

Chapitre 1 – Structure des entités chimiques

Plan du cours

- I Rappels sur la structure de l'atome**
 - I.1** Configuration électronique
 - I.2** Lien avec la position dans la classification périodique
 - I.3** Vers des espèces plus stables
- II Schéma de Lewis**
 - II.1** Modèle de la liaison covalente
 - II.2** Schéma de Lewis
 - II.3** Écarts à la règle de l'octet
- III Géométrie des entités**
 - III.1** Géométrie
 - III.2** Électronégativité
 - III.3** Moment dipolaire

Ce qu'il faut savoir et savoir faire

- Citer les ordres de grandeur de longueurs et d'énergies de liaisons covalentes.
- Déterminer, pour les éléments des blocs s et p, le nombre d'électrons de valence d'un atome à partir de la position de l'élément dans le tableau périodique.
- Établir un schéma de Lewis pertinent pour une molécule ou un ion.
- Identifier les écarts à la règle de l'octet.
- Associer qualitativement la géométrie d'une entité à une minimisation de son énergie.
- Comparer les électronégativités de deux atomes à partir de données ou de leurs positions dans le tableau périodique.
- Prévoir la polarisation d'une liaison à partir des électronégativités comparées des deux atomes mis en jeu.
- Relier l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent à la structure géométrique donnée d'une molécule.
- Déterminer direction et sens du vecteur moment dipolaire d'une liaison ou d'une molécule de géométrie donnée.

Exercices

Exercice 1 – Numéro atomique $Z = 6$

On considère l'élément qui a pour numéro atomique $Z = 6$.

1. Donner le nom et le symbole de cet atome. Donner sa configuration électronique dans son état fondamental. On distinguera les électrons de cœur et de valence.
2. Expliquer pourquoi il est tétravalent.
3. Citer deux isotopes de cet atome et donner la structure des noyaux.
4. Où se situe cet atome dans la classification périodique (ligne, colonne) ? Est-ce un métal ? Citer deux éléments situés sur la même colonne que cet atome. Lesquels sont des métaux ?

Exercice 2 – Structures de Lewis

Proposer une structure de Lewis pour chacune des entités suivantes.

1. 1.a. dichlorométhane CH_2Cl_2 ;
1.b. silice SiO_2 ;
1.c. méthylamine CH_3NH_2 ;
1.d. éthane C_2H_6 ;
1.e. éthène C_2H_4 ;
1.f. méthanal H_2CO ;
1.g. ion oxonium H_3O^+ ;
1.h. ion nitrite NO_2^- .
2. 2.a. Borane BH_3 , ion cyanure CN^- , ozone O_3 .
2.b. Acide phosphorique H_3PO_4 : le phosphore est central, et tous les hydrogènes sont liés à des oxygènes. La structure de Lewis ne fait apparaître aucune charge formelle.
2.c. Benzène C_6H_6 : molécule cyclique.
2.d. Ion hydrogénocarbonate : HCO_3^- : pas de liaison $\text{O}-\text{O}$, l'hydrogène est lié à un oxygène.
2.e. Nitrométhane CH_3NO_2 : l'atome d'azote est lié aux deux atomes d'oxygène et à l'atome de carbone, tous les atomes d'hydrogène sont liés à l'atome de carbone.

Exercice 3 – Composés du phosphore

L'élément phosphore, avec sa possibilité d'étendre ses couches de valence, intervient aussi dans une vaste chimie, tant organique que minérale.

1. Déterminer les structures des dérivés chlorés suivants, pour lesquels la liaison $\text{P}-\text{Cl}$ est une liaison simple :
 PCl_3 PCl_4^+ PCl_5 PCl_6^-
2. Proposer une géométrie pour PCl_3 .
3. Analyser l'évolution de l'angle de valence $\text{X}-\text{P}-\text{X}$ dans la série :
 PF_3 : $97,8^\circ$ PCl_3 : $100,3^\circ$ PBr_3 : $101,1^\circ$ PI_3 : 102°
4. Proposer une formule de Lewis pour l'oxychlorure de phosphore POCl_3 .

Exercice 4 – Électronégativité

L'électronégativité de l'hydrogène selon Pauling vaut $\chi_P(H) = 2,20$. Les différentes énergies de liaison \mathcal{E}_ℓ , nécessaires pour calculer les électronégativités de Pauling sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Liaison	C–C	H–H	C–H	C–F	H–F	F–F	O–O	O–H	C–O
\mathcal{E}_ℓ (kJ · mol ⁻¹)	346	432	411	485	565	155	142	358	459

La différence d'électronégativité de Pauling de deux atomes A et B est donnée par

$$\chi_A - \chi_B = \sqrt{\mathcal{E}_{AB} - \sqrt{\mathcal{E}_{AA}\mathcal{E}_{BB}}}$$

où l'élément A est reconnu comme étant plus électronégatif que l'élément B et \mathcal{E}_{AB} l'énergie d'une liaison A–B exprimée en électronvolts.

1. Convertir toutes les énergies de liaison en électronvolts.
2. Calculer l'électronégativité selon Pauling du carbone $\chi_P(C)$.
3. En utilisant les données relatives aux liaisons F–F, F–H et H–H, calculer l'électronégativité selon Pauling du fluor $\chi_P(F)$. Reprendre le calcul à partir des données relatives aux liaisons C–F, C–C et F–F.
4. Proposer deux estimations de l'électronégativité de l'oxygène.
5. Comparer les différentes valeurs obtenues à celles de la littérature.

Élément	C	O	F
Électronégativité χ_P	2,55	3,44	3,98

Données : constante d'Avogadro $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; électronvolt $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$.

Exercice 5 – Moment dipolaire du fluorure de dihydrogène

La molécule de fluorure d'hydrogène HF possède un moment dipolaire de 1,98 D. La distance H–F est de 91,8 pm.

1. Comment expliquer l'origine de ce moment dipolaire ?
2. Calculer le pourcentage ionique de la liaison H–F.

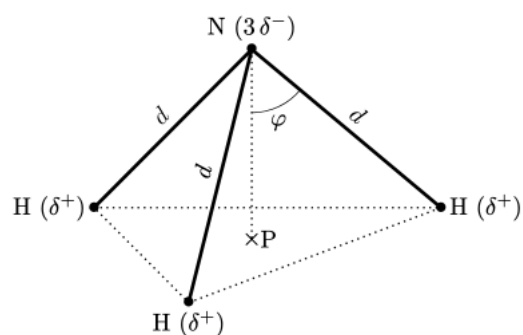
Donnée : 1 debye = 1 D = $3,33 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$; charge élémentaire : $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$.

Exercice 6 – Moment dipolaire de l'ammoniac

La molécule d'ammoniac NH_3 forme une pyramide à base triangulaire et possède un moment dipolaire de norme $\mu = 1,47 \text{ D}$. On donne $\varphi = 68^\circ$ et $d = 101 \text{ pm}$. Le point P est le projeté orthogonal de N sur le plan formé par les trois hydrogènes.

Déterminer le pourcentage de ionicité de la liaison N–H.

Donnée : 1 D = $3,33 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$.

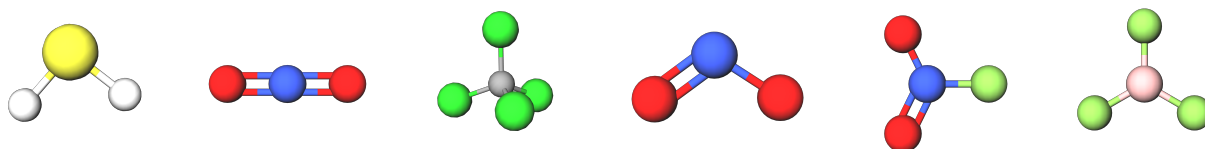


Exercice 7 – Polaire ou apolaire ?

1. Proposer une structure de Lewis pour les composés suivants :



2. Proposer une géométrie pour chacun de ces composés.
3. Associer chaque composé à l'une des géométries représentées ci-dessous.



Les valeurs de l'électronégativité de quelques éléments dans l'échelle de Pauling sont données dans le tableau ci-dessous.

Élément	B	C	N	O	F	S	Cl
Électronégativité χ_P	2,0	2,55	3,0	3,4	4,0	2,58	3,2

4. Indiquer si la molécule est polaire et, si c'est le cas, représenter le moment dipolaire de la molécule.

Exercice 8 – Monoxyde de carbone

La molécule de monoxyde de carbone est constituée d'un atome d'oxygène ($Z = 8$) et d'un atome de carbone ($Z = 6$).

1. Donner, en la justifiant, la configuration électronique de l'atome d'oxygène puis de l'atome de carbone dans leur état fondamental.
2. Expliquer pourquoi le carbone est tétravalent.
3. Quels sont les deux isotopes du carbone les plus répandus sur Terre ? Écrire leur représentation symbolique.
4. Où se situe l'oxygène dans la classification périodique (ligne, colonne) ?
5. Citer un élément situé dans la même colonne que l'oxygène.
6. Proposer une représentation de Lewis possible pour la molécule de monoxyde de carbone en la justifiant par un décompte d'électrons.
7. Comment évolue l'électronégativité au sein d'une ligne du tableau périodique ?
8. La formule de Lewis proposée par vos soins est-elle alors en accord avec les électronégativités du carbone et de l'oxygène ?