

Séance de TD N°5

L'atome dont le symbole est souligné est l'atome central

Les rayons de covalence des atomes seront évalués par la formule

$$R (A^\circ) = 0,215 (n^*/Z^*) + 0,148 n^* + 0,225$$

(avec $n^*=n$ pour $n=1$ ou $n=2$; $n^*=3.6$ pour $n=4$ et $n^*=4$ pour $n=5$)

Pour H on prendra $R_H = 0,346 A^\circ$

Les longueurs de liaisons (en A°) seront évaluées par la formule $d_{A-B} = 1,11 d_{Calc} - 0,203$

d_{Calc} = somme des rayons de covalence en A°

ou plus simplement, sans passer par l'intermédiaire des rayons de covalence

$$L (A^\circ) = 0,239 \sum (n^*/Z^*) + 0,164 \sum n^* + 0,297$$

Liaison double = 86 % de la simple - Liaison triple = 78% de la simple

Exercice 1 :

1) Pour les molécules ou ions suivants :

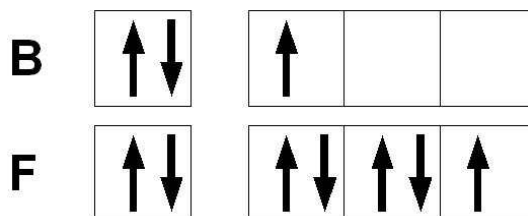
BF_3 ; COF_2 ; SO_3^{2-} ; $POCl_3$; ClO_3^- ; PF_5 ; SF_4 ; SF_5^- ; ClF_3 ; ICl_4^- ; BrF_5 ; I_3^-

a) Proposer une structure de Lewis.

b) Par application de la Méthode V.S.E.P.R déterminer la géométrie.

Remarque préalable : Il existe plusieurs manières de procéder pour obtenir un schéma de Lewis correct, avec de l'habitude on peut pratiquement les écrire d'instinct. Il est toutefois fortement conseillé au départ de procéder de manière logique et d'utiliser soit la « méthode des cases quantiques », soit la « méthode rapide » décrites dans le cours.

BF_3 :



Méthode « rapide »

B : Atome central

On décompte tous ses électrons de valence : 3 électrons

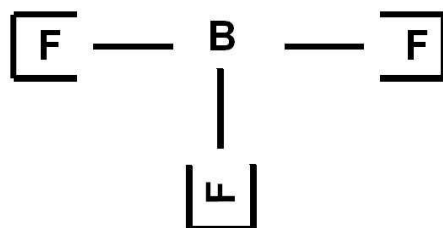
F : Atome latéral

On suppose qu'il fait son nombre « naturel » de liaisons : 1 liaison et trois doublets libres

L'atome de Bore sera donc lié par 1 simple liaison avec chacun des trois atome de Fluor.

Il utilisera donc ces trois électrons de valence et il ne lui restera donc aucun électrons libres.

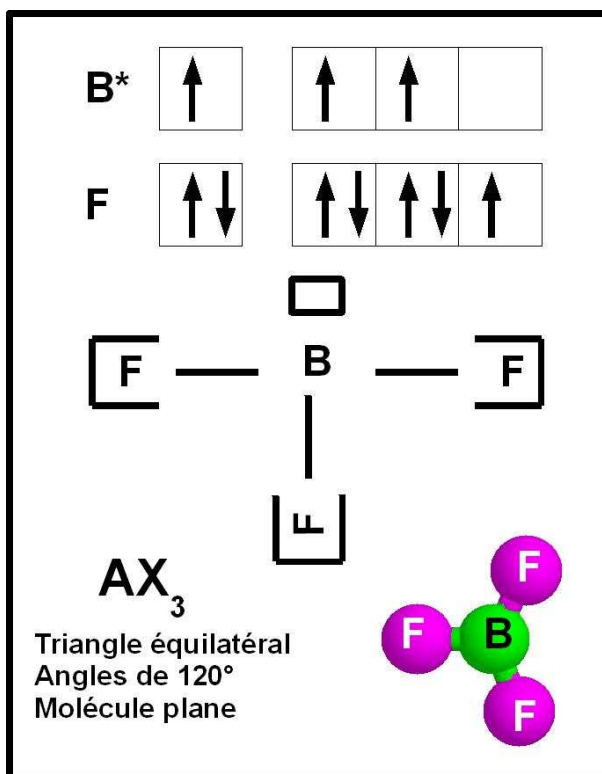
On obtient ainsi un schéma de Lewis hypothétique qui sera éventuellement à corriger s'il comporte des impossibilités ou des défauts.



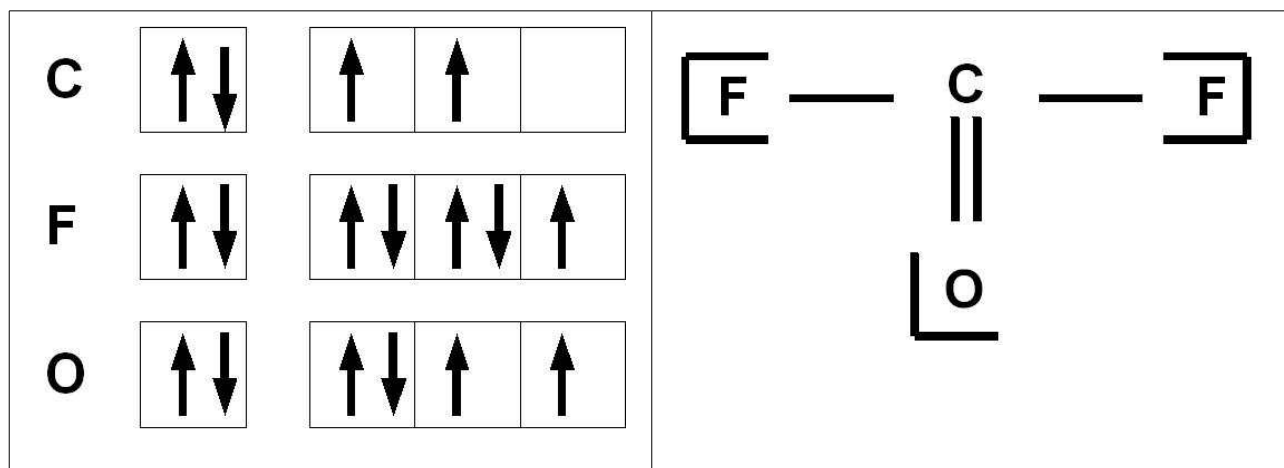
Ce schéma ne présente pas de défauts, il s'agit donc du schéma de Lewis correct de BF_3 .

Méthode des cases quantiques :

On construit simplement les liaisons à partir des schémas de Lewis atomiques en excitant éventuellement les divers atomes.



COF_2



C est l'atome central : 4 électrons

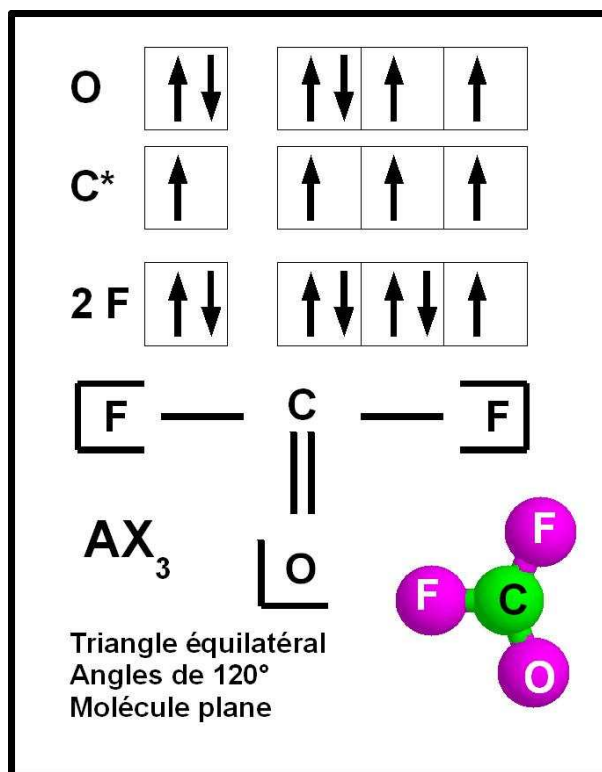
F latéral fait naturellement 1 liaison et possède 3 doublets libres.

O latéral fait naturellement 2 liaisons et possède deux doublets libres.

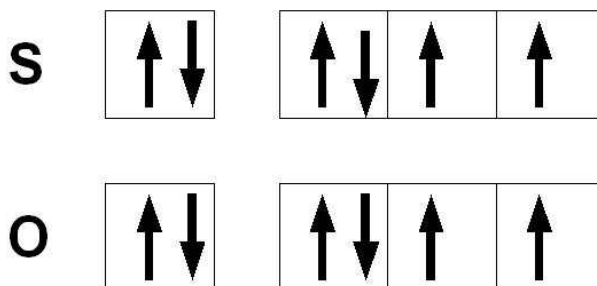
C sera donc entouré de 4 liaisons, il utilisera donc tous ses électrons et ne possèdera pas de doublets libres.

Ce schéma hypothétique ne possède pas de défauts il est donc correct.

Méthode des cases quantiques :



SO_3^{2-} :



Méthode rapide :

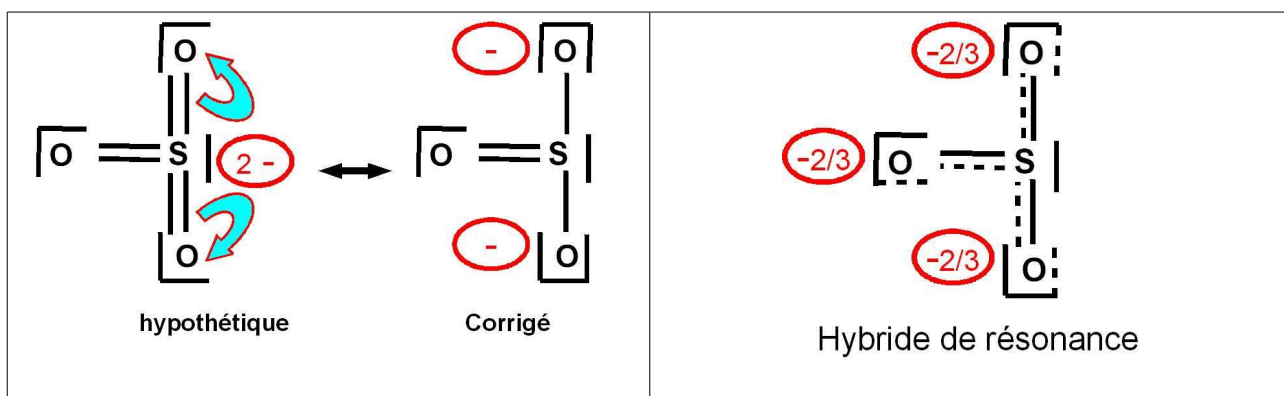
S est central et possède 6 électrons de valence.

Puisque ici, la molécule est chargée (2 charges négatives) on lui attribue arbitrairement les deux électrons supplémentaires. Soit au total 8 électrons pour S.

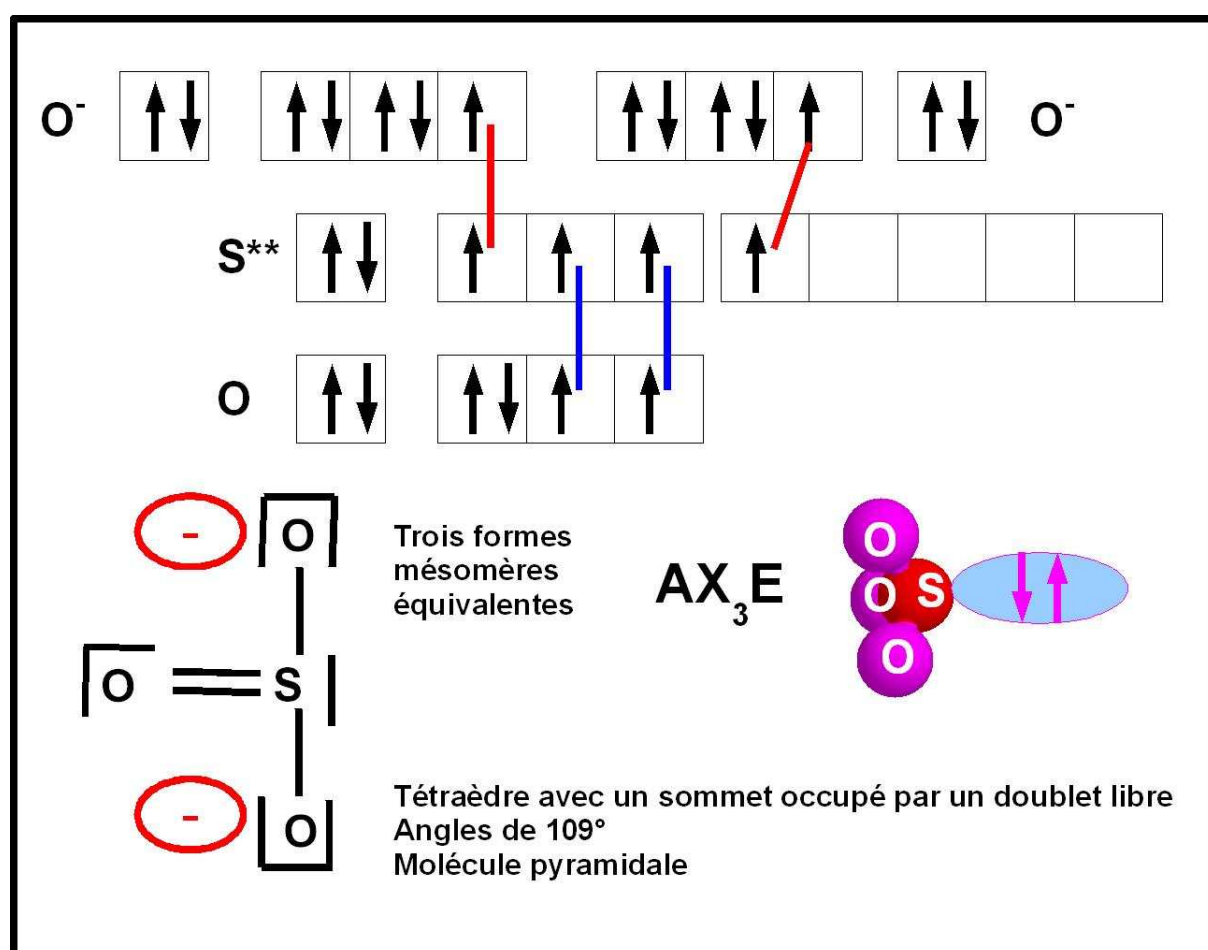
O atome latéral fait son nombre naturel de liaisons soit deux liaisons et deux doublets libres pour O.

On construit sur ces bases un schéma hypothétique, S fait 6 liaisons avec les trois Oxygènes, il utilise donc 6 électrons et il lui en reste donc deux inutilisés soit un doublet libre. Avec ces 8 électrons S porte deux charges négatives.

Le schéma obtenu présente le gros défaut de comporter un atome porteur de deux charges, de plus O étant plus électronégatif que S il serait mieux que O porte les charges négatives. Pour corriger on va donc déplacer deux doublets de S vers O, S perdra ses deux charges qui se répartiront entre deux atomes d'oxygène, les charges seront donc plus diluées et les électronégativités respectives de O et S seront respectées, ce schéma corrigé sera le schéma de Lewis correct. Il existe trois formes mésomères totalement équivalentes.

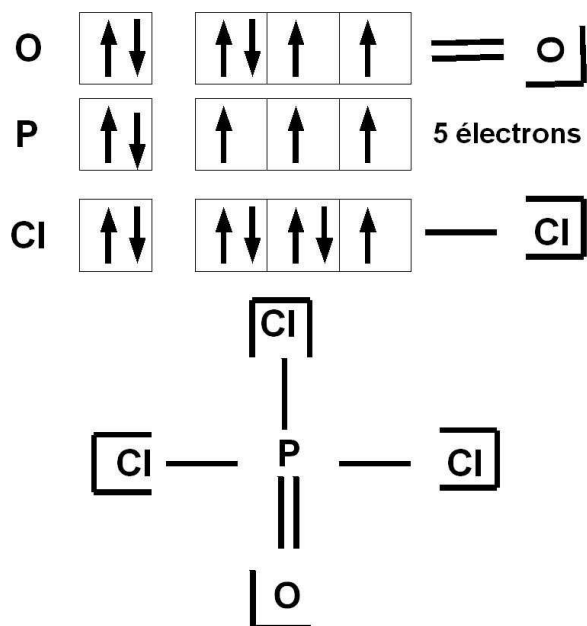


Méthode des cases quantiques

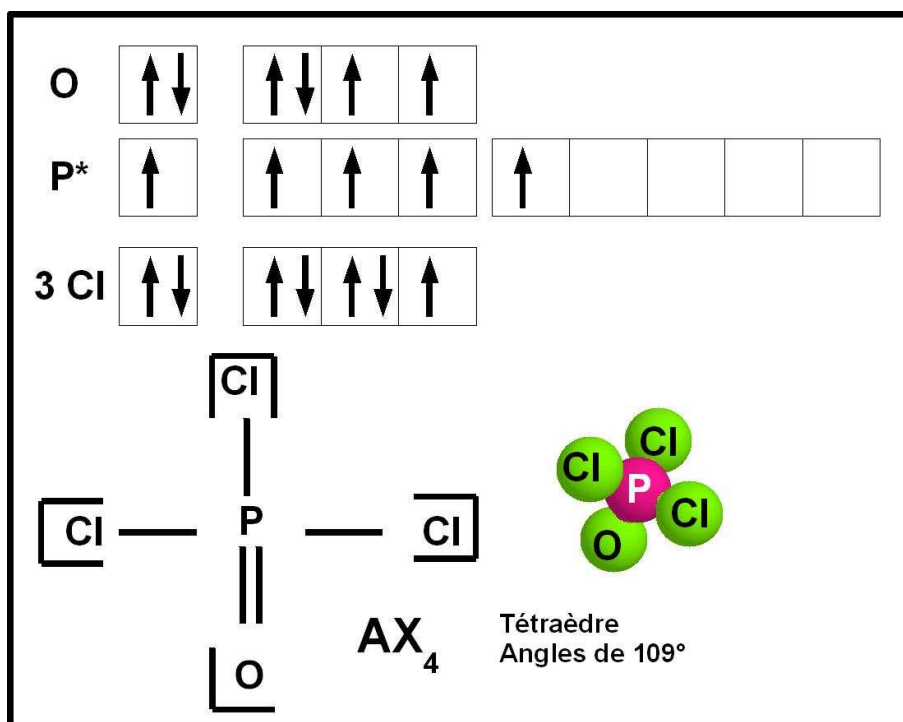


POCl₃ :

Méthode « rapide »

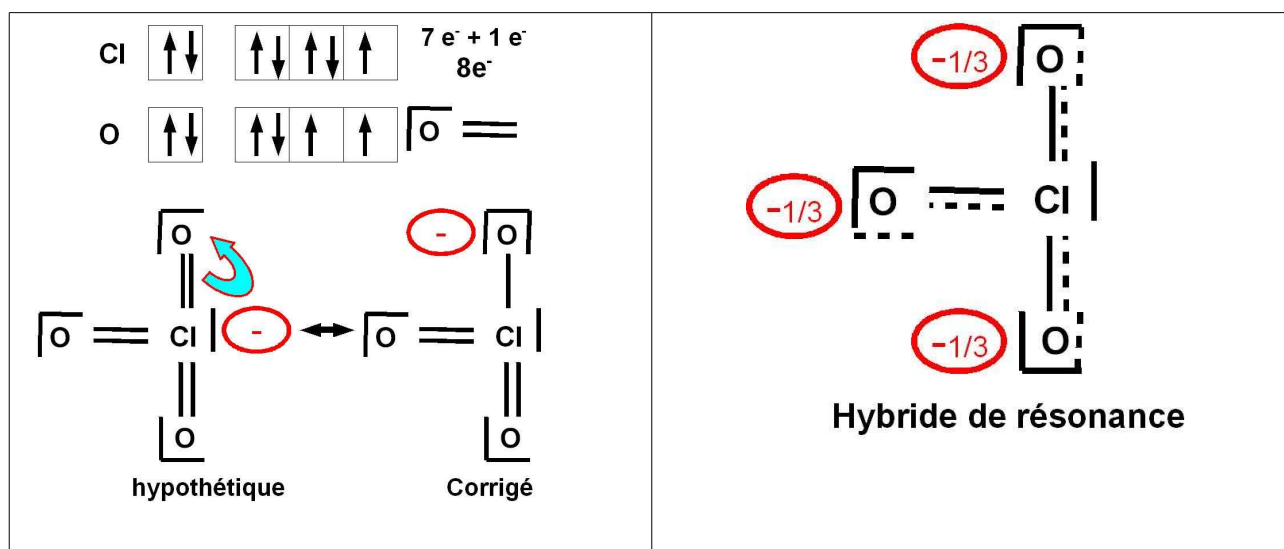


Méthode « cases quantiques »



ClO₃⁻ :

Méthode rapide :



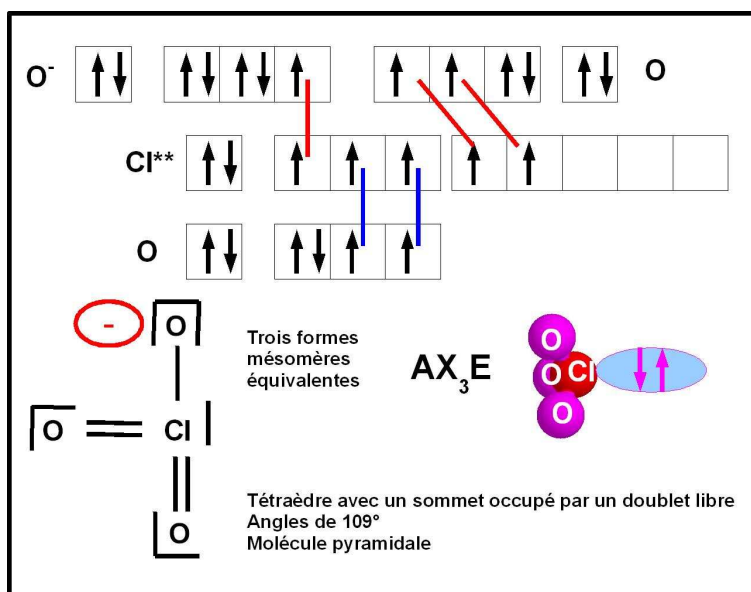
Cl central possède 7 électrons de valence, on lui attribue arbitrairement l'électron supplémentaire. Il aura donc 8 électrons.

O latéral fait son nombre normal de liaisons soit une double liaison, il possède alors deux doublets libres. L'atome de chlore central fait donc 6 liaisons, il utilise donc 6 électrons sur les huit qu'il possède, il lui reste donc un doublet libre.

Le schéma hypothétique correspondant peut être amélioré si on considère que O est plus électronégatif que Cl dans l'échelle de Pauling. On déplace donc un doublet de Cl vers O pour que O porte la charge négative.

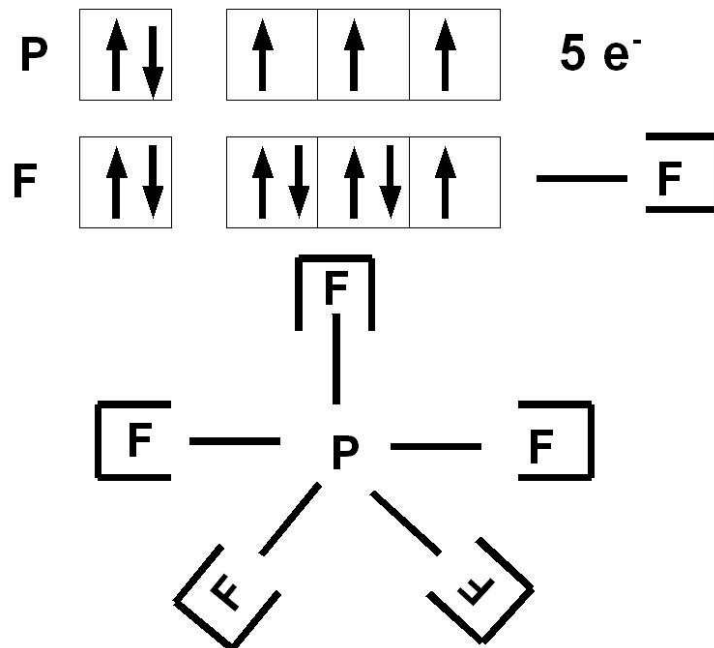
Ce schéma corrigé correspond en fait à trois formes mésomères équivalentes selon l'atome d'oxygène porteur de la charge négative.

Méthode « cases quantiques » :

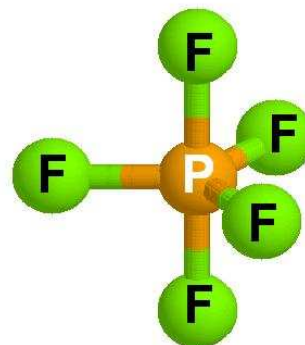
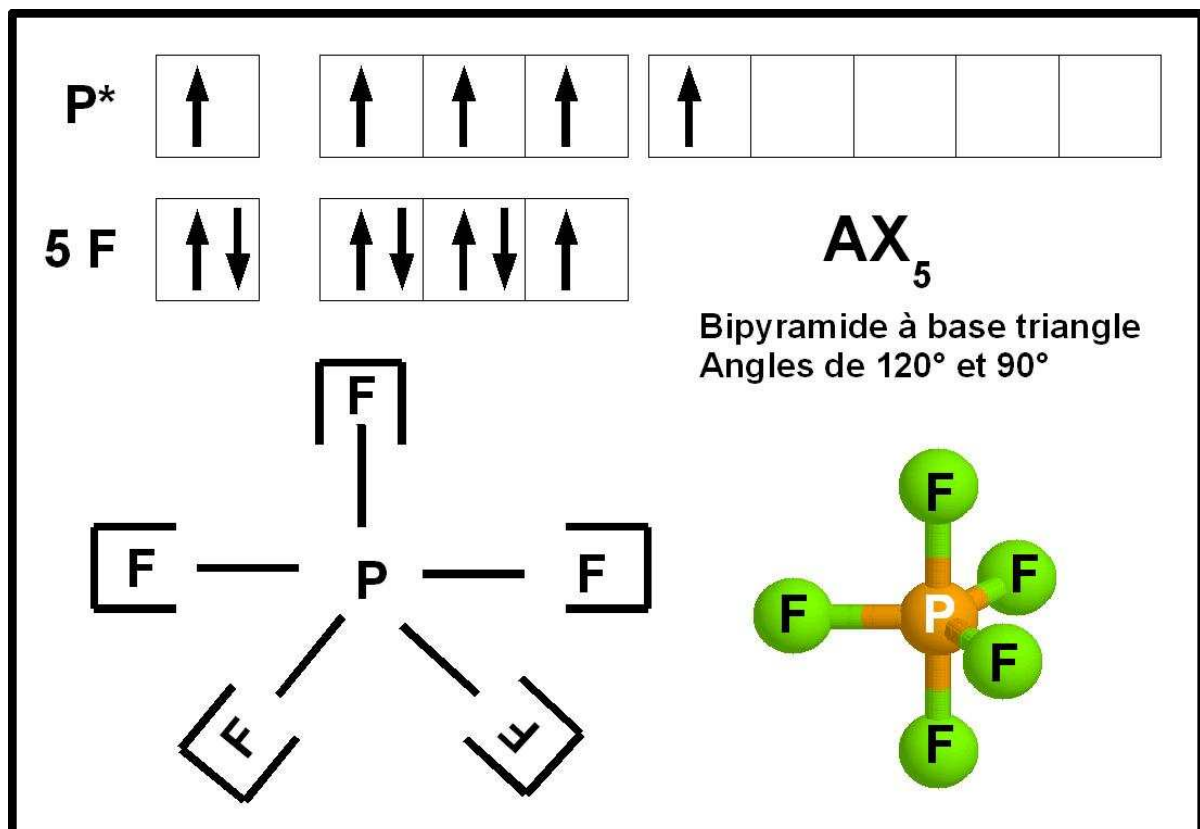


PF₅ :

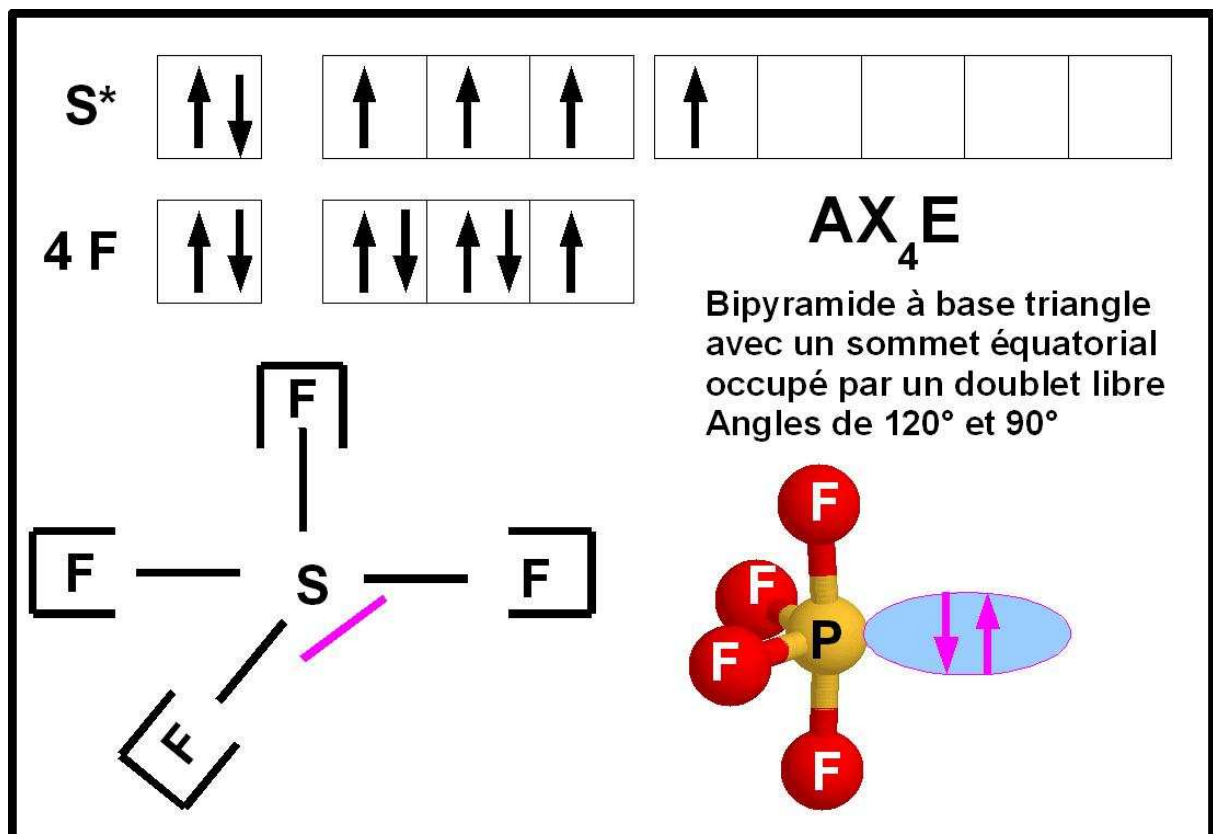
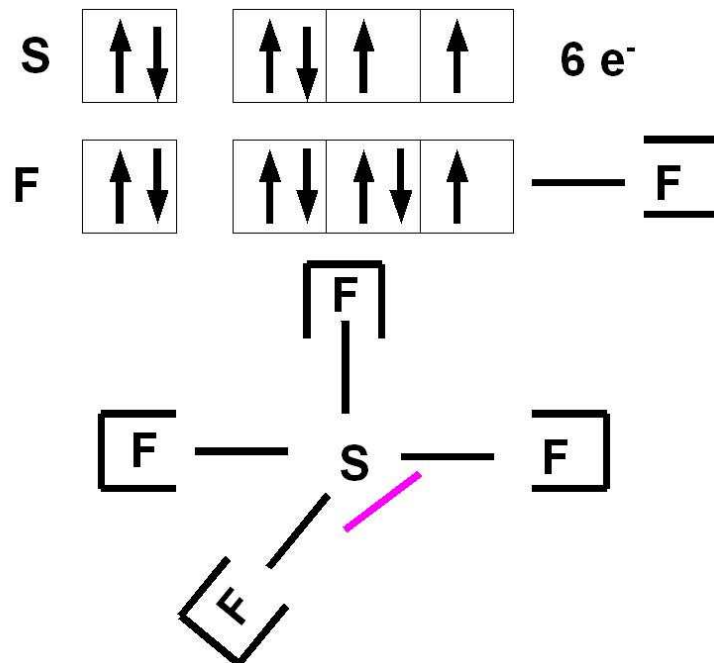
Méthode rapide :

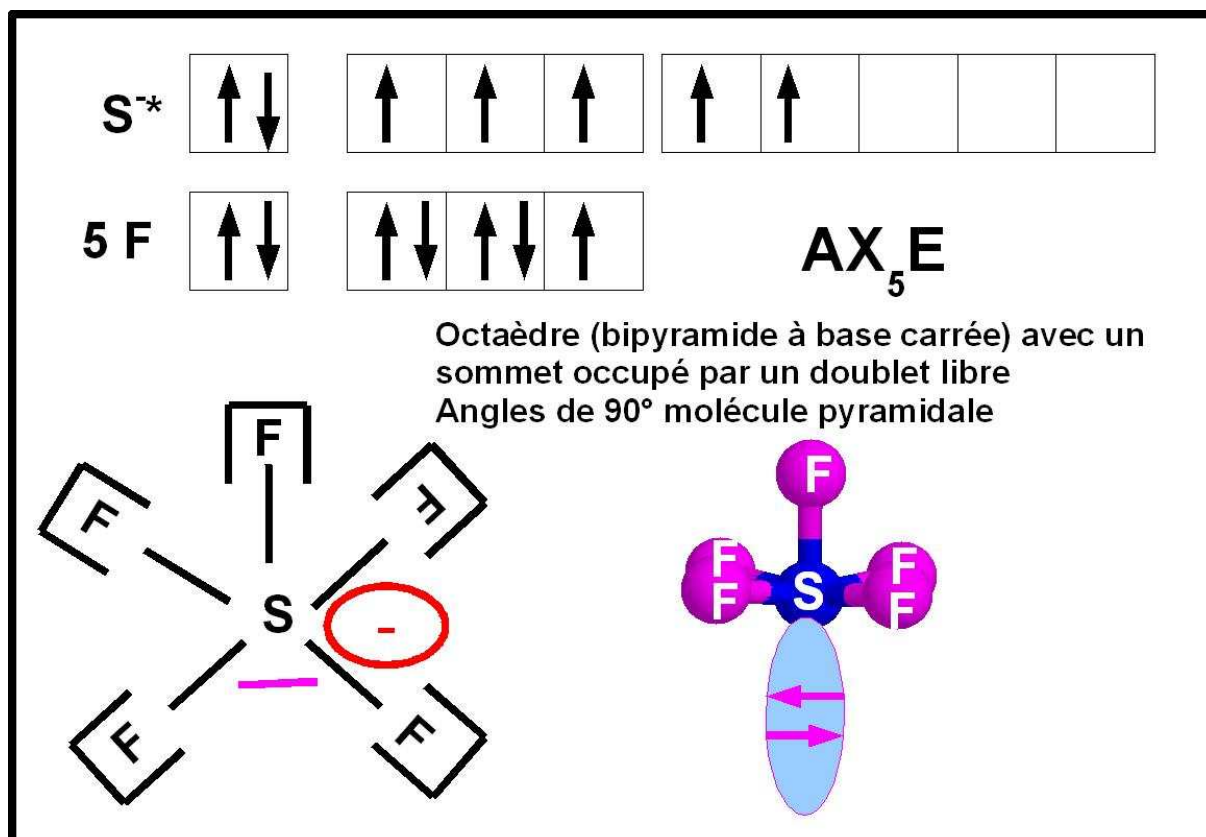
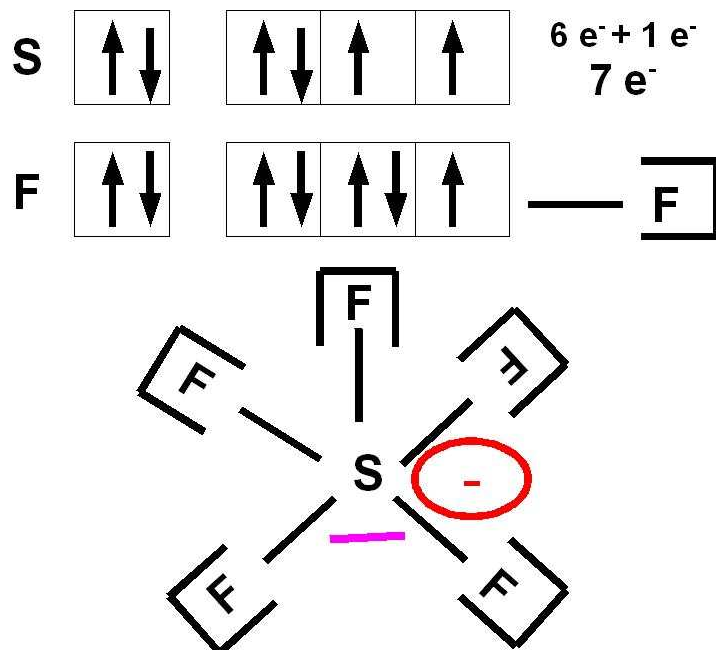


Méthode cases quantiques :



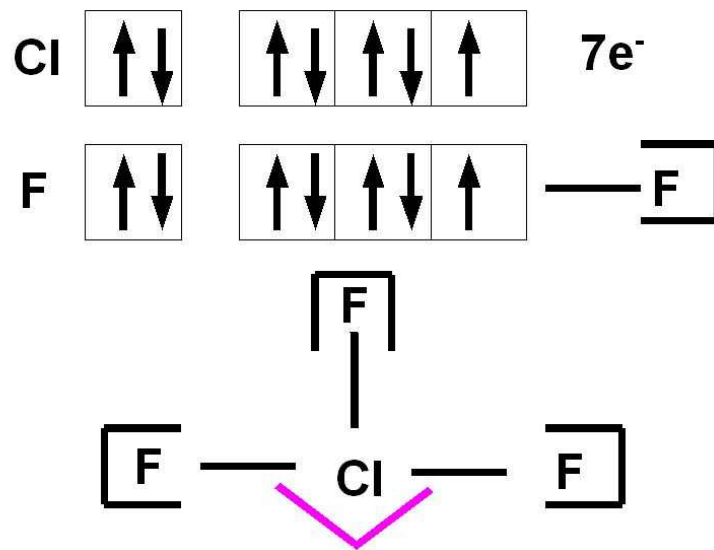
SF₄ :



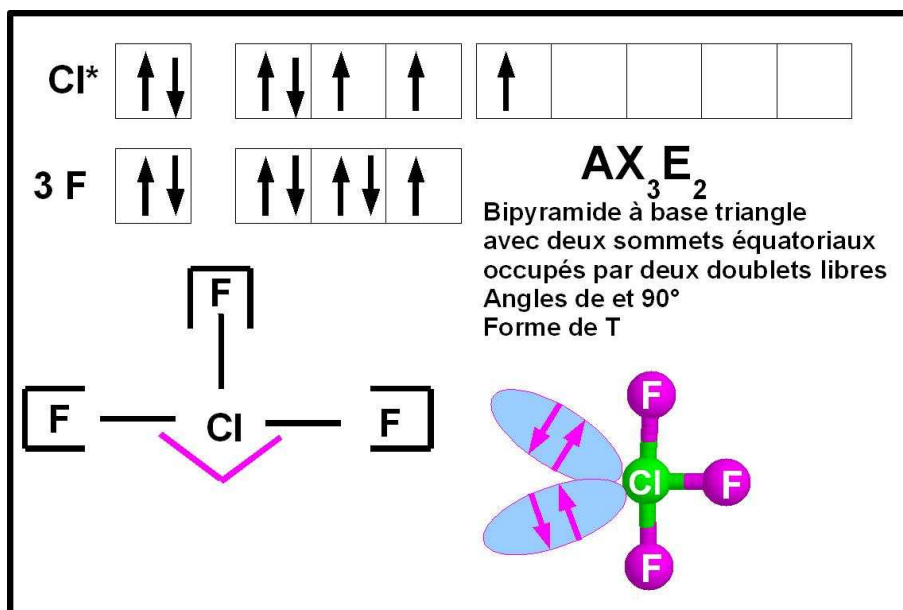


ClF₃ :

Méthode « rapide » :

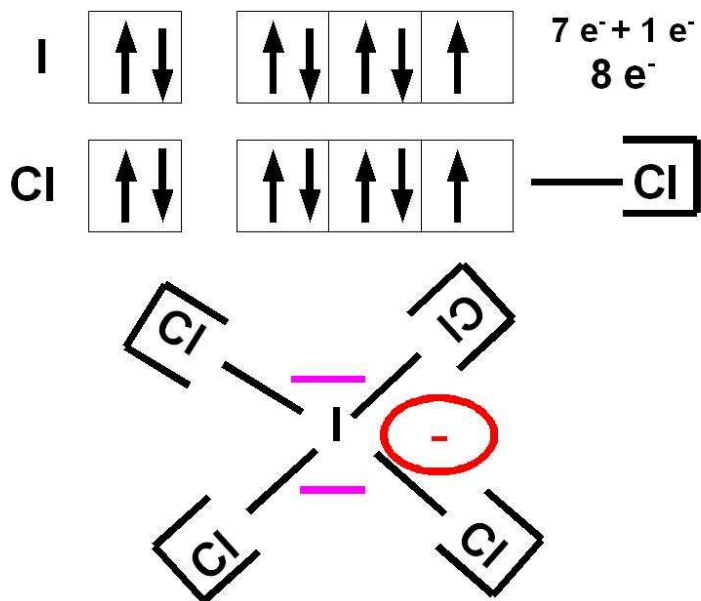


Méthode « cases quantiques »

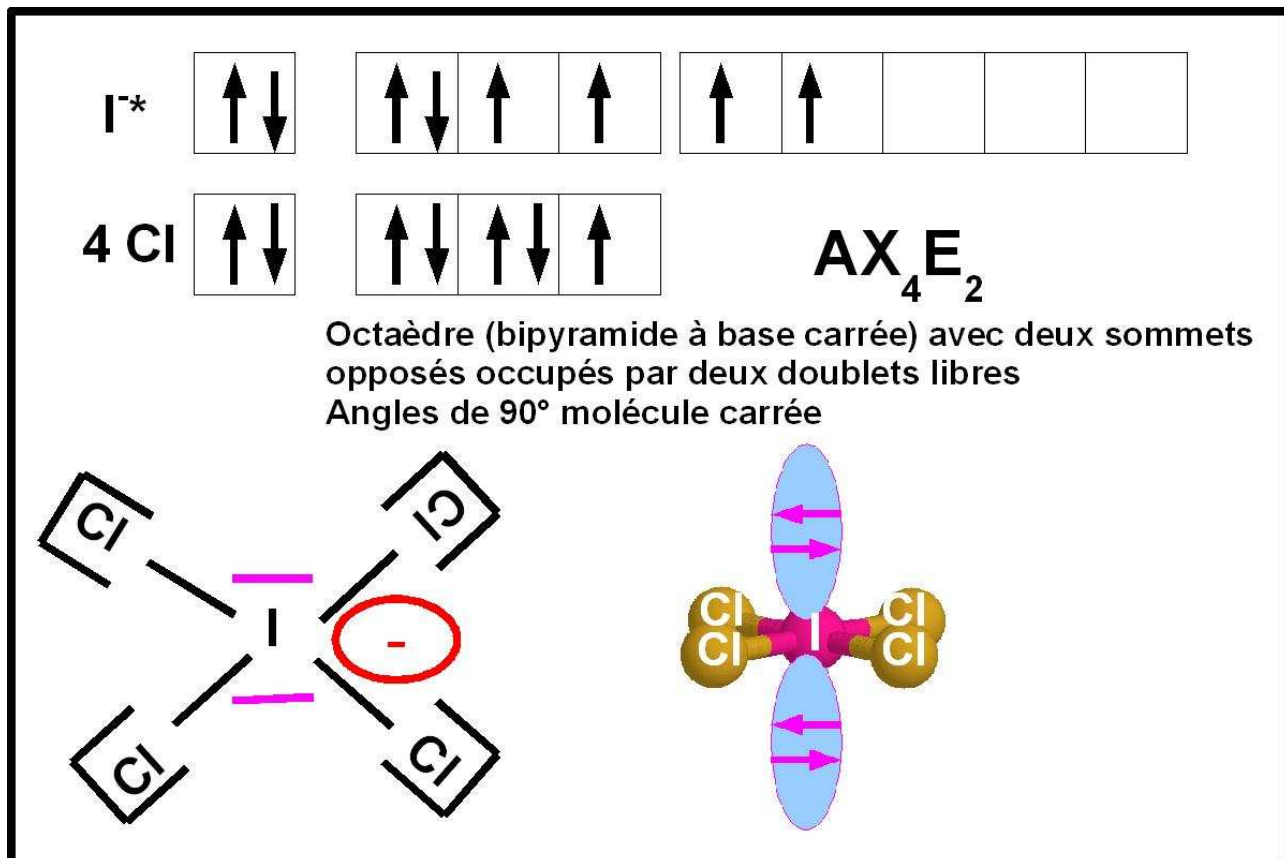


$$\underline{\text{ICl}_4^-}:$$

Méthode « rapide »

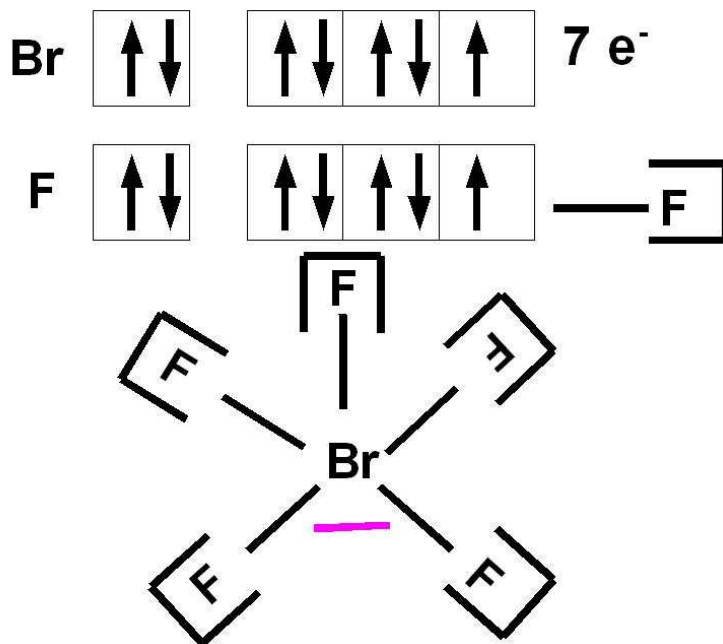


Méthode « cases quantiques »

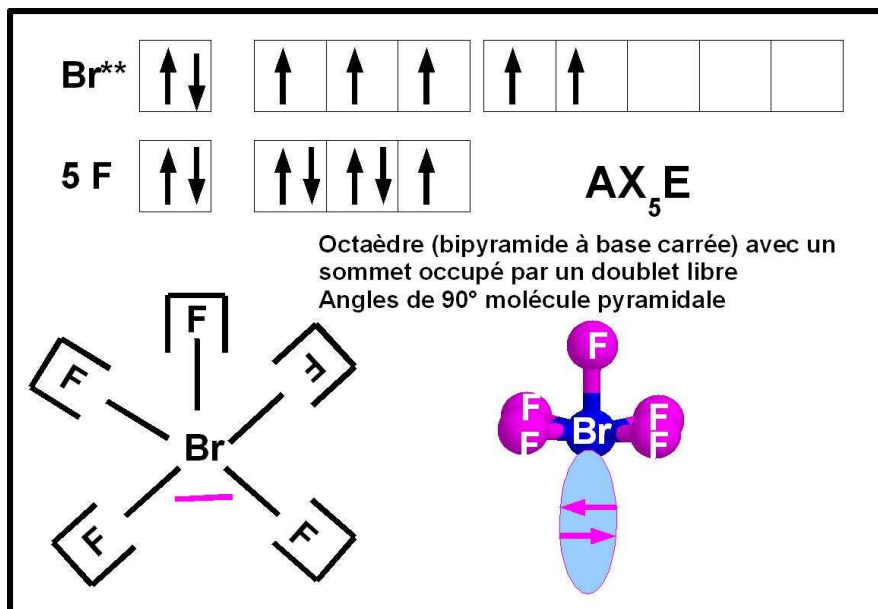


BrF₅ :

Méthode « rapide »

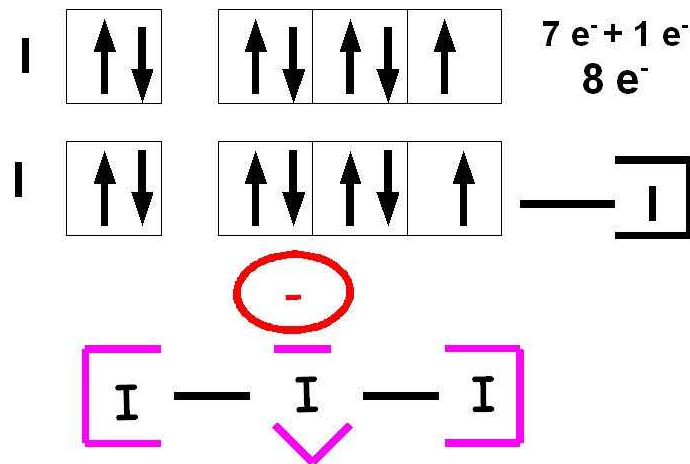


Méthode « cases quantiques »

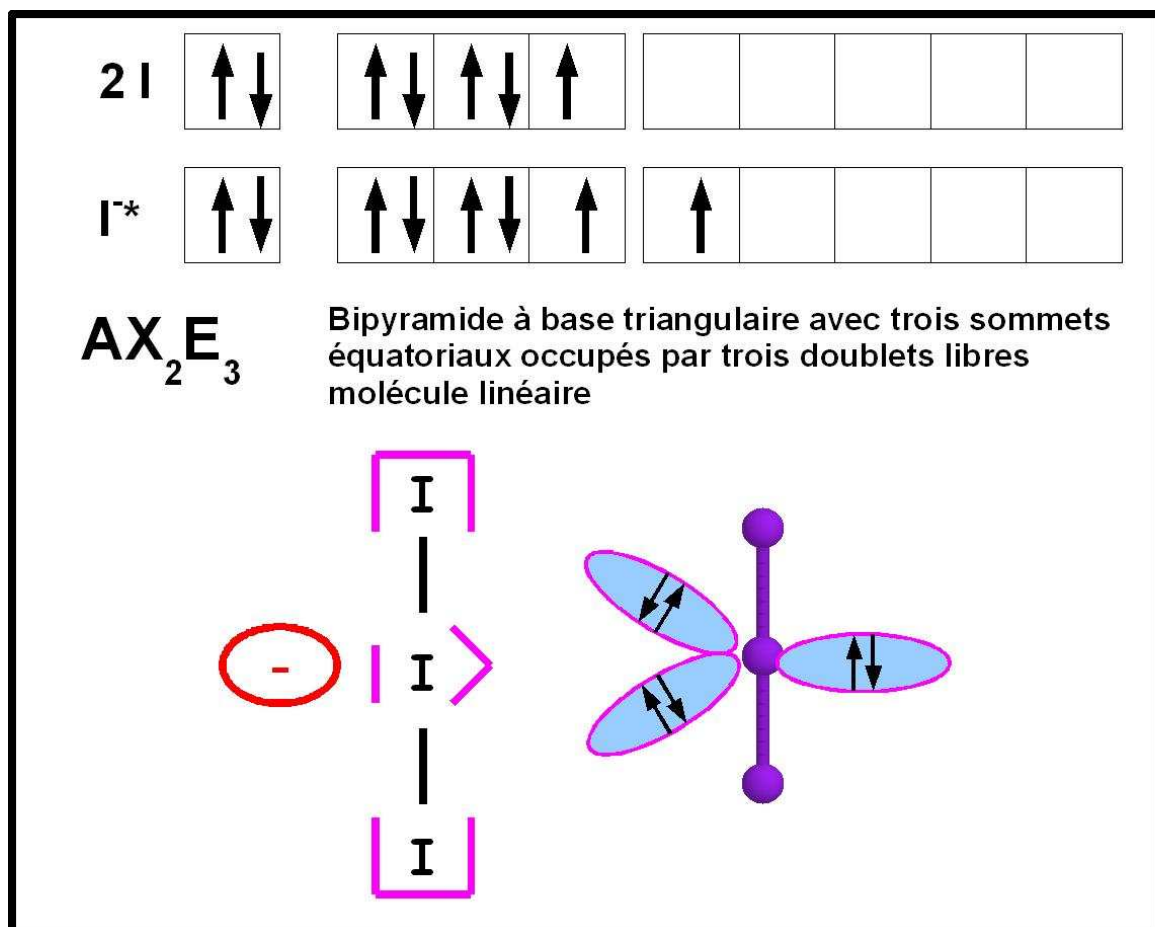


I_3^- :

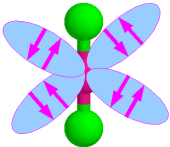
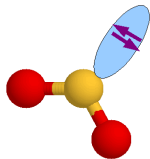
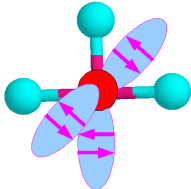
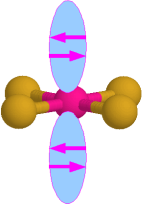
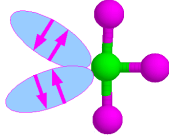
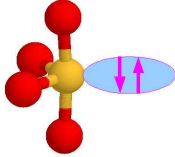
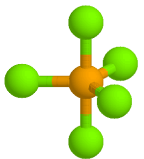

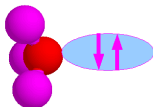
Méthode « rapide »



Méthode « cases quantiques »

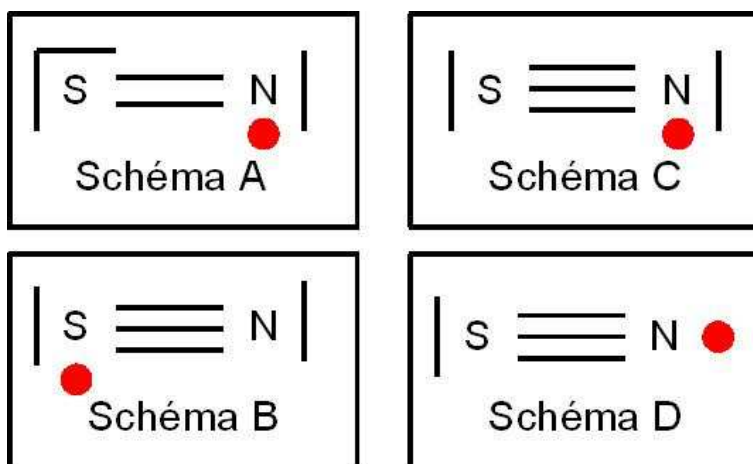


2) Atribuer son type moléculaire à chacune des représentations spatiales suivantes.

 <p>A : AX₂E₄ Linéaire</p>	 <p>B : AX₂E: Forme de V (120°)</p>	 <p>C : AX₃E₃ : Forme de T</p>
 <p>D : AX₄E₂ : Carré</p>	 <p>E : AX₃E₂ : Forme de T</p>	 <p>F : AX₄E : pyramide déformée</p>
 <p>G : AX₅ : bipyramide à base triangle</p>	 <p>H : AX₃ : triangle équilatéral</p>	 <p>I : AX₃E : pyramide</p>

Exercice 2 :

1) Voici quatre schémas de Lewis pour la molécule neutre SN. Seuls deux sont exacts. Lesquels ?



S : Colonne 16 : s² p⁴ soit 6 électrons de valence

N : Colonne 15 : s² p³ soit 5 électrons de valence

SN : 11 électrons

Le schéma D avec 9 électrons ne peut être exact.

Les 3 autres peuvent sur ce seul critère convenir.

N élément de la deuxième période ne peut faire au maximum que 4 liaisons s'il utilise tous ses électrons de valence,

s'il garde un doublet libre il ne peut faire que 3 liaisons comme dans le schéma B.

s'il garde de plus un électron célibataire comme dans les schémas A et C il ne pourra faire que 2

liaisons. Le schéma A est possible à cet égard mais le schéma C est impossible.

S élément de la troisième ligne peut aller théoriquement jusqu'à 9 liaisons et il est donc inutile de s'en préoccuper.

On peut aussi vérifier les charges formelles portées par chaque atome : Schéma A : S est bien neutre avec 6 électrons et N également avec 5 électrons.

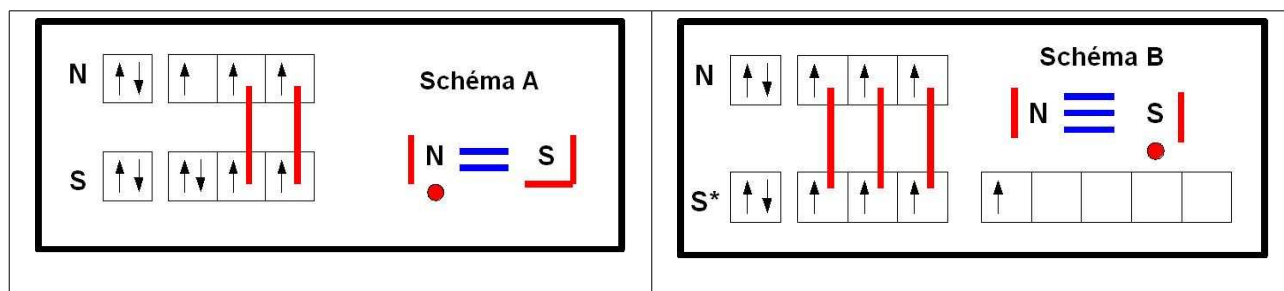
Schéma B : S est bien neutre avec 6 électrons et N également avec 5 électrons.

Schéma C : S ne possède que 5 électrons et devrait donc porter une charge formelle positive. N possède 6 électrons et devrait donc porter une charge formelle négative.

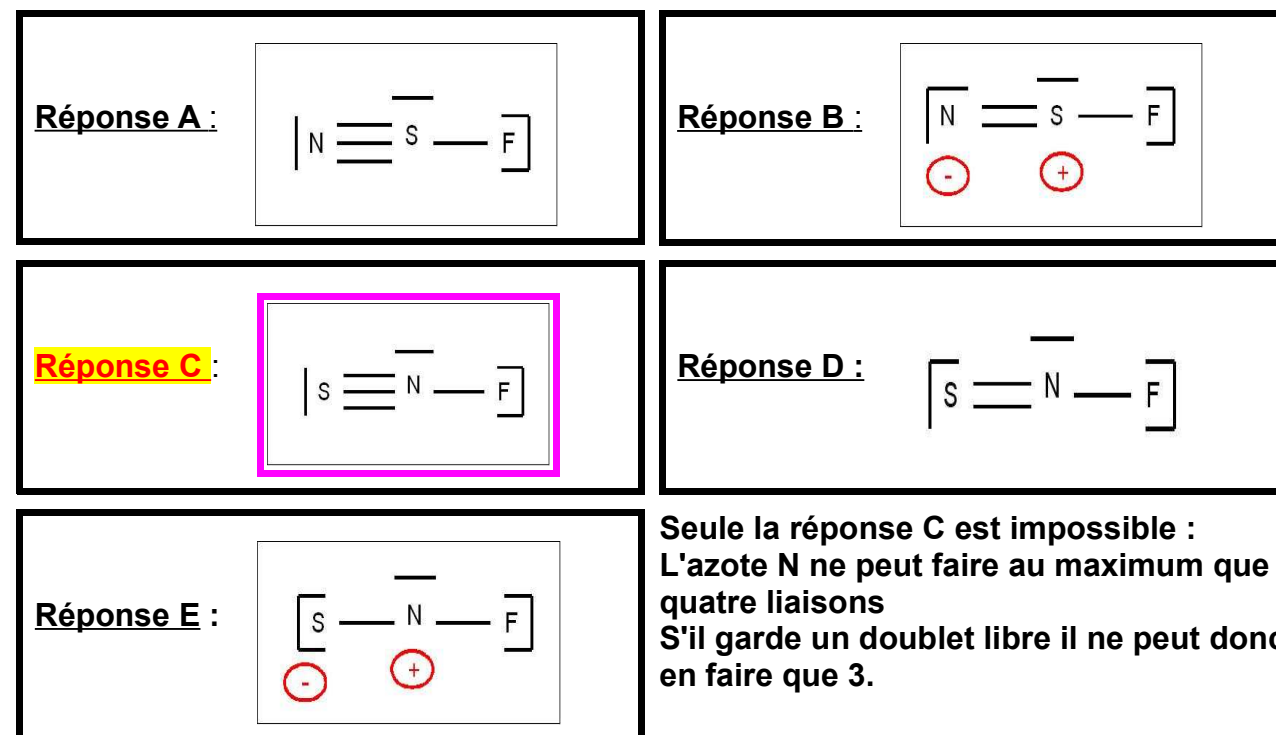
Schéma D : S ne possède que 5 électrons et devrait donc porter une charge formelle positive. N possède 4 électrons et devrait donc porter une charge formelle positive.

Finalement seuls les schémas A et B sont correctement décrits.

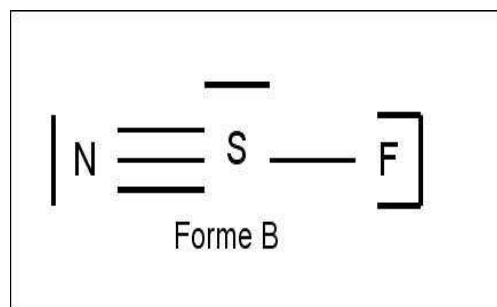
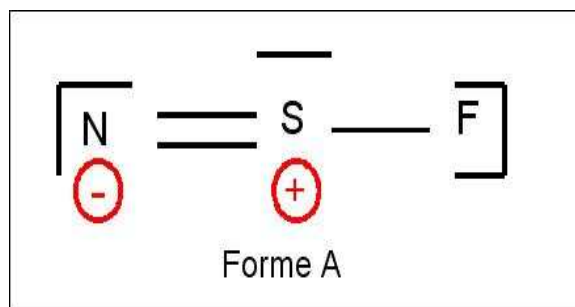
On peut également les construire sur le papier :



2) Les schémas de Lewis suivants représentent la molécule constituée par un atome d'azote, un atome de fluor et un atome de soufre, soit la formule brute NFS. (l'ordre des atomes est l'ordre alphabétique) Parmi les cinq propositions faites une seule est IMPOSSIBLE. Laquelle ?



Molécule NSF : On s'intéresse maintenant aux deux structures A et B dont les schémas de Lewis sont donnés ci dessous.



1) Pour chacune des affirmations dire si elle est vraie ou fausse

affirmation A : A et B sont deux composés différents en état d'équilibre chimique. **FAUX**

affirmation B : A et B ne sont que des représentations symboliques «sur le papier» sans aucune réalité physique. **VRAIE**

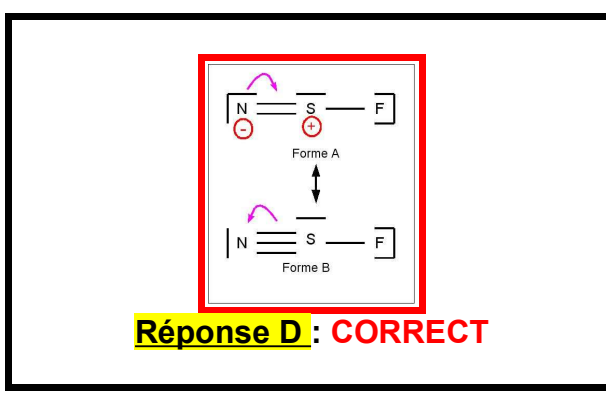
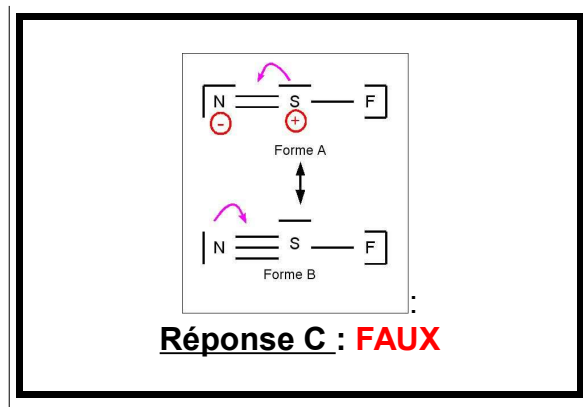
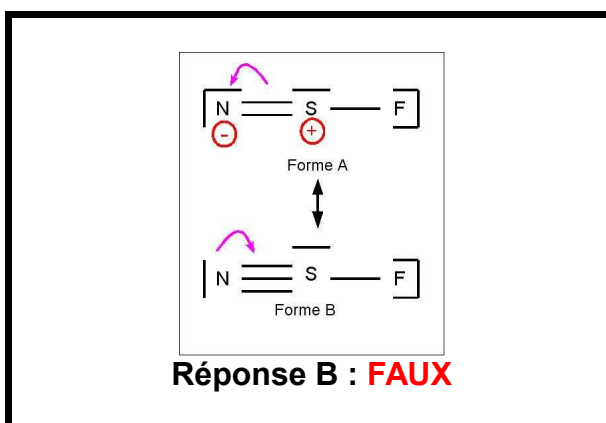
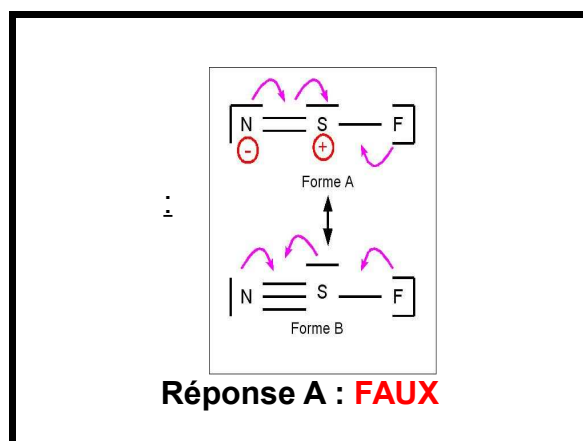
affirmation C : Dans la forme B les trois atomes obéissent à la règle de l'octet. **FAUX**

affirmation D : La forme A a une géométrie du type AXE₂ autour de l'atome central. **FAUX**

affirmation E : La forme B a une géométrie du type AX₂E₂ autour de l'atome central. **FAUX**

affirmation F : A et B ont toutes deux une géométrie de type AX₂E autour de l'atome central. **VRAI**

4) Les schémas suivants représentent symboliquement le passage d'une forme à l'autre par déplacements de doublets électroniques. Un seul est correct. Lequel ?



5) Les schémas suivants représentent symboliquement la formation de la molécule à partir des schémas de Lewis atomiques.

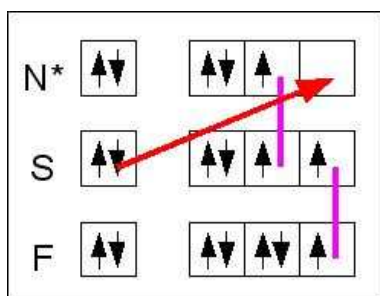
Un seul correspond à la forme A. Lequel ?

Un seul correspond à la forme B. Lequel ?

Un correspond à une molécule différente de A et B. Lequel ? Donner le schéma de cette molécule.

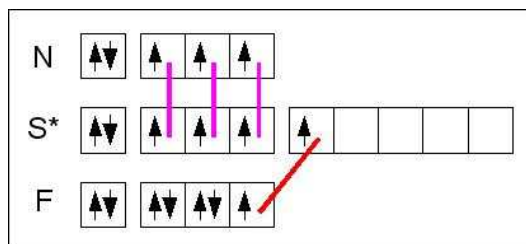
Un correspond à un ion différent de A et B. Lequel ? Donner le schéma de cet ion.

Schéma A :



Forme A

Schéma B :



Forme B

Schéma C :

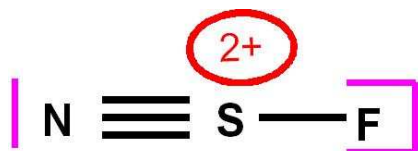
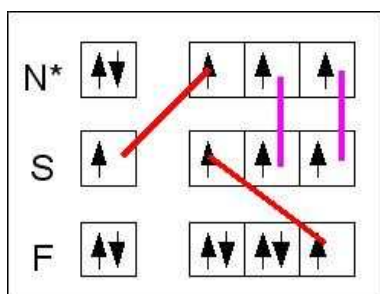
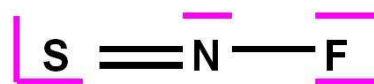
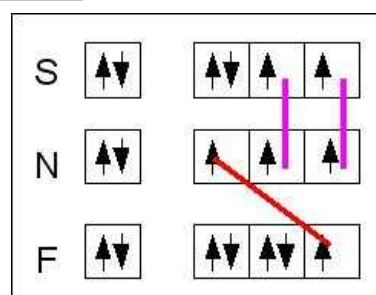


Schéma D :



Exercice 3 : Estimation des longueurs de liaisons

1) Calculer le Z^* des atomes d'azote et d'oxygène (facultatif)

$$\text{O} : [1s^2] [2s^2 2p^4] : Z^* = 8 - 5 \cdot 0,35 - 2 \cdot 0,85 = 4,55$$

$$\text{N} : [1s^2] [2s^2 2p^3] : Z^* = 7 - 4 \cdot 0,35 - 2 \cdot 0,85 = 3,9$$

2) Evaluer leurs rayons de covalence par la formule empirique (facultatif)

$$R_O = 0,215 \cdot 4 / 4,55 + 0,148 \cdot 2 + 0,225 = 0,710 \text{ \AA}$$

$$R_N = 0,215 \cdot 4 / 4,9 + 0,148 \cdot 2 + 0,225 = 0,742 \text{ \AA}$$

	Z^*	R estimé (Å)
N	3,9	0,742
O	4,55	0,710

3) A partir des rayons de covalence estimer la longueur des liaisons simples N-N, O-O, et N-O

$$d_{NN} = 1,11 \cdot (0,742 + 0,742) - 0,203 = 1,44 \text{ \AA}$$

$$\text{NN double} : 1,44 \cdot 0,86 = 1,24 \text{ \AA}$$

$$\text{NN triple} : 1,44 \cdot 0,78 = 1,12 \text{ \AA}$$

$$d_{OO} = 1,11 \cdot (0,710 + 0,710) - 0,203 = 1,37 \text{ \AA}$$

$$\text{OO double} : 1,37 \cdot 0,86 = 1,18 \text{ \AA}$$

$$\text{OO triple} : 1,37 \cdot 0,78 = 1,07 \text{ \AA}$$

$$d_{NO} = 1,11 \cdot (0,710 + 0,742) - 0,203 = 1,41 \text{ \AA}$$

$$\text{NO double} : 1,41 \cdot 0,86 = 1,21 \text{ \AA}$$

$$\text{NO triple} : 1,41 \cdot 0,78 = 1,10 \text{ \AA}$$

4) Vérifier les résultats par la formule $L (\text{Å}) = 0,239 \sum (n^{*2} / Z^*) + 0,164 \sum n^* + 0,297$

$$d_{NN} = 0,239 \cdot (4/3,9 + 4/3,9) + 0,134 \cdot (2 + 2) + 0,297 = 1,44 \text{ \AA}$$

$$d_{OO} = 0,239 \cdot (4/4,55 + 4/4,55) + 0,134 \cdot (2 + 2) + 0,297 = 1,37 \text{ \AA}$$

$$d_{NN} = 0,239 \cdot (4/3,9 + 4/4,55) + 0,134 \cdot (2 + 2) + 0,297 = 1,41 \text{ \AA}$$

Les résultats à trouver sont donnés dans le tableau suivant.

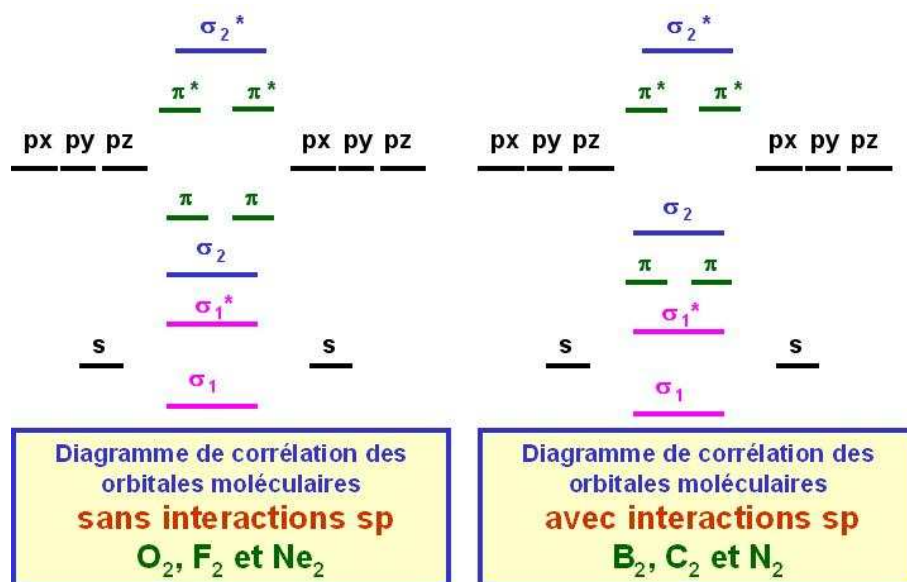
On admettra un intervalle moyen d'erreur de 3 %. Les valeurs sont donc à plus ou moins 0,04 Å près.

liaison	simple	double	triple
N-N	1,44	1,24	1,12
O-O	1,37	1,18	1,07
N-O	1,41	1,21	1,10

On rappelle ci dessous les schémas de corrélations des orbitales dans la méthode C.L.O.A-O.M.

Les orbitales moléculaires anti liantes sont signalées par une « étoile » * en exposant.

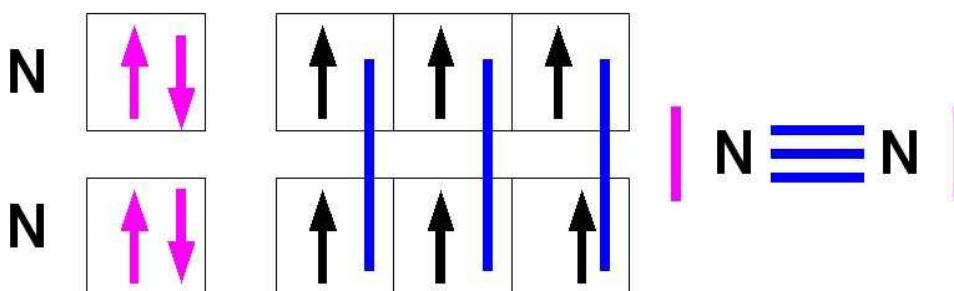
On rappelle que l'indice de liaison se calcule par $n_l = 1/2 (n - n^*)$ avec n = nombre d'électrons liants et n^* = nombre d'électrons anti-liants.



Exercice 3 : Molécule N_2

La valeur expérimentale pour la longueur de liaison NN de cette molécule est de $1,098 \text{ \AA}$.
Expérimentalement on constate que cette molécule est diamagnétique.

1) Donner le schéma de Lewis de cette molécule



2) Ce modèle rend-il compte de la longueur de liaison observée expérimentalement ?

Triple liaison NN : $1,12 \text{ \AA}$ à $0,04 \text{ \AA}$ près

$1,08 < d < 1,16$: Valeur expérimentale dans la fourchette prévue.

3) Ce modèle rend-il compte du magnétisme observé expérimentalement ?

Oui pas d'électrons célibataires et donc diamagnétique.

4) Décrire cette molécule dans le modèle quantique (C.L.O.A-O.M) avec interactions sp

<p>Indice de liaison :</p> $n_l = (8 - 2) / 2 = 3$	<p>Indice de liaison :</p> $n_l = (8 - 3) / 2 = 2,5$	<p>Indice de liaison :</p> $n_l = (7 - 2) / 2 = 2,5$
Molécule neutre N₂	Ion moléculaire N₂⁻	Ion moléculaire N₂⁺

5) Calculer son indice de liaison dans ce modèle.

$$n_l = (n - n^*) / 2 = (8 - 2) / 2 = 3$$

6) Ce modèle rend-il compte de la longueur de liaison observée expérimentalement ?

Triple liaison NN : 1,12 Å à 0,04 Å près

1,08 < d < 1,16 : Valeur expérimentale dans la fourchette prévue.

7) Ce modèle rend-il compte du magnétisme observé expérimentalement ?

Oui pas d'électrons célibataires et donc diamagnétique.

8) Prévoir comment variera la longueur de la liaison

a) par ajout d'un électron pour donner N₂⁻

L'électron supplémentaire va se placer sur un niveau anti-liant, l'indice de liaison va diminuer de 0,5, la longueur de liaison va donc augmenter, l'ion N₂⁻ obtenu sera moins stable que la molécule neutre N₂.

Indice de liaison de N₂⁻ : (8 - 3) / 2 = 2,5

b) par arrachage d'un électron pour donner N₂⁺

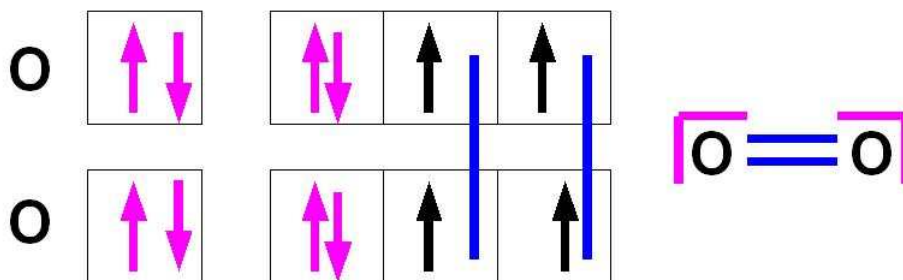
L'électron arraché va provenir d'un niveau liant, l'indice de liaison va diminuer de 0,5, la longueur de liaison va donc augmenter, l'ion N₂⁺ obtenu sera moins stable que la molécule neutre N₂.

Exercice 2 : Molécule O₂

La valeur expérimentale pour la longueur de liaison OO de cette molécule est de 1,207 Å°.

Expérimentalement on constate que cette molécule est paramagnétique.

1) Donner le schéma de Lewis de cette molécule.



2) Ce modèle rend-il compte de la longueur de liaison observée expérimentalement ?

Double liaison OO : 1,18 Å à 0,04 Å près

1,14 < d < 1,22 : La valeur expérimentale de 1,207 Å est dans la fourchette prévue.

3) Ce modèle rend-il compte du magnétisme observé expérimentalement ?

Non, dans ce modèle, la molécule ne possède pas d'électrons célibataires et devrait donc être diamagnétique.

4) Décrire cette molécule dans le modèle quantique (C.L.O.A-O.M) sans interactions sp

<p>Indice de liaison :</p> $\eta_l = (8 - 4) / 2 = 2$	<p>Indice de liaison :</p> $\eta_l = (8 - 5) / 2 = 1,5$	<p>Indice de liaison :</p> $\eta_l = (8 - 3) / 2 = 2,5$
Molécule neutre O₂	Ion moléculaire O₂⁻	Ion moléculaire O₂⁺

5) Calculer son indice de liaison dans ce modèle.

$$nl = (n - n^*) / 2 = (8 - 4) / 2 = 2$$

6) Ce modèle rend-il compte de la longueur de liaison observée expérimentalement ?

Double liaison OO : 1,18 Å à 0,04 Å près

1,14 < d < 1,22 : La valeur expérimentale de 1,207 Å est dans la fourchette prévue.

7) Ce modèle rend-il compte du magnétisme observé expérimentalement ?

Oui, dans ce modèle la molécule possède deux électrons célibataires et est donc bien paramagnétique.

8) Prévoir comment variera la longueur de la liaison

a) par ajout d'un électron pour donner O₂⁻

L'électron supplémentaire va se placer sur un niveau anti-liant, l'indice de liaison va diminuer de 0,5, la longueur de liaison va donc augmenter, l'ion O₂⁻ obtenu sera moins stable que la molécule neutre N₂.

Indice de liaison de O₂⁻ : (8 - 5) / 2 = 1,5

b) par arrachage d'un électron pour donner O₂⁺

L'électron arraché va provenir d'un niveau anti-liant, l'indice de liaison va augmenter de 0,5, la longueur de liaison va donc diminuer, l'ion O₂⁺ obtenu sera plus stable que la molécule neutre O₂.

Indice de liaison de O₂⁺ : (8 - 3) / 2 = 2,5

Exercice 3 : Radical NO

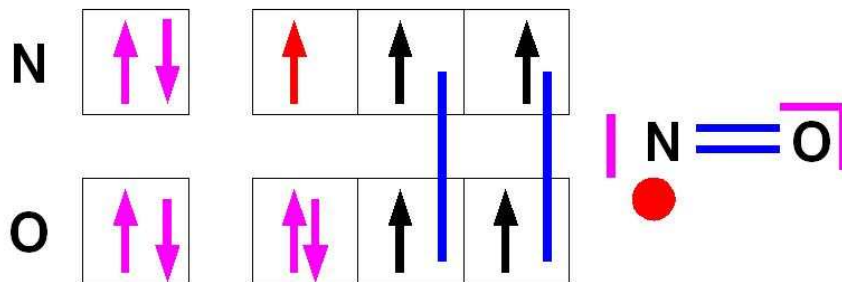
La valeur expérimentale pour la longueur de liaison NO de cette molécule est de 1,151 Å.

Expérimentalement on constate que cette molécule est paramagnétique.

1) Description dans le modèle de Lewis :

a) Donner le schéma de Lewis de cette molécule.

On n'écrira qu'une forme mésomère pour laquelle aucun des atomes ne porte de charge formelle.

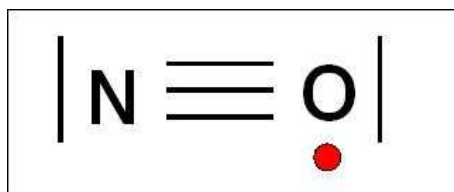


b) Cette forme rend-elle compte de la longueur de liaison observée expérimentalement ?

Double liaison NO : 1,21 Å à 0,04 Å près

1,17 < d < 1,25 : La valeur expérimentale de 1,151 Å n'est pas dans la fourchette prévue.

c) Pour justifier le raccourcissement de la liaison N-O un étudiant propose le schéma de Lewis suivant



Pourquoi cette forme est-elle en fait impossible et ne peut donc être prise en considération pour expliquer le raccourcissement observé ?

O appartient à la deuxième ligne de la classification et ne peut donc faire que quatre liaisons au maximum en utilisant tous ses électrons de valence, s'il garde un doublet libre et un électron célibataire il ne pourra faire que deux liaisons au maximum. Ce schéma est donc inacceptable.

d) Ce modèle rend-il compte du magnétisme observé expérimentalement ?

Oui, la molécule possède un électron célibataire et est donc paramagnétique.

2) Décrire cette molécule dans le modèle quantique (C.L.O.A-O.M) avec interactions sp

<p>Indice de liaison :</p> $n_l = (8 - 3) / 2 = 2,5$	<p>Indice de liaison :</p> $n_l = (8 - 4) / 2 = 2$	<p>Indice de liaison :</p> $n_l = (8 - 2) / 2 = 3$
Molécule neutre NO	Ion moléculaire NO⁻	Ion moléculaire NO⁺

3) Calculer son indice de liaison dans ce modèle.

$$n_l = (n - n^*) / 2 = (8 - 3) / 2 = 2,5$$

5) Evaluer la longueur de liaison NO pour cette molécule décrite par ce modèle.

La liaison doit être intermédiaire entre :

la liaison double NO soit 1,21 Å°

la liaison triple NO soit 1,10 Å°

6) Ce modèle rend-il compte de la longueur de liaison observée expérimentalement ?

La longueur expérimentale de 1,151 Å° tombe bien entre ces deux valeurs.

7 Prévoir comment variera la longueur de la liaison

a) par ajout d'un électron pour donner NO⁻

L'électron supplémentaire va se placer sur un niveau anti-liant, l'indice de liaison va diminuer de 0,5, la longueur de liaison va donc augmenter, l'ion NO⁻ obtenu sera moins stable que la molécule neutre NO.

Indice de liaison de NO⁻ : $(8 - 4) / 2 = 2$

b) par arrachage d'un électron pour donner NO⁺

L'électron arraché va provenir d'un niveau anti-liant, l'indice de liaison va augmenter de 0,5, la longueur de liaison va donc diminuer, l'ion NO⁺ obtenu sera plus stable que la molécule neutre NO.

Indice de liaison de NO⁺ : $(8 - 2) / 2 = 3$

8) Ce modèle rend-il compte du magnétisme observé expérimentalement ?

Oui, la molécule NO possède un électron célibataire et est donc paramagnétique.

Remarque : En réalité, les niveaux énergétiques de O sont légèrement plus bas que ceux de N, car O est plus électronégatif que N, cela n'a aucune importance pour des schémas qualitatifs.

Exercice 4 : Molécule NO₂

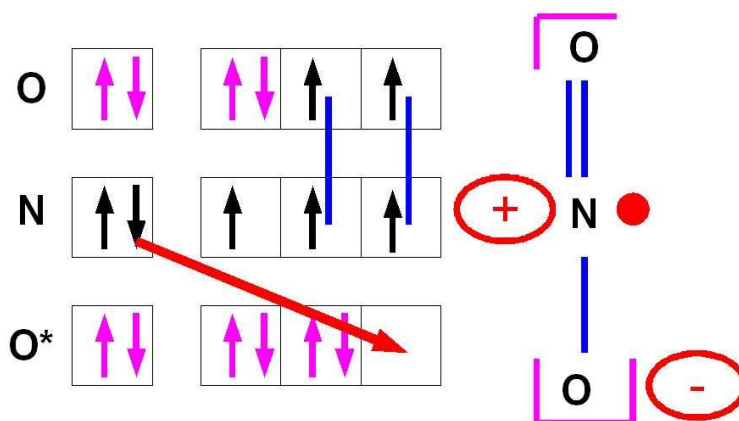
La molécule de dioxyde d'azote NO₂ est un radical et possède donc un électron "célibataire"

1) Décrire cette molécule en utilisant le modèle de Lewis

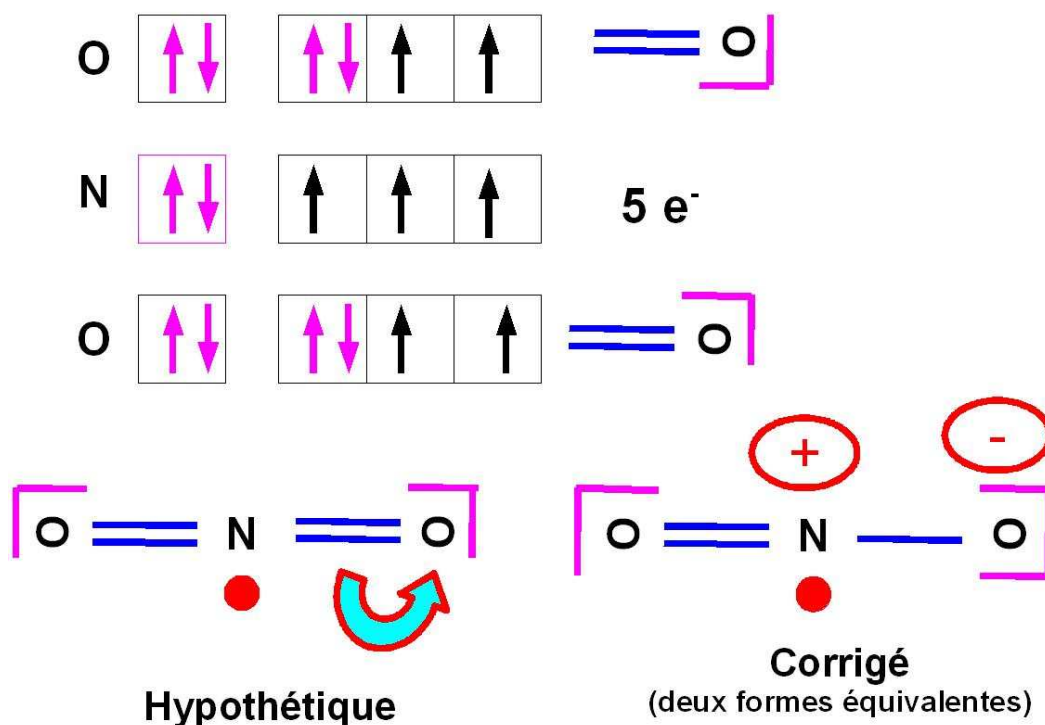
On écrira deux schémas de Lewis différents où l'électron "célibataire" sera attribué :

a) à l'atome d'azote (structure A)

Méthode "cases quantiques"

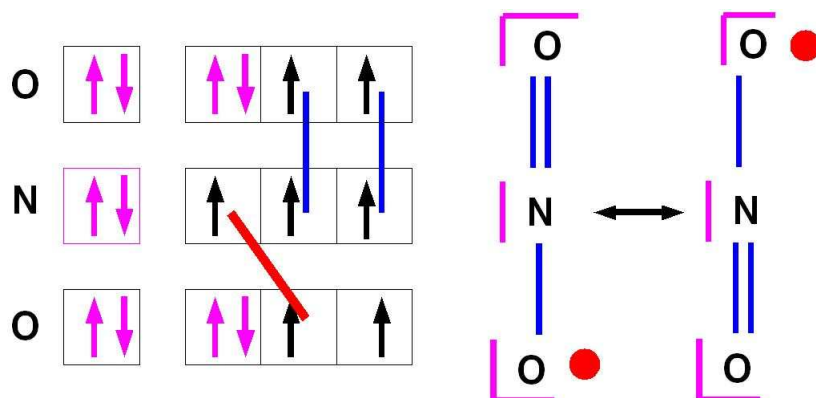


Méthode "rapide" : N central à 5 électrons et O latéral fait une double liaison et possède deux doublets libre. N fait donc 4 liaisons et il lui reste un électron célibataire. Cela est impossible car N ne peut faire que trois liaisons s'il garde un électron célibataire. On doit donc rabattre un des doublets de liaisons vers un oxygène. On peut le faire de deux façons différentes soit deux formes mésomères équivalentes.



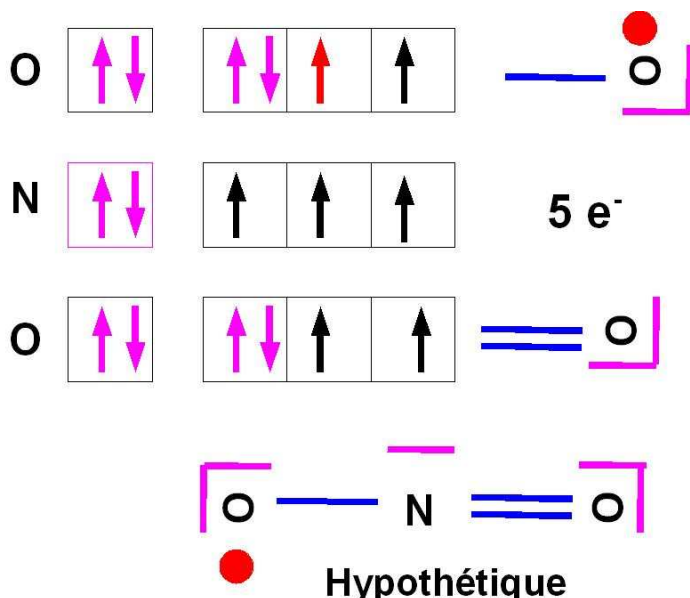
b) à l'atome d'oxygène (structure B)

c) Pour cette structure B écrire les deux formes mésomères équivalentes.



Méthode "rapide" : N central à 5 électrons et un O latéral fait une double liaison et possède deux doublets libre. Si on veut que l'autre oxygène garde un électron célibataire il ne fera donc qu'une seule liaison avec N

N fait donc 3 liaisons et il lui reste un doublet libre. On obtient le même schéma directement.



Pas de défauts et deux formes équivalentes

2) Montrer que la géométrie de la structure B est facilement prévisible par la méthode V.S.E.P.R, prévoir la valeur de l'angle O-N-O dans cette structure ?

Type AX₂E autour de l'atome central soit des angles ONO proches de 120°. Le doublet libre de N « plus encombrant » puisque situé plus près de l'atome central provoquera probablement une légère diminution de cet angle.

3) Cette molécule peut donner facilement un anion NO₂⁻ et un cation NO₂⁺.

a) Quelles sont les structures de Lewis de ces deux ions ?

b) Expérimentalement on trouve des angles O - N - O de 180° pour l'un et 115° pour l'autre. Attribuer à chaque ion son angle de liaison. et justifier les écarts éventuels aux valeurs prévues par la théorie V.S.E.P.R.

NO_2^+	AX₂ Linéaire prévu : 180°	
NO_2^-	AX₂E Coudée prévu : 120° Effet du doublet libre : 115°	

4) Expérimentalement on a pu montrer que l'angle O-N-O était de 134° pour la molécule NO_2 .
Montrer à partir de cette valeur expérimentale de l'angle de liaison que seule la structure de Lewis A de la molécule NO_2 peut correspondre à la molécule réelle.

L'angle supérieur à 120° ne s'accorde pas avec la géométrie AX₂E de la structure B.

En revanche, la structure A dans laquelle l'atome central est entouré de deux voisins et d'un électron célibataire est intermédiaire entre AX₂ (NO_2^+ 180°) et AX₂E (NO_2^- 120°).

L'angle de 134° observé expérimentalement est bien intermédiaire.

5) La valeur expérimentale pour la longueur de liaison NO de cette molécule est de 1,193 Å.
Montrer que cette valeur expérimentale est elle aussi compatible avec la structure de Lewis A.

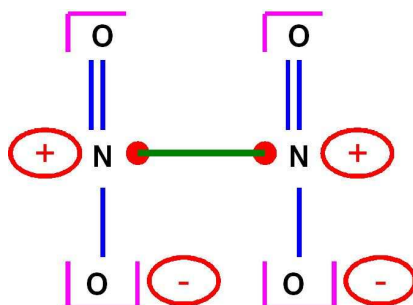
En raison de l'existence de formes mésomères équivalentes dans les structures A et B, les deux liaisons NO sont identiques intermédiaires entre simple (1,41 Å) et double liaison (1,21 Å).

La valeur expérimentale de 1,193 Å est compatible à celle prévue pour la double liaison.

Dans la forme A, l'azote et l'oxygène portent des charges formelles et les liaisons sont donc plus fortement polarisées que dans la forme B non chargée ce qui peut justifier le raccourcissement observé.

5) La molécule NO_2 se dimérise en N_2O_4 selon la réaction $2 \text{NO}_2(\text{g}) = \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$. Justifier la formation du dimère N_2O_4 et donner sa structure de Lewis.

Deux radicaux NO_2 formeront très facilement une liaison entre eux par mise en commun de leurs électrons célibataires pour donner le dimère N_2O_4 .

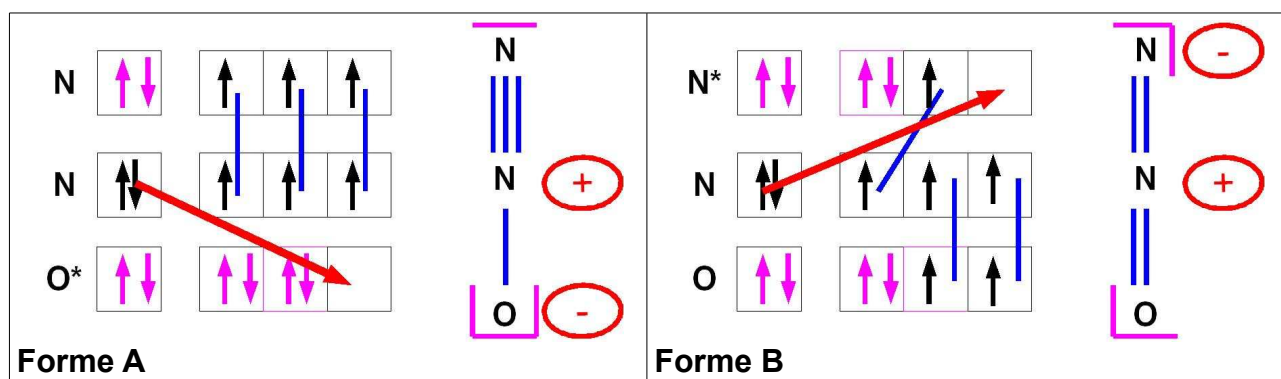


Exercice 5 : Molécule N_2O (gaz hilarant !)

L'azote est l'atome central. Cette molécule est linéaire. Les valeurs expérimentales sont les suivantes pour les longueurs des liaisons : $\text{NN} : 1,128 \text{ \AA}$ et $\text{NO} : 1,184 \text{ \AA}$.

1) Décrire cette molécule dans le modèle de Lewis.

a) On écrira deux formes mésomères différentes.



Méthode “rapide” :

N central : 5 électrons

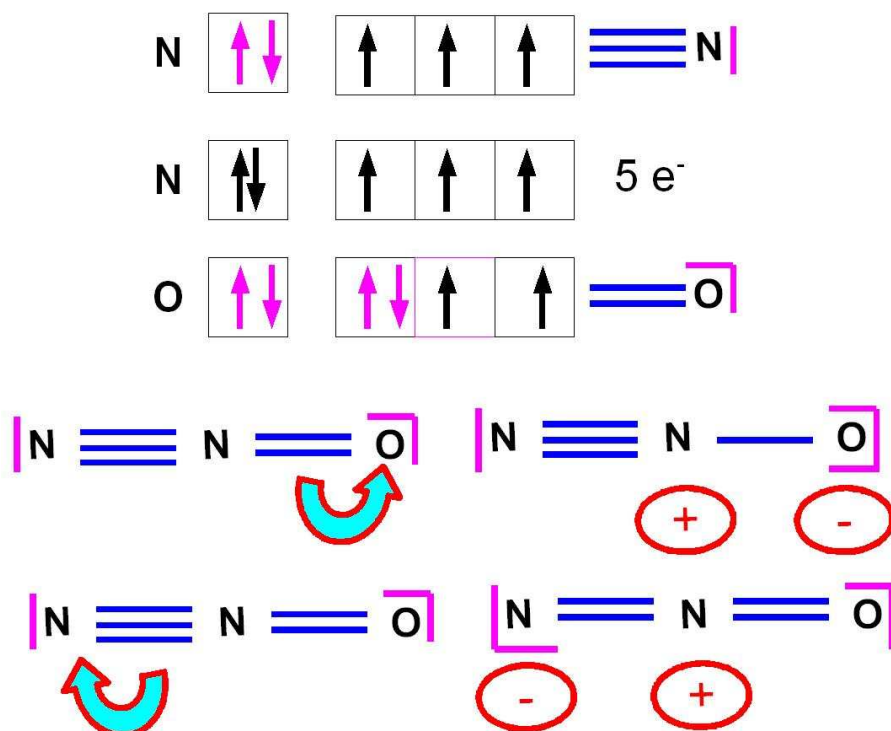
N latéral : triple liaison et doublet libre

O latéral : Double liaison et 2 doublets libres

N central fait donc 5 liaisons et il ne lui reste plus d'électrons donc pas de doublet libre.

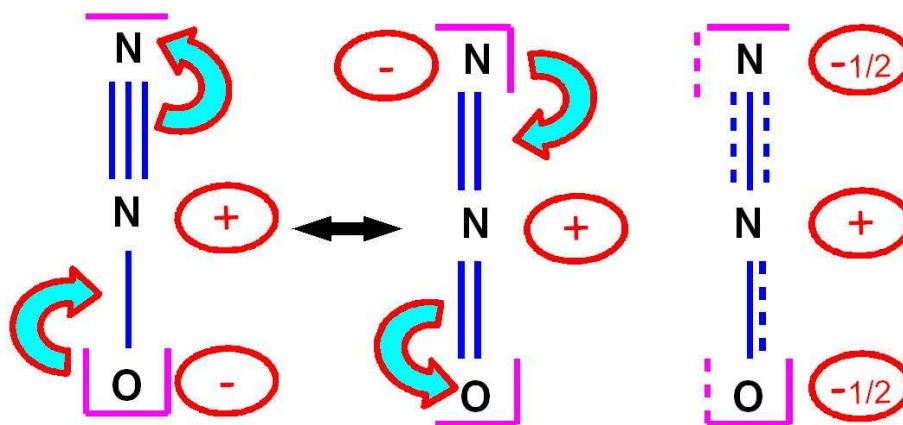
Ce schéma hypothétique devra être corrigé puisque N ne peut faire que 4 liaisons au maximum.

Il y a deux manières différentes de le corriger qui conduisent aux deux formes mésomères différentes.



b) On symbolisera le passage d'une forme à l'autre par déplacement électronique.

c) En supposant que les deux formes mésomères ont un poids statistique identique (en raison des électronégativité proches de N et O) on écrira une représentation symbolique de l'hybride de résonance.



d) On vérifiera qu'aucune des deux formes mésomères à elle seule ne peut justifier les longueurs expérimentales des liaisons NN et NO.

Liaison	Forme A	Forme B	Expérimental
NN	Triple : 1,08 à 1,16 Å	Double: 1,20 à 1,28 Å	1,128 Å
NO	Simple : 1,37 à 1,45 Å	Double : 1,17 à 1,25 Å	1,184 Å

Pour la forme A : Liaison NN correcte mais liaison NO incompatible.

Pour la forme B : Liaison NO correcte mais liaison NN incompatible.

e) On vérifiera qu'en revanche l'hybride de résonance est compatible avec ces longueurs expérimentales.

Dans l'hybride de résonance on peut considérer la liaison NN comme proche d'une triple liaison et la liaison NO comme proche d'une double liaison et on a alors un bon accord pour les deux liaisons.

Exercice 6 : Molécule d'ozone O₃

Les données expérimentales pour cette molécule sont les suivantes :

- les deux liaisons OO sont identiques et mesurent 1,272 Å

- l'angle OOO est de 117,5°

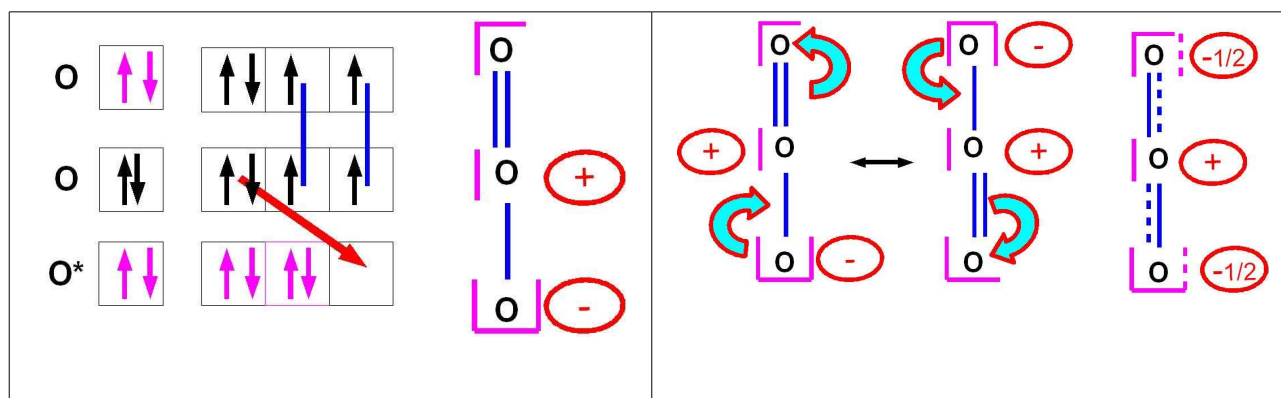
1) Décrire cette molécule dans le modèle de Lewis.

a) On écrira deux formes mésomères différentes.

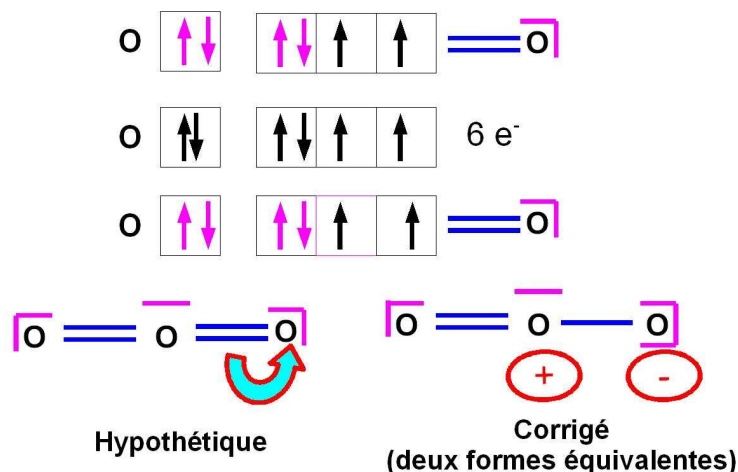
b) On symbolisera le passage d'une forme à l'autre par déplacement électronique.

c) On écrira une représentation symbolique de l'hybride de résonance.

Méthode "cases quantiques"



Méthode "rapide"



La forme hypothétique est en fait impossible puisque O s'il garde un doublet libre ne peut faire que 3 liaisons.

d) On vérifiera qu'aucune des deux formes mésomères à elle seule ne peut justifier les longueurs expérimentales des liaisons OO.

e) On vérifiera qu'en revanche l'hybride de résonance est compatible avec ces longueurs expérimentales.

Les deux formes mésomères présenteraient deux liaisons OO de longueur différentes, une simple de 1,37 Å et une double de 1,18 Å. L'hybride de résonance présente des liaisons identiques intermédiaires entre simple et double. La valeur expérimentale de 1,272 Å est bien intermédiaire.

f) On vérifiera que l'angle prévu par la méthode de Gillespie est bien compatible avec l'angle observé expérimentalement.

La géométrie autour de l'atome central est de type AX₂E avec des angles prévus proches de 120°, c'est bien ce qui est observé expérimentalement.

Exercice 7 : Molécule de triazote N₃

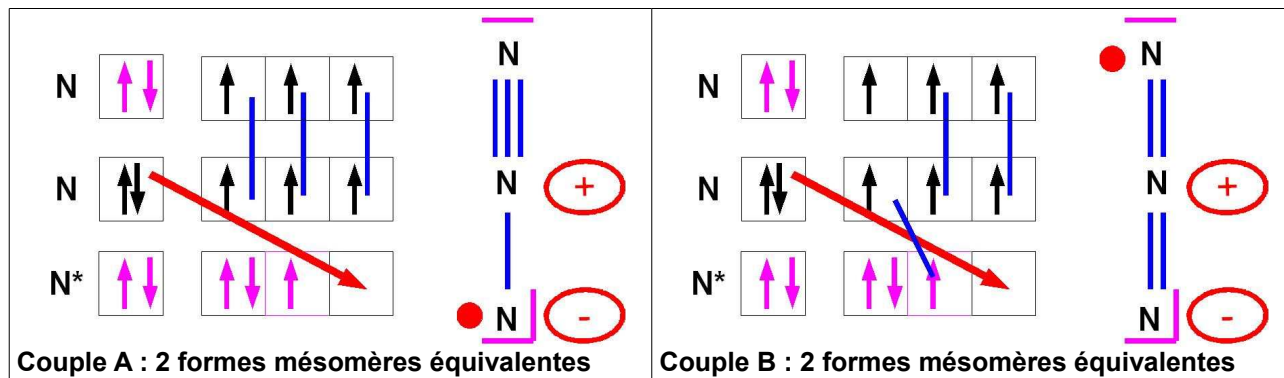
Les données expérimentales pour cette molécule sont les suivantes :

- les deux liaisons NN sont identiques et mesurent 1,181 Å
- La molécule est linéaire et paramagnétique.

1) Décrire cette molécule dans le modèle de Lewis.

a) On écrira deux couples de deux formes mésomères différentes.

Méthode "cases quantiques" :



Méthode "rapide" :

Cette molécule "contient" un nombre impair d'électrons de valence, il y aura donc obligatoirement un électron célibataire.

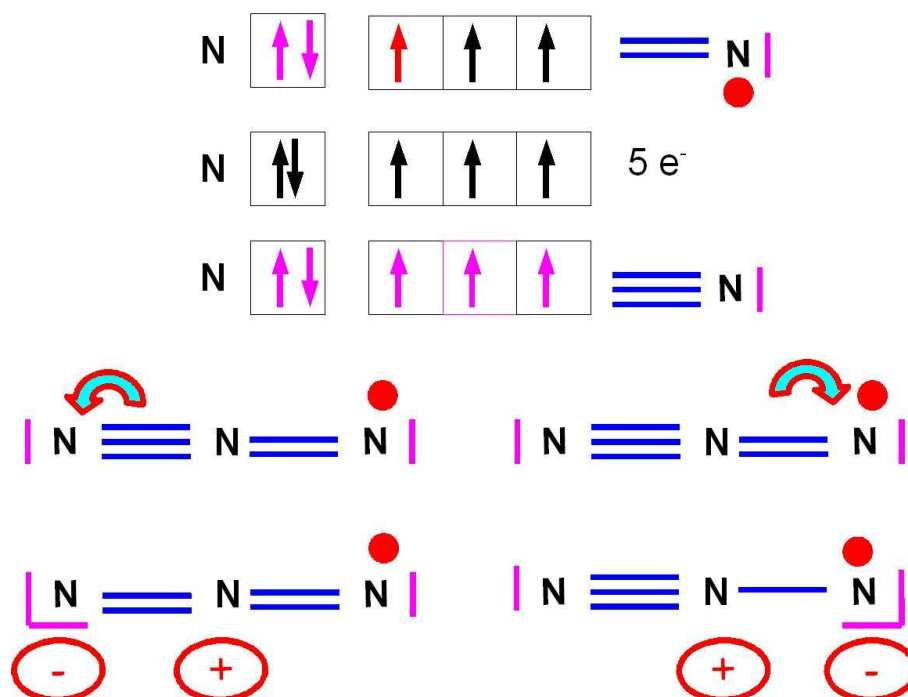
N central possède 5 électrons.

Un des N latéral fera trois liaisons et possédera un doublet libre

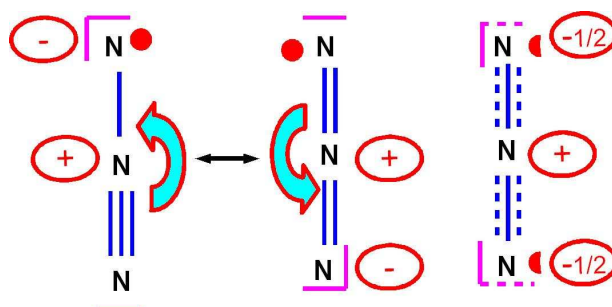
le deuxième N latéral gardera un doublet libre et un électron célibataire et ne fera donc que deux liaisons.

L'azote central fera donc 5 liaisons et n'aura pas de doublet libre.

Le schéma hypothétique devra être corrigé pour que N central ne fasse que 4 liaisons, il y a deux manières de corriger qui conduiront aux deux couples de formes mésomères.



- b) On symbolisera le passage d'une forme à l'autre par déplacement électronique.
c) On écrira une représentation symbolique de l'hybride de résonance.



- d) On vérifiera qu'aucune des quatre formes mésomères à elle seule ne peut justifier les longueurs expérimentales des liaisons NN.
e) On vérifiera qu'en revanche l'hybride de résonance est compatible avec ces longueurs expérimentales.

Couple A : 2 liaisons différentes, une simple de 1,44 Å et une triple de 1,12 Å

Couple B : 2 liaisons doubles de 1,24 Å

Hybride de résonance : 2 liaisons identiques intermédiaires entre double et simple liaison

La molécule réelle présente bien des liaisons intermédiaires de 1,272 Å.

- f) On vérifiera que l'angle prévu par la méthode de Gillespie est bien compatible avec l'angle observé expérimentalement.

La géométrie est de type AX₂ pour toutes les formes, la molécule est bien linéaire.

- g) N₃ peut fixer un électron pour donner N₃⁻. Par analogie avec N₃ montrer qu'il est facile d'établir le schéma de Lewis de cet ion moléculaire.

Il suffit dans toutes les structures précédentes de remplacer l'électron célibataire par un doublet libre pour obtenir l'ion N₃⁻.