

TD A3 : Description des molécules et des ions

Données :

- $1 \text{ D} = 3,3356 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$
- Charge élémentaire : $e = 1,60217663 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Application du cours

Exercice 1: Valence des atomes



D'après la configuration électronique, préciser la valence des atomes B, C, N, O, F, Ne, Al, Si, P, S, Cl, Ar. Que remarque-t-on sur les atomes d'une même famille ?

A nouveau, il faut donner les configurations électroniques. Sachant qu'en faisant des liaisons covalentes on ne peut que remplir fictivement les couches de valence, le nombre d'électron manquant dans la couche de valence est la valence de l'atome.

B : $1s^2 2s^2 2p^1$. Il manque 5 électrons. La valence de 5 n'est pas possible. On a donc une valence de 3 et une lacune électronique.

C : $1s^2 2s^2 2p^2$. Il manque 4 électrons. On a donc une valence de 4.

N : $1s^2 2s^2 2p^3$. Il manque 3 électrons. On a donc une valence de 3.

O : $1s^2 2s^2 2p^4$. Il manque 2 électrons. On a donc une valence de 2.

F : $1s^2 2s^2 2p^5$. Il manque 1 électrons. On a donc une valence de 1.

Ne : $1s^2 2s^2 2p^6$. Il ne manque aucun électron. Le néon ne fait pas de molécules.

Al : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. Il manque 5 électrons. La valence de 5 n'est pas possible. On a donc une valence de 3 et une lacune électronique.

Si : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Il manque 4 électrons. On a donc une valence de 4.

P : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Il manque 3 électrons. On a donc une valence de 3.

S : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Il manque 2 électrons. On a donc une valence de 2.

Cl : $1s^2 2s^2 2p^5$. Il manque 1 électrons. On a donc une valence de 1.

Ar : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Il ne manque aucun électron. Le néon ne fait pas de molécules.

On remarque que la valence est la même dans une même famille.

Exercice 2: Stabilité des ions



Pour tous les éléments suivants, préciser quels ions stables sont attendus : C (Z=6), N (Z=7), O (Z=8), F (Z=9), Al (Z=13), Si (Z=14), S (Z=16), Cl (Z=17), Ar (Z=18), Ca (Z=20), Ti (Z=22), V (Z=23), Fe (Z=26), Cu (Z=29), Zn (Z=30), Se (Z=34), Sr (Z=38). Que remarque-t-on sur les atomes d'une même famille ?

Pour chaque élément, il faut écrire la configuration électronique. Un ion sera stable si la couche de valence est remplie ou vide.

C : $1s^2 2s^2 2p^2$. Il faut soit ajouter 4 électrons pour remplir la couche 2p soit enlever 4 électrons pour vider les sous couches 2s et 2p. C'est trop. Il n'y a donc aucun ion stable.

N : $1s^2 2s^2 2p^3$. On peut remplir la couche de valence 2p en ajoutant 3 électrons. Cela forme N^{3-} . C'est quand même beaucoup, cet ion n'est pas très stable.

O : $1s^2 2s^2 2p^4$. On peut remplir la couche de valence 2p en ajoutant 2 électrons. Cela forme O^{2-} .

F : $1s^2 2s^2 2p^5$. On peut remplir la couche de valence 2p en ajoutant 1 électron. Cela forme F^- .

Al : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. On peut vider la couche de valence en enlevant 3 électrons pour faire Al^{3+} .

Si : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Il faut soit ajouter 4 électrons pour remplir la couche 3p soit enlever 4 électrons pour vider les sous couches 3s et 3p. C'est trop. Il n'y a donc aucun ion stable, comme pour le carbone.

S : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. On peut ajouter 2 électrons pour remplir la couche 3p. L'ion stable est donc S^{2-} .

Cl : $1s^2 2s^2 2p^5$. On peut remplir la couche de valence 3p en ajoutant 1 électron. Cela forme Cl^- .

Ar : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. La couche de valence est déjà saturée. Il n'y a rien à faire. Aucun ion n'est stable.

Ca : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$. La couche de valence possède 2 électrons que l'on peut enlever pour faire Ca^{2+} . Cela fait donc un ion stable.

Ti : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$. On peut soit vider seulement la 4s pour faire Ti^{2+} , soit on peut vider également la 3d pour faire Ti^{4+} . Les deux ions sont stables.

V : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$. On peut soit vider seulement la 4s pour faire V^{2+} , soit on peut vider également la 3d pour faire V^{5+} . En réalité, on observe V^{3+} .

Fe : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$. On peut soit vider en partie seulement la 4s pour faire Fe^{2+} . On peut ôter de plus un électron de la 3d pour faire Fe^{3+} . Les deux ions sont stables.

Cu : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$. Le cuivre est une exception à la règle de Klechkowski. Ce remplissage permet d'avoir 1 sous-couche à moitié remplie, la 4s, et une couche saturée, la 3d. L'ion formé stable est Cu^+ . En réalité, Cu^{2+} est le plus stable, on revient à vider la couche 4s.

Zn : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$. On peut vider la 4s pour avoir Zn^{2+} .

Se : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$. On peut remplir la couche de valence 4p en ajoutant 2 électrons. Cela forme Se^{2-} .

Sr : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10} 4p^6 5s^2$. On peut vider la couche 5s pour former Sr^{2+} .

Exercice 3: Représentations de Lewis et géométries



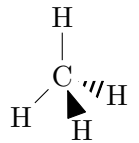
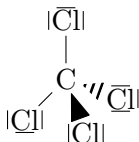
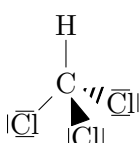
Pour les composés suivants, donner la formule de Lewis ainsi que la géométrie selon la méthode VSEPR.

- | | |
|----------------------------------|---------------------------------|
| 1) H_2O , H_2S | 3) BeH_2 , SO_2 , H_2O |
| 2) CH_4 , CCl_4 et $SiHCl_3$ | 4) NH_3 , NH_2OH et PCl_3 |

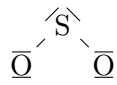
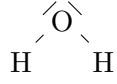
1) H_2O , H_2S

Formule	Formule de Lewis	AX_nE_p	Polyèdre associé	Géométrie	Représentation
H_2O	$H - \overline{O} - H$	AX_2E_2	Tétraèdre	Coudée	
H_2S	$H - \overline{S} - H$	AX_2E_2	Tétraèdre	Coudée	

2) CH_4 , CCl_4 et $SiHCl_3$

Formule	Formule de Lewis	AX_nE_p	Polyèdre associé	Géométrie	Représentation
CH_4	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	AX_4	Tétraèdre	Tétraèdre	
CCl_4	$\begin{array}{c} \overline{\text{Cl}} \\ \\ \overline{\text{Cl}} -\text{C}- \overline{\text{Cl}} \\ \\ \overline{\text{Cl}} \end{array}$	AX_4	Tétraèdre	Tétraèdre	
SiHCl_3	$\begin{array}{c} \overline{\text{Cl}} \\ \\ \overline{\text{Cl}} -\text{Si}-\text{H} \\ \\ \overline{\text{Cl}} \end{array}$	AX_4	Tétraèdre	Tétraèdre	

3) BeH_2 , SO_2 , H_2O

Formule	Formule de Lewis	AX_nE_p	Polyèdre associé	Géométrie	Représentation
BeH_2	$\text{H}-\overline{\text{Be}}-\text{H}$	AX_2E_0	Droite	Linéaire	$\text{H}-\overline{\text{Be}}-\text{H}$
SO_2	$\langle \text{O}=\overline{\text{S}}=\text{O} \rangle$	AX_2E_2	Tétraèdre	Coudée	
H_2O	$\text{H}-\overline{\text{O}}-\text{H}$	AX_2E_2	Tétraèdre	Coudée	

4) NH_3 , NH_2OH et PCl_3

Formule	Formule de Lewis	AX_nE_p	Polyèdre associé	Géométrie	Représentation
NH_3	$\begin{array}{c} \text{H} - \bar{\text{N}} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	AX_3E_1	Tétraèdre	Pyramidale	
NH_2OH	$\begin{array}{c} \text{H} - \bar{\text{N}} - \text{H} \\ \\ \text{O} - \text{H} \end{array}$	AX_3E_1	Tétraèdre	Pyramidale	
PCl_3	$\begin{array}{c} \bar{\text{Cl}} - \bar{\text{P}} - \bar{\text{Cl}} \\ \\ \bar{\text{Cl}} \end{array}$	AX_3E_1	Tétraèdre	Pyramidale	

Exercice 4: Lewis et formes mésomères



Pour chacun des composés suivants :

- Déterminer les formes mésomères (sinon une unique forme de Lewis) et préciser leur représentativité.
- Déterminer la géométrie autour de l'atome central selon la méthode VSEPR.
- Préciser si les liaisons ont la même longueur ou non et dans le cas de liaisons de même nature si certaines sont plus courtes que d'autres.

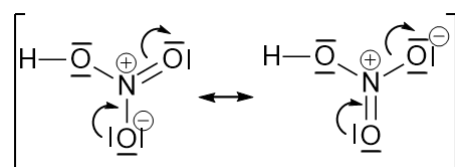
- | | | | | |
|-------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------|
| 1) H^+ | 9) NH_2^- | 17) HClO_3 | 25) SO_3 | 33) CrO_4^{2-} |
| 2) HNO_3 | 10) H_2CO_3 | 18) ClO_4^- | 26) H_2SO_4 | 34) SCl_4 |
| 3) NO_3^- | 11) HCO_3^- | 19) HClO_4 | 27) HSO_4^- | 35) POCl_3 |
| 4) SCN^- | 12) CO_3^{2-} | 20) H_3PO_4 | 28) SO_4^{2-} | 36) I_3^- |
| 5) BH_3 | 13) O_3 | 21) H_2PO_4^- | 29) SOCl_2 | 37) I_3^+ |
| 6) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | 14) ClO^- | 22) HPO_4^{2-} | 30) SO_2Cl_2 | 38) ClF_3 |
| 7) HS_2O_3^- | 15) HClO | 23) PO_4^{3-} | 31) H_2CrO_4 | 39) AlH_3 |
| 8) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | 16) ClO_3^- | 24) N_2O | 32) HCrO_4^- | |

1) H^+



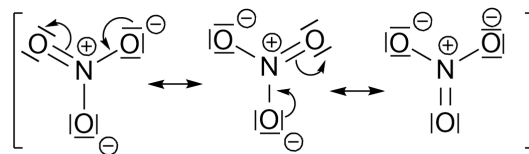
La géométrie est sphérique puisqu'il s'agit d'un ion. Et aucune forme mésomère n'est possible en présence d'une entité monoatomique.

2) HNO_3



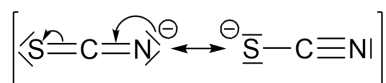
La géométrie autour de l'atome d'azote est du type AX_3 donc triangulaire. Les deux liaisons conjuguées sont de la même longueur d'après les formes mésomères et plus courtes que la liaison simple N-OH.

3) NO_3^-



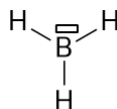
La géométrie est du type AX_3 donc triangulaire. Les trois liaisons ont la même longueur d'après les formes mésomères.

4) SCN^-



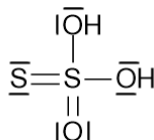
La géométrie est du type AX_2 donc linéaire. Les deux liaisons n'ont pas la même longueur.

5) BH_3



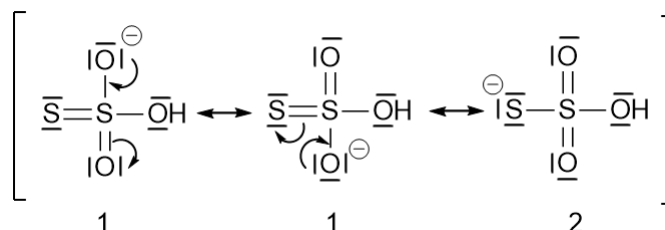
La géométrie est du type AX_3 donc triangulaire. Il n'y a pas de forme mésomère intéressante.

6) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$

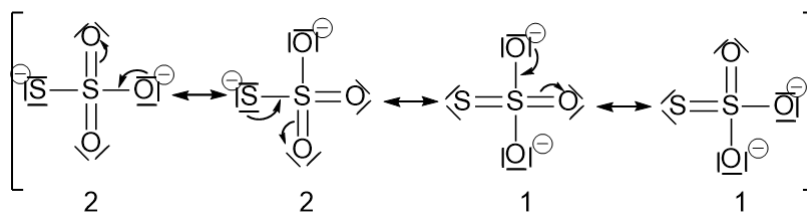


La géométrie autour de l'atome de soufre central est de type AX_4 donc tétraédrique. Il n'y a pas de forme mésomère représentative à dessiner.

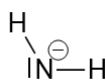
7) HS_2O_3^-



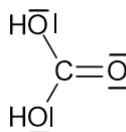
La géométrie autour de l'atome de soufre central est du type AX_4 donc tétraédrique. Les formes mésomères sont classées par ordre de représentativité. Les liaisons S-O conjuguées ont la même longueur et sont plus courtes que la liaison S-O non conjuguée.

8) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 

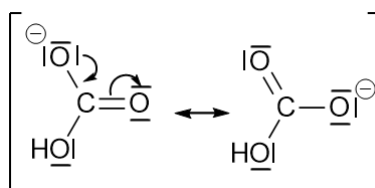
La géométrie autour de l'atome de soufre central est du type AX_4 donc tétraédrique. Toutes les liaisons S-O sont conjuguées et ont donc la même longueur.

9) NH_2^- 

La géométrie autour de l'atome d'azote central est de type AX_2E_2 et est donc coudée. Il n'y a pas de forme mésomère.

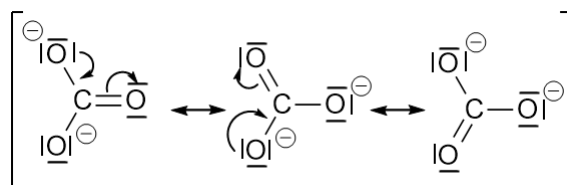
10) H_2CO_3 

La géométrie autour de l'atome de carbone central est de type AX_3 donc triangulaire. Il n'y a pas de forme mésomère représentative à dessiner.

11) HCO_3^- 

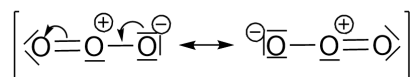
La géométrie autour de l'atome de carbone central est de type AX_3 donc triangulaire. Les deux liaisons C-O conjuguées sont de la même longueur et plus courtes que la liaison C-O non conjuguée.

12) CO_3^{2-}



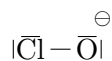
La géométrie autour de l'atome de carbone central est de type AX_3 donc triangulaire. Les trois liaisons C-O sont conjuguées et donc sont de la même longueur.

13) O_3



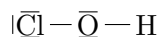
La géométrie est du type AX_2E_1 donc coudée. Les deux liaisons sont de la même longueur d'après les formes mésomères.

14) ClO^-



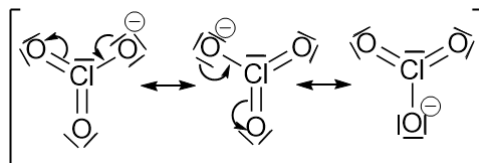
La géométrie est du type AX_1E_3 donc linéaire.

15) $HClO$



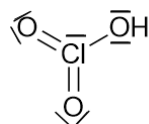
La géométrie est du type AX_2E_2 donc coudée autour de l'oxygène.

16) ClO_3^-



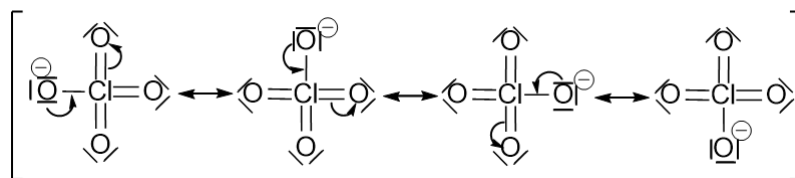
La géométrie est du type AX_3E_1 donc du type pyramidal. Les trois liaisons ont la même longueur d'après les formes mésomères.

17) $HClO_3$



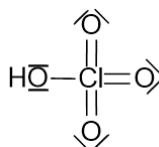
La géométrie est du type AX_3E_1 donc du type pyramidal.

18) ClO_4^-



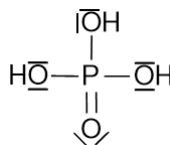
La géométrie est du type AX_4 donc tétraédrique. Les quatre liaisons sont de la même longueur d'après les formes mésomères.

19) HClO_4



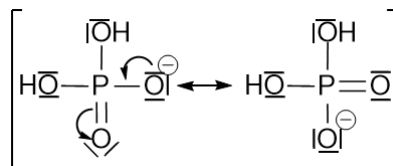
La géométrie est du type AX_4 donc tétraédrique. Il n'y a pas de forme mésomère.

20) H_3PO_4



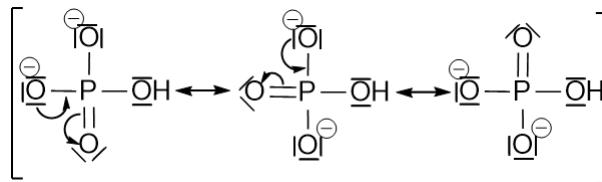
La géométrie est du type AX_4 donc tétraédrique. Il n'y a pas de forme mésomère.

21) H_2PO_4^-



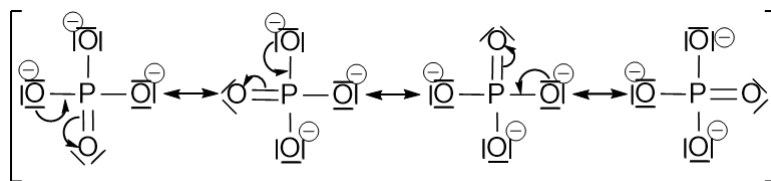
La géométrie est du type AX_4 donc tétraédrique. Les deux liaisons P-O conjuguées sont de même longueur et plus courtes que les liaisons non conjuguées.

22) HPO_4^{2-}



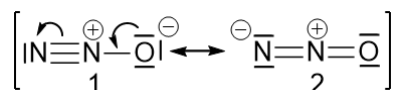
La géométrie est du type AX_4 donc tétraédrique. Les trois liaisons P-O conjuguées sont de même longueur et plus courtes que la liaison non conjuguée.

23) PO_4^{3-}



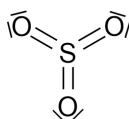
La géométrie est du type AX_4 donc tétraédrique. Les quatre liaisons sont de la même longueur d'après les formes mésomères.

24) N_2O



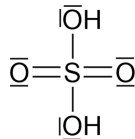
La géométrie est du type AX_2 donc linéaire. Il y a deux formes mésomères dont la plus représentative est celle plaçant la charge négative sur l'oxygène.

25) SO_3



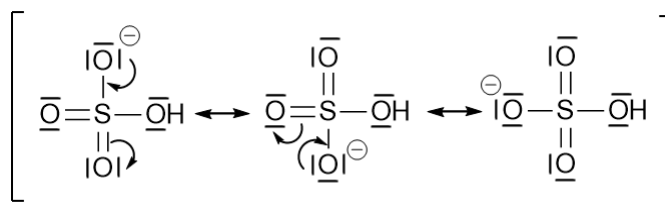
La géométrie est du type AX_3 donc triangulaire. Il n'y a pas de forme mésomère.

26) H_2SO_4



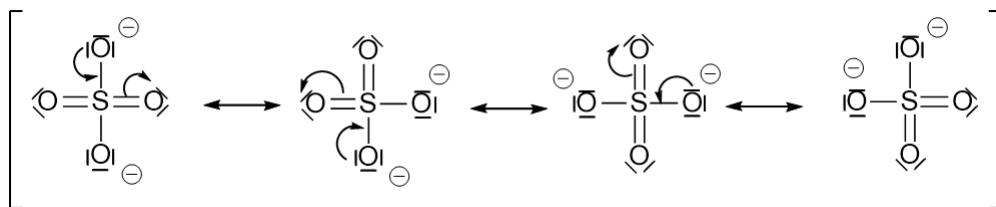
La géométrie est du type AX_4 donc tétraédrique. Il n'y a pas de forme mésomère intéressante.

27) HSO_4^-



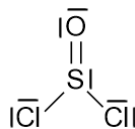
La géométrie est du type AX_4 donc tétraédrique. Les liaisons S-O conjuguées sont de même longueur et plus courtes que la liaison S-O non conjuguée.

28) SO_4^{2-}



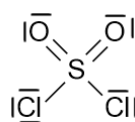
La géométrie est du type AX_4 donc tétraédrique. Les liaisons S-O sont conjuguées et donc sont de même longueur.

29) SOCl_2



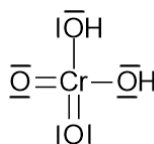
La géométrie est du type AX_3E_1 donc pyramidale. Il n'y a pas de forme mésomère intéressante.

30) SO_2Cl_2



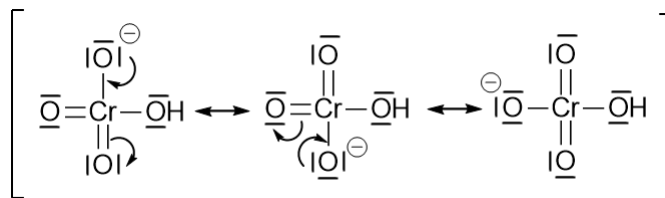
La géométrie est du type AX_4 donc est tétraédrique. Il n'y a pas de forme mésomère intéressante.

31) H_2CrO_4



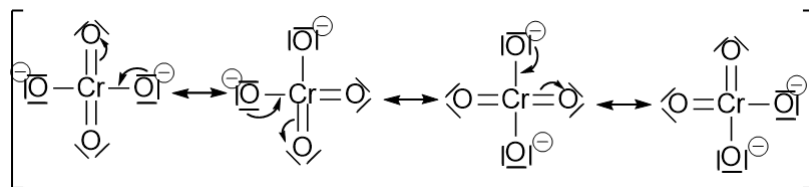
La géométrie est du type AX_4 donc tétraédrique. Il n'y a pas de forme mésomère intéressante.

32) HCrO_4^-



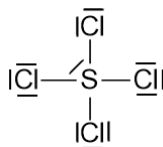
La géométrie est du type AX_4 donc tétraédrique. Les liaisons Cr-O conjuguées sont de même longueur et plus courtes que la liaison Cr -O non conjuguée.

33) CrO_4^{2-}



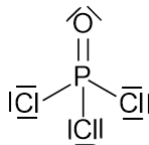
La géométrie est du type AX_4 donc tétraédrique. Les liaisons Cr-O sont conjuguées et donc sont de même longueur.

34) SCl_4



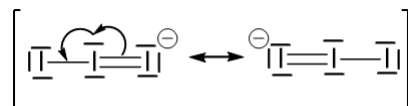
La géométrie est du type AX_4 donc tétraédrique. Il n'y a pas de forme mésomère intéressante.

35) $POCl_3$



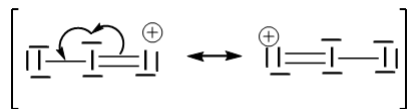
La géométrie est du type AX_4 donc tétraédrique. Il n'y a pas de forme mésomère intéressante.

36) I_3^-



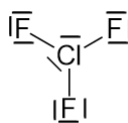
La géométrie est du type AX_2E_2 donc coudée. Les liaisons -I sont conjuguées et donc sont de même longueur.

37) I_3^+

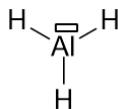


La géométrie est du type AX_2E_2 donc coudée. Les liaisons -I sont conjuguées et donc sont de même longueur.

38) ClF_3



La géométrie est du type AX_3E_2 donc triangulaire. Il n'y a pas de forme mésomère intéressante.

39) AlH_3 

La géométrie est du type AX_3 donc triangulaire. Il n'y a pas de forme mésomère intéressante.

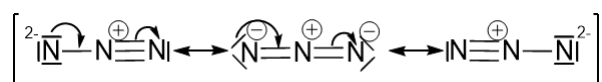
Exercice 5: Etude de l'ion azoture

■■□□

On étudie l'ion azoture N_3^- . Expérimentalement on constate que toutes les liaisons ont la même longueur de 116 pm.

Type de liaison	N—N	N=N	N≡N
Longueur de liaison (pm)	145	125	110

1) Donner les formes mésomères de l'ion azoture.



2) Préciser la représentativité de chaque forme.

Toutes les formes mésomères respectent la règle de l'octet. Cependant, la 1ère et la 3ème montrent davantage de charge formelle. La 2ème forme est donc plus représentative que les deux autres, qui sont aussi représentative l'une que l'autre.

3) Interpréter l'observation expérimentale.

Les deux liaisons ont la même longueur ce qui est cohérent avec la forme mésomère la plus représentative et le fait que sur les deux autres formes mésomères, les liaisons sont échangées de l'une à l'autre. Cependant, il n'est pas possible d'expliquer pourquoi la longueur est plus courte que celle d'une liaison double car il y a certes un caractère de liaison triple mais également un caractère de liaison simple.

Exercice 6: Moment dipolaire de l'eau

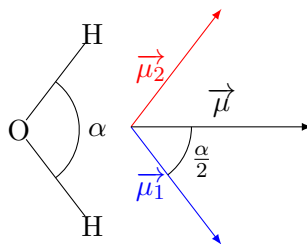
■■□□

1) Préciser la géométrie de l'eau et l'angle attendu entre les liaisons O-H. Commenter cette valeur sachant qu'en réalité la mesure donne 105° .

La molécule d'eau est du type AX_2E_2 donc on raisonne sur un tétraèdre. Elle est donc coudée avec un angle attendu de $109,5^\circ$. Ce n'est pas l'angle mesuré : la théorie VSEPR est donc trop simpliste quand elle considère que les doublets liants et non liants sont équivalents.

2) Sachant que le moment dipolaire expérimental de l'eau est égal à 1,85 D, calculer le moment dipolaire que l'on peut associer à la liaison H-O.

Il faut faire une représentation de la molécule d'eau et les moments dipolaires sont représentés à côté pour plus de clarté.



Sur cette figure on peut donc voir que μ_1 et μ_2 vont se compenser d'un point de vue vertical et s'additionner d'un point de vue horizontal. Autrement dit, les coordonnées de μ_1 sont $(\mu_1 \times \cos(\frac{\alpha}{2}), -\mu_1 \times \sin(\frac{\alpha}{2}))$ et les coordonnées de μ_2 sont $(\mu_2 \times \cos(\frac{\alpha}{2}), -\mu_2 \times \sin(\frac{\alpha}{2}))$. Or $\mu_1 = \mu_2 = \mu_{HO}$ car il s'agit de la même liaison. L'addition donne les coordonnées de μ : $(2\mu_{HO} \times \cos(\frac{\alpha}{2}), 0)$. On peut donc trouver le moment dipolaire associé à la liaison HO :

$$\mu_{HO} = \frac{\mu}{2 \times \cos(\frac{\alpha}{2})}$$

On trouve finalement 1,51 D.

- 3) En déduire la charge partielle portée par l'atome d'oxygène et l'atome d'hydrogène. On précise que la liaison OH de l'eau fait 96 pm.

On a par définition pour le moment dipolaire de la liaison OH :

$$\mu_{OH} = \delta el$$

On en déduit :

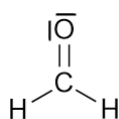
$$\delta = \frac{\mu_{OH}}{el} = \frac{1,51 \times 3,3356 \times 10^{-30}}{1,60217663 \cdot 10^{-19} \times 96 \cdot 10^{-12}} = 3,27 \times 10^{-1}$$

Exercice 7: Polarité du méthanal



On considère le méthanal CH_2O . Le moment dipolaire de la liaison C-H est de $1,33 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ et celui de la liaison C=O est de $7,67 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$.

- 1) Proposer une structure de Lewis pour le méthanal.

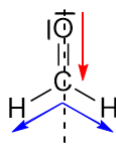


- 2) Préciser la géométrie autour de l'atome de carbone et préciser l'angle $\text{H}\hat{\text{C}}\text{H}$.

Il est du type AX_3 donc c'est une géométrie triangulaire. L'angle $\text{H}\hat{\text{C}}\text{H}$ mesure donc 120° .

- 3) Tracer le moment dipolaire de chaque liaison et exprimer les normes en fonction des longueurs de liaison et des charges partielles.

On peut tracer le moment dipolaire de chaque liaison.



Exprimons la norme pour le moment dipolaire de la liaison C=O :

$$\mu_{\text{CO}} = \delta_{\text{CO}} e l_{\text{CO}}$$

De même pour les deux liaisons C-H, qui ont la même norme :

$$\mu_{\text{CH}} = \delta_{\text{CH}} e l_{\text{CH}}$$

- 4) En déduire le moment dipolaire global de la molécule de méthanal.

Par définition, on a :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_{\text{CO}} + \vec{\mu}_{\text{CH},1} + \vec{\mu}_{\text{CH},2}$$

Attention : $\vec{\mu}_{\text{CH},1} \neq \vec{\mu}_{\text{CH},2}$

Comme observé sur la figure précédente, le moment dipolaire total est selon la bissectrice de l'angle \widehat{HCH} . Notons \vec{u} le vecteur unitaire selon la bissectrice et vers le bas. On a alors :

$$\begin{aligned} \mu &= \vec{\mu} \cdot \vec{u} \\ &= \vec{\mu}_{\text{CO}} \cdot \vec{u} + \vec{\mu}_{\text{CH},1} \cdot \vec{u} + \vec{\mu}_{\text{CH},2} \cdot \vec{u} \\ &= \mu_{\text{CO}} + \mu_{\text{CH}} \cos\left(\frac{\widehat{HCH}}{2}\right) + \mu_{\text{CH}} \cos\left(\frac{\widehat{HCH}}{2}\right) \\ &= \mu_{\text{CO}} + 2\mu_{\text{CH}} \cos\left(\frac{\widehat{HCH}}{2}\right) \end{aligned}$$

L'angle \widehat{HCH} est de 120° donc on peut faire l'application numérique :

$$\mu = 9,0 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

- 5) On mesure expérimentalement un moment dipolaire de 2,332 D pour le méthanal. Commenter.

On convertit pour pouvoir comparer :

$$\mu = 2,7 \text{ D}$$

Le moment dipolaire théorique est plus grand que celui observé expérimentalement. Cela est peut être lié aux données choisies qui sont des données moyennes et peu adaptées à cette molécule.

Pour réfléchir un peu plus

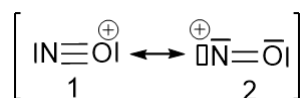
Exercice 8: Ion nitrosonium et protoxide d'azote



- 1) On étudie l'ion nitrosonium NO^+ .

- a) Donner deux formes mésomères associées à cet ion et les classer par ordre de représentativité.

On peut proposer :



La forme 1 est plus représentative que la forme 2 car dans cette dernière l'azote ne respecte pas la règle de l'octet.

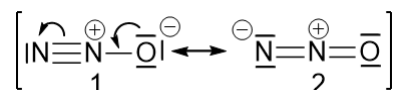
- b) Expérimentalement, la longueur de la liaison NO est de 110 pm. Commenter à l'aide des données ci-dessous.

On a pas de référence pour la liaison triple $N \equiv O$. On remarque en revanche qu'à multiplicité égale, les liaisons N-O sont plus courtes que les N-N (ce qui est logique car O est plus petit que N). Ainsi la liaison $N \equiv O$ devrait être légèrement plus courte que 110 pm. On constate donc que c'est cohérent avec la forme la plus représentative, même si la forme avec une liaison double suggère un léger allongement de la liaison.

2) On étudie maintenant le protoxide d'azote N_2O .

a) Donner deux formes mésomères pour le protoxyde d'azote et les classer par ordre de représentativité.

On peut proposer :



La forme 1 est plus représentative que la forme 2 car les charges sont mieux accordées à l'électronégativité.

b) Déterminer la géométrie du protoxide d'azote.

On constate une géométrie du type AX_2 donc linéaire.

c) La longueur expérimentale de la liaison entre les deux azotes est 112 pm. Discuter à l'aide des données ci-dessous.

On constate que c'est une longueur très proche d'une liaison triple ce qui est cohérent avec la forme la plus représentative, même si la forme avec une liaison double suggère le léger allongement de la liaison que l'on observe.

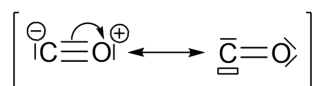
Liaison	N-N	N=N	N≡N	N-O	N=O
Longueur (pm)	145	125	110	140	121

Exercice 9: Étude du monoxyde de carbone



Le monoxyde de carbone a pour moment dipolaire expérimental $\mu_{exp} = 0,13$ D orienté du carbone vers l'oxygène. La longueur de la liaison entre C et O est $d = 113$ pm.

1) Donner les formes mésomères du monoxyde de carbone et préciser la plus représentative.



La 2e ne respecte pas la règle de l'octet, c'est donc la moins représentative.

2) Justifier le sens du vecteur moment dipolaire.

On constate que sur la forme la plus représentative, c'est le carbone qui est chargé négativement. Or le moment dipolaire est orienté du pôle \ominus vers le pôle \oplus . C'est cohérent.

3) Calculer le moment dipolaire de la forme mésomère la plus représentative de CO.

On a d'après la formule :

$$\mu = e \times d = 1,81 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m} = 5,41 \text{ D}$$

4) Calculer les charges partielles sur les atomes de CO en réalité. Commenter.

On note la charge réelle partielle δe . On a donc :

$$\mu_{exp} = \delta e \times d$$

Donc :

$$\delta = \frac{\mu_{exp}}{e \times d}$$

Finalement :

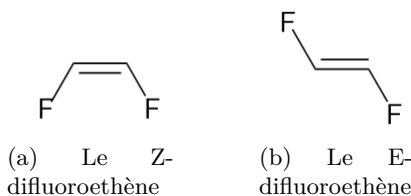
$$\delta = 0,024$$

Ainsi la charge partielle est très faible ce qui sous entend que la contribution de la forme chargée proposée n'est pas si grande au vu de l'autre forme possible. Cela est sans doute lié au fait de ne pas accorder les charges aux électronégativité.

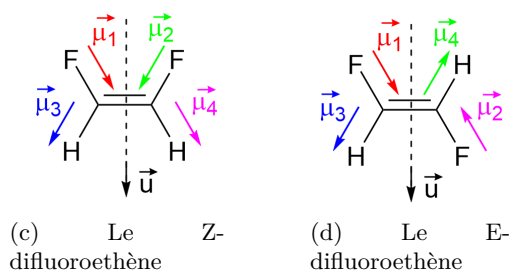
Exercice 10: Moments dipolaires du difluoroéthène



On étudie les moments dipolaires de deux isomères : le Z difluoroéthène et le E difluoroéthène, donnés ci-dessous. Le moment dipolaire de la liaison C-F est de $4,7 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ et celui de la liaison C-H est de $1,3 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$. Déterminer le moment dipolaire des deux isomères exprimés en Debye.



On représente les deux molécules avec les moments dipolaires :



Dans les deux cas, on peut écrire :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 + \vec{\mu}_3 + \vec{\mu}_4$$

On peut également affirmer de plus dans les deux cas :

$$\mu_{CF} = \mu_1 = \mu_2 \quad \mu_{CH} = \mu_3 = \mu_4$$

— Pour l'isomère E, on a :

$$\vec{\mu}_1 = -\vec{\mu}_2 \quad \vec{\mu}_3 = -\vec{\mu}_4$$

On a donc :

$$\vec{\mu} = \vec{0}$$

L'isomère E est apolaire.

- Pour l'isomère Z, on les composantes des vecteurs en dehors de la direction de \vec{u} se compensent. Donc il suffit de projeter selon le vecteur \vec{u} pour trouver le moment dipolaire :

$$\vec{\mu} = \mu \vec{u}$$

Donc :

$$\begin{aligned} \mu &= \vec{\mu} \cdot \vec{u} \\ &= \vec{\mu}_1 \cdot \vec{u} + \vec{\mu}_2 \cdot \vec{u} + \vec{\mu}_3 \cdot \vec{u} + \vec{\mu}_4 \cdot \vec{u} \end{aligned}$$

Pour calculer les produits scalaires, il faut étudier les angles entre les liaisons et \vec{u} . Par symétrie, tous ces angles sont égaux et notés α . Comme la géométrie autour des atomes de carbone est de type AX_3 , les angles entre les liaisons sont de 120° . Par complémentarité, on peut déduire :

$$\alpha = 30^\circ$$

On a donc :

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_1 \cos(\alpha) + \mu_2 \cos(\alpha) + \mu_3 \cos(\alpha) + \mu_4 \cos(\alpha) \\ &= (2\mu_{\text{CF}} + 2\mu_{\text{CH}}) \cos(\alpha) \\ &= 10,4 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} \\ &= 3,1 \text{ D} \end{aligned}$$

Exercice 11: Étude des trihalogénures de bore



Le bore ($Z=5$) forme avec les éléments halogènes (notés X) des molécules de forme BX_3 . On donne ci-dessous les rayons covalents des atomes concernés ainsi que les longueurs des liaisons considérées :

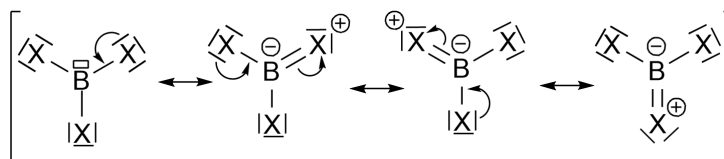
Atome	B	F	Cl	Br	I
Rayon covalent (pm)	90	71	99	114	133
d(B-X) (pm)		130	175	187	210

- 1) Écrire la représentation de Lewis de BX_3 .

La représentation de Lewis est : $\begin{array}{c} \text{X} - \text{B} - \text{X} \\ | \\ \text{X} \end{array}$

- 2) Comparer les longueurs de liaisons à celles prévues à partir des rayons covalents. Commenter l'évolution lorsque l'halogène varie.

On constate que la longueur de la liaison B-X est plus courte que celle prévue par l'addition des deux rayons covalents. Cela est lié à l'existence de formes mésomères mettant en jeu des doubles liaisons B=X. Cela est permis grâce à la lacune du bore.

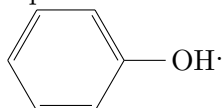


Exercice 13: Acidité et formes mésomères

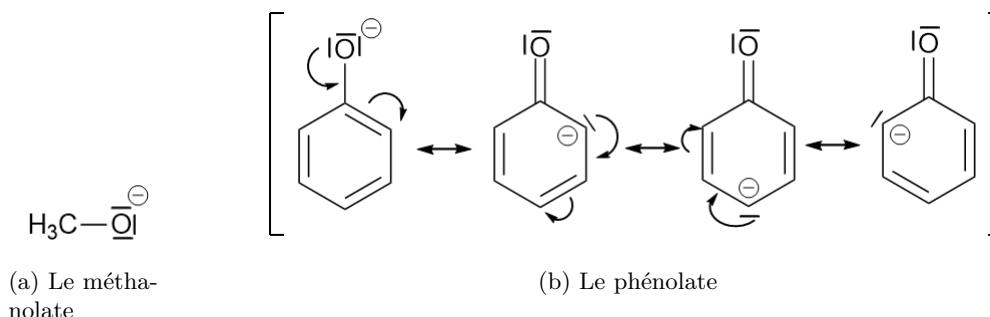


On donne la propriété suivante : Une espèce est d'autant plus acide que sa base conjuguée est stable. On cherche donc à comparer l'acidité des acides ci-dessous.

- 1) Après avoir dessiné la base conjuguée attendue, préciser quel est l'acide le plus fort entre CH_3OH et



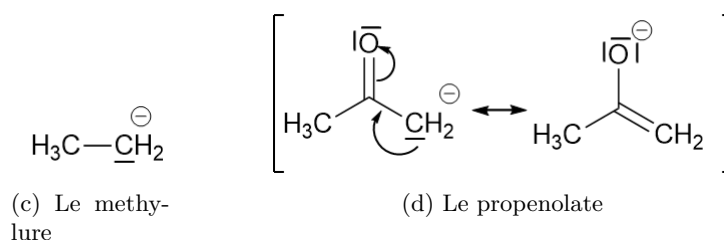
Voici la structure des deux bases conjuguées :



Comme on le voit, les formes mésomères sur le phénolate permettent de répartir la charge et donc de stabiliser la molécule. Ainsi le phénolate est plus stable que le méthnolate donc le phénol est un acide plus fort que le méthanol.

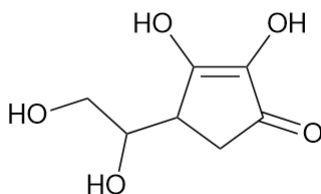
- 2) Préciser quel acide des deux couples suivants est le plus fort : $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3/\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2^-$ et $\text{CH}_3\text{-CH}_3/\text{CH}_3\text{-CH}_2^-$.

On commence par représenter la structure des deux bases conjuguées :

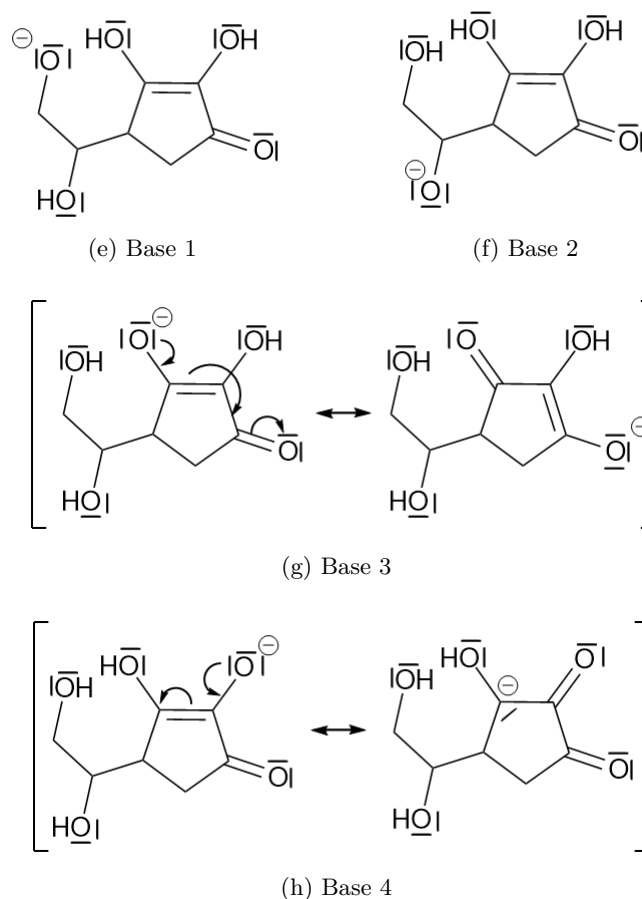


On observe donc l'existence de formes mésomères pour le propénolate et donc cela permet de le stabiliser par rapport à l'éthylure. Ainsi la propan-2-one est un acide plus fort que l'éthane.

- 3) Dans l'acide ascorbique ci-dessous, préciser l'ordre d'acidité des fonctions alcools.



Pour répondre à cette question, il faut dessiner toutes les bases conjuguées possibles. Il y en a 4 :



On constate que les bases 1 et 2 n'ont pas de forme mésomère possibles. Elles sont donc peu stabilisées. Leurs acides sont donc à peu près de la même force. Les bases 3 et 4 présentent des formes mésomères et sont donc stabilisées par rapport aux formes 1 et 2. De plus, la forme 3 est plus stable que la forme 4 car elle ne présente que des formes mésomères avec des charges négatives sur des atomes d'oxygène. Ainsi l'acide conjugué à la forme 3 est plus acide que l'acide conjugué à la forme 4. On a donc par ordre croissant d'acidité :

$$1, 2 < 4 < 3$$

Exercice 14: Etude de composés de l'arsenic



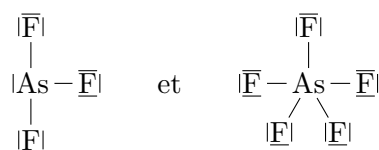
L'arsenic ($Z = 33$) est un métalloïde de la 15ème colonne de la classification périodique. Son nom signifie initialement « jaune » car le sulfure d'arsenic servait de pigment jaune dans l'antiquité. Son nom va finalement donner le mot « arsenikon » en grec qui signifie « qui dompte le mâle » en raison de sa forte toxicité. L'arsenic possède 33 isotopes connus mais seul l'isotope 75 est stable.

Données sur les composés XF_3 avec X, un élément de la colonne de l'azote :

Molécule XF_3	NF_3	PF_3	AsF_3
Angle FXF ($^\circ$)	102,5	96,3	96,2
Longueur de liaison X-F (pm)	136	153,5	171,2
Moment dipolaire total (D)	0,235	1,03	2,59

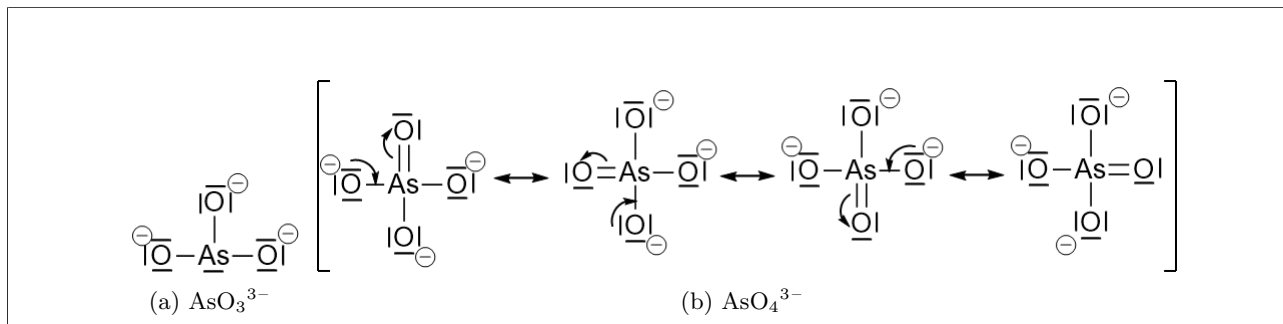
- 1) L'arsenic peut donner deux fluorures AsF_3 et AsF_5 . Donner la représentation de Lewis de ces deux fluorures. Peut-on avoir les mêmes fluorures avec l'azote (même colonne que l'arsenic) ?

Les deux représentations de Lewis sont :



L'azote peut également former NF_3 mais il ne peut pas former NF_5 car il n'est pas hypervalent.

- 2) L'arsenic est susceptible de donner les ions arsénites AsO_3^{3-} et arséniate AsO_4^{3-} . Donner une représentation de Lewis de chacun de ces ions en précisant, s'il y en a, les différentes formes mésomères.



- 3) Dans chacun de ces deux ions, les liaisons As-O ont la même longueur, mais elles sont de longueur différente d'un ion à l'autre.

- a) Expliquer pourquoi les liaisons ont la même longueur au sein de chaque ion.

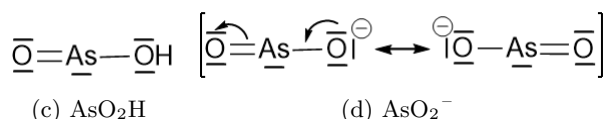
Pour l'ion arsenite, les trois liaisons sont des liaisons simples As-O donc il est normal qu'elles aient même longueur. Pour l'ion arséniate, les quatre formes mésomères écrites montrent que la double liaison est délocalisée sur l'ensemble des liaisons As-O. Ainsi toutes les liaisons As-O ont un caractère intermédiaire entre simple et double. D'autre part, elles ont toutes la même longueur.

- b) Expliquer pourquoi les liaisons ont des longueurs de liaisons différentes d'un ion à l'autre. Préciser dans quel ion la liaison est la plus courte.

Dans l'ion arsenite, la liaison As-O est une liaison simple uniquement alors que dans l'ion arséniate, il y a un caractère de liaison double. On s'attend donc que la liaison soit la plus courte dans l'ion arséniate.

- 4) L'arsenic peut aussi former AsO_2^- et AsO_2H .

- a) Représenter les schémas de Lewis de ces deux composés en donnant éventuellement des formes mésomères.



- b) Pour les composés AsF_3 , AsO_2^- et AsO_4^{3-} indiquer la géométrie selon la théorie VSEPR ainsi qu'une valeur approchée des angles entre les liaisons.

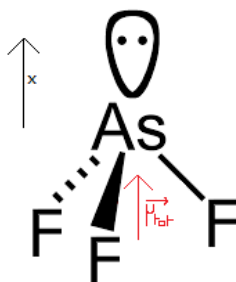
Molécule	Type	p+q	Polyèdre	Géométrie	Angle
AsF ₃	AX_3E_1	4	Tétraèdre	Pyramidale	109.5°
AsO ₂ ⁻	AX_2E_1	3	Triangle	Coudée	120°
AsO ₄ ³⁻	AX_4E_0	4	Tétraèdre	Tétraédrique	109.5°

- 5) De l'arsenic et du fluor, quel est l'élément le plus électronégatif? Expliquer en rappelant comment évolue l'électronégativité dans la classification.

L'électronégativité augmente de gauche à droite et de bas en haut dans la classification périodique. L'arsenic étant plus bas et plus à gauche que le fluor, il est beaucoup moins électronégatif.

- 6) En déduire les charges partielles portées par les différents atomes dans la molécule AsF₃ et indiquer l'orientation du moment dipolaire de la molécule $\vec{\mu}_{tot}$ (s'il est non nul).

Les différents moments dipolaires sont tous orientés depuis le fluor vers l'atome d'arsenic. Or les trois atomes de fluor sont répartis uniformément autour de l'arsenic de fait de la géométrie pyramidale. Donc les composantes hors de l'axe des x se compensent. Le moment dipolaire n'est donc que selon l'axe des x.



- 7) a) Comment évolue le rayon atomique et l'électronégativité entre N, P et As ?

Concernant l'électronégativité :

$$\chi_N > \chi_P > \chi_{As}$$

Concernant le rayon atomique :

$$R_{As} > R_P > R_N$$

- b) Justifier l'évolution observée pour les longueurs de liaison dans le tableau.

La longueur de liaison est d'autant plus grande que le rayon atomique de l'atome central est grand.

- c) Donner deux raisons justifiant l'augmentation du moment dipolaire de NF₃ à AsF₃.

En voici 3 :

- La longueur des liaisons augmente donc chaque moment dipolaires des liaisons augmente donc le moment dipolaire total augmente également.
- La différence d'électronégativité augmente donc la charge partielle augmente donc le moment dipolaire augmente également.
- L'angle diminue donc la projection selon l'axe des x augmente donc le moment dipolaire total augmente.

- 8) Que vaut $\vec{\mu}_{tot}$ le moment dipolaire total de AsF₃ en fonction de $\vec{\mu}_1$, $\vec{\mu}_2$ et $\vec{\mu}_3$, les moments dipolaires de chaque liaison As-F ?

D'après la formule du moment dipolaire, on a :

$$\vec{\mu}_{tot} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 + \vec{\mu}_3$$

- 9) Montrer que $||\vec{\mu}_{tot}||^2 = 3||\vec{\mu}||^2 \times (1 + 2\cos(\widehat{FAsF}))$ avec $||\vec{\mu}||$ la norme identique de $\vec{\mu}_1$, $\vec{\mu}_2$ et $\vec{\mu}_3$.

On rappelle la formule :

$$||\vec{\mu}_{tot}||^2 = \vec{\mu}_{tot} \cdot \vec{\mu}_{tot}$$

On a donc :

$$\begin{aligned} ||\vec{\mu}_{tot}||^2 &= (\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 + \vec{\mu}_3) \cdot (\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 + \vec{\mu}_3) \\ &= \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 \cdot \vec{\mu}_2 + \vec{\mu}_3 \cdot \vec{\mu}_3 + 2\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 + 2\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_3 + 2\vec{\mu}_2 \cdot \vec{\mu}_3 \\ &= ||\vec{\mu}||^2 + ||\vec{\mu}||^2 + ||\vec{\mu}||^2 + 2\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 + 2\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_3 + 2\vec{\mu}_2 \cdot \vec{\mu}_3 \end{aligned}$$

Les angles entre les liaisons sont les mêmes donc on obtient :

$$\begin{aligned} ||\vec{\mu}_{tot}||^2 &= 3||\vec{\mu}||^2 + 3 \times 2||\vec{\mu}||^2 \times \cos(\widehat{FAsF}) \\ &= 3||\vec{\mu}||^2 \times (1 + 2\cos(\widehat{FAsF})) \end{aligned}$$

- 10) Déterminer la norme $||\vec{\mu}||$ du moment dipolaire d'une liaison As-F dans AsF_3 .

Il suffit d'utiliser la relation montrée précédemment et les données de l'énoncé :

$$||\vec{\mu}|| = ||\vec{\mu}_{tot}|| \sqrt{\frac{3}{1 + 2\cos(\widehat{FAsF})}}$$

On fait l'application numérique et on trouve :

$$||\vec{\mu}|| = 5,06 \text{ D}$$

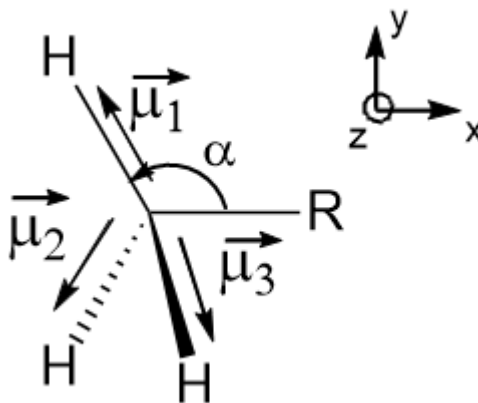
Exercice 15: Moments dipolaires de différents alcanes



On étudie les alcanes suivants : CH_4 , $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$. Le moment dipolaire de la liaison C-H dans un alcane est de $1,3 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$.

- 1) Montrer que le moment dipolaire de liaison CH est le même que le moment dipolaire d'un groupe C- CH_3 .

Considérons le moment dipolaire d'un groupe CH_3 seul. On peut alors faire le schéma :



On a donc :

$$\vec{\mu}_{\text{CH}_3} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 + \vec{\mu}_3$$

On voit que les composantes selon y et selon z des moments dipolaires des trois liaisons CH s'annulent. On a donc :

$$\vec{\mu}_{\text{CH}_3} = \mu_{\text{CH}_3} \cdot \vec{u}_x$$

De plus, les trois moments dipolaires sont égaux selon \vec{u}_x :

$$\mu_{1,x} = \mu_{2,x} = \mu_{3,x} = \mu_{\text{CH}} \cos(\pi - \alpha)$$

On en déduit :

$$\vec{\mu}_{\text{CH}_3} = 3\mu_{\text{CH},x} \vec{u}_x = 3\mu_{\text{CH}} \cos(\pi - \alpha) \cdot \vec{u}_x$$

Or, l'angle α est l'angle associé au tétraèdre soit $109,5^\circ$. On a donc :

$$\vec{\mu}_{\text{CH}_3} = \mu_{\text{CH}} \cdot \vec{u}_x = \vec{\mu}_{\text{CH}}$$

Ainsi on en déduit que tous les groupes CH_3 peuvent être remplacés par des groupes H et donc tous les alcanes linéaires ramifiés par des CH_3 ont le même moment dipolaires.

- 2) En déduire que les trois alcanes étudiés ont le même moment dipolaire.

On voit que l'éthane est comme le méthane auquel un H aurait été substitué par un CH_3 . En vertu de la question précédente, cela ne change pas le moment dipolaire. De même pour le propane, pour lequel ce sont deux groupes qui ont été modifiés.

- 3) Déterminer numériquement ce moment dipolaire.

Il suffit d'étudier le méthane. On voit que tous les moments dipolaires se compensent par symétrie. Les trois alcanes étudiés sont donc apolaires.

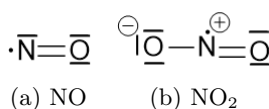
Exercice 16: Etude de radicaux azotés



On étudie les espèces suivantes : NO et NO_2 .

- 1) Proposer une formule de Lewis pour ces deux espèces.

On propose :

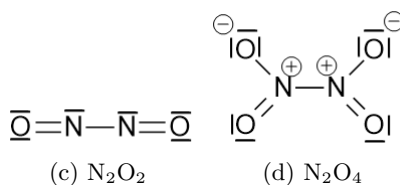


- 2) En déduire alors la définition du mot "radical", nom qui caractérise ces deux entités.

Un radical est une entité avec un électron célibataire.

- 3) Justifier que ces molécules peuvent facilement se dimériser, c'est-à-dire former une unique molécule à partir de deux.

On peut facilement imaginer les molécules suivantes :

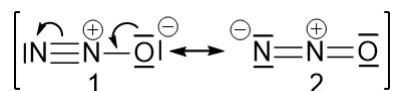


NB : Dans N_2O_4 , la forme de Lewis proposée associe deux charges + très proches ce qui est peu vraisemblable et compensé par des formes mésomères qui éloignent ces charges positives.

Exercice 17: Le protoxide d'azote

Le protoxide d'azote a pour formule brute N_2O . Son moment dipolaire vaut $\mu = 5,6 \cdot 10^{-31} \text{ C} \cdot \text{m}$. Les liaisons dans la molécule sont proches de 120 pm de long.

- 1) Donner les formes mésomères du protoxide d'azote et préciser leur représentativité respective.



Toutes les deux respectent la règle de l'octet et font apparaitre le même nombre de charge. La forme 2 est plus représentative que la forme 1 car la charge formelle négative est davantage en accord avec l'électronégativité.

- 2) Calculer le moment dipolaire de chacune de ces formes en ne considérant que les charges formelles.

Forme 1 : Pas de piège. On compte :

$$\mu_2 = q_2 \times l = 1,603 \times 10^{-19} \times 120 \times 10^{-12} = 1,92 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$$

Forme 2 : Idem mais dans le sens opposé :

$$\mu_3 = q_3 \times l = 1,603 \times 10^{-19} \times 120 \times 10^{-12} = 1,92 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$$

- 3) Que peut-on en conclure?

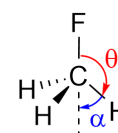
Si les deux formes étaient aussi représentatives l'une que l'autre alors la molécule ne serait pas polaire car il y aurait compensation. On a donc deux formes qui ne sont pas aussi représentatives l'une que l'autre comme attendu.

Exercice 18: Comparaison du trifluorométhane et du fluorométhane

On étudie les molécules de trifluorométhane et du fluorométhane. Leurs moments dipolaires respectifs sont $5.97 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ et $5.47 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$. On indique que l'électronégativité des atomes de F, C et H sont respectivement 4.1, 2.5 et 2.2. Les liaisons CH et CF mesurent respectivement 109 pm et 140 pm. On donne une relation pour déterminer la charge partielle dans une liaison polarisée :

$$\delta = 0.16|\Delta\chi| + 0.035\Delta\chi^2$$

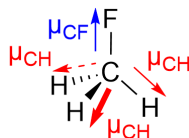
On rappelle que dans un tétraèdre les angles de liaison θ dans un tétraèdre sont tels que $\cos(\theta) = -\frac{1}{3}$. On définit également l'angle α par rapport à la verticale :



- 1) Quelle est la géométrie des deux molécules étudiées ?

Les deux molécules sont du type AX_4 donc tétraédriques.

- 2) Représenter la molécule avec les moments dipolaires.



- 3) Montrer que le moment dipolaire de ces deux molécules est le même et vaut $\mu = \mu_{CH} + \mu_{CF}$.

Le lien entre l'angle α , qui va servir pour la projection et l'angle de liaison du tétraèdre θ est : $\alpha = \pi - \theta$. On peut donc projeter selon l'axe ascendant : l'une des liaisons est selon cet axe et les trois autres sont affectées du même facteur $\cos(\alpha)$. Si on considère la projection du moment dipolaire selon cet axe on a :

$$\mu = \mu_{CF} + 3 \times \mu_{CH} \times \cos(\pi - \theta) = \mu_{CF} - 3 \times \mu_{CH} \times \cos(\theta) = \mu_{CF} + \mu_{CH}$$

En effet, dans le cas d'un tétraèdre, $\cos(\theta) = -\frac{1}{3}$. On peut faire le même raisonnement pour le trifluorométhane.

- 4) Calculer ce moment dipolaire.

Commençons par calculer μ_{CH} :

$$\mu_{CH} = \delta \times e \times l_{CH} = (0.16|\Delta\chi| + 0.035\Delta\chi^2) \times e \times l_{CH}$$

On fait l'application numérique et on trouve :

$$\mu_{CH} = \left(0.16 \times (2.5 - 2.2) + 0.035 \times (2.5 - 2.2)^2\right) \times 1.602 \times 10^{-19} \times 109 \times 10^{-12} = 8.92 \times 10^{-31} \text{ C} \cdot \text{m}$$

De même on trouve :

$$\begin{aligned} \mu_{CF} &= \left(0.16 \times (2.5 - 4.1) + 0.035 \times (2.5 - 4.1)^2\right) \times 1.602 \times 10^{-19} \times 140 \times 10^{-12} \\ &= 7.74 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} \end{aligned}$$

Finalement on trouve :

$$\mu = \mu_{CF} + \mu_{CH} = 8.63 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

- 5) Comment expliquer les désaccords observés ?

On en conclut que le tétraèdre n'est pas régulier car les deux moments dipolaires ne sont pas les mêmes.