

Constitution et cohésion de la matière – Chapitre 2 : Molécules diatomiques et polyatomiques : le modèle de la liaison covalente de Lewis



Exercices d'application

1 Représentations de Lewis sans charge formelle

Donner les représentations de Lewis des édifices polyatomiques suivants :

- L'eau H_2O et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (remarque : une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène s'appelle de l'eau oxygénée).
- Le méthane CH_4 (gaz naturel) et le tétrachlorométhane CCl_4 (aussi appelé tétrachlorure de carbone, solvant courant mais cancérigène).
- L'ammoniac NH_3 et l'hydroxylamine NH_2OH .
- Le chlorure d'hydrogène HCl (dont la solution aqueuse s'appelle l'acide chlorhydrique) et le chlorure d'iode ICl .
- Le méthanal $HCHO$ (dont la solution aqueuse s'appelle le formol).
- Le phosgène $COCl_2$ (gaz très toxique, produit à plusieurs milliers de tonnes par an pour l'industrie des polymères).
- Le dioxyde de carbone CO_2 .
- L'acide cyanhydrique HCN (mortel par simple inhalation mais possède une douce odeur d'amande amère...)
- L'éthyne C_2H_2 , de nom courant acétylène, utilisé dans les chalumeaux du même nom.
- Le dioxygène O_2 , le diazote N_2 , les deux gaz les plus abondants de l'atmosphère terrestre.

2 Représentations de Lewis avec charge formelle

Donner les représentations de Lewis des édifices polyatomiques suivantes :

- L'acide nitrique HNO_3 , l'atome d'azote étant un atome central.
- L'ion hydrazinium $N_2H_5^+$
- L'ion oxonium H_3O^+ et l'ion H_3S^+ .
- L'ion ammonium NH_4^+ et l'ion phosphonium PH_4^+ .
- L'ion tétrahydroborate BH_4^- et tétrafluoroborate BF_4^-
- L'ion hypobromite BrO^-
- L'ion peroxyde O_2^{2-}
- L'ion nitrate NO_3^- , l'atome d'azote étant un atome central.
- L'ion azoture N_3^- , qui n'est pas un composé cyclique.
- Les ions carbonate CO_3^{2-} et hydrogencarbonate HCO_3^-

3 Représentations de Lewis de composés lacunaires

- Calculer le nombre de paires de valence de l'hydrure de bore BH_3 . Que peut-on en conclure vis-à-vis de la règle de l'octet ?
- Donner les représentations de Lewis des molécules suivantes et ne présentant aucune charge formelle.
 - L'hydrure de lithium LiH et l'hydrure de sodium NaH
 - Le dihydrure de béryllium BeH_2
 - Le tribromure de bore BBr_3
 - Le nitrure d'aluminium AlN
- Proposer une forme de Lewis ne présentant aucune charge formelle pour le trichlorure d'aluminium $AlCl_3$. En fait, à l'état solide ce composé existe plutôt sous forme de dimère cyclique Al_2Cl_6 . Expliquer ce phénomène.

4 Hypervalence du phosphore et du soufre

1. Hypervalence du phosphore

Donner les représentations de Lewis comportant le moins de charges formelles des molécules ou ions suivants :

- Le trichlorure de phosphore PCl_3 , le pentachlorure de phosphore PCl_5 et PCl_2F_3
- PCl_6^- et le tétrabromure de phosphonium PBr_4^+ .
- Composés phosphatés
 - L'acide phosphorique H_3PO_4
 - L'ion dihydrogénophosphate $H_2PO_4^-$
 - L'ion hydrogénophosphate HPO_4^{2-}
 - L'ion phosphate PO_4^{3-}

2. Hypervalence du soufre

Donner les représentations de Lewis comportant le moins de charges formelles des molécules ou ions suivants.

- Le dichlorure de soufre SCl_2 , le tétrachlorure de soufre SCl_4 et l'hexafluorure de soufre SF_6 .
- Le dioxyde de soufre SO_2 , et le trioxyde de soufre SO_3 (produits de base de la synthèse industrielle de l'acide sulfurique).
- L'acide sulfurique H_2SO_4 , les ions hydrogénosulfate HSO_4^- et les ions sulfates SO_4^{2-}

5

Géométrie des molécules

Compléter le tableau suivant.

Nom	Formule brute	Représentation de Lewis	Formule de Gillespie	Figure de répulsion	Géométrie	Représentation de la géométrie
Dioxyde de carbone	CO ₂					
Trihydrurobore	BH ₃					
Dioxyde d'azote	NO ₂					
Méthane	CH ₄					
Ion oxonium	H ₃ O ⁺					
Eau	H ₂ O					

6

Représentation correcte des molécules organiques insaturées

Pour chacun des couples de dessins des molécules organiques insaturées de la figure 1, dire celui qui vous semble être le mieux adapté.

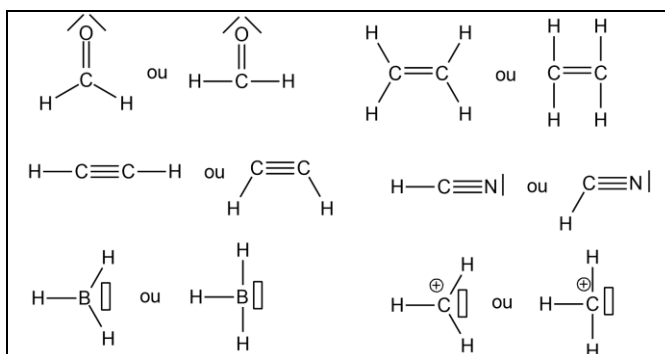


Figure 1 : Choix de dessin

7

Caractère ionique de la liaison hydrogène-chlore

1. Etablir la représentation de Lewis de la molécule de chlorure d'hydrogène HCl.

La mesure expérimentale du moment dipolaire du chlorure d'hydrogène, espèce chimique gazeuse dans laquelle la distance interatomique est de 127,4 pm, conduit à $\mu_{\text{exp}} = 1,07 \text{ D}$.

2. Calculer son moment dipolaire de la liaison purement ionique. En déduire le pourcentage d'ionicté de la liaison H-Cl au sein de la molécule de chlorure d'hydrogène.

Donnée : $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

8

Prévision de la polarité de molécules

Indiquer la nature polaire ou apolaire des molécules suivantes : CF_4 , NH_3 , BF_3 , PCl_3 .

Données : $\chi(\text{H}) = 2,20$; $\chi(\text{B}) = 2,04$; $\chi(\text{P}) = 2,19$; $\chi(\text{C}) = 2,55$; $\chi(\text{Cl}) = 3,16$; $\chi(\text{F}) = 3,98$; $\chi(\text{N}) = 3,04$

9

Stœchiométrie de solides ioniques

1. On considère le carbonate de sodium, solide ionique de formule Na_2CO_3 . Sachant que l'atome de sodium appartient à la première colonne du tableau périodique, donner la formule de l'ion sodium présent dans le solide. En déduire la charge z de l'ion carbonate CO_3^z .
2. L'élément phosphore est un élément chimique important pour la croissance des plantes et il est couramment apporté par un amendement en engrais. Cet élément chimique se trouve en abondance dans un minerai naturel l'apatite. La fluoroapatite est une variété d'apatite contenant l'ion calcium, l'ion phosphate PO_4^{3-} et l'ion fluorure dont la formule brute est $\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y\text{F}$ où x et y sont des entiers. Sachant que l'élément calcium appartient à la deuxième colonne du tableau périodique et l'élément fluor à l'avant dernière colonne, déterminer les valeurs x et y possibles pour $1 < y < 5$.



Exercices d'entraînement

10

Espèces iodées

L'iode appartenant à la 5^{ème} période, il peut effectuer de l'hypervalence. Donner les représentations de Lewis comportant le moins de charges formelles des molécules ou ions suivants.

1. Les composés interhalogénés ICl_2^- , ICl_3 , ICl_4^- et IF_5 .
2. IO_4^-
3. I_3^- (non cyclique), ayant les mêmes propriétés chimiques que le diiode I_2 , mais ayant l'avantage d'être beaucoup plus soluble dans l'eau.

11

Un gaz noble effectuant des liaisons chimiques

Bien qu'étant chimiquement inertes, certains gaz nobles, comme le xénon, de part leur position dans la classification périodique, peuvent former des molécules, Justifier.

Proposer une représentation de Lewis des molécules suivantes : XeF_2 , XeF_4 , XeF_2O_2 , XeO_3 et XeO_4 .

12

Angle de valence des molécules de méthane, d'ammoniac et d'eau

1. Représenter les molécules de méthane, d'ammoniac et d'eau dans leur géométrie d'après la méthode VSEPR. Justifier en donnant la nomenclature de Gillespie, la figure de répulsion et enfin la géométrie de la molécule.
2. Quel devrait-être l'angle de valence dans chacun des cas si la figure de répulsion était régulière ?
3. En réalité les angles de valence mesurés sont différents d'une molécule à l'autre. Attribuer en justifiant l'angle correspondant à chaque molécule :

$$\alpha_1 = 104,5^\circ ; \alpha_2 = 109,5^\circ ; \alpha_3 = 107,0^\circ$$

13

Influence des liaisons multiples sur la géométrie

Quel angle devrait-on mesurer entre les liaisons C – H du méthanal, en respectant la figure de répulsion donnée par la méthode VSEPR ? On mesure en réalité 116° , justifier.

14

Angle entre liaisons

1. Donner les deux représentations de Lewis différentes de la molécule de dioxyde d'azote NO_2 . Quelle représentation vous semble la plus représentative de la molécule ?
2. Donner la représentation de Lewis, la formule structurale de Gillespie en AX_mE_n , le polyèdre de coordination et la géométrie de la molécule prévue par la méthode VSEPR de chaque représentation
3. Expérimentalement, l'angle $\widehat{\text{ONO}}$ vaut 134° . Conclure sur la représentation de Lewis la plus représentative de la molécule.

15

Angle entre liaisons

Expérimentalement, les angles entre les liaisons A–H dans les composés suivants sont donnés tableau suivant.

molécule	NH_3	PH_3	AsH_3
angle $\widehat{\text{HAH}}$ ($^\circ$)	106,7	93,3	92,1

Interpréter ce phénomène à partir de vos connaissances sur l'origine électrostatique de la méthode VSEPR (on rappelle que les atomes d'azote, de phosphore et d'arsenic sont dans la même colonne de la classification périodique).

16

Moment dipolaire de l'ion cyanure

L'ion cyanure CN^- possède, d'après la source consultée (<https://www.colby.edu/chemistry/>), un moment dipolaire d'une valeur égale à 0,509 D. On se propose de retrouver cette valeur par calcul.

1. Représenter la formule de Lewis de l'ion cyanure.
2. Quel atome porte une charge formelle négative ?

La source consultée indique également que chaque atome porte une charge partielle dont les nombres de charges partielles sont $q(\text{C}) = -0,542$ pour l'atome de carbone et $q(\text{N}) = -0,458$ pour l'atome d'azote. L'existence d'un moment dipolaire pour cet ion est liée à la différence positive notée δ entre ces nombres de charges partielles. Pour le calcul de ce moment dipolaire, tout se passe comme si, l'atome d'azote portait la charge partielle fictive δe et l'atome de carbone, la charge partielle fictive $-\delta e$.

3. Montrer que les valeurs proposées des nombres de charges partielles $q(\text{C})$ et $q(\text{N})$ sont plausible avec charge totale de l'édifice.
4. Exprimer le moment dipolaire de cet ion en fonction de $q(\text{C})$, $q(\text{N})$, de la charge élémentaire e et de la longueur de la liaison ℓ_{CN} .
5. Faire l'application numérique et comparer la valeur obtenue à la valeur proposée.
6. Représenter le vecteur moment dipolaire de cet ion sur le schéma de Lewis représenté à la question 1.

Données : $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $\ell_{\text{CN}} = 1,19 \cdot 10^{-10} \text{ m}$;
 $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

17

Moment dipolaire de l'acide hypochloreux
HOCl (hors programme : besoin de la notion de vecteur que l'on reverra plus tard dans l'année)

Le moment dipolaire de la molécule d'eau est de 1,85 D et l'angle de liaison vaut $104,5^\circ$. Dans la molécule d'oxyde de dichlore OCl_2 , l'angle de liaison est de 111° et le moment dipolaire vaut 0,58 D.

Calculer une estimation du moment dipolaire de l'acide hypochloreux HOCl pour lequel l'angle de liaison est de $102,5^\circ$.

Données : $\chi(\text{H}) = 2,20$; $\chi(\text{O}) = 3,44$; $\chi(\text{Cl}) = 3,16$