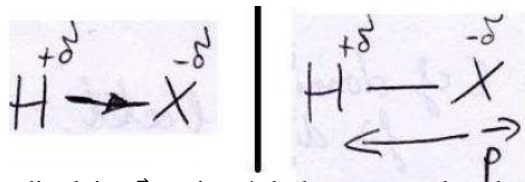
#### Moment dipolaire d'une liaison

- On a  $p = qd$  par définition du moment dipolaire

$$\text{Donc } q = \frac{p \times 3,336 \cdot 10^{-30}}{d \times 1,6 \cdot 10^{-19}}$$

Molécules	HF	HCl	HBr	HI
Charge en nombre de $e$	0,41	0,17	0,12	0,05

- L'électronégativité  $\chi$ , par exemple selon Mulliken, est la moyenne de l'énergie de première ionisation et de l'affinité électronique multipliée par un coefficient  $k$  :  $\chi = k \frac{E_I + A_E}{2}$ . Elle caractérise l'aptitude d'un élément à attirer un électron, elle est donc de plus en plus forte quand on se rapproche des halogènes et que l'on s'éloigne des alcalins.  $\chi$  augmente donc de gauche à droite de la classification périodique et de haut en bas le long d'une colonne (en excluant les gaz rares). L'élément le plus électronégatif est donc le fluor, qui est également le premier des halogènes (2<sup>ème</sup> ligne, 17<sup>ème</sup> colonne).
- Puisqu'un halogène  $X$  est plus électronégatif que l'hydrogène, c'est lui qui « tire » le doublet vers lui.

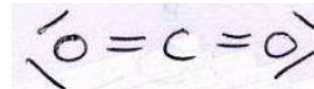


- Le moment dipolaire  $\vec{p}$ , orienté du barycentre des charges moins vers celui des charges plus, est indiqué sur la figure de droite.

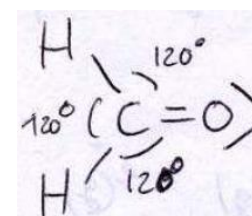
- En norme,  $p$  diminue de HF vers HI puisque l'halogène est de moins en moins électronégatif.

#### Moment dipolaire global d'une molécule

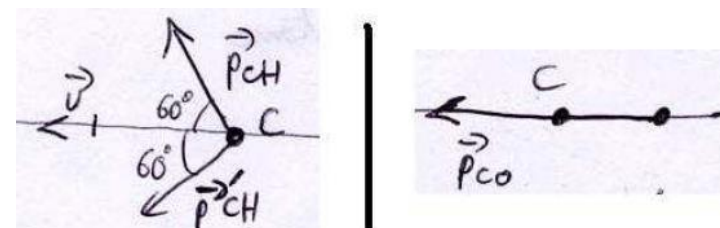
- La formule de Lewis de la molécule de dioxyde de carbone est la suivante, c'est une molécule linéaire et apolaire puisque les barycentres des charges plus et moins sont confondus au centre du carbone.



- La molécule de méthanal  $H_2CO$  possède la formule de Lewis suivante :



- Le texte précise le moment dipolaire relatif aux liaisons CH :  $p(CH) = 0,4 D$ , le moment global est donc orienté selon  $\vec{u}$  et vaut en norme d'après le dessin de gauche ci-contre  $2\vec{p} \cdot \vec{u} = 2p(CH) \cos(60) = 0,4 D$  soit  $\vec{p} = 0,4\vec{u}$ . Le moment dipolaire total est la somme de ce moment et de celui dû à la liaison CO, orienté lui aussi selon  $\vec{u}$  et de norme  $2,3 D$ . Il est donc dirigé, conformément au dessin de droite ci-dessus, de O vers C et possède la norme  $2,3 + 0,4 = 2,7 D$ .



## Exercice 4 : Géométrie des molécules

---

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  $S-X$  seront proches de X et se repousseront moins l'un, l'autre. L'angle  $XSX$  sera donc plus faible, c'est bien ce qu'on vérifie puisque le fluor est le plus électronégatif.

## Résolution de problème : Moment dipolaire

---

Ce moment dipolaire est la somme de trois moments dipolaires  $\vec{p}(C-H)$  correspondant aux liaisons  $C-H$  et d'un dipôle  $\vec{p}(C-F)$  correspondant à la liaison  $C-F$ .

En notant  $\alpha$  la projection selon l'axe de  $C-F$  des longueurs  $C-H$ , on a  $p = p(C-F) + 3\alpha p(C-H)$ .

On détermine  $\alpha = -\frac{1}{3}$  puisque le moment total est nul dans un tétraèdre dont tous les sommets sont identiques,  $CF_4$  par exemple. On a donc :  $|p| = |p(C-F) - p(C-H)|$ . Dans le cas de  $CHF_3$ , on a également :  $p = p(C-H) + 3\alpha p(C-F)$ , soit toujours  $|p| = |p(C-F) - p(C-H)|$ .