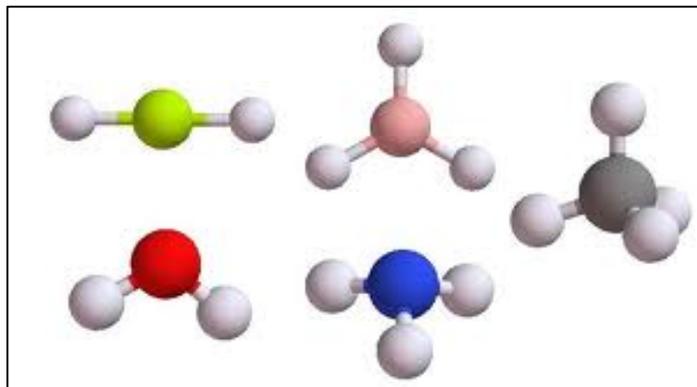


## Structure électronique des molécules



### A l'issue de la leçon, je dois savoir...

- Etablir un ou des schémas de Lewis pour une entité donnée et identifier éventuellement le plus représentatif.
- Identifier les écarts à la règle de l'octet.
- Identifier les enchaînements donnant lieu à la délocalisation électronique.
- Mettre en évidence une éventuelle délocalisation à partir de données expérimentales.
- Représenter les structures de type  $AX_n$  avec  $n \leq 6$ .
- Prévoir ou interpréter les déformations angulaires pour les structures.
- Relier la structure géométrique d'une molécule à l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent.
- Déterminer direction et sens du vecteur moment dipolaire d'une molécule ou d'une liaison.

### Attitudes / CONSEILS

- Compter les électrons de valence d'une entité chimique pour en déduire un schéma de Lewis.
- Dessiner tous les doublets non-liants d'une entité chimique.
- Dessiner les lacunes électroniques.
- Déterminer la géométrie d'une molécule avant de préciser si elle possède un moment dipolaire
- Ne pas chercher le moment dipolaire d'un ion.
- Montrer le mouvement des électrons par une flèche courbe lors de l'écriture des formes mésomères.

### Pour s'entraîner sur...

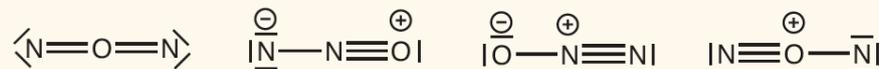
Les représentations de Lewis	Exercices 1, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 13.
La géométrie VSEPR	Exercices 3, 7, 9, 10.
Les moments dipolaires	Exercices 4, 8, 13, 14.
La mésomérie	Exercices 2, 6, 10, 11.

## PARTIE ARCHITECTURE DE LA MATIERE

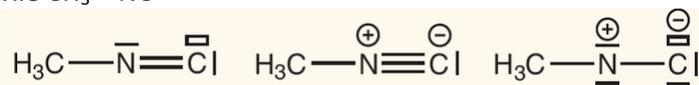
### Exercice 1 : Représentations de Lewis

- Pour chaque molécule, plusieurs structures de Lewis sont données. Identifier celle qui est la plus représentative. Justifier. Parmi les autres, si certaines sont rigoureusement fausses, expliquer pourquoi.

a) Protoxyde d'azote  $N_2O$



b) Méthylisonitrile  $CH_3 - NC$



- Écrire la formule de Lewis des molécules suivantes :  $H_2S$ ,  $HO^-$ ,  $O_3$  et  $PCl_5$ .

### Exercice 2 : Formes mésomères

À l'état naturel, l'élément phosphore se trouve essentiellement sous forme d'ions phosphates  $PO_4^{3-}$ , associés à divers cations.

- Donner la structure de Lewis de l'ion phosphate.
- Représenter les formes mésomères de l'ion phosphate.
- Donner son hybride de résonance.
- Les longueurs de liaison et les angles entre les liaisons sont-ils tous identiques ? Justifier.

### Exercice 3 : VSEPR (d'après ENS Cachan)

- Les fluorures de soufre
  - Proposer une formule de Lewis pour chacune des espèces suivantes :  $SF_2$  ;  $SF_3^+$  ;  $SF_6$ .
  - Préciser leur géométrie selon le modèle VSEPR.
  - En justifiant votre réponse, indiquer, parmi les six valeurs suivantes, celle qui correspond à l'angle  $F-S-F$  dans la molécule de difluorure de soufre  $SF_2$  :  $90^\circ$  ;  $98^\circ$  ;  $109,5^\circ$  ;  $115^\circ$  ;  $120^\circ$  ;  $123^\circ$ .
- Le chlorure de sulfuryle  $SO_2Cl_2$ 
  - Donner la formule de Lewis de cette espèce et préciser sa géométrie.
  - Les valeurs des angles, déterminées expérimentalement, sont de  $111^\circ$  pour  $\alpha(Cl-S-Cl)$  de  $120^\circ$  pour  $\alpha(O=S=O)$ . Expliquer pourquoi  $\alpha(Cl-S-Cl) < \alpha(O=S=O)$ .

### Exercice 4 : Monoxyde de carbone

Soit la molécule de monoxyde d'azote  $CO$ .

- Écrire la représentation de Lewis du monoxyde d'azote.
- Le pourcentage d'ionicté de la liaison  $CO$  est de 2,0 %. Déterminer puis représenter le moment dipolaire de la molécule de  $CO$  sachant que le signe des charges partielles est le même que celui donné par la représentation de Lewis. On prendra pour échelle : 1 cm pour 0,04 D.

Données :

- Longueur de la liaison  $CO$  (dans la molécule de  $CO$ ) : 112,8 pm.
- Longueur de la liaison  $C=O$  (groupe carbonyle) : 123 pm.
- $1 D = 3,34 \cdot 10^{-30} C.m$  ;  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} C$ .

## PARTIE ARCHITECTURE DE LA MATIERE

### Exercice 5 : Représentations de Lewis

→ Etablir les représentations de Lewis des composés covalents suivants (atome central indiqué en gras) :  $\text{BBr}_3$   $\text{H}_2\text{O}_2$

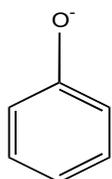


→ Même question pour les ions suivants :  $\text{PH}_4^+$   $\text{BrO}^-$   $\text{BH}_4^-$   $\text{IF}_4^+$   $\text{O}_2^{2-}$   $\text{N}_2\text{H}_5^+$

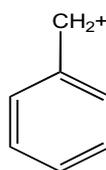
### Exercice 6 : Mésonérie

→ Ecrire pour chaque ion, les formules mésomères les plus contributives à la description de la structure réelle :  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,

→ Compléter les formules ci-dessous en faisant apparaître tous les doublets d'électrons liants ou non liants et écrire les principales formules mésomères de ces deux composés organiques.



ion phénolate



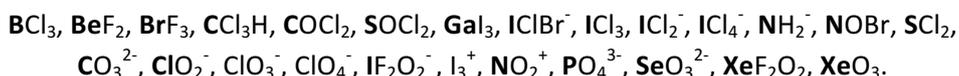
ion phénylcarbonium

→ Représenter l'hybride de résonance caractéristique pour chacune des espèces suivantes:



### Exercice 7 : Géométrie VSEPR

Déterminer la géométrie des molécules et des ions suivants (l'atome central est représenté en gras) :



### Exercice 8 : Moment dipolaire

- 1) Dans quel sens la molécule d'iodure d'hydrogène  $\text{HI}$  est-elle polarisée? Dessiner le vecteur moment dipolaire.
- 2) Donner l'expression littérale de  $x$ , caractère ionique partiel de la liaison  $\text{HI}$ .
- 3) Doit-on s'attendre à une valeur plus élevée ou plus faible pour la molécule de  $\text{HBr}$ ? Justifier.

### Exercice 9

1. a) Donner la représentation de Lewis de l'ion triiodure  $\text{I}_3^-$  et celui de l'ion triiodonium  $\text{I}_3^+$  sachant que, dans ces deux représentations, l'atome central est lié à chacun de ses voisins par une liaison simple.  
b) Donner la géométrie prévue par la méthode VSEPR pour ces deux ions. Représenter ces ions dans l'espace en indiquant la direction des doublets libres éventuels.
2. a) Donner la représentation de Lewis de l'ion iodate  $\text{IO}_3^-$  (l'atome d'iode est central). Toutes les liaisons iode-oxygène ont-elles la même longueur? Justifier.

## PARTIE ARCHITECTURE DE LA MATIERE

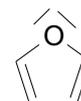
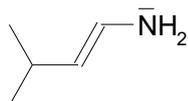
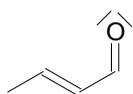
- b) Donner la géométrie prévue par la méthode VSEPR pour cet ion. Le représenter dans l'espace en indiquant la direction des doublets libres éventuels.
3. a) Donner la représentation de Lewis de la molécule  $\text{IBr}_5$  (l'atome d'iode est central).  
b) Les molécules  $\text{FCl}_5$  (l'atome de fluor est central) et  $\text{BrCl}_5$  (l'atome de brome est central) peuvent a priori exister ? Justifier brièvement la réponse.

### Exercice 10

1. Donner une représentation de Lewis prépondérante des ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$  et manganate  $\text{MnO}_4^{2-}$ . Prévoir leur géométrie.
2. La distance Mn-O est de 162,9 pm dans  $\text{MnO}_4^-$  et de 165,9 pm dans  $\text{MnO}_4^{2-}$ . Comment peut-on expliquer qualitativement cette différence ?

### Exercice 11 : Mésonérie en chimie organique ♥

Ecrire les formules mésomères associées aux systèmes conjugués suivants :



### Exercice 12 : Identification des effets électriques

Préciser pour chacun des groupements ci-dessous la nature de son effet inductif et de son effet mésomère sur le reste de la molécule à laquelle il est rattaché en justifiant votre réponse.

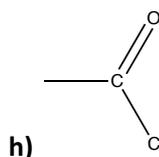
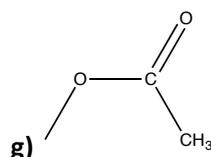
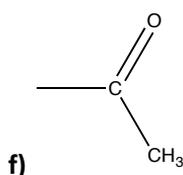
a)  $-\text{OCH}_3$

b)  $-\text{CCl}_3$

c)  $-\text{Cl}$

d)  $-\text{NH}_2$

e)  $-\text{NO}_2$



### Exercice 13 : A propos des moments dipolaires

Quels édifices chimiques parmi les suivants sont apolaires ?

a) Sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$

b) Disulfure de carbone  $\text{CS}_2$

c) Oxyde et sulfure de carbone  $\text{OCS}$

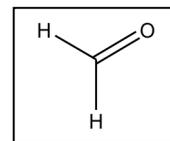
d) Trichlorure d'azote  $\text{NCl}_3$

e) Ion ammonium  $\text{NH}_4^+$

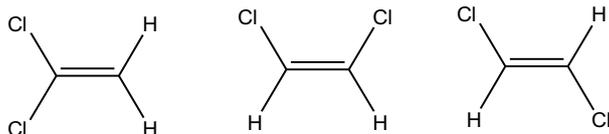
f) Pentachlorure de phosphore  $\text{PCl}_5$

**Exercice 14 : Moments dipolaires**

1. Calculer le moment dipolaire du méthanal en supposant l'angle  $\alpha = \text{H-C-H} = 120^\circ$  et les moments dipolaires des liaisons tels que :  $p(\text{C-H}) = 0,4 \text{ D}$  et  $p(\text{C-O}) = 2,3 \text{ D}$ .



2. En supposant désormais  $p(\text{C-H}) = 0 \text{ D}$  et  $p(\text{C-Cl}) = 1,6 \text{ D}$ , calculer les moments dipolaires des dichloroéthènes ( $\alpha = 120^\circ$ ) :

**Questions ouvertes / Résolutions de problème****Q01**

Le soufre cristallise sous forme d'oligomères  $S_8$ , dont la conformation la plus stable est appelée « couronne ». Une analyse par diffraction des rayons X a mis en évidence les caractéristiques suivantes :

Angles de liaisons	$108^\circ$
Longueurs de liaisons	$206 \text{ pm}$

Proposer une structure spatiale pour  $S_8$ . On s'attardera à justifier sa non planéité.