

Lewis - Moment dipolaire - VSEPR

Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

2018-10-10

Question de cours :

Modèle VSEPR : Origine, application et limite.

Exercice 1 : Composés du bismuth

Le bismuth a pour numéro atomique $Z = 83$. Il peut se combiner avec le fluor pour donner BiF_3 et BiF_4^+ .

- 1 Préciser la configuration électronique du bismuth. Vous donnerez son emplacement dans le tableau périodique. Vous préciserez les électrons de valence.
- 2 Donner les formules de Lewis ainsi que les structures géométriques des deux composés fluorés.
- 3 Donner la valeur des angles dans les deux composés.
- 4 Après avoir rappelé la définition du moment dipolaire $\vec{\mu}$, vous prévoirez qualitativement la polarité de ces deux composés.

Exercice 2 : Etude des trihalogénures de bore

Le bore ($Z = 5$) forme avec les éléments halogène (notés X de façon générique) des molécules de formules BX_3 .

- 1 Écrire la représentation de Lewis BX_3 . Cette espèce est-elle un acide ou une base de Lewis ? (vous appellerez la différence)
- 2 Le tableau ci-dessous indique les liaisons $d(B - X)$ dans les molécules BX_3 et les rayons covalents des atomes simplement liés : Après avoir comparé ces deux types de grandeurs, commenter l'évolution lorsque l'halogène varie.

Élément	B	F	Cl	Br	I
r_{cov} en pm	90	71	99	114	133
$d(B - X)$ en pm		130	165	187	210

Données :

$$1D = \frac{1}{3} \cdot 10^{-29} \text{ C m}$$

Lewis - Moment dipolaire - VSEPR

Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

2018-10-10

Question de cours :

Formalisme de Lewis : construction des structures de Lewis à partir des formules brutes et concept d'acides et bases de Lewis.

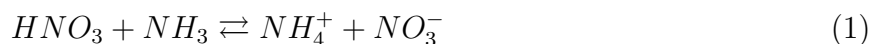
Exercice 1 : Moment dipolaire du protoxyde d'azote

Il s'agira ici de justifier que la molécule de protoxyde d'azote N_2O possède un moment dipolaire $\mu = 0.17$ D.

- 1 En vous basant sur le modèle de Lewis, proposer les deux formes de Lewis les plus probables
- 2 Expliquer pourquoi a priori, l'existence de ce moment dipolaire ne peut être justifié que par l'existence des deux formes.
- 3 En admettant que les longueurs de liaisons sont proches de 120 pm, montrer que l'on ne retrouve pas le bon moment dipolaire en ne considérant qu'une seule des formes.

Exercice 2 : Composés azotés

Le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 (ou ammonitrate) est préparé par réaction entre l'acide nitrique et l'ammoniac selon la réaction



- 1 Après avoir rappeler les règles de la règle VSEPR, vous donnerez les formules de Lewis et la géométrie prévue pour NH_4^+ et NO_3^- .
- 2 Au cours de la synthèse de l'acide nitrique, les composés suivants apparaissent à des étapes différentes : NO_2 et HNO_2 . Donner les structures de Lewis de ces composés ainsi que leur géométrie VSEPR.
- 3 NO_2 est une espèce instable. Proposer une explication.

Données :

$$1D = \frac{1}{3} \cdot 10^{-29} \text{ C m}, e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Lewis - Moment dipolaire - VSEPR

Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

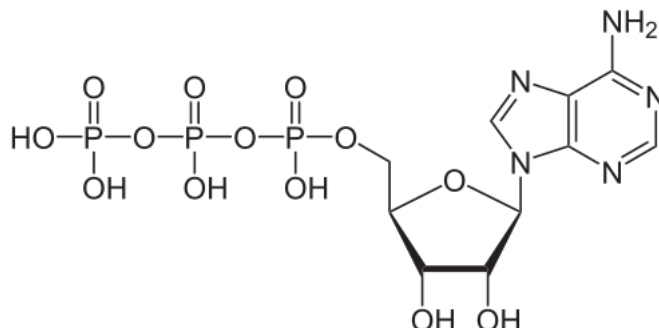
2018-10-10

Question de cours :

Délocalisation et formes résonnantes : exemple du benzène et de l'anion carbonate.

Exercice 1 : Phosphates condensées

Les phosphates condensés sont constitués de plusieurs atomes de phosphore suivant un enchaînement de liaison $P - O - P$. Ces groupes fonctionnels ont une importance particulière en biologie puisqu'ils interviennent dans l'ATP (Adenosine TriPhosphate) et de l'ADP (Adénosine DiPhosphate) mais aussi dans la structure de l'ADN. L'ATP est la molécule qui fournit lors de sa hydrolyse l'énergie chimique nécessaire aux réactions chimiques des cellules dans tous les organismes du vivant.



- 1 Etablir la représentation de Lewis correspondant à l'ion $H_2P_2O_7^{2-}$. Comparer les longueurs de liaison $P - O$ dans ce composé.
- 2 Mêmes questions pour l'ion $H_2P_3O_{10}^{3-}$ sachant qu'il comprend deux enchaînements $P - O - P$.

Exercice 2 : Propriétés des composés de l'arsenic

L'arsenic est un non-métal existant à l'état natif sous deux variétés allotropiques :

- Arsenic gris ordinaire (masse volumique $\rho = 5930 \text{ kg m}^{-3}$)
- Arsenic jaune métastable (masse volumique $\rho' = 1970 \text{ kg m}^{-3}$)

L'arsenic est présent dans plusieurs minerais, notamment l'orpiment (As_2S_3), le réalgar (As_4S_4) et l'arsénopyrite ($FeAsS$). L'importance de l'arsenic vient de son rôle physiologique : c'est un constituant systématique de la cellule vivante où il sert de biocatalyseur. De nombreux composés de l'arsenic sont fortement toxiques, les composés minéraux l'étant plus que les composés organiques. Néanmoins la pharmacologie utilise de nombreux produits arsénicaux.

- 1 Dans la colonne du tableau des éléments comprenant l'azote, on trouve également le phosphore P , l'arsenic As et l'antimoine Sb . Les trois atomes, azote ($Z = 7$), phosphore ($Z = 15$) et arsenic ($Z = 33$) présentent-ils une couche de valence isoélectronique ?
- 2 Combien de liaisons covalentes peuvent être établies par ces trois atomes en imposant une charge formelle nulle N, P, As .
- 3 L'arsenic As peut donner deux bromures $AsBr_3$ et $AsBr_5$. Représenter selon Lewis, la formule de chacun de ces deux bromures. Peut-on obtenir les mêmes bromures avec N et P ? Justifier.
- 4 L'arsenic est susceptible de donner les ions arsénite AsO_3^{3-} et arséniate AsO_4^{3-} . Donner une représentation de Lewis de chacun de ces ions.
- 5 Dans chacun de ces ions, les liaisons $As - O$ ont la même longueur mais elles sont de longueur différente d'un ion à l'autre. Pourquoi ?
- 6 Donner la formule brute des arsénites de sodium, de calcium et d'aluminium.
- 7 La solubilité de l'ammoniac NH_3 dans l'eau est très élevée alors que celle de l'arsine AsH_3 est beaucoup plus faible. Proposer une explication.