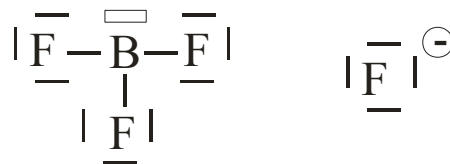


CHIM103B – DS1 – Le fluor et les gaz nobles

1)

a) Etablir la représentation de Lewis du trifluorure de bore, BF_3 , et de l'ion fluorure F^- .



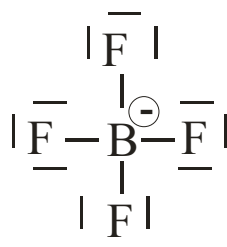
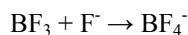
b) Définir un acide et une base de Lewis.

Acide de Lewis: accepteur de doublet. Base de Lewis: donneur de doublet.

c) L'une de ces espèces est un acide de Lewis et l'autre une base de Lewis. Quel est l'acide, quelle est la base ?

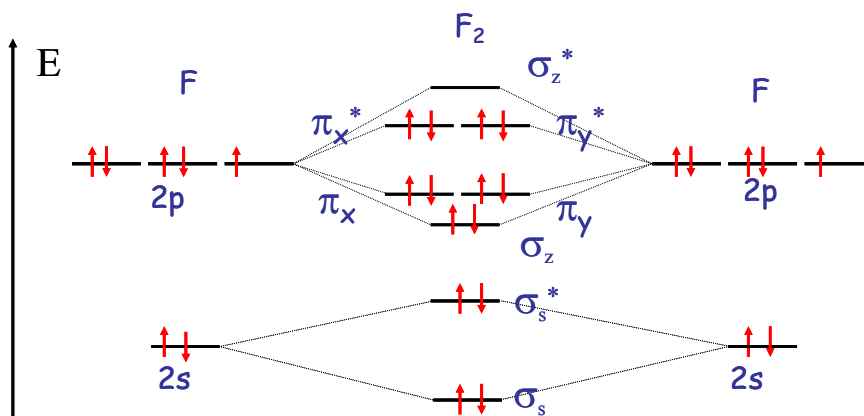
Le trifluorure de bore, BF_3 , est l'acide et l'ion fluorure F^- est la base.

d) En déduire la réaction qui peut avoir lieu entre BF_3 et F^- et établir la représentation de Lewis du produit de cette réaction (préciser la localisation de la charge formelle).

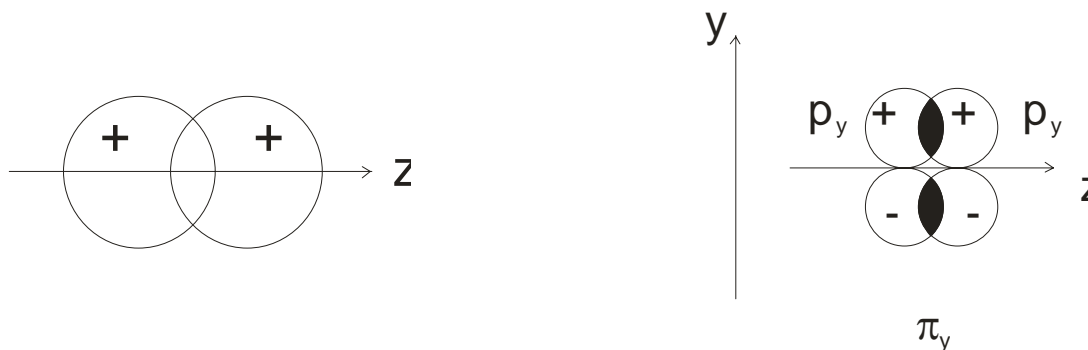


2) Le diagramme des orbitales moléculaires de F_2 n'est pas corrélé.

a) Représenter ce diagramme.



b) Donner les schémas de recouvrement des orbitales atomiques ayant conduit à la formation des orbitales moléculaires σ_s et π_y .



c) Définir l'indice de liaison. Quel est l'indice de liaison de F_2 ?

$$I = \frac{1}{2} (\sum N - \sum N^*) \text{ avec :}$$

$\sum N$: nombre d'électrons peuplant les niveaux liants

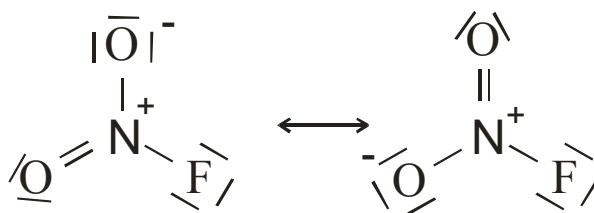
$\sum N^*$: nombre d'électrons peuplant les niveaux anti-liants

Valeur de I: nombre de liaisons

$$\text{Pour } F_2 : I = \frac{1}{2} (8 - 6) = 1$$

3)

a) Etablir les représentations de Lewis des deux formes mésomères du fluorure de nitrile, NO_2F (préciser la localisation des charges formelles).



b) Déterminer, à l'aide de la méthode VSEPR, la géométrie (formule AX_nE_m et schéma) de cette molécule. Préciser les déformations par rapport à la géométrie idéale.

10 e⁻, 5 D, 1 liaisons simples N-F, 2 liaisons doubles N=O, 0 DNL, 3 volumes répartis selon un triangle, **AX_3 , molécule triangulaire**. Répulsion liaison double – liaison double > répulsion liaison simple – liaison simple, donc angle ONO > 120° (136°) et angle ONF < 120° (112°).

c) Le chlorure de nitrile, NO_2Cl , adopte la même structure. Comparer les angles FNO et ClNO dans ces deux molécules.

F est plus électronégatif que Cl, électrons de la liaison N-X (X = Cl, F) plus éloignés de N dans NO_2F . Répulsion liaison double – liaison N-X plus faible dans NO_2F . Donc angle ONF < angle ONCl (114,5°).

4) La famille des éléments du groupe 18 (ou VIIIA) du tableau périodique est maintenant appelée « gaz nobles » indiquant ainsi une réactivité faible mais réelle.

Les composés du xénon sont les plus nombreux parmi les composés des gaz nobles. Dans la plupart de ces composés, le xénon est lié à des atomes très électronégatifs comme le fluor ou l'oxygène. Le krypton est moins réactif que le xénon mais plusieurs composés du krypton ont néanmoins aussi été découverts.

La géométrie des composés des gaz nobles peut être déterminée à l'aide de la méthode VSEPR. **Le gaz noble est l'atome central et apporte les 8 électrons de sa couche électronique la plus externe** (nombre quantique principal, n = 4 pour le krypton et n = 5 pour le xénon).

Déterminer la géométrie (formule AX_nE_m et schéma) des molécules:

a) KrF_2

10 e⁻, 5 D, 2 liaisons simples Kr-F, 3 DNL, 5 volumes répartis selon une bipyramide à base triangulaire, **AX_2E_3 , molécule linéaire** (DNL dans le plan de la bipyramide à base triangulaire).

b) XeF_4

12 e⁻, 6 D, 4 liaisons simples Xe-F, 2 DNL, 6 volumes répartis selon un octaèdre, **AX_4E_2 , molécule carrée** (DNL à 180° l'un de l'autre).

c) $XeOF_4$

14 e⁻, 7 D, 4 liaisons simples Xe-F, 1 liaison double Xe=O, 1 DNL, 6 volumes répartis selon un octaèdre, **AX_5E , molécule en forme de pyramide à base carrée**.

5) Le moment dipolaire du fluorure d'hydrogène HF vaut $6,09 \cdot 10^{-30}$ C.m. La distance H-F vaut 0,917 Å (1 Å = 10^{-10} m).

a) Calculer la valeur du moment dipolaire p_i de HF si la liaison était purement ionique (H^+ , F^-).

$$p_i = q \cdot d = 1,6 \cdot 10^{-19} \times 0,917 \cdot 10^{-10} = 1,47 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$$

b) En déduire le pourcentage d'ionicté I de la liaison HF.

$$I_{HF} = \frac{p_{exp}}{p_i} = \frac{6,09 \cdot 10^{-30}}{1,47 \cdot 10^{-29}} = 0,415$$

Donnée :

Charge de l'électron : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

6)

a) Les températures d'ébullition du néon et de l'argon sont respectivement égales à -246°C et -186°C . Qu'est ce qui permet d'expliquer cette différence ?

Les interactions de London permettent d'expliquer cette différence. Elles sont d'autant plus fortes que les atomes sont polarisables. Elles augmentent donc avec la taille des atomes.

b) Les températures d'ébullition du fluorure d'hydrogène (HF) et du chlorure d'hydrogène (HCl) sont respectivement égales à $19,5^\circ\text{C}$ et -85°C . Qu'est ce qui permet d'expliquer cette différence ?

L'existence de liaisons hydrogène dans HF permet d'expliquer cette différence.

Annexe : tableau périodique

Hydrogène 1 H																Hélium 2 He	
Lithium 3 Li	Béryllium 4 Be											Bore 5 B	Carbone 6 C	Azote 7 N	Oxygène 8 O	Fluor 9 F	Néon 10 Ne
Sodium 11 Na	Magnésium 12 Mg											Aluminium 13 Al	Silicium 14 Si	Phosphore 15 P	Soufre 16 S	Chlore 17 Cl	Argon 18 Ar
Potassium 19 K	Calcium 20 Ca	Scandium 21 Sc	Titane 22 Ti	Vanadium 23 V	Chrome 24 Cr	Manganèse 25 Mn	Fer 26 Fe	Cobalt 27 Co	Nickel 28 Ni	Cuivre 29 Cu	Zinc 30 Zn	Gallium 31 Ga	Germanium 32 Ge	Arsenic 33 As	Sélénium 34 Se	Brome 35 Br	Krypton 36 Kr
Rubidium 37 Rb	Strontium 38 Sr	Yttrium 39 Y	Zirconium 40 Zr	Niobium 41 Nb	Molybdène 42 Mo	Technétium 43 Tc	Ruthénium 44 Ru	Rhodium 45 Rh	Palladium 46 Pd	Argent 47 Ag	Cadmium 48 Cd	Indium 49 In	Étain 50 Sn	Antimoine 51 Sb	Tellure 52 Te	Iode 53 I	Xénon 54 Xe
Césium 55 Cs	Baryum 56 Ba	Lutétium 71 Lu	Hafnium 72 Hf	Tantale 73 Ta	Tungstène 74 W	Rhénium 75 Re	Osmium 76 Os	Iridium 77 Ir	Platine 78 Pt	Or 79 Au	Mercure 80 Hg	Thallium 81 Tl	Plomb 82 Pb	Bismuth 83 Bi	Polonium 84 Po	Astate 85 At	Radon 86 Rn
Francium 87 Fr	Radium 88 Ra	Lawrencium 103 Lr	Rutherfordium 104 Rf	Dubnium 105 Db	Seaborgium 106 Sg	Bohrium 107 Bh	Hassium 108 Hs	Meinerium 109 Mt	Ununnilium 110 Uun	Ununium 111 Uuu	Ununbium 112 Uub						

Lanthane 57 La	Cérium 58 Ce	Praséodyme 59 Pr	Néodyme 60 Nd	Prométhium 61 Pm	Samarium 62 Sm	Europium 63 Eu	Gadolinium 64 Gd	Terbium 65 Tb	Dysprosium 66 Dy	Holmium 67 Ho	Erbium 68 Er	Thulium 69 Tm	Ytterbium 70 Yb
Actinium 89 Ac	Thorium 90 Th	Protactinium 91 Tc	Uranium 92 U	Neptunium 93 Np	Plutonium 94 Pu	Américium 95 A	Curium 96 Cm	Berkélium 97 Bk	Californium 98 Cf	Einsteinium 99 Es	Fermium 100 Fm	Mendélévium 101 Md	Nobélium 102 No