

# 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 :

1. L'eau  $\text{H}_2\text{O}$  et le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  (remarque : une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène s'appelle de l'eau oxygénée).
2. Le méthane  $\text{CH}_4$  (gaz naturel) et le tétrachlorométhane  $\text{CCl}_4$  (aussi appelé tétrachlorure de carbone, solvant courant mais cancérogène).
3. L'ammoniac  $\text{NH}_3$  et l'hydroxylamine  $\text{NH}_2\text{OH}$ .
4. Le chlorure d'hydrogène  $\text{HCl}$  (dont la solution aqueuse s'appelle l'acide chlorhydrique) et le chlorure d'iode  $\text{ICl}$ .
5. Le méthanal  $\text{HCHO}$  (dont la solution aqueuse s'appelle le formol).
6. Le phosgène  $\text{COCl}_2$  (gaz très toxique, produit à plusieurs milliers de tonnes par an pour l'industrie des polymères).
7. Le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ .
8. L'acide cyanhydrique  $\text{HCN}$  (mortel par simple inhalation mais possède une douce odeur d'amande amère...)
9. L'éthyne  $\text{C}_2\text{H}_2$ , de nom courant acétylène, utilisé dans les chalumeaux du même nom.
10. Le dioxygène  $\text{O}_2$ , le diazote  $\text{N}_2$ , 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 :

1. L'acide nitrique  $\text{HNO}_3$ , l'atome d'azote étant un atome central.
2. L'ion hydrazinium  $\text{N}_2\text{H}_5^+$
3. L'ion oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et l'ion  $\text{H}_3\text{S}^+$ .
4. L'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$  et l'ion phosphonium  $\text{PH}_4^+$ .
5. L'ion tétrahydruroborate  $\text{BH}_4^-$  et tétrafluoroborate  $\text{BF}_4^-$
6. L'ion hypobromite  $\text{BrO}^-$
7. L'ion peroxyde  $\text{O}_2^{2-}$
8. L'ion nitrate  $\text{NO}_3^-$ , l'atome d'azote étant un atome central.
9. L'ion azoture  $\text{N}_3^-$ , qui n'est pas un composé cyclique.

10. Les ions carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  et hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$

3

### Représentations de Lewis de composés lacunaires

1. Calculer le nombre de paires de valence de l'hydrure de bore  $\text{BH}_3$ . Que peut-on en conclure vis-à-vis de la règle de l'octet ?
2. Donner les représentations de Lewis des molécules suivantes et ne présentant aucune charge formelle.
  - 2.1. L'hydrure de lithium  $\text{LiH}$  et l'hydrure de sodium  $\text{NaH}$
  - 2.2. Le dihydrure de beryllium  $\text{BeH}_2$
  - 2.3. Le tribromure de bore  $\text{BBr}_3$
  - 2.4. Le niture d'aluminium  $\text{AlN}$
3. Proposer une forme de Lewis ne présentant aucune charge formelle pour le trichlorure d'aluminium  $\text{AlCl}_3$ . En fait, à l'état solide ce composé existe plutôt sous forme de dimère cyclique  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ . 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 :

- 1.1. Le trichlorure de phosphore  $\text{PCl}_3$ , le pentachlorure de phosphore  $\text{PCl}_5$  et  $\text{PCl}_2\text{F}_3$
- 1.2.  $\text{PCl}_6^-$  et le tétrabromure de phosphonium  $\text{PBr}_4^+$ .
- 1.3. Composés phosphatés
  - L'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$
  - L'ion dihydrogénophosphate  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$
  - L'ion hydrogénophosphate  $\text{HPO}_4^{2-}$
  - L'ion phosphate  $\text{PO}_4^{3-}$

#### 2. Hypervalence du soufre

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

- 2.1. Le dichlorure de soufre  $\text{SCl}_2$ , le tétrachlorure de soufre  $\text{SCl}_4$  et l'hexafluorure de soufre  $\text{SF}_6$ .
- 2.2. Le dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$ , et le trioxyde de soufre  $\text{SO}_3$  (produits de base de la synthèse industrielle de l'acide sulfurique).
- 2.3. L'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , les ions hydrogénosulfate  $\text{HSO}_4^-$  et les ions sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$

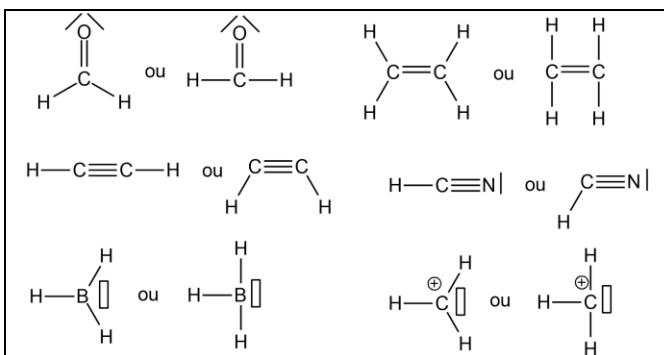
**5****Géométrie des molécules**

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 <sub>2</sub>					
Trihydruroboré	BH <sub>3</sub>					
Dioxyde d'azote	NO <sub>2</sub>					
Méthane	CH <sub>4</sub>					
Ion oxonium	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>					
Eau	H <sub>2</sub> 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**

- 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  $\mu_{\text{exp}} = 1,07 \text{ D}$ .

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

Donnée : 1 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<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, PCl<sub>3</sub>.

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

**9****Stœchiométrie de solides ioniques**

- On considère le carbonate de sodium, solide ionique de formule Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. 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<sub>3</sub> <sup>$z$</sup> .
- 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 minéral naturel l'apatite. La fluoroapatite est une variété d'apatite contenant l'ion calcium, l'ion phosphate PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> et l'ion fluorure dont la formule brute est Ca <sub>$x$</sub> (PO<sub>4</sub>) <sub>$y$</sub> 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<sup>ème</sup> 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  $\text{ICl}_2^-$ ,  $\text{ICl}_3$ ,  $\text{ICl}_4^-$  et  $\text{IF}_5$ .
2.  $\text{IO}_4^-$
3.  $\text{I}_3^-$  (non cyclique), ayant les mêmes propriétés chimiques que le diiode  $\text{I}_2$ , 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 :  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_2\text{O}_2$ ,  $\text{XeO}_3$  et  $\text{XeO}_4$ .

**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  $116^\circ$ , justifier.

**14**

### Angle entre liaisons

1. Donner les deux représentations de Lewis différentes de la molécule de dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$ . 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  $134^\circ$ . 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	$\text{NH}_3$	$\text{PH}_3$	$\text{AsH}_3$
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  $\text{CN}^-$  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  $\delta$  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  $\delta e$  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 plausibles 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  $\ell_{\text{CN}}$ .
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  $\text{OCl}_2$ , l'angle de liaison est de  $111^\circ$  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 :**  $\chi(\text{H}) = 2,20$  ;  $\chi(\text{O}) = 3,44$  ;  $\chi(\text{Cl}) = 3,16$