

Atomes et molécules

Schémas de Lewis et géométrie

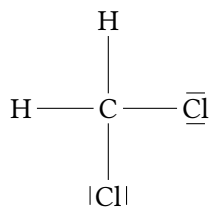
Exercice 1 : Schémas de Lewis pour Salamèche



- Configurations électroniques ;
- Schémas de Lewis ;
- Géométrie des édifices.

1 Dichlorométhane CH_2Cl_2 :

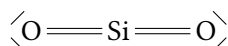
- Décompte des électrons de valence :
 - H : $1s^1$ donc 1 électron de valence ;
 - C : $1s^2 2s^2 2p^2$ donc 4 électrons de valence ;
 - Cl : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ donc 7 électrons de valence ;
 - Total : $2 \times 1 + 4 + 2 \times 7 = 20$ électrons soit 10 doublets.
- Conclusion :



- Géométrie type AX_4 donc tétraèdre.

2 Dioxyde de silicium SiO_2

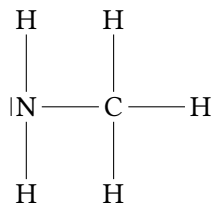
- Décompte des électrons de valence :
 - Si : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ donc 4 électrons de valence ;
 - O : $1s^2 2s^2 2p^4$ donc 6 électrons de valence ;
 - Total : $4 + 2 \times 6 = 16$ électrons soit 8 doublets.
- Conclusion :



- Géométrie type AX_2 donc molécule linéaire.

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 :



► Géométrie type AX_4 autour du carbone donc tétraèdre, et AX_3E autour de l'azote donc trigonale plane.

4 Éthane C_2H_6

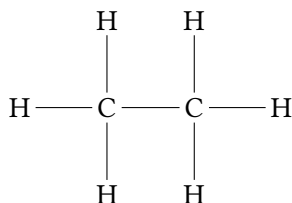
► Décompte des électrons de valence :

→ C : $1s^2 2s^2 2p^2$ donc 4 électrons de valence ;

→ H : $1s^1$ donc 1 électron de valence ;

→ Total : $2 \times 4 + 6 \times 1 = 14$ électrons soit 7 doublets.

► Conclusion :



► Géométrie type AX_4 autour des deux atomes de carbone, donc tétraèdres.

5 Éthène C_2H_4

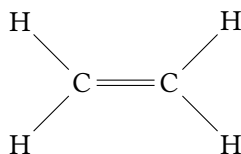
► Décompte des électrons de valence :

→ C : $1s^2 2s^2 2p^2$ donc 4 électrons de valence ;

→ H : $1s^1$ donc 1 électron de valence ;

→ Total : $2 \times 4 + 4 \times 1 = 12$ électrons soit 6 doublets.

► Conclusion :



► Géométrie type AX_3 autour des deux atomes de carbone donc trigonale plane.

6 Ion sulfate SO_4^{2-}

► Décompte des électrons de valence :

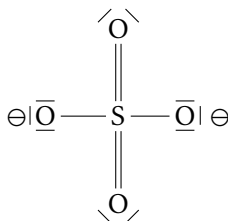
→ O : $1s^2 2s^2 2p^4$ donc 6 électrons de valence ;

→ S : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ donc 6 électrons de valence ;

→ On n'oublie pas les deux charges ;

→ Total : $6 + 4 \times 6 + 2 = 32$ électrons soit 16 doublets.

► Conclusion :



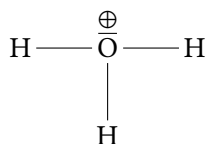
► Géométrie type AX_4 donc tétraèdre.

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 :



- Les charges ne sont pas en accord avec l'électronégativité ... mais si la charge $\oplus$ 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.
- Géométrie type AX_3E donc pyramidale à base triangulaire.

Exercice 2 : Schémas de Lewis pour Reptincel

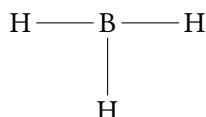


- Configurations électroniques ;
- Schémas de Lewis ;
- Géométrie des édifices.

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

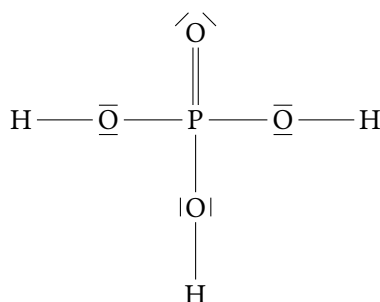
- Décompte des électrons de valence :
 - B : $1s^2 2s^2 2p^1$ donc 3 électrons de valence ;
 - H : $1s^1$ donc 1 électron de valence ;
 - Total : $1 \times 3 + 3 \times 1 = 6$ électrons soit 3 doublets.
- Conclusion :



- Le bore est lacunaire et ne respecte pas la règle de l'octet, ce qui est rare ... mais possible !
- Géométrie type AX_3 donc trigonale plane.

2 Acide phosphorique H_3PO_4

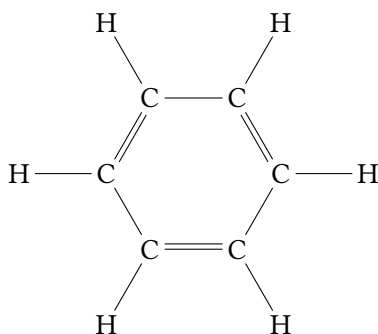
- Décompte des électrons de valence :
 - H : $1s^1$ donc 1 électron de valence ;
 - P : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ donc 5 électrons de valence ;
 - O : $1s^2 2s^2 2p^4$ donc 6 électrons de valence ;
 - Total : $3 \times 1 + 5 + 4 \times 6 = 32$ électrons soit 16 doublets.
- Lier un H au phosphore fait 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 :



- Géométrie type AX_4 autour du phosphore donc tétraèdre.

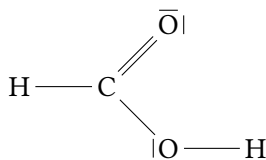
3 Benzène C_6H_6

- 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 :



4 Acide méthanoïque CH_2O_2

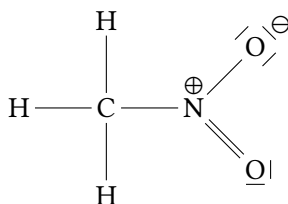
- Décompte des électrons de valence :
- C : $1s^2 2s^2 2p^2$ donc 4 électrons de valence ;
 - H : $1s^1$ donc 1 électron de valence ;
 - O : $1s^2 2s^2 2p^4$ donc 6 électrons de valence ;
 - Total : $4 + 2 \times 1 + 2 \times 6 = 18$ électrons soit 9 doublets.
- La formule chimique laisse entendre que C est central, et il faut donc chercher une molécule sans liaison O—O.
- Conclusion :



- Géométrie type AX_3 autour du carbone donc trigonale plane, et AX_2E_2 autour de l'oxygène donc coudée.

5 Nitrométhane CH_3NO_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 ;
 - O : $1s^2 2s^2 2p^4$ donc 6 électrons de valence ;
 - Total : $4 + 3 \times 1 + 5 + 2 \times 6 = 24$ électrons soit 12 doublets.
- Conclusion :

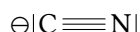


- Faire disparaître les charges formelles en rabattant un doublet non-liant en une liaison double est impossible, car l'azote ne vérifierait plus la règle de l'octet : bien que globalement neutre, la molécule fait nécessairement apparaître deux charges formelles.

- Géométrie type AX_3 donc trigonale plane autour de l'azote, et AX_4 donc tétraèdre autour du carbone.

6 Ion cyanure CN^-

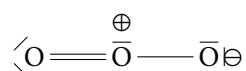
- Décompte des électrons de valence :
 → C : $1s^2 2s^2 2p^2$ donc 4 électrons de valence ;
 → N : $1s^2 2s^2 2p^3$ donc 5 électrons de valence ;
 → On n'oublie pas la charge ;
 → Total : $4 + 5 + 1 = 10$ électrons soit 5 doublets.
- Conclusion :



- La charge négative n'est pas portée par l'atome le plus électronégatif des deux ... ce qui est possible.
 ► Géométrie évidemment linéaire, il n'y a que deux atomes ...

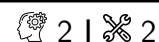
7 Ozone O_3

- 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 en une liaison double est impossible, car l'azote ne vérifierait plus la règle de l'octet : bien que globalement neutre, la molécule fait nécessairement apparaître deux charges formelles.
 ► Géométrie type AX_2E donc coudée.

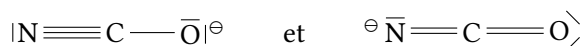
Exercice 3 : Schémas de Lewis pour Dracaufeu



- Configurations électroniques ;
 ► Schémas de Lewis.

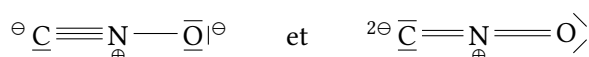
1 Construisons les deux représentations en parallèle.

- 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^- :



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^- :

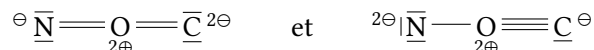


La représentation de droite fait apparaître une double charge sur l'atome de carbone, qui de plus n'est pas en accord avec l'électronégativité. Bien qu'elle respecte la règle de l'octet, elle n'est donc que très peu représentative de la structure réelle de la molécule.

- 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 raisonnement, 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.



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 stable formé par l'oxygène est donc O^{2-}** .

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.

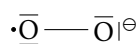
Vouloir former un cation conduirait à O^{6+} , qui ne peut pas exister car il serait beaucoup trop chargé.

- 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 :

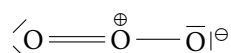


- Anion superoxyde O_2^- : l'espèce compte un électron supplémentaire par rapport à O_2 , qui ne peut que rester célibataire : il s'agit donc d'un ion radicalaire. Comme il est indispensable que l'oxygène respecte la règle de l'octet, la seule représentation possible est



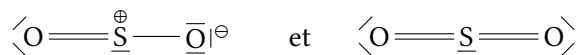
- Ozone O_3 :

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

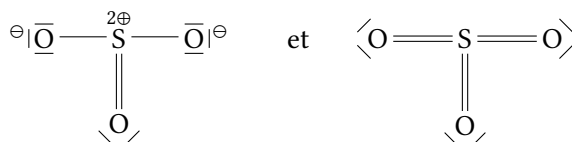


Les molécules cycliques sont rares : l'énoncé vous le précisera forcément si vous en recontrez, et il ne faut pas prendre l'initiative de proposer des structures cycliques. En outre, les cycles de trois atomes sont très instables et n'existent presque pas. En effet, les angles sont trop fermés et la 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 :



Interactions intermoléculaires

Exercice 5 : Molécules polaires

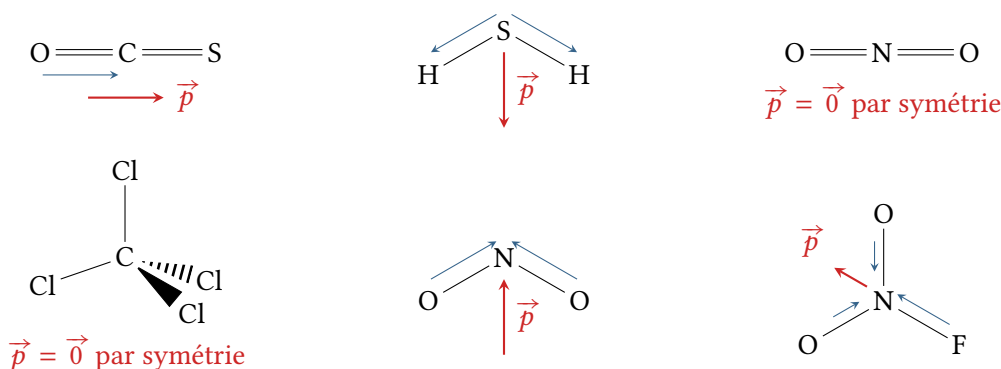
1 | 1 | 1



► Moment dipolaire.

S'ils étaient complets, les deux derniers schémas « de Lewis » de l'énoncé feraient apparaître une double liaison $\text{N}=\text{O}$ et deux charges formelles sur l'azote et le second oxygène, et il y aurait deux schémas possibles selon l'oxygène portant la charge. Pourtant, des études expérimentales montrent qu'il n'en est rien, et que les deux liaisons NO sont identiques dans la molécule, avec une multiplicité de 1,5 (donc intermédiaire entre liaison simple et double). On atteint ici une des limites du modèle de Lewis de la structure moléculaire, incapable de décrire à lui seul la réalité de la molécule. Celle-ci se trouve être un intermédiaire appelé hybride de résonance entre les deux schémas possible, qualifiés de formes mésomères limites. Ces notions sont hors du programme de MPSI.

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 | 1



► 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 $M(\text{I}_2) > M(\text{Br}_2) > M(\text{Cl}_2) > M(\text{F}_2)$.

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 (à l'intérieur de la molécule) sont possibles dans l'acide maléique mais pas dans l'acide fumarique, ce qui diminue d'autant le « nombre » de liaisons H intermoléculaires (entre molécules différentes) 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 linéaire (géométrie AX_2) et symétrique, elle est donc apolaire. Elle est donc peu soluble dans l'eau.
- La molécule de dioxyde de soufre est coudée (géométrie AX_2E) et possède ainsi un moment dipolaire permanent. En tant que molécule polaire, elle est bien soluble dans l'eau.
- La molécule d'ammoniac NH_3 est pyramidale à base triangulaire (géométrie AX_3E), donc 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.

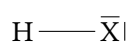
Pour comparaison, les valeurs tabulées de miscibilité sont les suivantes :

Liquide	Éthanol	Anniline	Benzène
Miscibilité	Totale	$36 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	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,

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

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.