

- Description des molécules et des ions polyatomiques -

Données :

- Electronégativités de Pauling des atomes (voir cours de Chimie 01) ;
- Charge élémentaire : $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$;
- Conversion : $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$;

Exercice 01 :

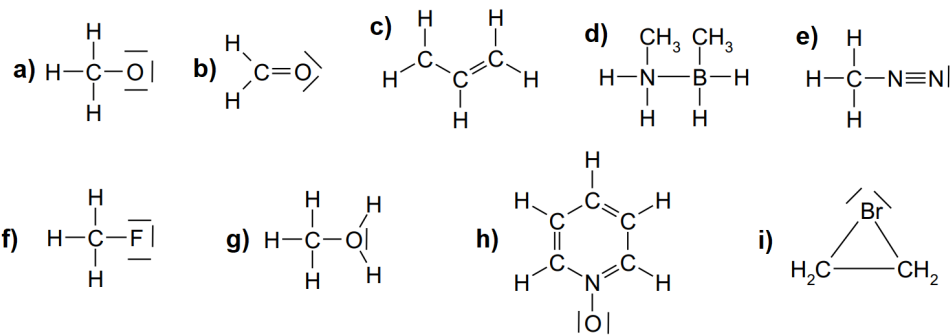
1. Donner une représentation de Lewis possible pour les composés suivants :

- | | |
|--|---|
| a) Le chlorure d'iode : ICl ; | f) L'ion azoture : N_3^- ; |
| b) L'hydroxylamine : NH_2OH ; | g) L'acide cyanhydrique : HCN ; |
| c) L'ion sulfonium : H_3S^+ ; | h) L'ion triiodonium : I_3^+ ; |
| d) L'ion tétrafluoroborate : BF_4^- ; | i) L'acide nitrique : HNO_3 ; |
| e) L'ion oxyde : O_2^{2-} ; | j) L'ion hydrazinium : N_2H_5^+ ; |

2. Pour toutes les entités précédentes (sauf **a**) et **e**), prévoir la géométrie autour des atomes liés à au moins deux autres atomes.

Exercice 02 :

Pour chaque structure de Lewis ci-dessous, le nombre de doublets liants et non liants est déjà ajusté. Rajouter les charges formelles quand c'est nécessaire.

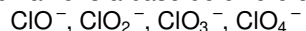


Exercice 03 :

1. Donner une représentation de Lewis des composés suivants :

- | | |
|---|--|
| a) L'azoture d'aluminium : AlN ; | c) L'ion superoxyde : O_2^- ; |
| b) L'hydruide de lithium : LiH ; | d) L'ion dichloroiodate : ICl_2^- ; |

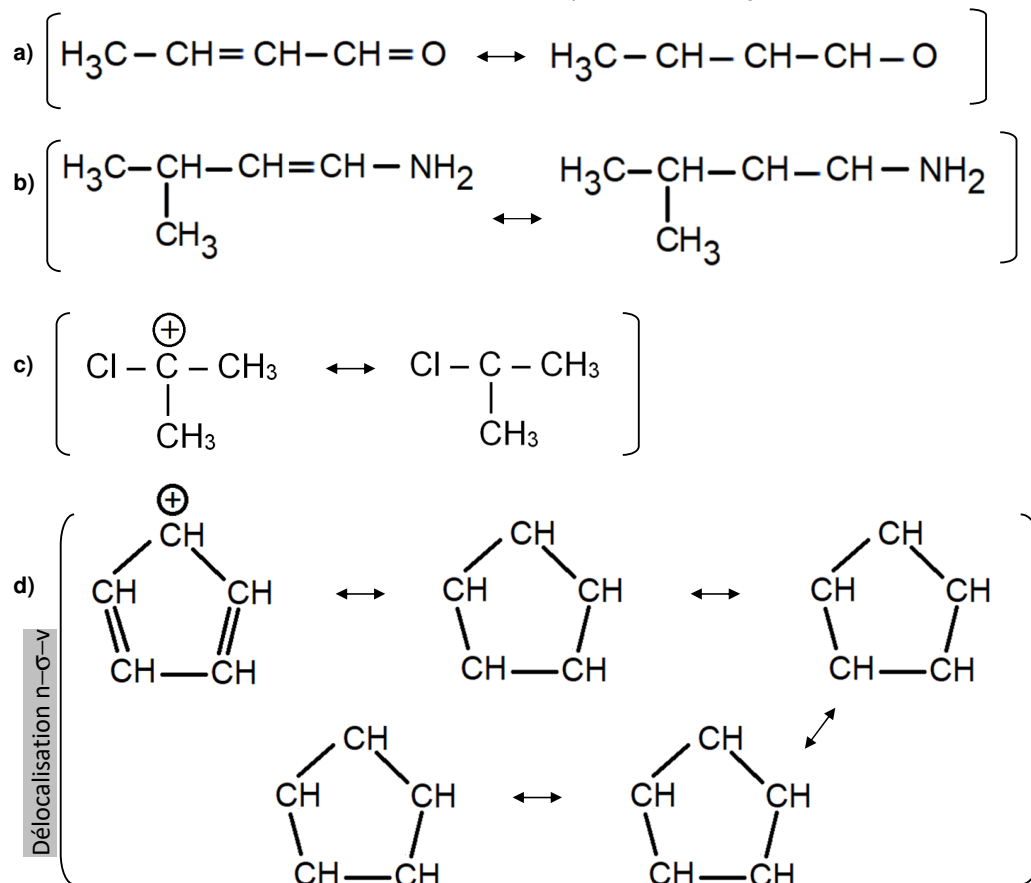
2. On s'intéresse dans la suite aux anions à base de chlore et d'oxygène suivants :



- Ecrire les formules mésomères les plus probables de ces ions (1 formule pour ClO^- , 2 formules pour ClO_2^- , 3 formules pour ClO_3^- et 4 formules pour ClO_4^-).
- Prévoir la géométrie autour de l'atome de chlore dans chaque cas.
- Expérimentalement, on constate que les 3 liaisons « Chlore-Oxygène » de l'ion ClO_3^- ont la même longueur (149 pm). Justifier ce résultat.
- Pour l'ion perchlorate ClO_4^- , les 4 liaisons « Chlore-Oxygène » ont aussi la même longueur. Mais cette longueur est-elle supérieure, inférieure ou égale à 149 pm ?
- Lequel de ces ions est a priori le plus stable ?

Exercice 04 :

Pour chaque molécule ci-dessous, indiquer la présence des éventuels doublets non liants et/ou des lacunes électroniques sur la formule de gauche puis écrire des formules mésomères sur la(es) formule(s) suivantes en y repérant la nouvelle position des doublets liants, des doublets non liants et/ou des lacunes électroniques et des charges formelles.



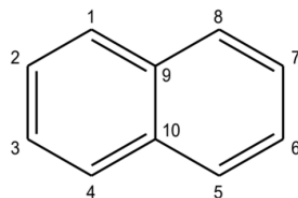
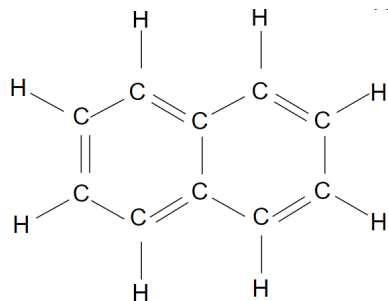
Exercice 05 :

Les atomes d'azote et d'oxygène peuvent s'associer pour former les entités chimiques « ion nitrite » NO_2^- , « dioxyde d'azote » NO_2 , « ion nitrate » NO_3^- et « ion nitronium » NO_2^+ .

- Donner la représentation de Lewis de chacune de ces quatre espèces (en trouver trois pour le dioxyde d'azote).
- Utiliser la méthode VSEPR pour prévoir la géométrie autour de l'atome d'azote.
- En mettant en commun leur électron célibataire, deux molécules de dioxyde d'azote peuvent s'associer (on dit qu'elles se dimérisent) pour former N_2O_4 où les deux atomes d'azote sont liés l'un à l'autre. Donner la représentation de Lewis de N_2O_4 et en déduire quelle représentation de Lewis du dioxyde d'azote écrite à la question 1- est la plus probable.
- L'angle ONO vaut 115° dans NO_2^- alors qu'il vaut 134° dans NO_2 : montrer que la structure de NO_2 la plus probable choisie à la question 3- permet de justifier ces observations.

Exercice 06 :

Une représentation de Lewis du naphthalène est donnée ci-dessous (formule de gauche). Pour simplifier, on pourra utiliser son équivalent en représentation topologique (formule de droite), sur laquelle une numérotation des atomes de carbone est proposée.



1. A partir de cette représentation de Lewis du naphthalène, trouver deux autres formules mésomères sans charges formelles qui participent aussi à la représentation de cette molécule.
2. Différentes longueurs de liaison ont été mesurées expérimentalement : C_1-C_2 : 137 pm ; C_2-C_3 : 142 pm. A l'aide des différentes formules mésomères interpréter ces différences.
3. Pour les autres liaisons du naphthalène, préciser lesquelles mesurent a priori 137 pm et lesquelles mesurent a priori 142 pm.

Exercice 07 :

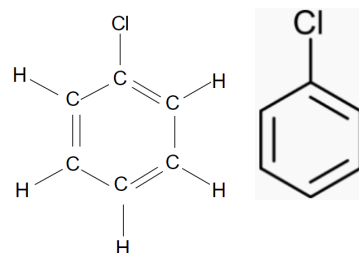
On s'intéresse aux molécules HF, HCl et HBr pour lesquelles le moment dipolaire vaut respectivement $p_{HF} = 1,83$ D, $p_{HCl} = 1,12$ D, $p_{HBr} = 0,82$ D et dans lesquelles la longueur de la liaison vaut respectivement $d_{HF} = 92$ pm, $d_{HCl} = 127$ pm et $d_{HBr} = 142$ pm.

1. Comment justifier simplement que la longueur de liaison augmente de HF à HBr ?
2. Représenter le moment dipolaire de HF sur un schéma.
3. Calculer la valeur des charges partielles portées par les atomes d'hydrogène et de fluor pour la molécule HF puis déterminer le pourcentage d'ionicté de la liaison HF.
4. Déterminer de la même manière le pourcentage d'ionicté des liaisons HCl et HBr ; proposer une explication à l'évolution observée.

Exercice 08 :

1. Parmi les molécules BF_3 , PF_3 et CF_4 , lesquelles sont polaires ? Justifier clairement.

2. La représentation de Lewis ci-contre est celle du monochlorobenzène et on y a rajouté à droite sa représentation topologique. On s'intéresse dans la suite au dichlorobenzène, molécule équivalente au monochlorobenzène dans laquelle un des atomes d'hydrogène est remplacé par un atome de chlore.



a) Dessiner les trois molécules possibles pour le dichlorobenzène (on les appelle des isomères de position).

b) Classer ces trois molécules de la moins polaire à la plus polaire en supposant que dans ces molécules, seules les liaisons C-Cl sont polarisées.

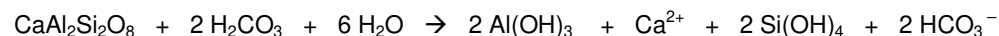
Exercice 09 :

1. Justifier l'évolution de l'angle H-X-H dans les composés ci-dessous :
 PH_3 : $93,3^\circ$; AsH_3 : $91,8^\circ$; SbH_3 : $91,3^\circ$

2. Dans le méthanal H_2CO , l'angle H-C-H vaut 116° . Proposer une explication à l'écart observé par rapport à ce que prévoit la théorie VSEPR.

Exercice 10 :

On trouve de la silice minérale sous forme, par exemple, d'anorthite qui est un solide ionique de formule chimique $CaAl_2Si_2O_8$. L'altération de cette silice minérale par l'acide carbonique (CO_2 dissout formant l'acide H_2CO_3) présent dans les eaux de pluie, souterraines et fluviales, libère de la silice dissoute dont la formule chimique est $Si(OH)_4$. L'équation de la dissolution est la suivante :



1. Situer les atomes de calcium, d'oxygène, d'aluminium et de silicium dans le tableau périodique. En déduire la formule de l'ion stable auquel chacun conduira (il s'agit d'un cation pour le silicium).
2. Justifier la stœchiométrie de l'oxyde $CaAl_2Si_2O_8$.
3. Les aluminosilicates sont des ions de formule $Al_xSi_yO_{2x+2y}$. Ils sont présents dans les argiles en s'associant à d'autres ions. Les aluminosilicates s'associent-ils avec des cations ou avec des anions ? Justifier en exprimant la charge globale des ions aluminosilicates en fonction de x et de y.
4. Donner la représentation de Lewis de H_2CO_3 , $Al(OH)_3$, $Si(OH)_4$ et HCO_3^- .
5. Dans l'ion HCO_3^- , deux des liaisons C/O ont la même longueur (notée ℓ) et la troisième liaison C/O a une longueur différente (notée ℓ') : justifier puis comparer ℓ à ℓ' .