

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 ?

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 ?

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 |

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^- | |

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.
- 3) Interpréter l'observation expérimentale.

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° .
- 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.
- 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.

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 $\text{H}\hat{\text{C}}\text{H}$.
- 3) Tracer le moment dipolaire de chaque liaison et exprimer les normes en fonction des longueurs de liaison et des charges partielles.
- 4) En déduire le moment dipolaire global de la molécule de méthanal.
- 5) On mesure expérimentalement un moment dipolaire de 2,332 D pour le méthanal. Commenter.

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.
 - b) 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 .
 - a) Donner deux formes mésomères pour le protoxyde d'azote et les classer par ordre de représentativité.
 - b) Déterminer la géométrie du protoxide d'azote.
 - c) 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

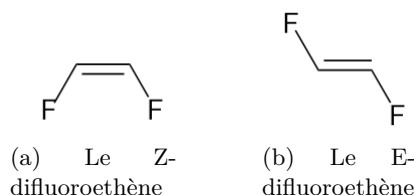
Le monoxyde de carbone a pour moment dipolaire expérimental $\mu_{exp} = 0,13$ D orienté du carbone vers l'oxygène. La longueur de la liaison entre C et O est $d = 113$ pm.

- 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 :

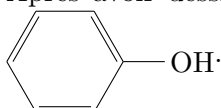
Atome	B	F	Cl	Br	I
Rayon covalent (pm)	90	71	99	114	133
$d(B-X)$ (pm)		130	175	187	210

- 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.

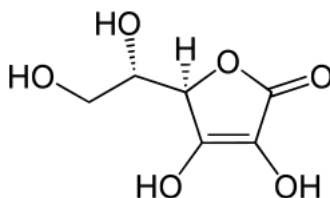
Exercice 13: Acidité et formes mésomères

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 arsénates 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.

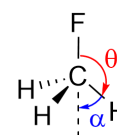
- 1) Donner les formes mésomères du protoxide d'azote et préciser leur représentativité respective.
- 2) Calculer le moment dipolaire de chacune de ces formes en ne considérant que les charges formelles.
- 3) Que peut-on en conclure ?

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