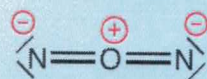


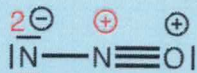
Correction TD AM3 – Structure électronique des molécules

Exercice 1 : Représentations de Lewis

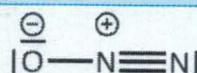
1. a. Protoxyde d'azote N_2O



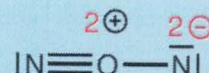
FAUX
- Il manque les charges formelles.
- Il s'agit en fait de N_2O^+ .
- Il faudrait que N soit central.



FAUX
Problèmes sur les charges formelles.

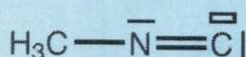


Représentation la plus représentative (minimise les charges formelles).

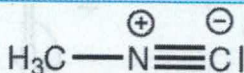


FAUX
- Problèmes sur les charges formelles.
- Il faudrait que N soit central.

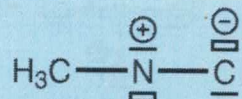
b. Méthylisonitrile CH_3-NC



Très peu représentative car C ne respecte pas la règle de l'octet.



La plus représentative.



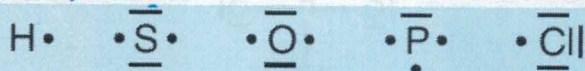
Très peu représentative car ni N ni C ne respectent la règle de l'octet.

2. On utilise la méthode vue en cours pour déterminer les formules de Lewis des composés suivants : H_2S , HO^- , O_3 et PCl_5 .

⇒ **Déterminer le nombre d'électrons de valence de chaque atome.**

L'oxygène possède six électrons de valence. Le soufre, situé en-dessous de lui dans le tableau périodique, aussi. L'hydrogène possède un électron de valence. Le chlore est un halogène, il possède sept électrons de valence. Le phosphore, situé sous l'azote, en possède cinq.

⇒ **Donner un schéma de Lewis de chaque atome.**



⇒ **Si l'entité moléculaire est chargée négativement, ajouter autant d'électrons que de charges négatives à l'atome (ou aux atomes) le(s) plus électronégatif(s).**

Pour HO^- , on ajoute un électron à l'atome d'oxygène, qui devient :

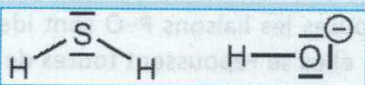


⇒ **Choisir l'atome central : en général celui qui possède (ou peut posséder) le plus d'électrons célibataires.**

Le soufre et le phosphore sont les atomes centraux de leurs molécules respectives.

⇒ **Si l'atome central a le bon nombre d'électrons célibataires pour établir toutes les liaisons : assembler les schémas de Lewis des atomes en créant des liaisons entre électrons non appariés.**

Cette étape suffit pour H_2S et OH^- :



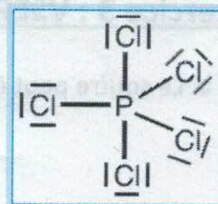
⇒ **Dans le cas contraire, plusieurs opérations sont possibles :**

- **Casser un ou plusieurs des doublets non liant de l'atome central si cela est possible.**

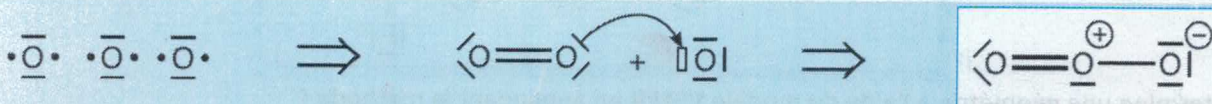
Le phosphore est dans la troisième période, l'hypervalence est possible :



On obtient alors PCl_5 :



⇒ **Effectuer des liaisons datives. Il peut être parfois nécessaire de regrouper deux électrons célibataires pour former un doublet non liant et une lacune.**



Bien comprendre

Il faut retenir par cœur la position dans la classification périodique des éléments courants : P est au-dessous de N, S est au-dessous de O, Cl est au-dessous de F.

On étudie la géométrie autour de l'atome de soufre.

⇒ Écrire l'entité sous la forme AX_pE_q .

SF_2 est de type AX_2E_2 ; SF_3^+ est de type AX_3E_1 et SF_6 est de type AX_6 .

⇒ À l'aide de la valeur de $p + q$, déterminer la structure de base : linéaire, triangulaire, tétraédrique, bipyramide à base triangulaire ou octaédrique.

Pour SF_2 et SF_3^+ , $p + q = 4 \Rightarrow$ géométrie de base tétraédrique.

Pour SF_6 , $p + q = 6 \Rightarrow$ géométrie de base octaédrique.

⇒ À l'aide de la valeur de q , déterminer la géométrie réelle et la nommer.

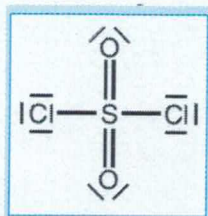
Pour SF_2 , $p = 2$ et $q = 2 \Rightarrow$ géométrie coudée.

Pour SF_3^+ , $p = 3$ et $q = 1 \Rightarrow$ géométrie pyramidale à base triangulaire.

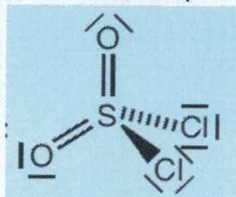
Pour SF_6 , $p = 6$ et $q = 0 \Rightarrow$ la géométrie de base et la géométrie réelle sont identiques, il s'agit de la géométrie octaédrique.

c. D'après la méthode VSEPR, on attend un angle $(F-S-F) = 109,5^\circ$. Comme un doublet non liant est plus répulsif qu'une simple liaison, la valeur de l'angle est en réalité plus faible. Il faut donc choisir 98° .

2. a. Formule de Lewis de SO_2Cl_2 :



Cette molécule est de type AX_4 donc sa géométrie est tétraédrique :

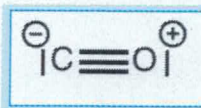


b) $\alpha(O-S-O) > \alpha(Cl-S-Cl)$ car la répulsion entre deux doubles liaisons est plus forte qu'entre deux simples liaisons.

3. Plus on descend dans la colonne des chalcogènes, plus les doublets non liants de l'atome central sont volumineux (n augmente) donc plus ils repoussent les liaisons et donc l'angle diminue.

Exercice 4 : Monoxyde de carbone

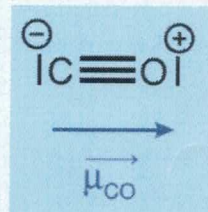
1. Représentation de Lewis de CO :



2. Le moment dipolaire de la molécule de CO est porté par la direction de la liaison CO, orienté de la charge négative (C), vers la charge positive (O).

Norme : $\|\mu_{CO}\| = q \times d_{CO} = 0,02 \times e \times d_{CO} = 0,02 \times 1,6 \cdot 10^{-19} \times 112,8 \cdot 10^{-12} = 3,6 \cdot 10^{-31} C.m = 1,08 \cdot 10^{-1} D$

$$\Rightarrow \|\mu_{CO}\| = 1,1 \cdot 10^{-1} D$$



CORRECTION TD Structure m - 4

Exercice 5 Lewis

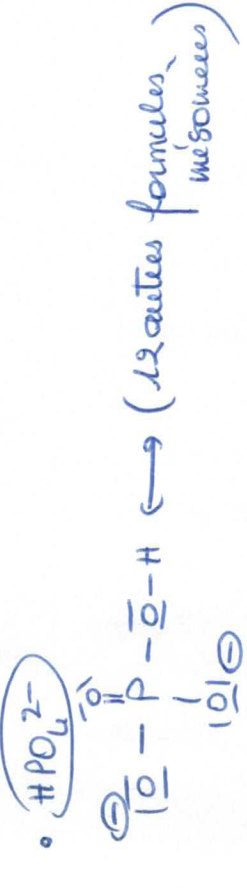
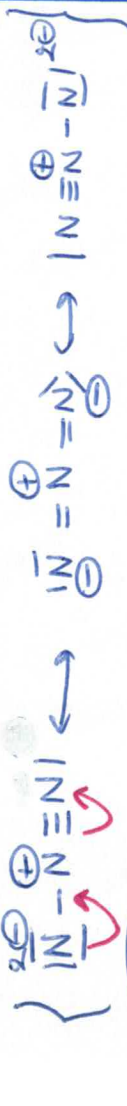
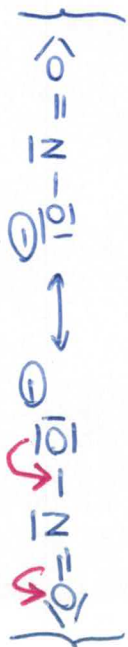
- $\text{Ne} = 3 + 3 \times 7 = 24 \Rightarrow 12$ doublets $\text{Br}-\text{Br}-\text{Br}$ (3 Br)
- H_2O_2 : $\text{Ne} = 2 \times 1 + 2 \times 6 = 14 \Rightarrow 7$ doublets $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ (labeled "liaison peroxyde")
- CO_4 : $\text{Ne} = 4 + 7 \times 4 = 32 \Rightarrow 16$ doublets $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ (labeled "O")
- ICl : $\text{Ne} = 2 \times 7 = 14 \Rightarrow 7$ D. $\text{I}-\text{Cl}$ (labeled "I")
- NH_2OH : $\text{Ne} = 5 + 2 \times 1 + 6 + 1 = 14 \Rightarrow 7$ D $\text{H}-\text{N}-\text{O}-\text{H}$
- ICl_3 : $\text{Ne} = 3 \times 7 + 7 = 28 \Rightarrow 14$ D. $\text{I}-\text{Cl}-\text{Cl}$ (labeled "I")
- AlN : $\text{Ne} = 3 + 5 - 8 \Rightarrow 4$ D $\text{Al} \equiv \text{N}$
- XeF_4 : $\text{Ne} = 8 + 4 \times 7 = 36 \Rightarrow 18$ D: $\text{F}-\text{Xe}-\text{F}$ (labeled "F")
- COCl_2 : $\text{Ne} = 4 + 6 + 2 \times 7 = 24 \Rightarrow 12$ D $\text{O}=\text{C}-\text{Cl}$ (labeled "O")
- PH_4^+ : $\text{Ne} = 5 + 4 \times 1 - 1 = 8 \Rightarrow 4$ D $\text{H}-\text{P}-\text{H}$ (labeled "H")

- BrO^- : $\text{Ne} = 7 + 6 + 1 = 14 \Rightarrow 7$ D $\text{Br}-\text{O}$ (labeled "Br")
- BH_4^- : $\text{Ne} = 3 + 4 + 1 = 8 \Rightarrow 4$ D $\text{H}-\text{B}-\text{H}$ (labeled "H")
- IF_4^+ : $\text{Ne} = 7 + 4 \times 7 - 1 = 34 \Rightarrow 17$ D $\text{F}-\text{I}-\text{F}$ (labeled "F")
- O_2^{2-} : $\text{Ne} = 2 \times 6 + 2 = 14 \Rightarrow 7$ D $\text{O}-\text{O}$ (labeled "O")
- N_2H_5^+ : $\text{Ne} = 2 \times 5 + 5 - 1 = 16 \Rightarrow 8$ D $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ (labeled "H")

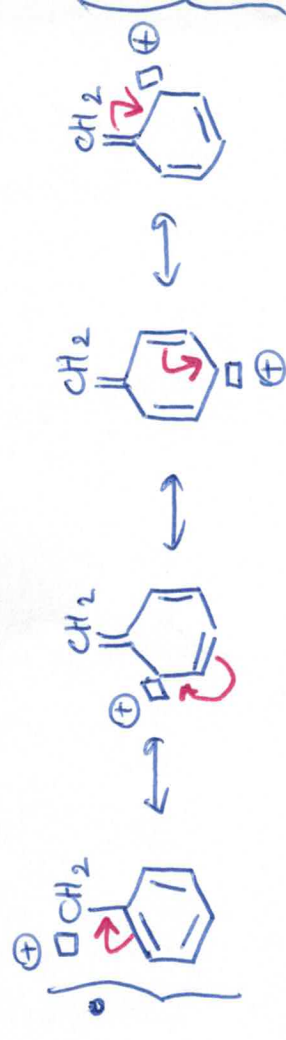
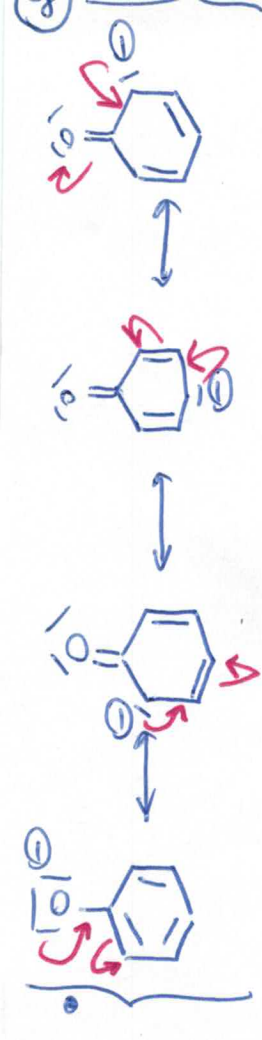
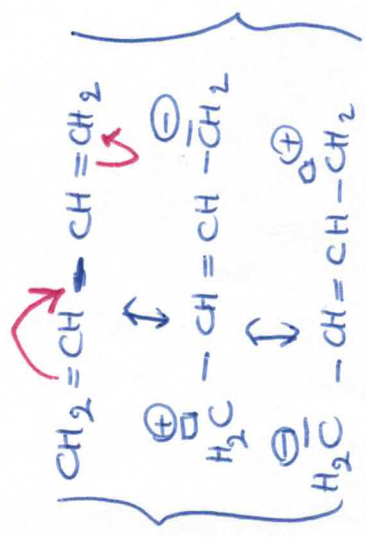
Ne pas confondre le décompte des e⁻ pour vérifier la règle de l'octet et celui pour attribuer les charges formelles

Exercice 6: mésométrie

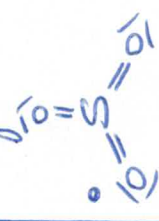
- ClO_4^- : $\text{Ne} = 7 + 4 \times 6 + 1 = 32 \Rightarrow 16$ D. $\text{Cl}=\text{O}$ (labeled "Cl")
- CO_3^{2-} : $\text{Ne} = 7 + 3 \times 6 + 1 = 26 \Rightarrow 13$ D $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ (labeled "O")



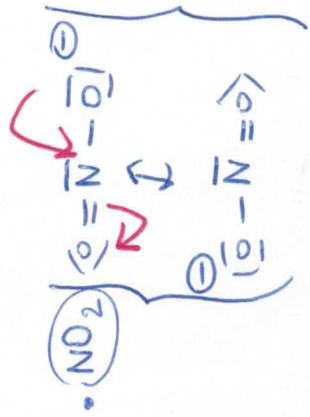
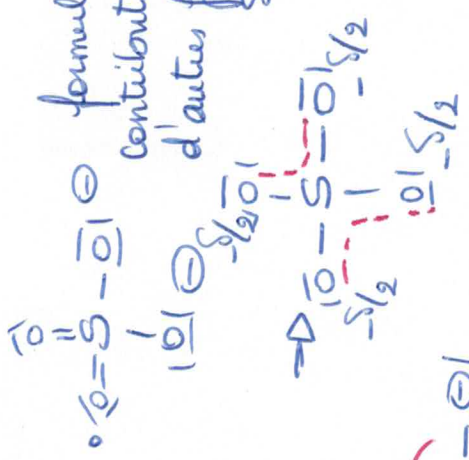
la + probable car $X(N) > X(S)$



hybride de résonance :



formule de + forte contribution avec d'autres formules similaires



5

$\text{SeD}_3^{2-} : \text{AX}_3\text{E}$ pyramide $\bar{a}$ base triangulaire
 $\text{XeF}_9\text{O}_4 : \text{AX}_9\text{E}$ tétraèdre

XeO_3 : AX_3E piramidă a baze trigonală

$$PO_u^- : AX_u \text{ tétraédre}$$

Exercise

$$\textcircled{2} \quad H_+ \rightarrow H_- \quad \textcircled{2} \quad \delta = \frac{p_{\text{exp}}}{p_{\text{exp}}}$$

Phénique

τ_a

P_{Hi} avec $P_{théorique}$: moment dipolaire

du composé si la liaison était quement ion
soit $[S = 1]$

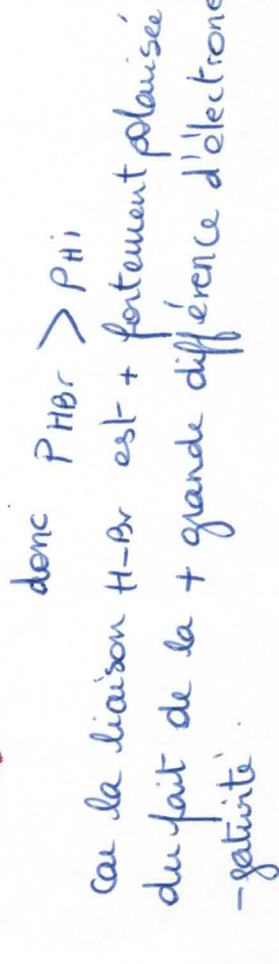
$$\text{avec } \|\vec{p}_{HT}\| = \text{S.e. l.} \quad \alpha = \frac{\tau_{H_i}}{\tau_{H_i}} = 1$$
$$\frac{e \times 10^4}{H^2}$$

(c) $X \rightarrow X^T$

P_{HSC} donc $P_{HSC} - \dots$

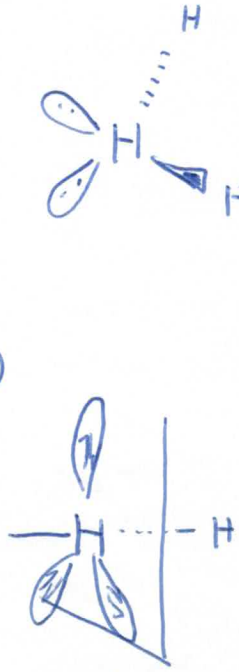
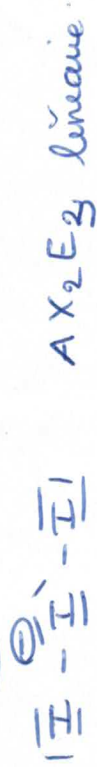
car la liaison H-Br est + fortement polarisée.

du fait de la + grande différence d'électronégativité.

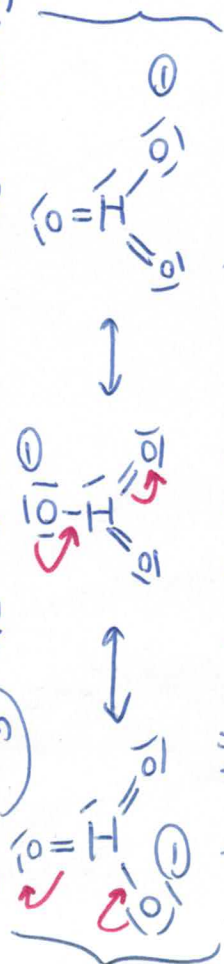

$$\text{avec } \|\vec{p}_{HI}\| = \text{s.e.} \cdot l_{HI}$$


Exercice 9

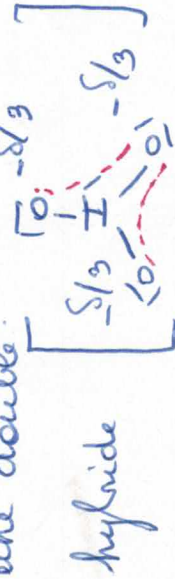
① ② I_3^- $\text{Ne} = 3 \times 7 + 1 = 22e^- \Rightarrow 11D$



② IO_3^- $\text{Ne} = 3 \times 6 + 1 + 7 = 26e^- \Rightarrow 13D$

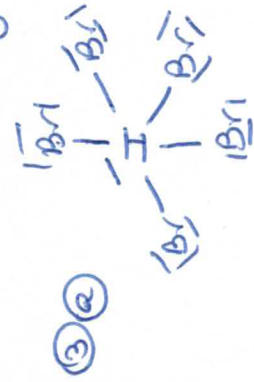
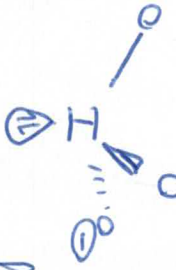


La délocalisation des e^- attribuée au caractère partiellement double à la liaison $\text{I}-\text{O}$. Donc toutes les liaisons $\text{I}-\text{O}$ ont une longueur identique intermédiaire entre celle d'une liaison simple et celle d'une double.



①

① AX_3E : pyramide à base triangulaire

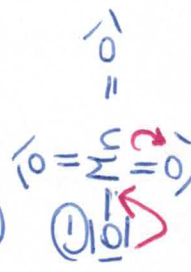


① FO_3^- n'existe pas, car le fluor respecte la règle de l'octet donc valence max.

• BrCl_5 existe, en revanche, du fait de l'existence des OA 3d qui permettent d'engager l'hypervalence pour Br.

Exercice 10

① $\text{Ne} = 7 + 4 \times 6 + 1 = 32e^- \Rightarrow 16D$



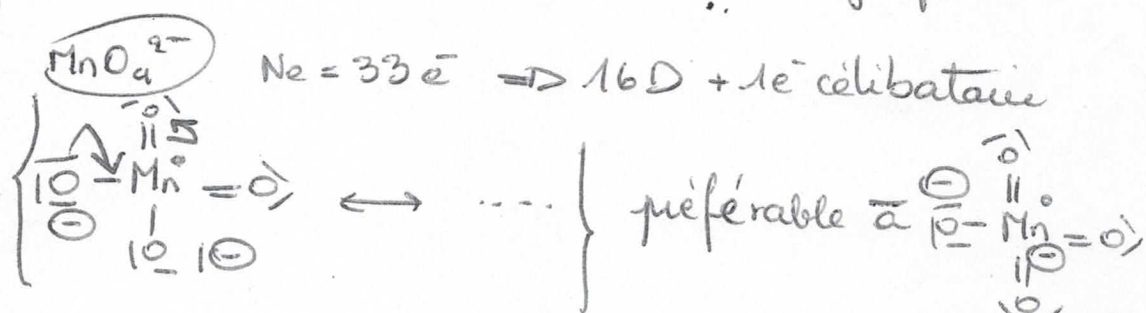
(il faut regarder $Z(\text{Mn})$ pour connaître son nbre d' e^- de valence)

(Mn : mésomérie possible)

$\text{AX}_4 \Rightarrow$ tétraèdre

MnO_4^- : c'est préférable à $\text{O}=\text{Mn}=\text{O}$, qui donne

une charge $\ominus$ à l'atome le -électronégatif)



$\text{AX}_4\text{E} \rightarrow \text{tétraèdre déformé}$

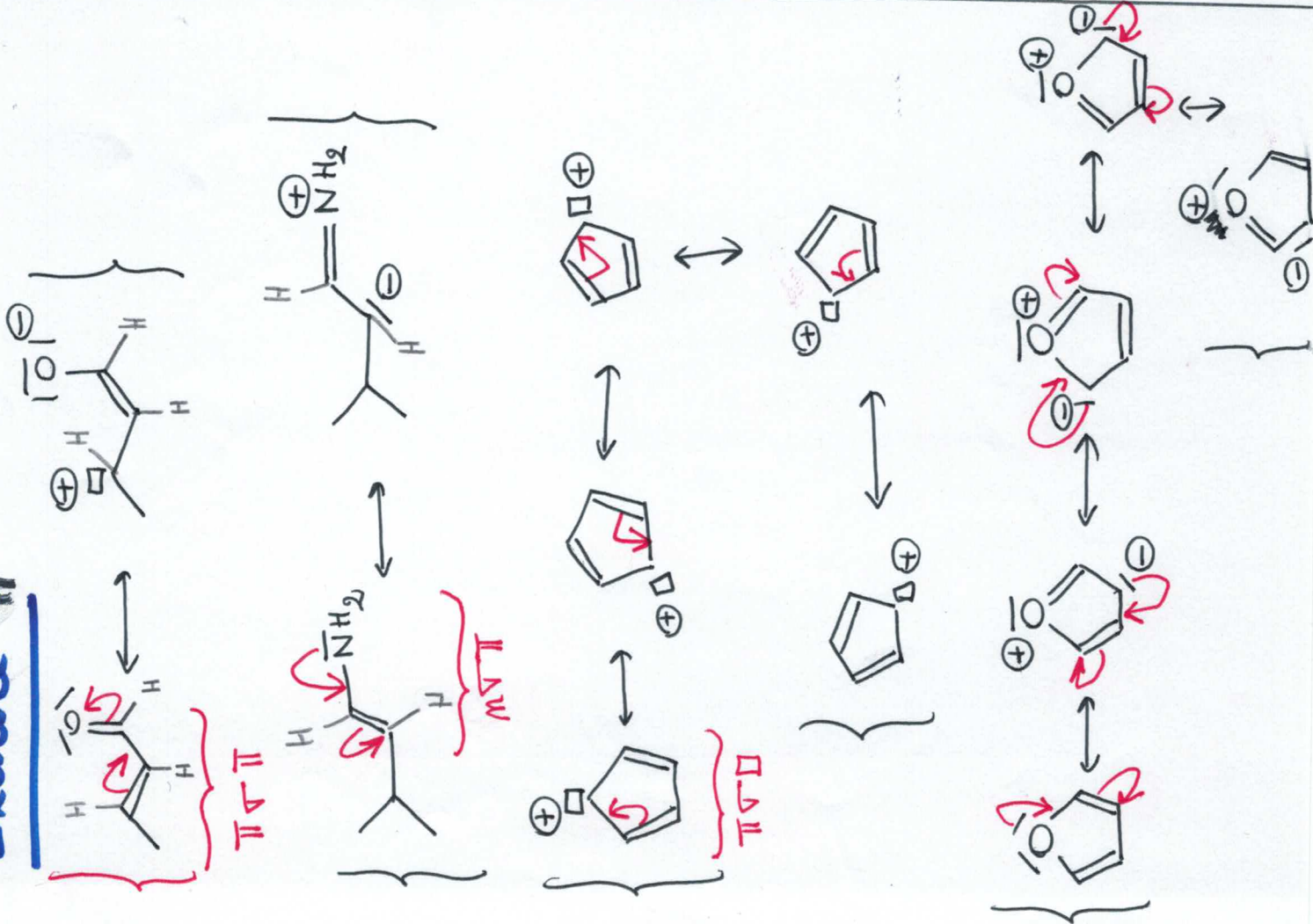
qui attribue une charge $\ominus$ sur Mn qui est -électronégatif.

② $d_{\text{Mn}-\text{O}} (\text{MnO}_4^-) < d_{\text{Mn}-\text{O}} (\text{MnO}_4^{2-})$

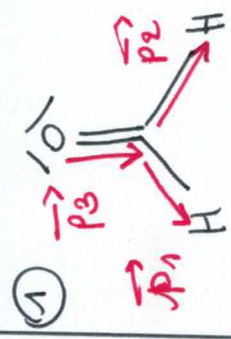
Les formules mésomères de + forte contribution qu'il y a de doubles liaisons dans MnO_4^- que dans MnO_4^{2-} . Cela dit, en réalité, du fait de la mésomérie, les liaisons $\text{Mn}-\text{O}$ sont identiques dans MnO_4^- , de longueur intermédiaire entre simples et doubles liaisons ; de même, pour MnO_4^{2-} , mais le caractère de liaison double est renforcé dans MnO_4^- donc

$d_{\text{Mn}=\text{O}} (\text{MnO}_4^-) < d_{\text{Mn}=\text{O}} (\text{MnO}_4^{2-})$

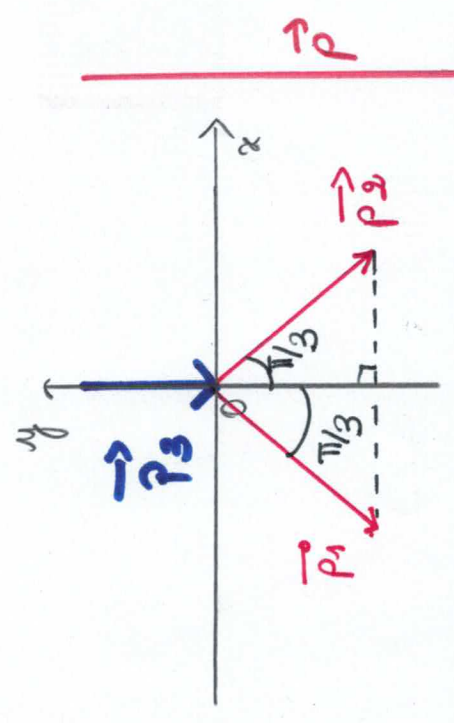
Exercice 11



Exercice 14



avec $\|\vec{p}_1\| = \|\vec{p}_2\| = 0,4D$
 et $\|\vec{p}_3\| = 2,8D$

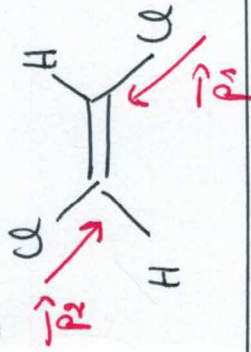


Par symétrie, la résultante $\vec{p}$ est sur l'axe Oy.

$$\|\vec{p}\| = p_3 + 2 p_1 \cdot \cos \frac{\pi}{3}$$

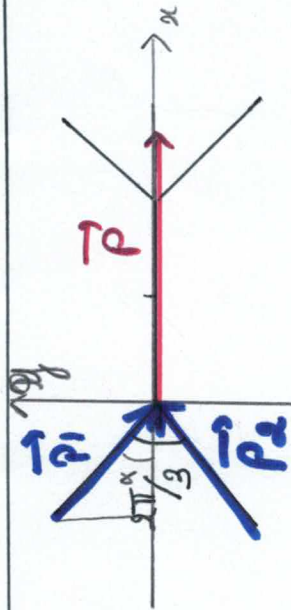
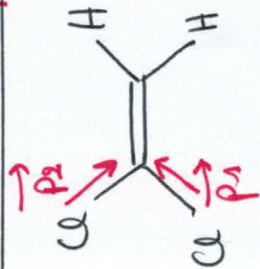
Astuce: bien penser aux H sous-entendus dans la formule topologique!

19

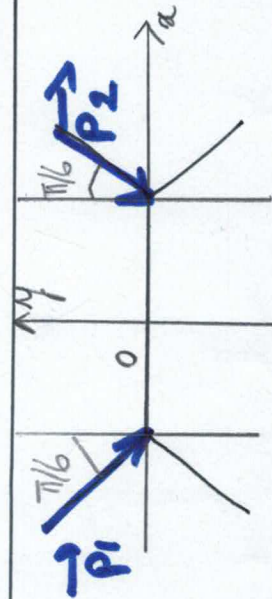
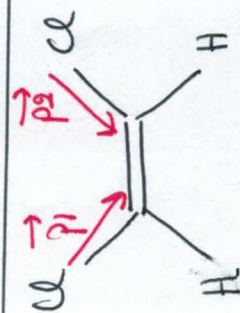


aplatie $\vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{0}$

$$\|\vec{p}\| = 2 p_1 \cos \frac{\pi}{6}$$



Par symétrie $\|\vec{p}\| = 2 \cdot p_1 \cdot \cos \alpha$
 $= 2 \cdot p_1 \cdot \cos \frac{\pi}{3}$



Par symétrie, la résultante $\vec{p}$ sera sur la verticale, vers le bas. Sa norme sera la somme des 2 projections des vecteurs sur la verticale.