

TD 2

Structure moléculaire

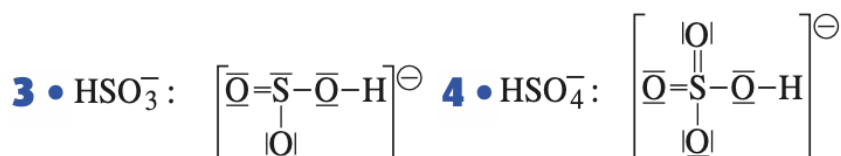
Exercice 1 : Composés moléculaires

Établir les représentations de Lewis des composés covalents suivants et préciser si l'atome central, représenté en gras, respecte la règle de l'octet :

- tribromure de bore **B**Br₃
- peroxyde d'hydrogène H₂**O**₂
- tétrachlorure de carbone **C**Cl₄
- chlorure d'iode **I**Cl
- hydroxylamine **N**H₂OH
- trichlorure d'iode **I**Cl₃
- nitruure d'aluminium **A**lN
- tétrafluorure de xénon **Xe**F₄ (L'atome de xénon a huit électrons de valence)
- phosgène **C**OCl₂

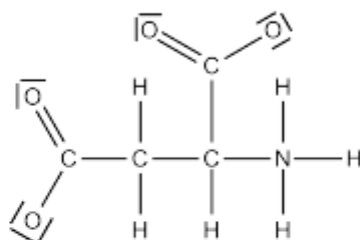
Exercice 2 : Charges formelles

Calculer les charges formelles portées par chaque atome dans les dérivés oxygénés du soufre suivants :



Exercice 3 : Electrons de valence et électrons en propre

On fournit la structure de Lewis (incomplète) de la forme prédominante de l'acide aspartique (pH=5) en solution aqueuse :



Les charges formelles ne sont pas indiquées dans cette structure. Pour résoudre cet exercice, on s'appuiera sur la classification périodique des éléments.

- Les atomes de cette structure respectent-ils les règles du duet et de l'octet ?
- Compléter la représentation fournie en ajoutant les charges formelles portées par les atomes de la structure.
- Déterminer la charge totale, puis la formule brute de ce composé.

Exercice 4 : Structure de Lewis

Espèces hypervalentes

Donner la structure de Lewis des espèces hypervalentes suivantes. La multiplicité des liaisons entre groupes d'atomes des différents composés n'est pas précisée : un trait indique une liaison entre les premiers atomes de deux groupes consécutifs. Les atomes d'un même groupe sont tous reliés au premier atome de ce groupe. On s'appuiera sur la classification périodique des éléments pour répondre à cet exercice.

1. Anion sulfate SO_4^{2-}
2. Pentaoxyde de phosphore $\text{PO}_2\text{-O-PO}_2$
3. Trioxyde de xénon XeO_3

Structure plus complexes

Donner la structure de Lewis des composés suivants :

4. Ozone O_3
5. Isocyanure de méthyle CH_3NC
6. Protoxyde d'azote N_2O (gaz hilarant)
7. Chlorure de thionyle SOCl_2 (l'atome de soufre est central)
8. Fluorohydrure d'argon HArF (l'atome d'argon est central)

Exercice 5 : Hypervalence de l'élément phosphore

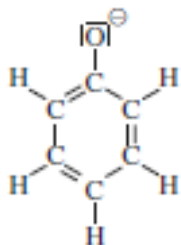
Le phosphore peut se combiner avec des halogènes pour former des composés du type PX_x .

1. Combien d'électrons de valence les éléments phosphore et brome possèdent-ils ? On utilisera la classification périodique des éléments pour répondre à cette question.
2. Donner la représentation de Lewis des molécules de tribromure de phosphore PBr_3 et de pentabromure de phosphore PBr_5 .
3. Que peut-on dire de l'élément phosphore dans la molécule PBr_5 ?
4. Peut-on rencontrer les molécules NBr_3 et NBr_5 , analogues azotés des composés PBr_3 et PBr_5 ?

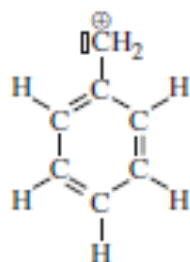
Exercice 6 : Mésonérie

Écrire les principales formules mésomères des espèces suivantes :

1. Butadiène : $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
2. Ion phénolate :



3. Ion phénylcarbonium :



Exercice 7 : Prédiction de la géométrie locale d'un composé par la méthode VSEPR

Prévoir la structure locale autour de l'atome central (souligné dans la formule semi-développée) pour chacun des composés suivants. On pourra s'aider de la classification périodique des éléments.

1. Le chloroforme $\underline{\text{C}}\text{HCl}_3$ est un gaz CMR aux propriétés anesthésiantes.
2. Le borane $\underline{\text{B}}\text{H}_3$ est un réactif très versatile utilisé en synthèse organique, aussi bien pour réaliser des oxydations (hydroboration) que des réductions (réduction des acides carboxyliques).
3. Le pentachlorure de phosphore PCl_5 est un réactif de chloration utilisé pour la synthèse de chlorures d'acyle à partir des acides carboxyliques correspondants, et de chloroalcane à partir des alcools correspondants.
4. Le diméthylsulfoxyde $\underline{\text{S}}\text{O}(\text{CH}_3)_2$, ou DMSO, est utilisé à la fois comme solvant organique polaire et aprotique, mais également comme oxydant doux (notamment dans la réaction de Swern).
5. Le trioxydifluorure de xénon $\underline{\text{Xe}}\text{F}_2\text{O}_3$ est un composé explosif illustrant la possibilité de former des espèces polyatomiques à partir de gaz nobles. Les atomes de fluor sont positionnés de part et d'autre de l'atome central de xénon.

Exercice 8 : Moment dipolaire d'une molécule

Prévoir si le moment dipolaire de chacune des molécules suivantes est nul. Préciser la direction et le sens du moment dipolaire si celui-ci est non-nul. On pourra s'aider de la classification périodique des éléments.

1. Dioxyde de soufre SO_2
2. Trioxyde de soufre SO_3
3. Dichlorométhane CH_2Cl_2
4. Acétonitrile CH_3CN
5. Trioxydifluorure de xénon XeF_2O_3

Exercice 9 : Orbitales moléculaires (QCM)

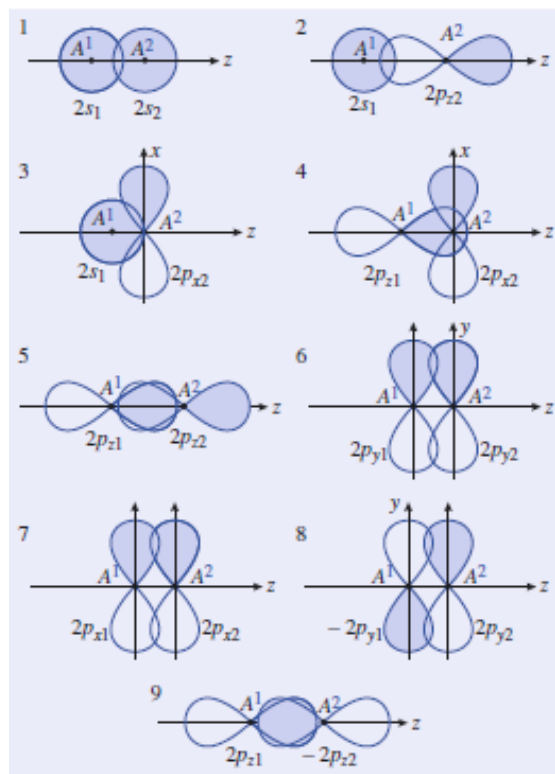
Indiquer la (ou les) bonne(s) réponse(s) parmi celles proposées :

1. Pour construire une O.M., il faut faire interagir :
 - a. Toutes les O.A. des atomes mis en jeu ;
 - b. Les O.A. d'énergie comparable ;
 - c. Les O.A. ayant les mêmes propriétés de symétrie par rapport à l'axe de la liaison ;
 - d. Les O.A. dont le recouvrement est non nul.
2. Ont la même énergie :
 - a. Les O.M. liantes d'une molécule ;
 - b. Les O.M. p_x et p_y ;
 - c. Les O.M. dégénérées.
3. La B.V. :
 - a. Est une O.M. antiliante ;
 - b. Est une O.M. inoccupée ;
 - c. Est l'O.M. inoccupée de plus faible énergie ;
 - d. Est l'O.M. antiliante de plus basse énergie.
4. Le nombre d'O.M. nécessaire à la description de la molécule est égal :
 - a. Au nombre d'électrons de valence de la molécule ;
 - b. Au nombre des O.A. des atomes de la molécule ;
 - c. Au nombre des O.A. de valence des atomes de la molécule ;
 - d. Au nombre des O.A. de valence réellement occupées.

Exercice 10 : Intégrale de recouvrement

Parmi les situations proposées ci-contre :

1. Quelles sont les O.A. dont le recouvrement est nul ?
2. Quelles sont les O.A. orthogonales ?
3. Quelles sont les O.A. dont l'interaction conduit à une O.M. σ ?
4. Quelles sont les O.A. dont le recouvrement conduit à une O.M. σ^* ?
5. Quelles sont les O.A. dont le recouvrement conduit à une O.M. π ?
6. Quelles sont les O.A. dont le recouvrement conduit à une O.M. π^* ?



Exercice 11 : Molécule de difluor

1. Quelles sont les O.A. de valence de l'atome de fluor ($Z = 9$) ?
2. Les O.A. 2s et 2p ont des énergies très différentes. Que peut-on en conclure ?
3. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires pour la molécule de difluor.
4. En déduire sa configuration électronique dans son état fondamental. La molécule est-elle paramagnétique ?
5. Faire le lien avec sa représentation de Lewis et sa configuration électronique.
6. Établir la configuration électronique des ions F_2^+ et F_2^- . Comparer les distances internucléaires d'équilibre dans la molécule et dans les ions F_2^+ et F_2^- . (Utiliser l'indice de liaison)

Exercice 12 : Le dioxygène O_2 et ses ions moléculaires

1. Établir le diagramme moléculaire de la molécule O_2 en précisant quelles natures d'OM sont formées. Préciser pour chaque OM l'énergie correspondante (voir ci-dessous).
2. Représenter sur le même schéma les diagrammes des ions moléculaires O_2^+ et O_2^- .
3. Donner pour chaque cas étudié les configurations électroniques, les indices de liaison, les propriétés magnétiques.
4. Comment évolue la longueur de liaison entre ces trois cas ? Expliquer.
5. Déterminer l'énergie d'ionisation EI de O_2 .

Données :

Les énergies des OA 2s et 2p de l'atome d'oxygène valent respectivement : -32.4 eV et -15.9 eV

Les énergies des OM de O_2 valent : -39.6 eV ; - 25.3 eV ; - 18.8 eV ; - 17 eV ; -13.1 eV ; - 10 eV

Remarque : dans le cas de la molécule de dioxygène, les orbitales atomiques se combinent deux à deux avec une bonne approximation. En particulier, il n'y a pas lieu d'envisager d'interaction entre l'orbitale 2s de l'un des atomes et l'une des orbitales 2p de l'autre.

Exercice 13 : Molécule de diazote N_2

1.
 - a. Déterminer la configuration électronique de l'atome d'azote ($Z(N) = 7$) dans son état fondamental.
 - b. Proposer une représentation de Lewis du diazote N_2 . De quel type de liaison chimique s'agit-il ? Que dire du moment dipolaire du diazote ?
 - c. Donner un ordre de grandeur de l'énergie de la liaison chimique en précisant les unités.
 - d. Citer une utilisation courante du diazote au laboratoire.
2.
 - a. Quelles sont les orbitales atomiques en interaction dans la molécule de diazote ?
 - b. L'axe internucléaire est noté x . Dresser qualitativement le diagramme des orbitales moléculaires (O.M.). Donner la forme des O.M. On précise l'ordre énergétique des O.M. de valence 1σ , $1\sigma^*$, π , 2σ , π^* , $2\sigma^*$.
 - c. Effectuer le remplissage électronique. Calculer l'indice de liaison. Peut-on faire le lien entre le schéma de Lewis établi en 1b et ce diagramme d'O.M. ?
 - d. Comment évoluent les niveaux lorsqu'on éloigne les deux atomes d'azote ? (S'intéresser à l'évolution du recouvrement).