

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 : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$. 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



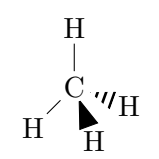
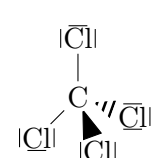
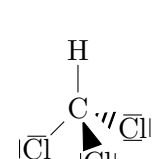
Pour les composés suivants, donner la formule de Lewis ainsi que la géométrie selon la méthode VSEPR.

- | | |
|----------------------------------|---------------------------------|
| 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 |

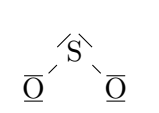
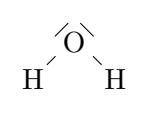
1) H_2O , H_2S

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

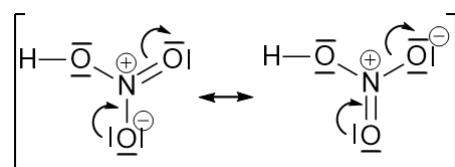
- | | | | | |
|-------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------|
| 1) H^+ | 9) NH_2^- | 17) HClO_3 | 25) SO_3 | 33) CrO_4^{2-} |
| 2) HNO_3 | 10) H_2CO_3 | 18) ClO_4^- | 26) H_2SO_4 | 34) SCl_4 |
| 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^+



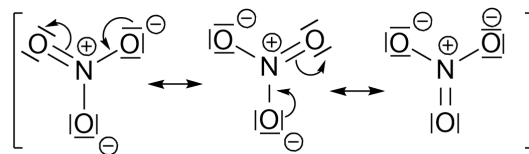
La géométrie est sphérique puisqu'il s'agit d'un ion. Et aucune forme mésomère n'est possible en présence d'une entité monoatomique.

- 2) HNO_3



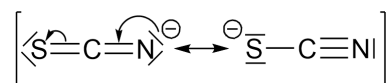
La géométrie autour de l'atome d'azote est du type AX_3 donc triangulaire. Les deux liaisons conjuguées sont de la même longueur d'après les formes mésomères et plus courtes que la liaison simple N-OH.

3) NO_3^-



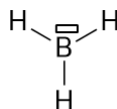
La géométrie est du type AX_3 donc triangulaire. Les trois liaisons ont la même longueur d'après les formes mésomères.

4) SCN^-



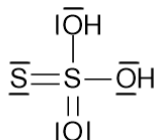
La géométrie est du type AX_2 donc linéaire. Les deux liaisons n'ont pas la même longueur.

5) BH_3



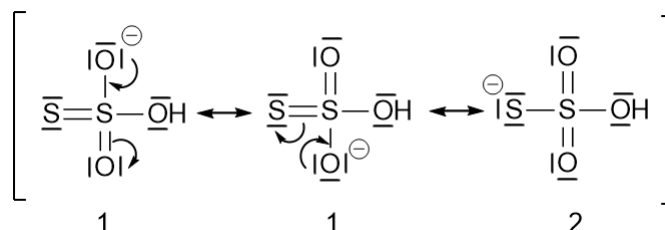
La géométrie est du type AX_3 donc triangulaire. Il n'y a pas de forme mésomère intéressante.

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

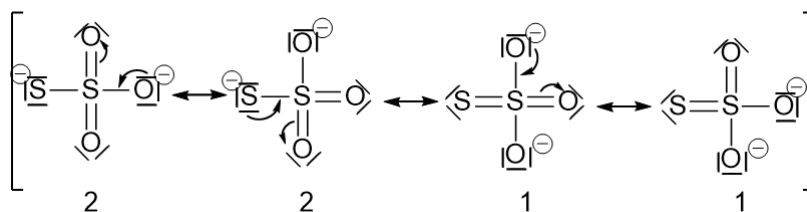


La géométrie autour de l'atome de soufre central est de type AX_4 donc tétraédrique. Il n'y a pas de forme mésomère représentative à dessiner.

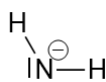
7) HS_2O_3^-



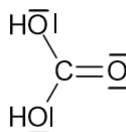
La géométrie autour de l'atome de soufre central est du type AX_4 donc tétraédrique. Les formes mésomères sont classées par ordre de représentativité. Les liaisons S-O conjuguées ont la même longueur et sont plus courtes que la liaison S-O non conjuguée.

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

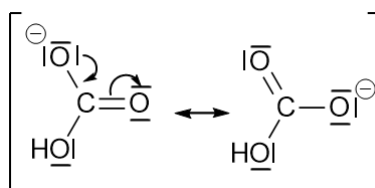
La géométrie autour de l'atome de soufre central est du type AX_4 donc tétraédrique. Toutes les liaisons S-O sont conjuguées et ont donc la même longueur.

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.

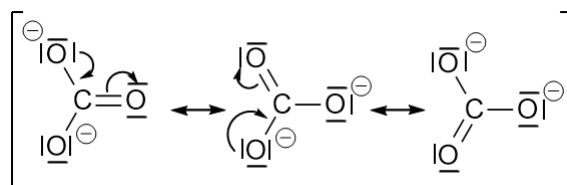
10) H_2CO_3 

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^- 

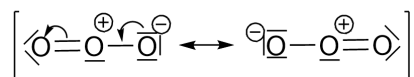
La géométrie autour de l'atome de carbone central est de type AX_3 donc triangulaire. Les deux liaisons C-O conjuguées sont de la même longueur et plus courtes que la liaison C-O non conjuguée.

12) CO_3^{2-}



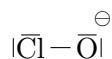
La géométrie autour de l'atome de carbone central est de type AX_3 donc triangulaire. Les trois liaisons C-O sont conjuguées et donc sont de la même longueur.

13) O_3



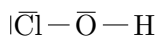
La géométrie est du type AX_2E_1 donc coudée. Les deux liaisons sont de la même longueur d'après les formes mésomères.

14) ClO^-



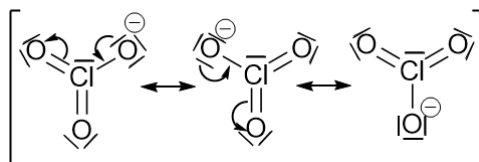
La géométrie est du type AX_1E_3 donc linéaire.

15) $HClO$



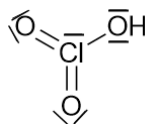
La géométrie est du type AX_2E_2 donc coudée autour de l'oxygène.

16) ClO_3^-



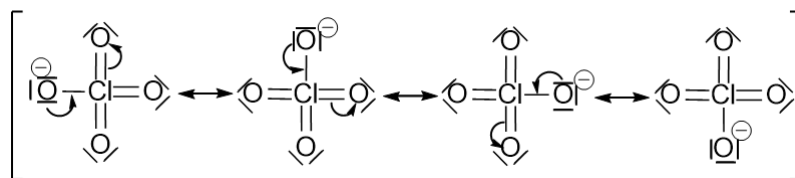
La géométrie est du type AX_3E_1 donc du type pyramidal. Les trois liaisons ont la même longueur d'après les formes mésomères.

17) $HClO_3$



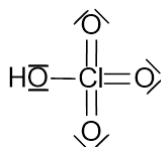
La géométrie est du type AX_3E_1 donc du type pyramidal.

18) ClO_4^-



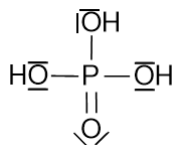
La géométrie est du type AX_4 donc tétraédrique. Les quatre liaisons sont de la même longueur d'après les formes mésomères.

19) HClO_4



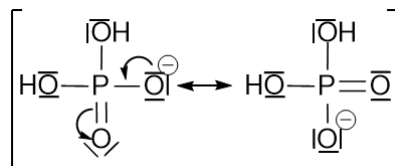
La géométrie est du type AX_4 donc tétraédrique. Il n'y a pas de forme mésomère.

20) H_3PO_4



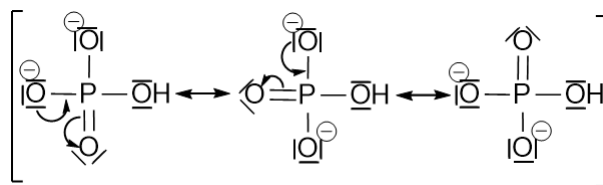
La géométrie est du type AX_4 donc tétraédrique. Il n'y a pas de forme mésomère.

21) H_2PO_4^-



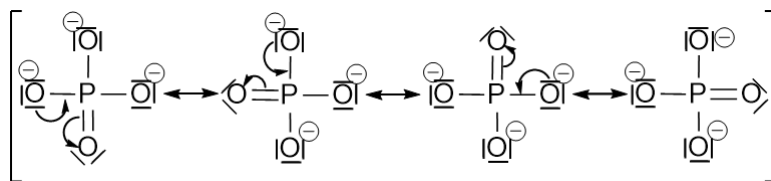
La géométrie est du type AX_4 donc tétraédrique. Les deux liaisons P-O conjuguées sont de même longueur et plus courtes que les liaisons non conjuguées.

22) HPO_4^{2-}



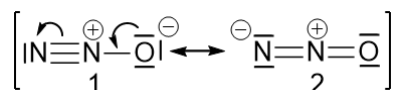
La géométrie est du type AX_4 donc tétraédrique. Les trois liaisons P-O conjuguées sont de même longueur et plus courtes que la liaison non conjuguée.

23) PO_4^{3-}



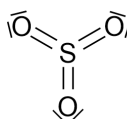
La géométrie est du type AX_4 donc tétraédrique. Les quatre liaisons sont de la même longueur d'après les formes mésomères.

24) N_2O



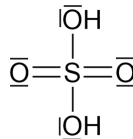
La géométrie est du type AX_2 donc linéaire. Il y a deux formes mésomères dont la plus représentative est celle plaçant la charge négative sur l'oxygène.

25) SO_3



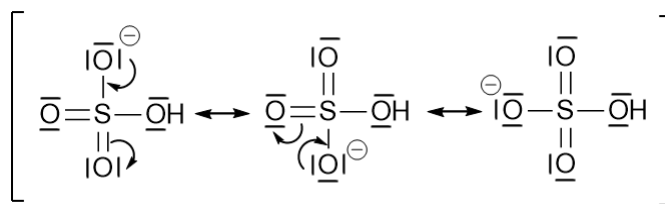
La géométrie est du type AX_3 donc triangulaire. Il n'y a pas de forme mésomère.

26) H_2SO_4



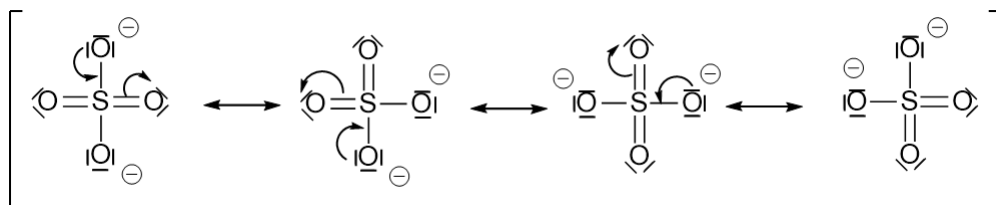
La géométrie est du type AX_4 donc tétraédrique. Il n'y a pas de forme mésomère intéressante.

27) HSO_4^-



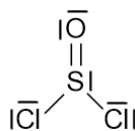
La géométrie est du type AX_4 donc tétraédrique. Les liaisons S-O conjuguées sont de même longueur et plus courtes que la liaison S-O non conjuguée.

28) SO_4^{2-}



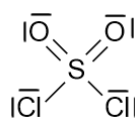
La géométrie est du type AX_4 donc tétraédrique. Les liaisons S-O sont conjuguées et donc sont de même longueur.

29) SOCl_2



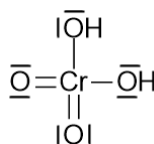
La géométrie est du type AX_3E_1 donc pyramidale. Il n'y a pas de forme mésomère intéressante.

30) SO_2Cl_2



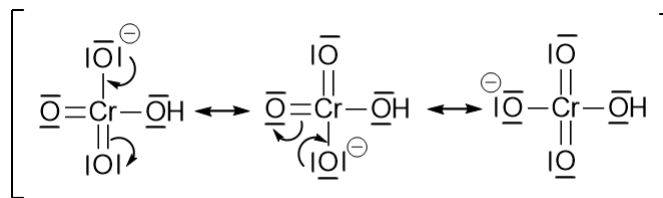
La géométrie est du type AX_4 donc est tétraédrique. Il n'y a pas de forme mésomère intéressante.

31) H_2CrO_4



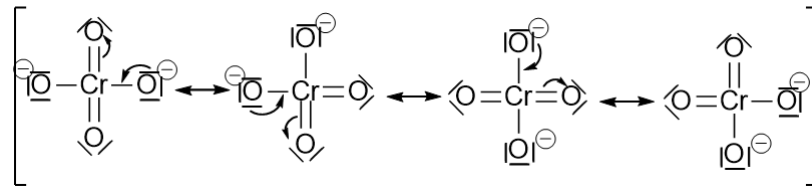
La géométrie est du type AX_4 donc tétraédrique. Il n'y a pas de forme mésomère intéressante.

32) HCrO_4^-



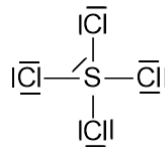
La géométrie est du type AX_4 donc tétraédrique. Les liaisons Cr-O conjuguées sont de même longueur et plus courtes que la liaison Cr -O non conjuguée.

33) CrO_4^{2-}



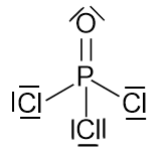
La géométrie est du type AX_4 donc tétraédrique. Les liaisons Cr-O sont conjuguées et donc sont de même longueur.

34) SCl_4



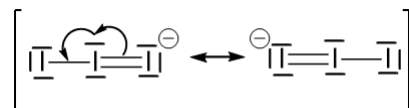
La géométrie est du type AX_4 donc tétraédrique. Il n'y a pas de forme mésomère intéressante.

35) $POCl_3$



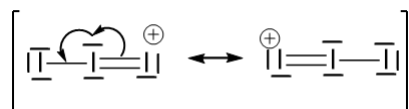
La géométrie est du type AX_4 donc tétraédrique. Il n'y a pas de forme mésomère intéressante.

36) I_3^-



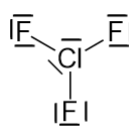
La géométrie est du type AX_2E_2 donc coudée. Les liaisons -I sont conjuguées et donc sont de même longueur.

37) I_3^+

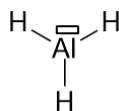


La géométrie est du type AX_2E_2 donc coudée. Les liaisons -I sont conjuguées et donc sont de même longueur.

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.

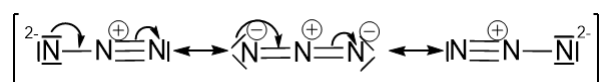
Exercice 5: Etude de l'ion azoture

■■□□

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

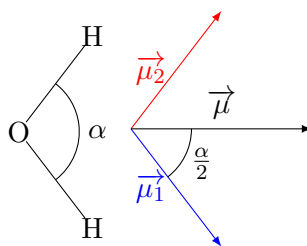
■■□□

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 :

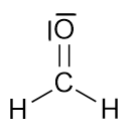
$$\delta = \frac{\mu_{OH}}{el} = \frac{1,51 \times 3,3356 \times 10^{-30}}{1,60217663 \cdot 10^{-19} \times 96 \cdot 10^{-12}} = 3,27 \times 10^{-1}$$

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.

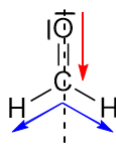


- 2) Préciser la géométrie autour de l'atome de carbone et préciser l'angle $\widehat{HCH}$.

Il est du type AX_3 donc c'est une géométrie triangulaire. L'angle $\widehat{HCH}$ 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 :

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

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

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

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

Par définition, on a :

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

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

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

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

L'angle $H\hat{C}H$ 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^+ .

- Donner deux formes mésomères associées à cet ion et les classer par ordre de représentativité.
- Expérimentalement, la longueur de la liaison NO est de 110 pm. Commenter à l'aide des données ci-dessous.

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

- Donner deux formes mésomères pour le protoxyde d'azote et les classer par ordre de représentativité.
- Déterminer la géométrie du protoxide d'azote.
- La longueur expérimentale de la liaison entre les deux azotes est 112 pm. Discuter à l'aide des données ci-dessous.

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

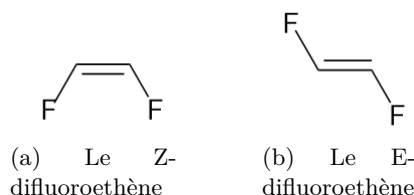
Le monoxyde de carbone a pour moment dipolaire expérimental $\mu_{exp} = 0,13$ D orienté du carbone vers l'oxygène. La longueur de la liaison entre C et O est $d = 113$ pm.

- 1) Donner les formes mésomères du monoxyde de carbone et préciser la plus représentative.
- 2) Justifier le sens du vecteur moment dipolaire.
- 3) Calculer le moment dipolaire de la forme mésomère la plus représentative de CO.
- 4) Calculer les charges partielles sur les atomes de CO en réalité. Commenter.

Réponse : $\mu = 5,41$ D ; $\delta = 0,024$

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 $4,7 \cdot 10^{-30}$ C · m et celui de la liaison C-H est de $1,3 \cdot 10^{-30}$ C · m. Déterminer le moment dipolaire des deux isomères exprimés en Debye.



Réponse : $\mu_Z = 3,1$ D ; $\mu_E = 0$ D

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 :

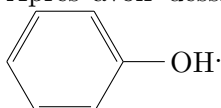
Atome	B	F	Cl	Br	I
Rayon covalent (pm)	90	71	99	114	133
$d(B-X)$ (pm)		130	175	187	210

- 1) Écrire la représentation de Lewis de BX_3 .
- 2) Comparer les longueurs de liaisons à celles prévues à partir des rayons covalents. Commenter l'évolution lorsque l'halogène varie.

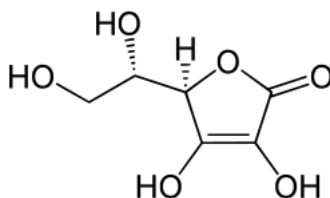
Exercice 13: Acidité et formes mésomères

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



- 2) Préciser quel acide des deux couples suivants est le plus fort : $CH_3-CO-CH_3/CH_3-CO-CH_2^-$ et $CH_3-CH_3/CH_3-CH_2^-$.
- 3) Dans l'acide ascorbique ci-dessous, préciser l'ordre d'acidité des fonctions alcools.



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) ?
- 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.
 - 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.
- 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.
- 5) De l'arsenic et du fluor, quel est l'élément le plus électronégatif ? Expliquer en rappelant comment évolue l'électronégativité dans la classification.
- 6) En déduire les charges partielles portées par les différents atomes dans la molécule AsF_3 et indiquer l'orientation du moment dipolaire de la molécule $\vec{\mu}_{\text{tot}}$ (s'il est non nul).
- 7)
 - a) Comment évolue le rayon atomique et l'électronégativité entre N, P et As ?
 - b) Justifier l'évolution observée pour les longueurs de liaison dans le tableau.
 - c) Donner deux raisons justifiant l'augmentation du moment dipolaire de NF_3 à AsF_3 .
- 8) Que vaut $\vec{\mu}_{\text{tot}}$ le moment dipolaire total de AsF_3 en fonction de $\vec{\mu}_1$, $\vec{\mu}_2$ et $\vec{\mu}_3$, les moments dipolaires de chaque liaison As-F ?
- 9) Montrer que $\|\vec{\mu}_{\text{tot}}\|^2 = 3\|\vec{\mu}\|^2 \times (1 + 2\cos(\widehat{\text{FAsF}}))$ avec $\|\vec{\mu}\|$ la norme identique de $\vec{\mu}_1$, $\vec{\mu}_2$ et $\vec{\mu}_3$.
- 10) Déterminer la norme $\|\vec{\mu}\|$ du moment dipolaire d'une liaison As-F dans AsF_3 .

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

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-CH₃.
- 2) En déduire que les trois alcanes étudiés ont le même moment dipolaire.
- 3) Déterminer numériquement ce moment dipolaire.

Exercice 16: Etude de radicaux azotés

On étudie les espèces suivantes : NO et NO₂.

- 1) Proposer une formule de Lewis pour ces deux espèces.
- 2) En déduire alors la définition du mot "radical", nom qui caractérise ces deux entités.
- 3) Justifier que ces molécules peuvent facilement se dimériser, c'est-à-dire former une unique molécule à partir de deux.

Exercice 17: Le protoxide d'azote

Le protoxide d'azote a pour formule brute N₂O. 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.

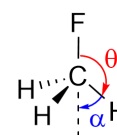
- 1) Donner les formes mésomères du protoxide d'azote et préciser leur représentativité respective.
- 2) Calculer le moment dipolaire de chacune de ces formes en ne considérant que les charges formelles.
- 3) Que peut-on en conclure ?

Exercice 18: Comparaison du trifluorométhane et du fluorométhane

On étudie les molécules de trifluorométhane et du fluorométhane. Leurs moments dipolaires respectifs sont $5,97 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ et $5,47 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$. 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 ?
- 2) Représenter la molécule avec les moments dipolaires.
- 3) Montrer que le moment dipolaire de ces deux molécules est le même et vaut $\mu = \mu_{\text{CH}} + \mu_{\text{CF}}$.
- 4) Calculer ce moment dipolaire.
- 5) Comment expliquer les désaccords observés ?

Réponse : $\mu = 8,63 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$