

Molécules

I. STRUCTURE DE LEWIS

- Il faut toujours commencer par dessiner un squelette atomique (souvent avec un atome central) et se placer dans l'hypothèse où tous les atomes satisfont la règle de l'octet (sauf bien sûr H et He). Dans ce cadre, on peut alors calculer le nombre d'insaturations donné par la formule de 1^{ère} année ou par la règle des $6N+2$ électrons. Ensuite il suffit de compléter l'octet autour de chaque atome. Il faut ensuite faire intervenir la mésomérie et éventuellement dépasser l'octet pour certains atomes.

règle des $6N+2$ électrons

$$n_i = [(6N+2)-V]/2$$

N est le nombre d'atomes différents de H

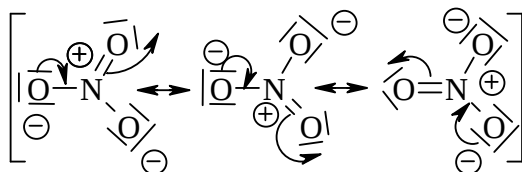
V est le nombre d'électrons de valence

rq1 : si $n_i < 0$, alors au moins un des atomes ne satisfait pas la règle de l'octet (on parle d'hypervalence, cas de S ou P par exemple).

rq2 : si $n_i > 0$, il peut exister une formule où au moins un des atomes ne satisfait pas la règle de l'octet (dans ce cas, $n_i \text{ réel} > n_i \text{ calculé}$).

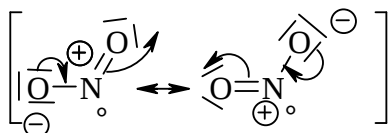
ion nitrate : NO_3^-

$$N = 4 ; V = 5 + 3 \cdot 6 + 1 = 24 ; n_i = 1$$



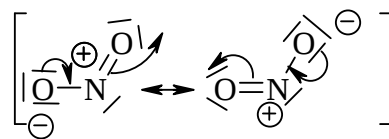
dioxyde d'azote : NO_2

$$N = 3 ; V = 5 + 2 \cdot 6 = 17 ; n_i = 1,5 \text{ donc } n_i \geq 1$$



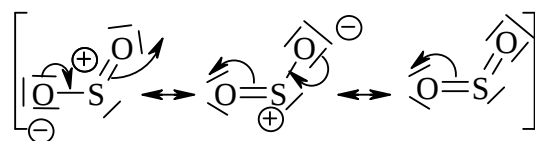
ion nitrite : NO_2^-

$$N = 3 ; V = 5 + 2 \cdot 6 + 1 = 18 ; n_i = 1$$



dioxyde de soufre : SO_2

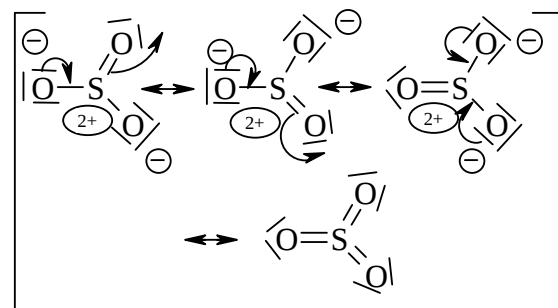
$$N = 3 ; V = 3 \cdot 6 = 18 ; n_i = 1$$



La troisième formule ne satisfait plus ni la règle de l'octet, ni la règle des $6N+2$, mais elle minimise les charges formelles et a donc un poids statistique non négligeable.

trioxyde de soufre : SO_3

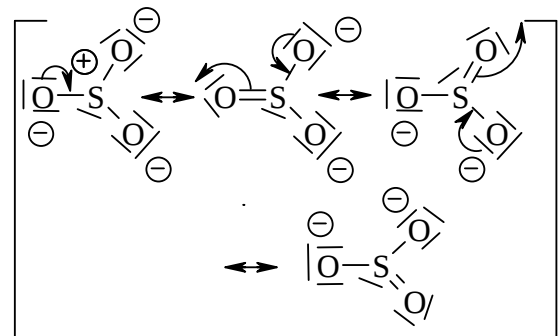
$$N = 4 ; V = 4 \cdot 6 = 24 ; n_i = 1$$



Même remarque que précédemment pour la quatrième formule.

ion sulfite : SO_3^{2-}

$$N = 4 ; V = 4 \cdot 6 + 2 = 26 ; n_i = 0$$

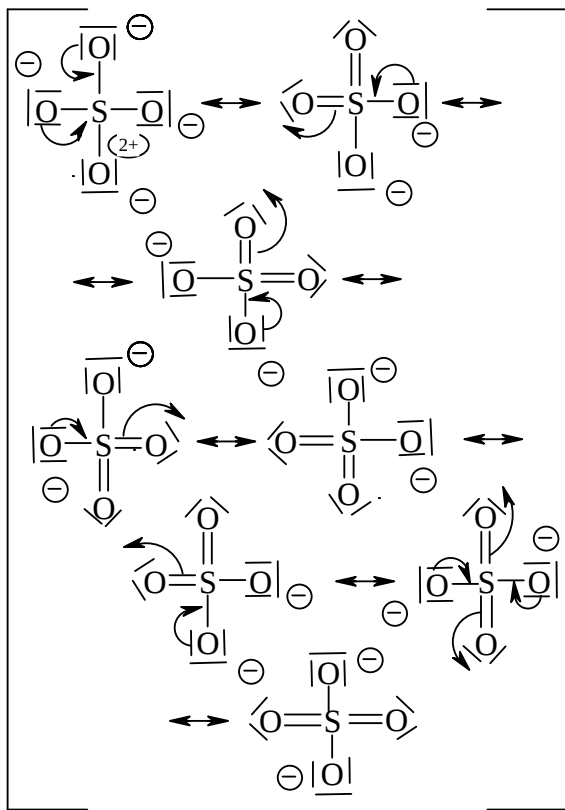


Même remarque que précédemment

pour les trois dernières formules.

ion sulfate : SO_4^{2-}

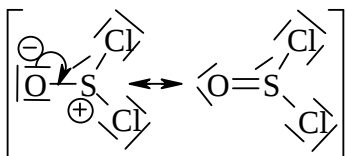
$N = 5$; $V = 5 \cdot 6 + 2 = 32$; $n_i = 0$



Même remarque que précédemment pour toutes les formules sauf la première.

chlorure de thionyle : SOCl_2

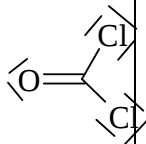
$N = 4$; $V = 2 \cdot 6 + 2 \cdot 7 = 24$; $n_i = 0$



Même remarque que précédemment pour la dernière formule.

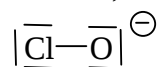
phosgène : COCl_2

$N = 4$; $V = 4 + 6 + 2 \cdot 7 = 24$; $n_i = 1$



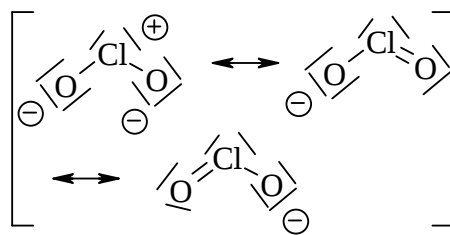
ion hypochlorite : ClO^- ,

$N = 2$; $V = 7 + 6 + 1 = 14$; $n_i = 0$;



ion chlorite : ClO_2^-

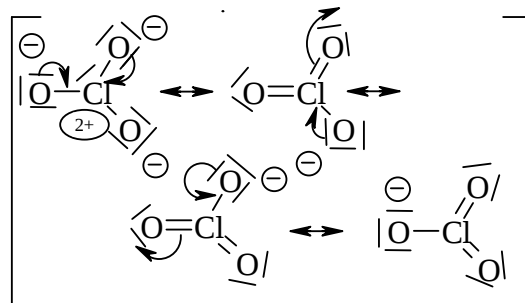
$N = 3$; $V = 7 + 2 \cdot 6 + 1 = 20$; $n_i = 0$



Même remarque que précédemment pour toutes les formules sauf la première.

ion chlorate : ClO_3^-

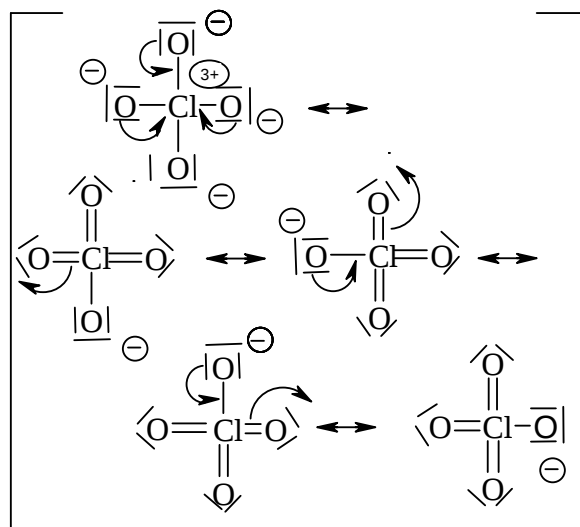
$N = 4$; $V = 7 + 3 \cdot 6 + 1 = 24$; $n_i = 0$



Même remarque que précédemment pour toutes les formules sauf la première.

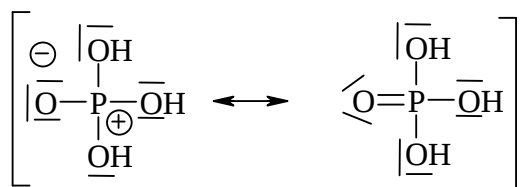
ion perchlorate : ClO_4^-

$N = 5$; $V = 7 + 4 \cdot 6 + 1 = 32$; $n_i = 0$



Même remarque que précédemment pour toutes les formules sauf la première.

acide phosphorique (ou orthophosphorique) : H_3PO_4
 $N = 5$; $V = 5 + 4 \cdot 6 + 3 \cdot 1 = 32$; $n_i = 0$

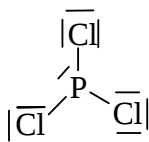


Même remarque que précédemment pour la dernière formule.

trichlorure de phosphore : PCl_3 ,

$N = 4$; $V = 5 + 3 \cdot 7 = 26$;

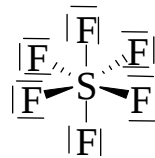
$n_i = 0$;



hexafluorure de soufre : SF_6

$N = 7$; $V = 6 \cdot 7 + 6 = 48$; $n_i = -1$!

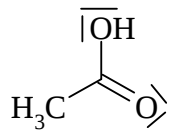
Un des atomes ne satisfait pas la règle



de l'octet.

acide acétique : $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$

$N = 4$; $V = 2 \cdot 4 + 2 \cdot 6 + 4 \cdot 1 = 24$; $n_i = 1$



2. Un acide est d'autant plus fort que sa base est stable. Or les bases sont des mono-anions ; elles sont d'autant plus stables que la charge est délocalisée sur plus d'atomes. D'après l'exercice 1., ClO^- est moins stable que ClO_2^- , lui-même que ClO_3^- . Donc l'acide le plus fort est HClO_3 .

II. V.S.E.P.R

L'ion nitrate est plan triangulaire (triangle équilatéral).

Le dioxyde d'azote est une molécule coudée ; les trois atomes forment un triangle isocèle ($\alpha(\text{ONO}) < 120^\circ$).

L'ion nitrite est un ion coudé ; les trois atomes forment un triangle isocèle ($\alpha(\text{ONO}) < 120^\circ$).

Le dioxyde de soufre est une molécule coudée ; les trois atomes forment un triangle isocèle ($\alpha(\text{OSO}) < 120^\circ$).

Le trioxyde de soufre est une molécule plane triangulaire (triangle équilatéral).

L'ion sulfite est un ion pyramidal (les trois liaisons SO sont de même longueur) et $\alpha(\text{OSO}) < 109^\circ$.

L'ion sulfate est un ion tétraédrique (tétraèdre régulier).

Le chlorure de thionyle est une molécule pyramidale irrégulière.

Le phosgène est une molécule plane triangulaire (triangle isocèle).

L'ion hypochlorite est linéaire.

L'ion chlorite est coudé ($\alpha(\text{OCIO}) < 109^\circ$).

L'ion chlorate est pyramidal (les trois liaisons ClO sont de même longueur) et $\alpha(\text{OCIO}) < 109^\circ$.

L'ion perchlorate est tétraédrique (tétraèdre régulier).

L'acide phosphorique est tétraédrique (tétraèdre dont 3 faces sont des triangles isocèles).

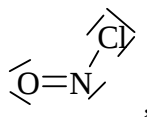
Le trichlorure de phosphore est pyramidal (les trois liaisons PCl sont de même longueur) et $\alpha(\text{ClPCl}) < 109^\circ$.

L'hexafluorure de soufre est octaédrique.

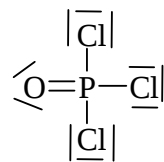
Le carbone fonctionnel de l'acide acétique est plan triangulaire.

CS_2 (tout comme CO_2) est linéaire car $\text{S}=\text{S}$.

NOCl est une molécule coudée irrégulière car

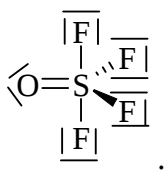


POCl_3 est une molécule



pyramidale car

SOF₄ est une molécule bipyramide à base triangle car



Le doublet le plus répulsif S=O se place en position équatoriale.

III. MÉTHODE DES OM (CLOA)

1. Molécules A₂. On peut calculer l'indice de liaison i_l à chaque fois.

rappel : E_l ≈ Δ_rH°

- a) l augmente de H₂ (σ² σ*⁰) à H₂⁺ (σ¹ σ*⁰) car il y a moins d'électrons liants (i_l passe de 1 à 0,5) ; l'énergie de liaison diminue.

l augmente de Li₂ (σ² σ*⁰) à K₂ (i_l reste égal à 1) car les OA impliquées dans la CLOA sont de plus en plus diffuses (leur nombre quantique principal augmente ou plus simplement on descend la colonne des alcalins). Si l augmente alors l'énergie de liaison diminue.

- b) On constate une anomalie pour F₂ car c'est un atome très petit et très électronégatif. La liaison est courte (car 2 atomes petits) mais fragile (car il y a répulsion des 2 atomes électronégatifs).

En général, le diagramme de X₂ n'est pas corrélé.

l augmente de Cl₂ (σ_s² σ_s*² σ_p² π₁² π₂² π₁*² π₂*²) à I₂ car les OA impliquées dans la CLOA sont de plus en plus diffuses (leur nombre quantique principal augmente ou plus simplement on descend la colonne des halogènes). Si l augmente alors l'énergie de liaison diminue.

- c) O₂ : σ_s² σ_s*² σ_p² π₁² π₂² π₁*¹ π₂*¹ (le diagramme n'est pas corrélé)

N₂ : σ_s² σ_s*² π₁² π₂² σ_p² π₁*⁰ π₂*⁰ (le diagramme est corrélé)

O₂ possède des électrons célibataires antiliants plus faciles à arracher.

2. Molécules AB

- a) Les molécules isoélectroniques sont des molécules ayant le même nombre d'électrons "périphériques". Dans les exemples proposés, il y a 10 électrons à placer dans le diagramme des OM. Celui de N₂ est corrélé ; il est vraisemblable que les autres le soient aussi.

Par conséquent, les molécules ou ions considérés auront des propriétés physiques et chimiques semblables (longueur de liaison, diamagnétisme...)

BO possède 9 électrons, on peut proposer CN comme molécule isoélectronique (carbure d'azote).

- b) Le pourcentage ionique d'une liaison polarisée A–B est noté α tel que :

μ = q AB avec μ = norme du vecteur moment dipolaire (en C.m)

q = valeur absolue de la charge (en Coulomb) placée aux points A et B

AB = distance (en m) entre les atomes A et B

Il est plus pratique d'utiliser le Debye = 3,33 10⁻³⁰ C.m comme unité pour μ.

d'exprimer q = αe avec e charge élémentaire

Donc α = μ / e AB

On trouve pour HCl : 17,4%, HBr : 11,6% et HI : 4,9%.

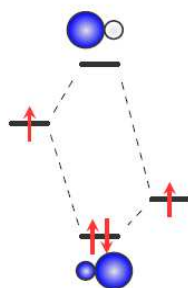
On constate que la polarisation de la liaison (c.-à-d. la charge partielle développée sur les atomes) diminue avec l'électronégativité de l'atome d'halogène.

3. Monoxyde d'azote.

- N : 5 e de valence et O : 6 e de valence donc au total $N_e = 11$ impair donc NO est forcément paramagnétique...
- Diagramme corrélié : l'électron célibataire est sur un niveau antiliant donc il faut arracher cet électron pour renforcer la liaison. L'ordre de liaison va augmenter.
- indice de liaison de NO = $(6 - 1) / 2 = 5/2 = 2,5$
 indice de liaison de $N_2 = (6 - 0) / 2 = 3$
 indice de liaison de $O_2 = (6 - 2) / 2 = 2$
 On a donc $d(O_2) > d(NO) > d(N_2)$ $d = \text{distance}$
 et $D(O_2) < D(NO) < D(N_2)$ $D = \text{énergie de dissociation}$

4. Potentiels d'ionisation

- PI de $F_2 < \text{PI de F}$ car l'électron arraché se trouve sur une Orbitale plus haute en énergie.
- PI de $N_2 > \text{PI de N}$
- PI de $O_2 < \text{PI de O}$



H HHe⁺ He

5. Diagramme : He à droite $H + He^+ \rightarrow HHe^+$

OM liante de type σ développée sur He plus électronégatif
 OM antiliante de type σ^* développée sur H avec présence d'un plan nodal.
 L'attribution des schémas est donc "évident" : He est à gauche.