

Ex-SM3.1 Représentation de Lewis

Représenter le mésomère le moins chargé en forme de Lewis des molécules acycliques suivantes. L'atome central est représenté en gras en cas d'ambiguïté.

- 1) H_2O , ion hydroxyde OH^- , ion hydronium H_3O^+ , peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , proton H^+ .
- 2) Ammoniac NH_3 , ammonium NH_4^+ , amidure NH_2^- .
- 3) Quelques gaz : dihydrogène, méthane CH_4 , difluor F_2 , dichlore Cl_2 , dioxygène O_2 , diazote N_2 , monoxyde de carbone CO , dioxyde de carbone CO_2 , ozone O_3 .
- 4) Quelques composés (NO) : monoxyde d'azote NO , ion nitronium NO_2^+ , ion nitrite NO_2^- , ion nitrate NO_3^- puis quelques dimères NNO , $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}$, $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2$, $\text{ON}-\text{NO}$
- 5) Le nitrosyle NO^+ :
 - a) Proposer une structure.
 - b) Le nitrosyle est formé par la réaction $\text{NO} \rightarrow \text{NO}^+ + e^-$. En partant de la structure de Lewis du monoxyde d'azote (cf. 2)), et en arrachant l'électron célibataire, on obtient le bon mésomère.
- 6) Les acides : cyanhydrique HCN , bicarbonique H_2CO_3 , sulfurique H_2SO_4 , méthanoïque $\text{H}-\text{COOH}$, méthanol CH_3OH , acide hypochloreux HClO , nitrique HNO_3 .
- 7) Les bases : Effectuer l'exercice sans regarder les formes acides de la question précédente, puis vérifier. Ion cyanure CN^- , ion carbonate CO_3^{2-} , ion sulfate SO_4^{2-} , ion méthanoate $\text{H}-\text{COO}^-$, ion méthanolate CH_3O^- , ion hypochlorite ClO^- .
- 8) AlCl_3 , ICl_3 , O_2^{2-} , BrO^- , CCl_4 , BBr_3 , BH_4^- , PH_4^+ , PCl_5 , SF_6 , ion perchlorate ClO_4^- , trioxyde de soufre SO_3 , dioxyde de soufre SO_2 , phosgène Cl_2CO .
- 9) Des classiques rédox :
 - a) l'ion permanganate MnO_4^- ($_{25}\text{Mn}$)
 - b) l'ion dichromate $[\text{O}(\text{CrO}_3)_2]^{2-}$ où chaque chrome ($_{24}\text{Cr}$) a le même nombre d'oxydation
 - c) l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ où un soufre est l'atome central entouré de trois O et un S.

Ex-SM3.2 Théorie de Lewis et Méthode VSEPR

- 1) Déterminer la forme des molécules suivantes et les dessiner sans regarder le cours : PCl_5 , CO_2 , SF_6 , NO_3^- , SO_4^{2-} , SO_2 , H_3O^+ , IF_5O , NH_2^- , BeCl_2 , AlCl_3 , ClO_2^- , ClO_3^- , NH_4^+ .
- 2) Quel est l'angle que font les liaisons dans l'ion nitronium NO_2^+ ?
- 3) Estimer l'angle que font les liaisons dans l'ion nitrite NO_2^- .
- 4) L'angle expérimental que font les liaisons dans le dioxyde d'azote NO_2 est de 134° . Que peut-on en conclure quant au mésomère le plus stable ?

Ex-SM3.3 Géométrie des composés iodés [C19/40]

L'iode forme de nombreux composés avec l'oxygène ou les autres halogènes. Citons : IO_3^- , IO_4^- , ICl_2^+ , ICl_4^- , ICl_3 , ICl_4^+ .

→ Pour chacun de ces édifices, donner une formule de Lewis (on écrira directement le mésomère de plus fort poids)

→ par la méthode V.S.E.P.R., déduire la géométrie globale de l'édifice, puis, en optimisant la position des doublets libres, la géométrie réelle de la matière.

Ex-SM3.4 Le chlorure stanneux [C20/663]

Le chlorure d'étain (II) SnCl_2 est utilisé en tant qu'agent réducteur en chimie organique.

- 1) Proposer une représentation de Lewis de la molécule de chlorure d'étain (II) ne faisant pas apparaître de charge formelle.
- 2) Peut-on qualifier SnCl_2 d'acide de Lewis? de base de Lewis? Justifier.
- 3) Prévoir la géométrie de la molécule, et donner une valeur approchée de l'angle $\text{Cl}-\text{Sn}-\text{Cl}$.
- 4) Expérimentalement, on a déterminé la valeur de cet angle $\text{Cl}-\text{Sn}-\text{Cl}$: 95° . Proposer une interprétation.

5) Les rayons covalents des atomes d'étain et de chlore sont respectivement égaux à $r(\text{Sn}) = 147 \text{ pm}$ et $r(\text{Cl}) = 95 \text{ pm}$. Déterminer la longueur de la liaison Sn—Cl.

Données : $Z(\text{Sn}) = 50$ et $Z(\text{Cl}) = 7$.

Ex-SM3.5 Composés halogénés du phosphore [C20/663]

- 1) Quelle est la géométrie du pentafluorure de phosphore PF_5 ? Indiquer la valeur des angles.
- 2) Dans l'état solide, le pentachlorure de phosphore possède une structure ionique faisant intervenir les espèces PCl_4^+ et PCl_6^- . Déterminer la géométrie de ces deux ions.
- 3) Proposer trois géométries possibles pour le composé PCl_3F_2

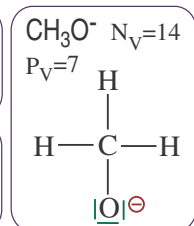
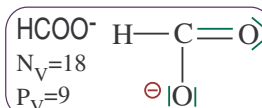
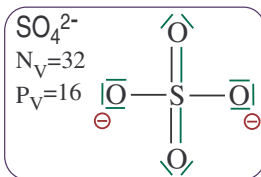
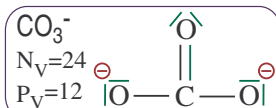
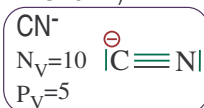
■ Comment établir la formule de Lewis d'une molécule ?

□ **Méthode 1.**— Pour écrire la formule de Lewis d'un édifice (molécule ou ion) :

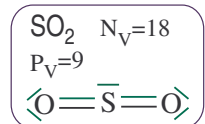
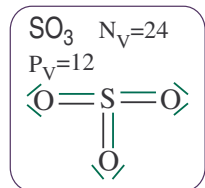
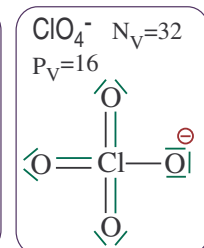
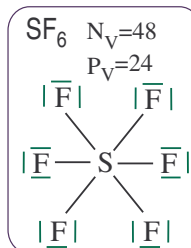
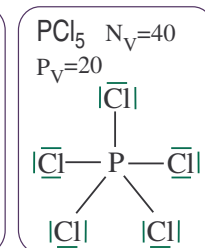
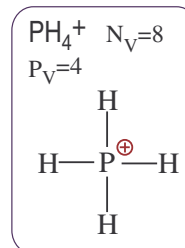
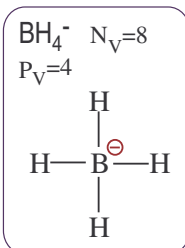
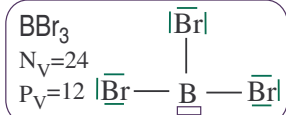
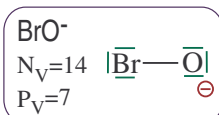
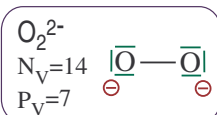
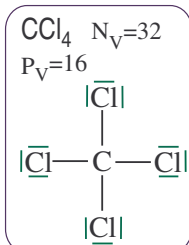
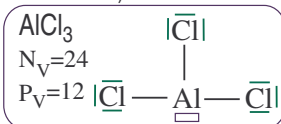
- ① Déterminer le nombre N_V d'électrons de valence de l'édifice ;
- ② En déduire le nombre P_V de doublets d'électrons (liants ou libres) et (si N_V est impair) l'existence d'un électron célibataire ;
- ③ Disposer les éléments autour de l'atome central **avec une simple liaison** ;
- ④ Compléter (avec des **liaisons multiples** ou des **doublets non liants**) pour respecter la règle de l'octet et du duet ;
- ⑤ Calculer les **charges formelles**.

Solution Ex-SM3.1

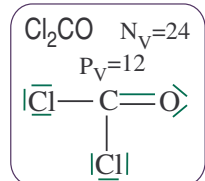
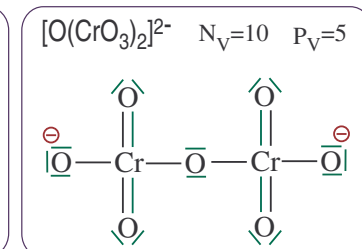
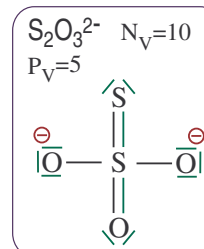
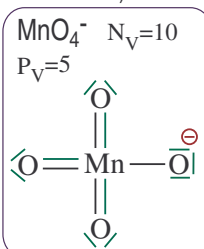
EX-SM3.1.7)



EX-SM3.1.8)



EX-SM3.1.9)



Complément : 9.a) $_{25}\text{Mn} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$: 7 électrons de valence pour le manganèse.
 Donc : $N_V(\text{MnO}_4^-) = 7 \cdot 1 + 6 \cdot 4 + 1 = 32$ et $P_V = 16$.

9.b) $_{24}\text{Cr} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$: 6 électrons de valence pour le chrome.
 Donc : $N_V([\text{O}(\text{CrO}_3)_2]^{2-}) = 2 \cdot 6 + 7 \cdot 6 + 2 = 56$ et $P_V = 28$.

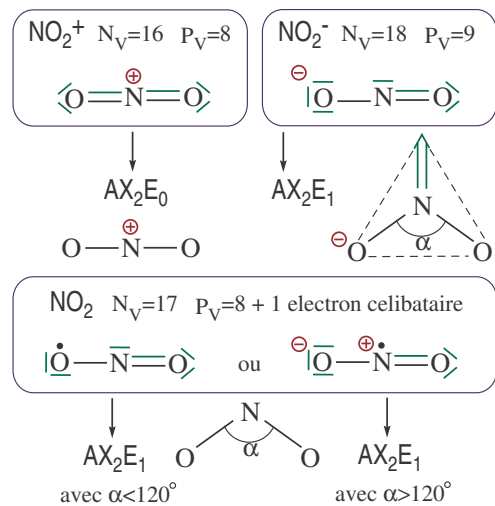
Solution Ex-SM3.2

	VSEPR	Figure de répulsion	Géométrie de la molécule	Angle des liaisons
PCl_5	AX_5E_0	bipyramide trigonale	bipyramide trigonale	$\alpha = 90^\circ / 120^\circ$
CO_2	AX_2E_0	segment	linéaire	$\alpha = 180^\circ$
SF_6	AX_6E_0	octaèdre	octaédrique	$\alpha = 90^\circ$
NO_3^-	AX_3E_0	triangle équilatéral	triangulaire équilatéral	$\alpha = 120^\circ$
SO_4^{2-}	AX_4E_0	tétraèdre	tétraédrique	$\alpha = 109,5^\circ$
SO_2	AX_2E_1	triangle équilatéral	molécule coudée	$\alpha < 120^\circ$
1) H_3O^+	AX_3E_1	tétraèdre	pyramide à base triangulaire	$\alpha < 109,5^\circ$
IF_5O	AX_6E_0	octaèdre	octaédrique	$\alpha = 90^\circ$
NH_2^-	AX_2E_2	tétraèdre	molécule coudée	$\alpha < 109,5^\circ$
BeCl_2	AX_2E_0	segment	molécule linéaire	$\alpha = 180^\circ$
AlCl_3	AX_3E_0	triangle équilatéral	triangulaire équilatéral	$\alpha = 120^\circ$
ClO_2^-	AX_2E_2	tétraèdre	molécule coudée	$\alpha < 109,5^\circ$
ClO_3^-	AX_3E_1	tétraèdre	pyramide à base triangulaire	$\alpha < 109,5^\circ$
NH_4^+	AX_4E_0	tétraèdre	tétraédrique	$\alpha = 109,5^\circ$

2) Ion nitronium NO_2^+ (cf. ci-contre) : la structure VSEPR est AX_2E_0 . Donc la molécule est linéaire. $\alpha = 180^\circ$.

3) Ion nitrite NO_2^- (cf. ci-contre) : la structure VSEPR est AX_2E_1 . Donc : molécule coudée, s'incrinant dans une figure de répulsion triangulaire pas tout à fait équilatérale car le doublet non liant prend plus de place que les doublets liants. Donc $\alpha < 120^\circ$. Expérimentalement : $\alpha = 115^\circ$.

4) Pour le dioxyde d'azote, la structure VSEPR est AX_2E_1 quel que soit le mésomère. Mais puisque l'angle expérimental que font les liaisons est de 134° , c'est le mésomère pour lequel l'électron célibataire est sur l'azote qui est le plus stable (bien que ce ne soit pas le mésomère le moins chargé, comme on aurait pu s'y attendre).



Solution Ex-SM3.4

1) La configuration électronique fondamentale de Sn s'écrit :

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^2$. Sn possède donc quatre électrons de valence.

La configuration électronique fondamentale de Cl s'écrit :

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Cl possède donc sept électrons de valence.

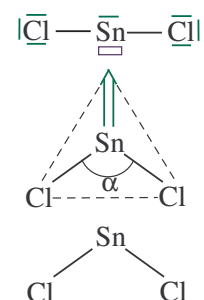
On a donc pour SnCl_2 : $N_V = 4 \cdot 1 + 7 \cdot 2 = 18$ et $P_V = 9$. Sn est l'atome central. On en déduit la représentation de Lewis ci-après.

L'absence d'un doublet d'électrons par rapport à l'octet pour Sn se traduit par une lacune électronique sur l'atome.

2) SnCl_2 peut être qualifié d'acide de Lewis puisqu'il possède une lacune électronique. Il peut aussi être qualifié de base de Lewis du fait de la présence d'un doublet non liant sur l'atome d'étain.

3) D'après la représentation de Lewis de la molécule, l'atome central Sn est de type AX_2E_1 . D'après la théorie VSEPR, la figure de répulsion correspondante est triangulaire plane. La présence d'un doublet non liant sur Sn conduit à une géométrie coudée pour SnCl_2 .

Pour l'angle $\text{Cl}-\text{Sn}-\text{Cl}$, on peut prévoir une valeur approchée de 120° .



4) L'atome central porte un doublet non liant, qui dans le modèle VSEPR occupe un volume angulaire plus important qu'une liaison covalente. Ceci entraîne pour la structure AX_2E_1 , une valeur de l'angle de liaison inférieure à celle prévue par la figure de répulsion, ce qui justifie que l'angle $Cl-Sn-Cl$ soit inférieur à 120° .

5) La longueur de la liaison $Sn-Cl$ est égale à la somme des rayons covalents des atome d'étain et de chlore : $d(Sn-Cl) = r_{Sn} + r_{Cl} = 147 + 95$ soit : $d(Sn-Cl) = 242 \text{ pm}$.

Solution Ex-SM3.5

1) Pour PF_5 : $N_V = 1.5 + 5.7 = 40$ et $P_V = 20$. P est l'atome central ; il est hypervalent dans ce composé. On en déduit la formule de Lewis (cf. ci-après).

L'atome central P est de type AX_5E_0 d'après la théorie VSEPR : la géométrie correspondante est **bipyramide à base triangulaire**. Dans cette structure, les angles $F_{ax}-P-F_{\text{éq}}$ sont égaux à 90° et les angles $F_{\text{éq}}-P-F_{\text{éq}}$ sont égaux à 120° .

2) • Pour PCl_4^+ : $N_V = 1.5 + 4.7 - 1 = 32$ et $P_V = 16$. D'où la formule de Lewis ci-après.

L'atome central P est de type AX_4E_0 d'après la théorie VSEPR : la géométrie correspondante est un **tétraèdre**.

• Pour PCl_6^- : $N_V = 1.5 + 6.7 + 1 = 48$ et $P_V = 24$. D'où la formule de Lewis ci-après.

L'atome central P est de type AX_6E_0 d'après la théorie VSEPR : la géométrie correspondante est un **octaèdre**.

3) PCl_3F_2 (de type AX_5E_0 d'après la théorie VSEPR) possède une structure **bipyramidale à base triangulaire**. En fonction de la position des différents atomes liés à P , on peut proposer les trois géométries suivantes :

(a) 2 F en position axiale

(b) 1 F en position axiale ; 1 F en position équatoriale

(c) 2 F en position équatoriale.

