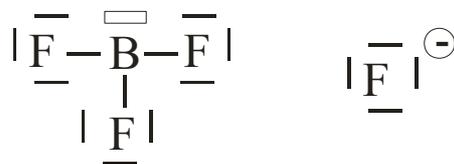


## CHIM103B – DS1 – Le fluor et les gaz nobles

1)

a) Etablir la représentation de Lewis du trifluorure de bore,  $\text{BF}_3$ , et de l'ion fluorure  $\text{F}^-$ .



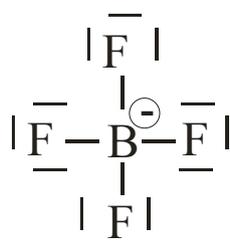
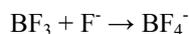
b) Définir un acide et une base de Lewis.

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 ?

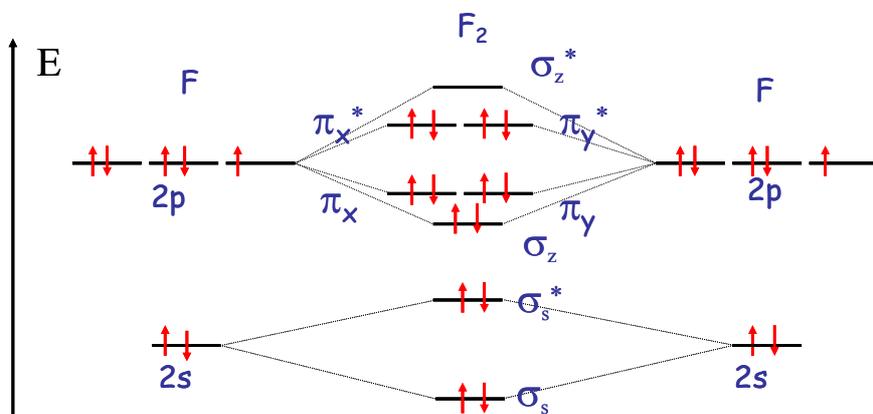
Le trifluorure de bore,  $\text{BF}_3$ , est l'acide et l'ion fluorure  $\text{F}^-$  est la base.

d) En déduire la réaction qui peut avoir lieu entre  $\text{BF}_3$  et  $\text{F}^-$  et établir la représentation de Lewis du produit de cette réaction (préciser la localisation de la charge formelle).

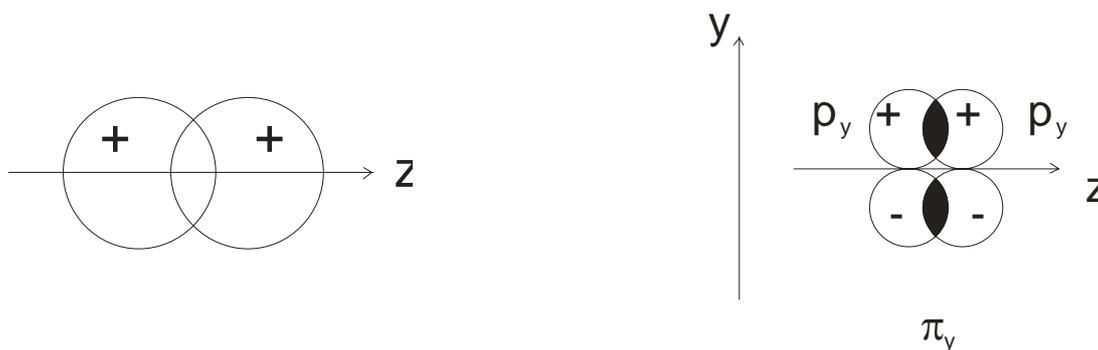


2) Le diagramme des orbitales moléculaires de  $\text{F}_2$  n'est pas corrélé.

a) Représenter ce diagramme.



b) Donner les schémas de recouvrement des orbitales atomiques ayant conduit à la formation des orbitales moléculaires  $\sigma_s$  et  $\pi_y$ .



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

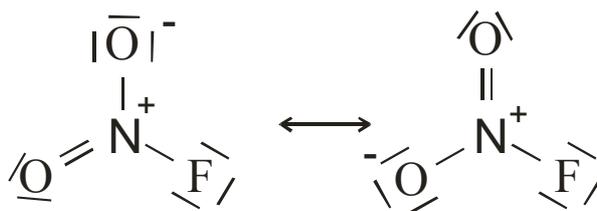
$\sum N^*$ : nombre d'électrons peuplant les niveaux anti-liants

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<sup>-</sup>, 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<sup>-</sup>, 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<sup>-</sup>, 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<sup>-</sup>, 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  $-246^\circ\text{C}$  et  $-186^\circ\text{C}$ . 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  $-85^\circ\text{C}$ . 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<br>1<br><b>H</b>  |                              |                                |                                   |                             |                                |                               |                              |                               |                                 |                                |                               |                              |                              |                              |                             | Hélium<br>2<br><b>He</b>  |                            |
| Lithium<br>3<br><b>Li</b>   | Béryllium<br>4<br><b>Be</b>  |                                |                                   |                             |                                |                               |                              |                               |                                 |                                |                               | Bore<br>5<br><b>B</b>        | Carbone<br>6<br><b>C</b>     | Azote<br>7<br><b>N</b>       | Oxygène<br>8<br><b>O</b>    | Fluor<br>9<br><b>F</b>    | Néon<br>10<br><b>Ne</b>    |
| Sodium<br>11<br><b>Na</b>   | Magnésium<br>12<br><b>Mg</b> |                                |                                   |                             |                                |                               |                              |                               |                                 |                                |                               | Aluminium<br>13<br><b>Al</b> | Silicium<br>14<br><b>Si</b>  | Phosphore<br>15<br><b>P</b>  | Soufre<br>16<br><b>S</b>    | Chlore<br>17<br><b>Cl</b> | Argon<br>18<br><b>Ar</b>   |
| Potassium<br>19<br><b>K</b> | Calcium<br>20<br><b>Ca</b>   | Scandium<br>21<br><b>Sc</b>    | Titane<br>22<br><b>Ti</b>         | Vanadium<br>23<br><b>V</b>  | Chrome<br>24<br><b>Cr</b>      | Manganèse<br>25<br><b>Mn</b>  | Fer<br>26<br><b>Fe</b>       | Cobalt<br>27<br><b>Co</b>     | Nickel<br>28<br><b>Ni</b>       | Cuivre<br>29<br><b>Cu</b>      | Zinc<br>30<br><b>Zn</b>       | Gallium<br>31<br><b>Ga</b>   | Germanium<br>32<br><b>Ge</b> | Arsenic<br>33<br><b>As</b>   | Sélénium<br>34<br><b>Se</b> | Brome<br>35<br><b>Br</b>  | Krypton<br>36<br><b>Kr</b> |
| Rubidium<br>37<br><b>Rb</b> | Strontium<br>38<br><b>Sr</b> | Yttrium<br>39<br><b>Y</b>      | Zirconium<br>40<br><b>Zr</b>      | Niobium<br>41<br><b>Nb</b>  | Molybdène<br>42<br><b>Mo</b>   | Technétium<br>43<br><b>Tc</b> | Ruthénium<br>44<br><b>Ru</b> | Rhodium<br>45<br><b>Rh</b>    | Palladium<br>46<br><b>Pd</b>    | Argent<br>47<br><b>Ag</b>      | Cadmium<br>48<br><b>Cd</b>    | Indium<br>49<br><b>In</b>    | Étain<br>50<br><b>Sn</b>     | Antimoine<br>51<br><b>Sb</b> | Tellure<br>52<br><b>Te</b>  | Iode<br>53<br><b>I</b>    | Xénon<br>54<br><b>Xe</b>   |
| Césium<br>55<br><b>Cs</b>   | Baryum<br>56<br><b>Ba</b>    | Lutétium<br>71<br><b>Lu</b>    | Hafnium<br>72<br><b>Hf</b>        | Tantale<br>73<br><b>Ta</b>  | Tungstène<br>74<br><b>W</b>    | Rhénium<br>75<br><b>Re</b>    | Osmium<br>76<br><b>Os</b>    | Iridium<br>77<br><b>Ir</b>    | Platine<br>78<br><b>Pt</b>      | Or<br>79<br><b>Au</b>          | Mercure<br>80<br><b>Hg</b>    | Thallium<br>81<br><b>Tl</b>  | Plomb<br>82<br><b>Pb</b>     | Bismuth<br>83<br><b>Bi</b>   | Polonium<br>84<br><b>Po</b> | Astate<br>85<br><b>At</b> | Radon<br>86<br><b>Rn</b>   |
| Francium<br>87<br><b>Fr</b> | Radium<br>88<br><b>Ra</b>    | Lawrencium<br>103<br><b>Lr</b> | Rutherfordium<br>104<br><b>Rf</b> | Dubnium<br>105<br><b>Db</b> | Seaborgium<br>106<br><b>Sg</b> | Bohrium<br>107<br><b>Bh</b>   | Hassium<br>108<br><b>Hs</b>  | Meinerium<br>109<br><b>Mt</b> | Ununnilium<br>110<br><b>Uun</b> | Ununonium<br>111<br><b>Uuu</b> | Ununbium<br>112<br><b>Uub</b> |                              |                              |                              |                             |                           |                            |

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