

/43 E1 Molécules de LEWIS

I/A Chimie atmosphérique

La composition de l'atmosphère terrestre a changé de manière très significative depuis l'ère industrielle. Les conséquences sur la biosphère sont ressenties aujourd'hui plus que jamais. Ce changement est dû aux émissions de polluants principalement d'origine anthropogénique. Les polluants peuvent être regroupés en deux grandes classes : polluants classiques (CO_2 , CH_4 , HONO , H_2O_2 , Composés Organiques Volatils, O_3 , ...) et des polluants non classiques (métaux lourds tels que Pb , Zn , Hg , Cd , ...). On s'intéresse ici à la structure et à la réactivité de quelques polluants atmosphériques tels que HONO , O_3 , ... Les réactions, les réactifs et les produits issus de ces réactions jouent un rôle très important dans l'environnement.

La molécule d'ozone (O_3) possède deux isomères (deux formules de Lewis) : l'un coudé, l'autre cyclique dont l'existence reste douteuse.

/4 1 Proposer une structure (en justifiant) de Lewis pour l'isomère coudé.

Réponse

▷ Décompte des électrons :

→ O : 4^e colonne du bloc p donc 6 électrons de valence ①

→ Total : $3 \times 6 = 18$ électrons, 9 doublets. ①

▷ Méthode générale :

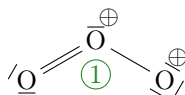
→ **Squelette** : immédiat car la molécule est linéaire.

→ **Recherche de liaisons multiples** : le squelette implique au moins 2 liaisons, soit 7 doublets restants à placer. **Si tous les doublets restant étaient non liants**, pour respecter l'octet il en faudrait 3 sur les atomes du bout et 2 sur l'atome du milieu, soit $2 \times 3 + 2 = 8$: c'est un de plus que disponible. Il y a donc **une liaison double**.

→ **Recherche des charges formelles** : ①

- Atome de gauche : il a 6 électrons qui l'entourent, contre 6 dans son état isolé : pas de charge.
- Atome central : il a 5 électrons qui l'entourent, donc une charge \oplus .
- Atome de droite : il a 7 électrons qui l'entourent, donc une charge \ominus .

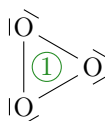
▷ Conclusion :



/1 2 Proposer une structure (en justifiant) de Lewis pour l'isomère cyclique.

Réponse

Avec le même raisonnement, on trouve, dans le cas où la molécule serait cyclique :



/1 3 L'isomère coudé est beaucoup plus stable que l'isomère cyclique. Proposez une explication.

Réponse

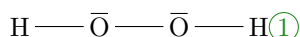
On remarque que les angles dans la molécule cyclique (60°) sont beaucoup plus petits que ceux de la molécule coudée. Ces angles impliquent une contrainte trop forte due à la répulsion des doublets ① : la molécule cyclique n'existe pas.



/2 4 Proposer (en justifiant) une structure de Lewis pour la molécule H_2O_2 .

Réponse

L'oxygène possède 6 électrons de valence, un atome d'hydrogène en possède 1. La molécule de H_2O_2 possède donc 7 doublets ①. Les atomes d'oxygène doivent respecter la règle de l'octet alors que ceux d'hydrogène doivent respecter la règle du duet. À cause de cela, la seule géométrie possible est que les 2 atomes d'oxygène soient reliés entre eux. On trouve alors :



I/B La bétadine

Le diiode possède des propriétés redox (et électrophiles) avec pour conséquence une activité antibactérienne. Différents antiseptiques iodés existent :

- ◇ la teinture d'iode (solution alcoolique de diiode) ou la solution de Lugol (ions I_3^- dans l'eau) ;
- ◇ les molécules iodées organiques (par exemple, le iodoforme CHI_3) ;
- ◇ les iodophores.

- /3 5 L'élément iode se situe sur la 5^e période et 5^e colonne du bloc p. À quelle famille appartient-il ? Combien d'électrons de valence possède-t-il ? Quel est le numéro atomique de l'élément iode ?

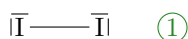
Réponse

Il appartient à la famille des **halogènes** ①. Il possède donc **7 électrons de valence** ①. On compte son nombre d'électrons : il en faut 18 pour compléter les 3 premières périodes, puis encore 18 (2 bloc s, 10 bloc d, 6 bloc p) pour la 4^e, et encore 17 pour arriver jusqu'à l'iode. On a donc $Z_{\text{I}} = 18 + 18 + 17 = 53$ ①.

- /2 6 Donner (en justifiant) la représentation de Lewis du diiode.

Réponse

Chaque atome d'iode possède 7 électrons de valence, donc le molécule de Lewis du diiode possède 7 doublets ① d'électron. De plus, chaque atome d'iode doit vérifier la règle de l'octet. On trouve :



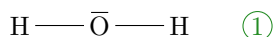
I/C L'eau

Données :

- ◇ L'unité de moment dipolaire appelé le Debye (D) : $\frac{1}{3}10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$.
- ◇ La charge élémentaire : $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$.
- ◇ La permittivité relative : $\varepsilon_r = 78,5$.

- /1 7 Donner la formule de Lewis de la molécule d'eau.

Réponse



- /7 8 Qu'est-ce que l'électronégativité ? Comment augmente-t-elle dans une ligne et une colonne de la classification périodique ? Justifier.

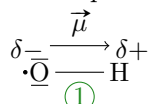
Expliquer alors pourquoi la liaison O–H est polarisée, et représenter son moment dipolaire avec un schéma.

Réponse

L'électronégativité traduit la tendance d'un élément à attirer les électrons ① d'une liaison chimique : plus χ est grand, plus un élément attire à lui les électrons.

- ◇ Elle augmente de bas en haut ① dans une colonne. En effet, les électrons des édifices les plus grands (en bas du tableau) sont moins attirés par le noyau puisque plus éloignés ① et écrantés par les électrons de cœur.
- ◇ Elle augmente de gauche à droite ① dans une ligne. En effet, les éléments **à gauche perdent** facilement leurs électrons pour atteindre la configuration du gaz noble le plus proche, alors que ceux **à droite gagnent** facilement des électrons. ①

Ainsi dans O–H, comme $\chi_{\text{O}} > \chi_{\text{H}}$ ①, on a un moment dipolaire de O vers H :



- 9 L'étude expérimentale permet de constater que la molécule d'eau est plane, coudée, faisant un angle de 104,45° avec une distance entre oxygène et hydrogène qui vaut 95,84 pm.

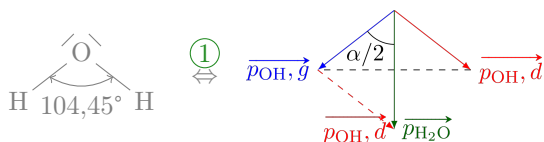
- /2 a – Comment interpréter le fait que l'angle ne soit pas celui qui existe dans un tétraèdre régulier ($109,5^\circ$) autour de son centre vers deux sommets ?

Réponse

Dans le modèle VSEPR, la **répulsion engendrée par un doublet non liant est plus importante** ① que celle liée aux électrons d'une liaison. L'atome d'oxygène est de type AX_2E_2 dans la molécule d'eau, et non AX_4E_0 . L'angle de valence est donc plus petit que celui existant dans un tétraèdre régulier. ①

- /3 b – Déterminer le moment dipolaire de l'eau connaissant $\mu_{O-H} = 1,51 \text{ D}$ et $(\widehat{HOH}) = 104,45^\circ$.

Réponse



On trouve $\cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) = \frac{\mu_{H_2O}/2}{\mu_{OH}}$

$$\Leftrightarrow \mu_{H_2O} \stackrel{\textcircled{1}}{=} 2\mu_{OH} \cos(\alpha/2) \stackrel{\textcircled{1}}{=} 1,85 \text{ D}$$

- /4 c – Écrire la norme du moment dipolaire $\|\vec{\mu}_{O-H}\|$ en fonction des données. Déterminer la charge partielle portée par l'hydrogène. L'exprimer en C puis en fraction de e la charge élémentaire. Quel est le pourcentage d'ionicté de la liaison ?

Réponse

On a $\|\vec{\mu}_{O-H}\| \stackrel{\textcircled{1}}{=} q\ell_{O-H} \Leftrightarrow q = \frac{\mu_{O-H}}{\ell_{O-H}}$ avec $\begin{cases} \mu_{O-H} = 1,51 \text{ D} = 5,03 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m} \\ \ell_{O-H} = 95,84 \times 10^{-12} \text{ m} \end{cases}$

A.N. : $q \stackrel{\textcircled{1}}{=} 5,24 \times 10^{-20} \text{ C} \stackrel{\textcircled{1}}{=} 0,33e$

Par définition,

$$\delta \stackrel{\textcircled{1}}{=} \frac{q}{e} \Leftrightarrow \delta = 0,33$$

- /6 d – Qu'est-ce que la liaison hydrogène et quelles sont les conditions pour qu'elle existe ? Quel type de solvant est l'eau ? Citer des conséquences de ces propriétés.

Réponse

Une **liaison hydrogène** s'établit entre un atome d'**hydrogène porté par un atome très électronégatif** ① (N, O ou F) et un autre atome B également très électronégatif, porteur d'au moins un **doublet non-liant** ① et neutre.

L'eau est un solvant **polaire et protique** ①. De plus il est **très dispersant** ① car ε_r est élevée.

L'eau est donc miscible ① avec des solvants polaires et protiques, et solubilise ① fortement tous les solides ioniques.

- /2 10 a – Indiquer ce qu'on appelle les interactions de VAN DER WAALS. Nommez les interactions possibles et préciser leur nature.

Réponse

Les interactions de VAN DER WAALS sont des interactions attractives ① dues à la force électrostatique intermoléculaires.

On peut distinguer les contributions des effets KEESOM, DEBYE et LONDON selon si ces interactions ont lieu entre deux molécules polaires, 1 polaire 1 polarisable, ou deux molécules polarisables respectivement. ①

- /3 b – Donnez un ordre de grandeur des trois grands types de liaison chimique possible (pas que VAN DER WAALS).

Réponse

$$\stackrel{\textcircled{1}}{E_{\text{covalente}}} \gg \stackrel{\textcircled{1}}{E_{\text{LH}}} \gg \stackrel{\textcircled{1}}{E_{\text{vdw}}}$$

$$\approx 500 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \approx 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \approx 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- /2 c – Selon vous le diiode est-il soluble dans l'eau ? Dans le cyclohexane ?

Réponse

Le diiode est une molécule **apolaire et aprotique** ①. Il est donc peu soluble dans l'eau ①.

Le cyclohexane étant une molécule **apolaire et aprotique**, le diiode ayant les mêmes caractéristiques, il sera soluble dans le cyclohexane ①.