# Exercices Classiques — Chapitre 4 Construire les molécules

# Table des matières

1	Configurations électroniques et électrons de valence	2
2	Ions métalliques et configuration électronique	5
3	Isotopes du carbone	8
4	Évolution des propriétés dans une famille et une période	12
5	Représentations de Lewis et règle de l'octet	16
6	Formes mésomères et hybridation de résonance	22
7	Géométrie moléculaire : théorie VSEPR	<b>2</b> 4
8	Polarité des molécules	28

# 1 Configurations électroniques et électrons de valence

Niveau de difficulté : 🛊 🛊 🛊 (fondamentaux) Compétences visées :

- Écrire la configuration électronique d'un atome à l'état fondamental.
- Distinguer les électrons de cœur et de valence.
- Représenter les électrons de valence sous forme de cases quantiques.

#### Enoncé

On s'intéresse au silicium (Z=14), au fluor (Z=9) et au vanadium (Z=23). Pour chacun de ces atomes :

- 1. Donner la configuration électronique à l'état fondamental.
- 2. Préciser les électrons de cœur et les électrons de valence.
- 3. Représenter les configurations électroniques de valence à l'aide de cases quantiques.

## Corrigé

Cas du silicium (Si, Z = 14)

— 1. Configuration électronique à l'état fondamental :

On remplit les orbitales selon l'ordre d'énergie croissante et les règles de Hund et de Pauli.

Si: 
$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$$

— 2. Électrons de cœur et électrons de valence :

Les électrons de cœur sont ceux des couches internes (n = 1 et 2):

$$Cœur: 1s^2 2s^2 2p^6$$

Les électrons de valence sont ceux de la couche n = 3:

Valence : 
$$3s^2 3p^2$$

— 3. Représentation des électrons de valence en cases quantiques :

## Résultats pour les autres atomes :

#### — **Fluor** (F, Z = 9)

Configuration :  $1s^2 2s^2 2p^5$ 

Cœur :  $1s^2$ 

Valence :  $2s^2 2p^5$ 

Cases quantiques : 2s  $\uparrow \downarrow$  2p  $\uparrow \downarrow$   $\uparrow \downarrow$ 

### — Vanadium (V, Z = 23)

Configuration :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$ 

Cœur:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ 

Valence :  $4s^2 3d^3$ 

Cases quantiques : 4s  $\uparrow \downarrow$  3d  $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$ 

## Écriture abrégée des configurations électroniques :

— Si: [Ne]  $3 s^2 3 p^2$ 

— F: [He]  $2s^2 2p^5$ 

 $- V: [Ar] 3 d^3 4 s^2$ 

#### Point Méthode

## Comment écrire la configuration électronique?

## Etapes:

- 1. Écrire la configuration électronique complète de l'atome en suivant les règles de remplissage.
- 2. Identifier la **plus grande valeur de** *n* présente dans les sous-couches. Tous les électrons dans les orbitales précédent la sous-couche ns sont écrits en abrégé par le symbole du gaz rare correspondant.
- 3. Pour les électrons restants (à partir de ns) : ils ne sont pas forcément tous des électrons de valence! (voir l'exemple du brome, ci-dessous). Les orbitales correspondante peuvent être présentées de deux manières :
  - Dans l'ordre de remplissage.
  - Dans l'ordre croissant de *n*, puis de *l*. **Cette écriture est souvent préférée**.

#### Ce qu'il faut éviter

- Confondre électrons de valence et électrons de la dernière sous-couche remplie : bien comprendre la définition et la méthode de détermination.
- Oublier les règles de Hund et Pauli dans la représentation par cases quantiques : par exemple, mettre deux flèches dans une même case avant d'avoir occupé les cases disponibles.
- Mélanger énergie et ordre de remplissage : croire que "remplir" signifie toujours "énergie plus basse". Le diagramme de Klechkowski donne un ordre de remplissage, pas l'ordre énergétique après occupation.
- **Ne pas vérifier le nombre total d'électrons** : la somme des exposants doit toujours être égale au numéro atomique *Z*.

## 2 Ions métalliques et configuration électronique

# Niveau de difficulté : \* \* \* (application) Compétences visées :

- Établir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion.
- Distinguer électrons de cœur, de valence et célibataires.
- Justifier la stabilité électronique des ions courants.

#### Enoncé

- 1. L'étain a pour symbole  $_{50}$ Sn. Écrire la configuration électronique de l'étain. Préciser ses électrons de cœur et de valence.
- 2. L'étain conduit aux ions stanneux Sn<sup>2+</sup> et stannique Sn<sup>4+</sup>. Donner les configurations électroniques associées et justifier la stabilité de ces ions.
- 3. Le nickel a pour symbole <sub>28</sub>Ni. Écrire sa configuration électronique à l'état fondamental. Préciser le nombre d'électrons célibataires.
- 4. Le nickel conduit entre autres à l'ion Ni<sup>2+</sup>. Écrire la configuration électronique de cet ion en justifiant la réponse.

## Corrigé

## 1. Configuration électronique de l'étain <sup>50</sup>Sn

On remplit les orbitales dans l'ordre défini par la règle de Klechkowski jusqu'à Z=50, en respectant les règles de Pauli et Hund.

$$Sn = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^2 = [Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^2$$

- Électrons de cœur :  $1 s^2 2 s^2 2 p^6 3 s^2 3 p^6 4 s^2 3 d^{10} 4 p^6 = [Kr] 4 d^{10}$  (la couche 4d est saturée, donc n'est pas dans la couche de valence)
- Électrons de valence :  $5 s^2 5 p^2$

## 2. Configuration des ions Sn<sup>2+</sup> et Sn<sup>4+</sup>

— Sn<sup>2+</sup>: on enlève deux électrons de valence, les plus externes, donc dans l'ordre:

$$\mathrm{Sn}^{2+} = [\mathrm{Kr}] \, 4 \, \mathrm{d}^{10} \, 5 \, \mathrm{s}^2$$

Toutes les sous-couches jusqu'à 5s sont pleines.

— Sn<sup>4+</sup>: on retire les deux électrons 5p et les deux électrons 5s:

$$Sn^{4+} = [Kr] 4 d^{10}$$

La configuration est particulièrement stable, car toutes les sous-couches sont pleines (jusqu'à 4d).

— **Remarque** : ces deux ions correspondent à des situations où les électrons de valence sont entièrement retirés, menant à des couches closes, d'où leur stabilité chimique.

## 3. Configuration électronique du nickel <sup>28</sup>Ni

On applique la règle de Klechkowski jusqu'à Z=28, puis on adapte l'écriture à l'ordre d'énergie réel dans l'atome :

$$Ni = [Ar] 3 d^8 4 s^2$$

- Électrons de valence :  $3 d^8 4 s^2$
- **Nombre d'électrons célibataires** : la sous-couche 3d peut contenir 10 électrons. Ici, avec 8 électrons répartis selon la règle de Hund :

3d 
$$\uparrow\downarrow$$
  $\uparrow\downarrow$   $\uparrow\downarrow$   $\uparrow$ 

Il y a donc 2 électrons célibataires.

## 4. Configuration électronique de Ni<sup>2+</sup>

Chez les éléments de transition, on retire d'abord les électrons de la sous-couche 4s, car bien qu'elle soit remplie avant 3d, elle est plus énergétique une fois les électrons en place.

$$Ni^{2+} = [Ar] 3 d^8$$

**Justification**: la perte de deux électrons s'effectue depuis la couche la plus externe (n = 4), ici la sous-couche 4s. La sous-couche 3d n'est affectée qu'à partir d'ions plus fortement chargés comme  $Ni^{3+}$ .

#### Point Méthode

#### Prévoir la configuration électronique d'un ion

- 1. Écrire la configuration électronique de l'atome neutre, à l'aide de la règle de Klechkowski.
- 2. **Identifier les électrons de valence** : ce sont généralement les électrons de la couche de plus grand n, ainsi que les éventuels (n-1)d partiellement remplis.
- 3. Pour un cation  $(X^{n+})$ , supprimer les électrons les plus externes, dans l'ordre suivant :
  - d'abord les électrons de la sous-couche **s de plus grand** *n*,
  - puis ceux des sous-couches **d ou p internes** si nécessaire.
- 4. **Pour un anion**  $(X^{n-})$ , ajouter les électrons dans les orbitales disponibles selon la règle de Hund.
- 5. **Vérifier la stabilité** : Une configuration avec des sous-couches pleines ou demipleines est souvent plus stable, ce qui explique la formation préférentielle de certains ions.

#### ? Foire aux erreurs

#### Ce qu'il faut éviter

- Retirer les électrons 3d avant 4s chez un métal de transition : bien que 4s soit remplie avant 3d, elle est plus externe et donc ionisée en premier.
- Oublier que les ions métalliques sont presque toujours des cations : l'étain donne  $\mathrm{Sn^{2+}}$  ou  $\mathrm{Sn^{4+}}$ , jamais  $\mathrm{Sn^{2-}}$ .
- **Ignorer les sous-couches pleines comme critère de stabilité** : la stabilité de Sn<sup>4+</sup> vient de la configuration [Kr] 4 d<sup>10</sup>, où toutes les sous-couches sont saturées.
- Confondre électrons célibataires et électrons de valence : les électrons célibataires sont non appariés (règle de Hund), les électrons de valence sont tous ceux impliqués dans la chimie de l'atome.

## 3 Isotopes du carbone

Niveau de difficulté : 🖈 🖈 (application raisonnée) Compétences visées :

- Identifier la composition nucléaire d'un isotope.
- Exploiter la définition de la masse molaire moyenne.
- Appliquer une relation de type barycentrique.

#### Enoncé

Le système légal des masses molaires atomiques est fondé sur la masse molaire atomique de l'isotope 12 du carbone, qui vaut  $12.000 \,\mathrm{g} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$ .

Le carbone naturel peut être considéré en première approximation comme un mélange de deux isotopes :  $^{12}$ C et  $^{13}$ C. La masse molaire atomique du carbone *naturel* est  $12.011 \, \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . On sait par ailleurs que la masse molaire atomique du carbone  $13 \, \text{vaut} \, 13.006 \, \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- 1. Donner la composition (nucléons, électrons) des atomes de carbone <sup>12</sup>C et <sup>13</sup>C.
- 2. Quelle est la composition isotopique (en pourcentage de chaque isotope) du carbone naturel?
- 3. Calculer la proportion massique des deux isotopes dans le carbone naturel.

## Corrigé

## 1. Composition des isotopes <sup>12</sup>C et <sup>13</sup>C

Le numéro atomique du carbone est Z=6. Cela signifie que les deux isotopes possèdent :

- 6 protons (définissant l'élément),
- 6 électrons (car l'atome est électriquement neutre),

Le nombre de neutrons est donné par la différence entre le nombre de masse A et le numéro atomique Z :

$$^{12}$$
C:  $A = 12 \Rightarrow N = 12 - 6 = 6$  neutrons  $^{13}$ C:  $A = 13 \Rightarrow N = 13 - 6 = 7$  neutrons

## 2. Composition isotopique du carbone naturel

Le carbone naturel est constitué de deux isotopes :  $^{12}$ C et  $^{13}$ C, présents respectivement dans des proportions  $x(^{12}$ C) et  $x(^{13}$ C), avec :

$$x(^{12}C) + x(^{13}C) = 1$$

La masse molaire moyenne du carbone naturel est la moyenne pondérée des masses molaires des deux isotopes :

$$M(C) = x(^{12}C) \cdot M(^{12}C) + x(^{13}C) \cdot M(^{13}C)$$

En posant  $x = x(^{12}C)$ , on a donc  $1 - x = x(^{13}C)$ , et la relation devient :

$$M(C) = x \cdot M(^{12}C) + (1 - x) \cdot M(^{13}C)$$

On isole x:

$$M(C) = x \left[ M(^{12}C) - M(^{13}C) \right] + M(^{13}C) \quad \Rightarrow \quad x = \frac{M(C) - M(^{13}C)}{M(^{12}C) - M(^{13}C)}$$

En remplaçant par les données numériques :

$$x = \frac{12,011 - 13,006}{12,000 - 13,006} = \frac{-0,995}{-1,006} \simeq 0,989$$

Donc:

$$x(^{12}C) \simeq 0.989 \Rightarrow 98.9\%$$
  
 $x(^{13}C) = 1 - x \simeq 0.011 \Rightarrow 1.1\%$ 

#### 3. Proportions massiques des isotopes dans le carbone naturel

Considérons une mole de carbone naturel. Sa masse est :

$$m(C) = M(C) = 12.011 g$$

On sait qu'il y a  $x(^{12}C) = 0.989$  mol de  $^{12}C$ , soit une masse :

$$m(^{12}\text{C}) = 0.989 \times 12.000 \,\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 11.868 \,\text{g}$$

La proportion massique correspondante est :

$$w(^{12}C) = \frac{m(^{12}C)}{m(C)} = \frac{11,868}{12,011} \simeq 0,988 \quad \Rightarrow \quad 98,8\%$$

On en déduit :

$$w(^{13}C) = 1 - w(^{12}C) \simeq 1.2\%$$

#### Point Méthode

#### Méthode générale pour traiter un mélange isotopique ou un système pondéral

- 1. **Identifier la nature du problème** : s'agit-il d'un mélange? d'un barycentre de masses molaires? d'une proportion massique ou molaire?
- 2. **Traduire l'énoncé en expressions mathématiques** : poser les inconnues (ex : *x*, *w*, *m*) et écrire :
  - la relation de conservation des proportions :  $x_1 + x_2 = 1$
  - la définition barycentrique :  $\bar{M} = x_1 M_1 + x_2 M_2$
- 3. **Isoler l'inconnue recherchée** : regrouper les termes, factoriser si nécessaire, et exprimer par exemple :

$$x_1 = \frac{\bar{M} - M_2}{M_1 - M_2}$$

- 4. Calculer en respectant les unités et les chiffres significatifs : toujours vérifier la cohérence physique du résultat :
  - une proportion molaire est toujours 0 < x < 1
  - une masse molaire moyenne doit être comprise entre les deux extrêmes
- 5. **Déduire la proportion massique** si demandé :

$$w = \frac{n \cdot M}{m_{\text{total}}}$$
 ou  $w = x \cdot \frac{M}{\bar{M}}$ 

**Conseil stratégique** : Toujours commencer par identifier la structure mathématique du problème. Une bonne habitude consiste à :

- poser les variables clairement,
- reformuler les données de l'énoncé sous forme d'équations,
- puis raisonner algébriquement avec rigueur.

#### Ce qu'il faut éviter

- **Se lancer dans les calculs sans analyser la situation** : commencer à insérer des valeurs dans une formule non justifiée sans savoir ce que l'on cherche est souvent contre-productif. Toujours commencer par une phase d'analyse et de traduction mathématique.
- Mal identifier les données fournies : confondre par exemple masse molaire d'un isotope, masse molaire moyenne du mélange, ou proportion massique vs proportion molaire. Attention : des noms comme « masse du carbone » ou « proportion de <sup>12</sup>C » peuvent désigner des choses différentes selon le contexte.
- Mal poser les inconnues ou mal nommer les grandeurs : utiliser des notations floues ou incohérentes (x, w, m, etc.) rend les calculs ininterprétables.
- Tourner en rond dans les calculs faute d'avoir isolé l'inconnue correctement : des élèves échouent à terminer un calcul simplement parce qu'ils n'ont pas pris le temps d'exprimer une variable en fonction des autres. Cela mène à des impasses ou à des résultats absurdes.
- **Négliger la vérification physique du résultat** : une proportion massique ou molaire doit toujours être comprise entre 0 et 1. Si ce n'est pas le cas, il faut reprendre les hypothèses ou les étapes de calcul.
- **Ignorer les chiffres significatifs et les unités** : une masse molaire ne s'écrit pas en grammes, une proportion ne s'écrit pas avec 5 chiffres après la virgule.
- Croire qu'il faut « deviner » la méthode à l'intuition : un raisonnement rigoureux s'appuie d'abord sur l'identification des grandeurs, l'écriture des relations fondamentales, puis la résolution. C'est cette démarche qui est valorisée, même si le résultat numérique n'est pas finalisé.

Conclusion méthodologique : Avant de toucher à la calculatrice, poser les variables, écrire les équations, isoler les inconnues, puis calculer. La rigueur du raisonnement est souvent plus importante que la valeur trouvée.

# 4 Évolution des propriétés dans une famille et une période

Niveau de difficulté : 🖈 🖈 🏫 (approfondissement raisonné) Compétences visées :

- Identifier la position d'un élément dans le tableau périodique.
- Établir une configuration électronique à l'état fondamental.
- Relier configuration électronique et réactivité chimique.
- Exploiter les tendances périodiques (rayon, énergie d'ionisation).

#### Énoncé

Les alcalins sont des éléments relativement abondants puisque, parmi eux, le sodium et le potassium représentent environ 5 % de la croûte terrestre.

- 1. Rappeler la position de la famille des alcalins dans la classification périodique.
- 2. Le potassium a pour numéro atomique Z=19. Donner sa configuration électronique dans l'état fondamental et indiquer la structure de sa couche externe.
- 3. Que peut-on dire de la couche externe des autres alcalins?
- 4. Justifier que ces éléments, à l'état métallique, sont très réducteurs. Quel est le nombre d'oxydation correspondant à leur forme la plus stable?

Le lithium appartient à la deuxième période du tableau périodique. On compare ses propriétés aux autres éléments de la même période, notamment les rayons atomiques  $\rho$  et les énergies de première ionisation  $E_{i1}$ :

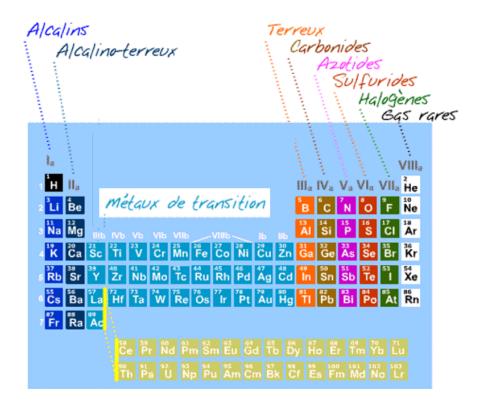
Élément	Li	Ве	В	С	N	О	F	Ne
ρ (pm)	163	109	87	67	56	47	41	36
$E_{i1}$ (eV)	5.4	9.3	8.3	11.3	14.5	13.6	17.4	21.6

- 5. Justifier l'évolution du rayon atomique.
- 6. Définir l'énergie de première ionisation d'un élément.
- 7. Commenter l'évolution de l'énergie de première ionisation dans la deuxième période.
- 8. Calculer l'énergie d'ionisation du lithium en kJ  $\cdot$  mol<sup>-1</sup>.
- 9. Indiquer une autre propriété susceptible d'évoluer dans cette période.

## Corrigé

1. Familles à connaître dans le tableau périodique :

On distingue plusieurs familles d'éléments :



Les **alcalins** sont les éléments de la première colonne du tableau (groupe 1), à l'exception de l'hydrogène. Ce sont des **métaux** très **électropositifs**, réactifs, à configuration **ns**<sup>1</sup>.

2. Configuration électronique du potassium Z=19:

On applique les règles de remplissage (Klechkowski, Pauli, Hund) :

$$K = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$$

Forme abrégée : [Ar] 4 s<sup>1</sup>.

électron.

- 3. Tous les alcalins ont une configuration externe de type ns<sup>1</sup>:
  à chaque fois, un seul électron est présent sur la couche de valence.
- 4. Ces éléments, en tant que métaux, tendent à perdre leur électron de valence facilement, ce qui les rend très réducteurs.
  Leur nombre d'oxydation le plus stable est +1, correspondant à la perte de cet unique
- 5. Évolution du rayon atomique dans la période :

Lorsqu'on progresse de gauche à droite dans une période, le **nombre de protons** augmente, mais les électrons s'ajoutent sur le **même niveau d'énergie**. Ainsi, la **charge nucléaire effective**  $Z^*$  ressentie par les électrons augmente, ce qui **attire davantage les électrons** vers le noyau. Le rayon atomique **diminue** donc.

6. Définition de l'énergie de première ionisation :

C'est l'énergie minimale qu'il faut fournir à un atome gazeux dans son état fondamental pour lui arracher un **électron** :

$$M_{(g)} \longrightarrow M_{(g)}^+ + e_{(g)}^-$$

### 7. Évolution de l'énergie d'ionisation dans la période :

Elle **augmente globalement** de gauche à droite : l'augmentation de la charge nucléaire effective rend les électrons plus fortement attirés par le noyau.

Il faut donc **plus d'énergie** pour les arracher. À l'inverse, les éléments de gauche (comme le lithium) ont des électrons de valence plus **éloignés** et moins liés, donc plus facilement arrachables.

8. Calcul de l'énergie d'ionisation du lithium en  $kJ \cdot mol^{-1}$ :

On utilise la formule :

$$EI = E_{\text{atome}} \times \mathcal{N}_A \times q \text{ (conversion)}$$

Avec:

- 
$$E = 5.4 \text{ eV}$$
  
-  $\mathcal{N}_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$   
-  $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$ 

D'où:

$$EI = 5.4 \times 6.02 \times 10^{23} \times 1.6 \times 10^{-19} = 520.13 \text{ kJ mol}^{-1}$$

#### 9. Autre propriété périodique :

Par exemple : **l'électronegativité**, la **réductibilité**, ou l'**áffinité électronique** à tendance à **augmenter** dans la période.

#### Point Méthode

## Interpréter les propriétés périodiques : une stratégie rigoureuse

- 1. **Identifier la période ou la colonne** à laquelle appartient l'élément pour repérer les comparaisons valides.
- 2. **Lister les données chiffrées** utiles : numéro atomique, rayon atomique, énergie d'ionisation...
- 3. **Repérer les tendances périodiques** *connues et justifiées* (variation de  $Z^*$ , effet d'écran, etc.).
- 4. **Définir précisément les grandeurs** (ex : énergie de première ionisation) avant de les utiliser.
- 5. **Formuler des explications en reliant** les données aux concepts : exemple : "le rayon diminue car  $Z^*$  augmente dans une même période".
- 6. **Expliquer les exceptions** s'il y en a : couplages d'électrons, effets de stabilité particulière...

#### Erreurs à éviter absolument

- **Se lancer sans stratégie :** commencer à commenter ou calculer sans même identifier ce qu'on cherche.
- **Confondre les familles :** par exemple, croire que les alcalins sont tous les métaux réducteurs. Savoir les situer sur le tableau.
- **Utiliser des grandeurs sans les définir :** parler de l'énergie d'ionisation ou du rayon sans les introduire physiquement.
- **Faire des comparaisons approximatives :** "le rayon augmente avec la taille" ou "plus à droite donc plus stable" sans justification.
- **Oublier de convertir les unités :** dans le calcul de l'énergie d'ionisation par exemple (eV  $\rightarrow$  kJ mol<sup>-1</sup>).
- **Tourner en rond dans les données :** ne pas relier numéro atomique, configuration, propriété, et position dans le tableau.

## 5 Représentations de Lewis et règle de l'octet

# **Niveau de difficulté :** ★ ★ (exhaustivité + cas limites) **Compétences visées :**

- Établir une représentation de Lewis cohérente à partir de la structure électronique des éléments.
- Appliquer la règle de l'octet (ou du duet) aux molécules simples et aux ions.
- Identifier les cas de dérogation à l'octet : lacune, extension, électron célibataire.
- Reconnaître un acide de Lewis (lacune électronique sur l'atome central).

## Énoncé

1. Établir les représentations de Lewis des composés covalents suivants (utiliser le tableau périodique pour les numéros atomiques) :

```
BBr<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, NH<sub>2</sub>OH, ICl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, XeF<sub>4</sub> (l'atome de xénon a huit électrons de valence), COCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, N<sub>2</sub>, CN<sup>-</sup>, OCN<sup>-</sup>, NOCN<sup>-</sup>, NOCN<sup>-</sup>, NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, BH<sub>4</sub><sup>-</sup>, POCl<sub>3</sub>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NHO<sub>2</sub>, NHO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>
```

- 2. Pour chacun des composés, préciser si l'atome central (représenté en gras) respecte la règle de l'octet. Si ce n'est pas le cas, en préciser la raison.
- 3. Identifier les composés dont l'atome central présente une lacune électronique, et donc un caractère d'acide de Lewis.

## Corrigé

#### Structure de BBr<sub>3</sub>

- 1. Nombre total d'électrons de valence :
  - B (groupe 13): 3 électrons
  - Br (groupe 17) :  $3 \times 7 = 21$  électrons
  - **Total**: 24 électrons
- 2. **Structure squelette** : l'atome central est B, entouré de trois Br liés par des liaisons simples.
- 3. **Complétion des octets** : Chaque Br reçoit 3 doublets non liants pour atteindre 8 électrons. Le B est entouré de seulement 6 électrons : structure électroniquement déficitaire (typique des composés du groupe 13). Il ne peut donc pas respecter la règle de l'octet.
- 4. **Conclusion** : BBr $_3$  est un **acide de Lewis**. Il possède une lacune électronique (on peut la représenter par une case quantique libre) et constitue un bon accepteur de doublets électroniques.

$$|\overline{\underline{Br}}|$$
 $|\overline{\underline{Br}}|$ 
 $|\overline{\underline{Br}}|$ 
 $|\overline{\underline{Br}}|$ 

#### Structure de CCl<sub>4</sub>

1. Nombre d'électrons de valence :

— C: 4 électrons

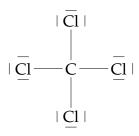
— Cl :  $4 \times 7 = 28$  électrons

— **Total**: 32 électrons

2. **Structure**: C au centre, 4 liaisons simples avec les Cl

3. Octets: Chaque Cl a 3 doublets non liants (6 électrons), C a 4 liaisons = 8 électrons

4. **Conclusion** : structure respectant la règle de l'octet, stable.



## Structure de NH<sub>2</sub>OH

1. Nombre d'électrons de valence :

— N : 5 électrons

—  $H: 3 \times 1 = 3$  électrons

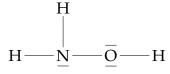
— O: 6 électrons

— **Total**: 14 électrons

2. **Structure** : N lié à deux H et à un O, l'O lié à un H.

3. **Répartition des doublets** : Le N a un doublet non liant (5 électrons valence - 3 liants), l'O a 2 doublets non liants.

4. **Conclusion**: chaque atome respecte l'octet (sauf les H bien sûr).



#### Molécule: ICl<sub>3</sub>

#### 1. Détermination du nombre total d'électrons de valence :

- Iode (I): 7 électrons de valence
- Chlore (Cl)  $\times$  3 : 3  $\times$  7 = 21 électrons
- Total = 7 + 21 = 28 électrons = 14 doublets
- 2. **Choix de l'atome central** : L'iode, moins électronégatif que le chlore, est placé au centre. Il peut dépasser la règle de l'octet (élément de la 5<sup>e</sup> période).
- 3. **Structure squelette** : L'atome d'iode est lié aux trois atomes de chlore par des liaisons simples, ce qui consomme 3 doublets. Il reste donc 11 doublets à répartir.
- 4. **Complétion des octets** : Chaque chlore reçoit 3 doublets non liants pour compléter son octet (9 doublets utilisés). Il reste 2 doublets à placer, qu'on attribue à l'iode sous forme de doublets non liants.
- 5. Structure de Lewis:

$$|\overline{\underline{cl}}|$$

#### 6. Charges formelles:

Chaque atome respecte l'octet et les charges formelles sont nulles :

- Iode : 7 électrons de valence, 4 électrons non liants, 6 électrons liants  $\Rightarrow$  7 4 6/2 = 0
- Chaque Cl : 7 électrons de valence, 6 non liants, 2 liants  $\Rightarrow$  7 6 1 = 0

**Conclusion** : l'iode est entouré de 10 électrons. Il ne respecte donc pas la règle de l'octet, il est dit **hypervalent**.

#### Structures suivantes (résultat direct)

#### Point Méthode

#### Étapes de construction d'une structure de Lewis :

#### 1. Déterminer le nombre total d'électrons de valence.

On additionne les électrons de valence de chaque atome selon sa colonne dans la classification périodique.

Remarque : ajouter un électron par charge négative, en retirer un par charge positive.

2. **Choisir l'atome central, ou l'enchaînement**, si celui-ci n'est pas indiqué. (voir l'encadré précédent)

#### 3. Établir une structure squelette.

On relie les atomes par des liaisons simples (chaque liaison = 2 électrons). Le but est que tous les atomes soient connectés.

#### 4. Répartir les électrons restants pour compléter les octets.

On complète d'abord les doublets non liants des atomes périphériques, puis ceux de l'atome central s'il reste des électrons.

Attention : les éléments à partir de la 3e période peuvent dépasser l'octet.

#### 5. Former des liaisons multiples si nécessaire.

Si l'atome central n'a pas d'octet complet, on convertit un ou plusieurs doublets non liants périphériques en liaisons supplémentaires (double ou triple).

#### 6. Calculer les charges formelles et évaluer la stabilité.

Pour chaque atome :

Charge formelle = électrons de valence (isolé) – électrons non liants –  $\frac{1}{2}$  × électrons liants

Une bonne structure minimise les charges formelles et les répartit selon l'électronégativité des atomes. La somme des charges formelles doit être égale à la charge de la molécule ou de l'ion.

#### Erreurs à 'eviter absolument

- **Oublier les électron de valence totaux :** Une erreur fréquence est d'oublier d'ajouter ou de retrancher un électron en cas de charge, ou de mal compter les électrons des atomes de la molécule.
- Placer les doublets sans compléter les octets : Certains étudiants s'arrêtent après avoir relié les atomes et placé quelques doublets, sans vérifier si tous les atomes périphériques (et l'atome central quand nécessaire) atteignent l'octet.
- **Ignorer l'hypervalence :** Par exemple, croire qu'un atome comme le soufre ou l'iode ne peut pas dépasser huit électrons conduit à des structures erronées pour des composés comme H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou ICl<sub>3</sub>.
- **Oublier les charges formelles :** Même si tous les atomes respectent l'octet, la structure proposée peut être peu probable si les charges formelles sont mal réparties. Vérifier les charges permet de choisir la structure la plus stable.
- **Dessiner des liaisons incohérentes avec la valence usuelle :** Par exemple, vouloir faire 4 liaisons avec un atome d'oxygène, ou 2 avec un atome d'hydrogène.
- Confondre structure de Lewis et géométrie réelle : Une structure plane ne signifie pas nécessairement une géométrie plane. Pour cela, il faut passer par le modèle VSEPR (hors du champ de cet exercice).

## 6 Formes mésomères et hybridation de résonance

**Niveau de difficulté :** ★ ★ (raisonnement qualitatif et rigueur dans l'écriture des formes)

#### Compétences visées :

- Écrire différentes formes mésomères valides d'un ion polyatomique.
- Identifier la ou les formes mésomères les plus représentatives.
- Représenter un hybride de résonance.
- Comprendre la notion de délocalisation électronique.

### Énoncé

1. Écrire les différentes formes mésomères valides des ions suivants :

$$NCO^-$$
 (ion cyanate),  $NO_2^-$  (ion nitrite),  $N_3^-$  (ion azoture)

- 2. Pour chaque ion:
  - Préciser la ou les formes mésomères les plus représentatives selon des critères de stabilité (règle de l'octet, charges formelles...).
  - Dessiner l'hybride de résonance associé.

## Corrigé

1. Les formes mésomères des différents ions sont représentées ci-dessous.

- 2. Les formes majoritaires sont encadrées en pointillés. On privilégie dans l'ordre :
  - le respect de la règle de l'octet,
  - le minimum de charges formelles,
  - des charges formelles compatibles avec l'électronégativité des éléments (ex. : charge négative sur l'oxygène ou l'azote, pas sur le carbone).

#### Point Méthode

#### Formes mésomères : méthode pour les construire

- **Établir une structure de Lewis valide** de l'ion ou de la molécule, en respectant la règle de l'octet et les charges formelles.
- **Identifier les zones de délocalisation possible** : souvent entre atomes ayant des doublets non liants, des liaisons multiples ou des charges.
- Faire "bouger" les électrons  $\pi$  ou les doublets non liants selon des flèches courbes (  $\longrightarrow$  ) pour générer de nouvelles structures, sans jamais déplacer les noyaux.
- **Vérifier à chaque étape** : octets complets, même nombre total d'électrons, même formule brute, cohérence des charges.
- **Comparer les formes obtenues** : on peut ensuite identifier les formes les plus représentatives.

**Attention** : une forme mésomère n'est pas un isomère! Les atomes gardent les mêmes positions; seules les paires d'électrons changent de place.

#### ? Foire aux erreurs

#### Erreurs à éviter absolument

- Croire que toutes les formes mésomères se valent : certaines sont plus représentatives que d'autres. Privilégier celles qui respectent l'octet et minimisent les charges.
- **Déplacer des atomes :** les formes mésomères ne modifient pas la position des noyaux, seulement celle des électrons.
- **Multiplier les charges à tort :** toute forme mésomère doit avoir la même charge globale que l'espèce d'origine.
- **Oublier la validité des structures :** chaque forme doit être une vraie structure de Lewis acceptable (pas plus de 8 électrons autour du C, charges correctes...).
- **Confondre mésomérie et équilibre :** les formes ne coexistent pas, elles contribuent à une structure hybride unique, plus stable.

## 7 Géométrie moléculaire : théorie VSEPR

# Niveau de difficulté : \*\dagger \dagger\* Compétences visées :

- Identifier le type structural d'une molécule ou d'un ion à partir de la théorie VSEPR.
- Déduire la géométrie d'un édifice moléculaire en tenant compte des doublets liants et non liants.
- Comparer des longueurs de liaison à partir de considérations électroniques (répulsions, mésomérie, charges…).

## Énoncé

1. Donner le type structural et la géométrie des molécules et ions suivants (*on précise que l'arsenic As est dans la même colonne que l'azote N*). L'atome central est en caractère gras.

a)  $SiO_3^{2-}$ 

d) CH<sub>3</sub>Cl

b) NO<sub>2</sub><sup>+</sup>

e)  $AsO_3^{3-}$ 

c) SF<sub>6</sub>

f)  $AsO_4^{3-}$ 

2. Parmi les ions  ${\rm AsO_3}^{3-}$  et  ${\rm AsO_4}^{3-}$ , lequel possède les liaisons As–O les plus courtes? Justifier la réponse.

## Corrigé

Espèce chimique	Formule de Lewis	Type structral	Géométrie	Représentation
Ion silicate SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ø = Si	AX <sub>3</sub>	trigonal plan	
Ion nitronium NO <sub>2</sub> +	(O=N=O)	AX <sub>2</sub>	linéaire	•
Hexafluorure de soufre SF <sub>6</sub>	(中) (中) (中) (中) (中) (中)	AX <sub>6</sub>	octaédrique	×
Chlorométhane CHCl <sub>3</sub>	H H-C- <u>C</u> II H	AX <sub>4</sub>	tétraédrique	
lon arsénite AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	\overline{O}  \overline{O}    \overline{O} \(\verline{A} \overline{S} \(\verline{O} \overline{O}	AX <sub>3</sub> E	pyramidal	
lon arsénate AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	© □ □As □_ □O □_ □O	AX <sub>4</sub>	tétraédrique	

#### Remarques générales :

- Le type structural est déterminé à partir du nombre total de doublets électroniques (liants + non liants) autour de l'atome central.
- La géométrie est déduite du modèle VSEPR, en tenant compte uniquement des positions des atomes (les doublets non liants influencent les angles mais ne sont pas représentés dans la géométrie).
- La géométrie réelle peut être légèrement déformée en raison de répulsions plus fortes entre doublets non liants.

# 2. Comparaison des longueurs de liaison dans ${\rm AsO_3}^{3-}$ et ${\rm AsO_4}^{3-}$

Dans l'ion  $AsO_4^{3-}$ , les quatre liaisons As–O sont équivalentes par mésomérie. Elles ont toutes un caractère de liaison double partiel (environ 25 %), ce qui raccourcit la liaison par rapport à une liaison simple.

Dans l'ion  ${\rm AsO_3}^{3-}$ , les trois liaisons  ${\rm As-O}$  sont des liaisons simples pures, sans délocalisation.

**Conclusion :** les liaisons As–O sont donc plus courtes dans  ${\rm AsO_4}^{3-}$ , car elles sont partiellement doubles grâce à la délocalisation électronique.

#### Point Méthode

#### Déterminer la géométrie d'une molécule ou d'un ion selon la théorie VSEPR :

- 1. **Établir la structure de Lewis** de la molécule ou de l'ion, en tenant compte du nombre total d'électrons de valence.
- 2. Décompter les domaines électroniques autour de l'atome central :
  - Un domaine = une liaison simple, double ou triple **ou** un doublet non liant.
  - Les charges formelles ne comptent pas comme des domaines distincts.
- 3. Associer la formule  $AX_mE_n$  (m : doublets liants, n : doublets non liants) au type structural.
- 4. **Déduire la géométrie moléculaire** à partir du type  $AX_mE_n$ , en tenant compte uniquement de la position des atomes :

Type	Géométrie
$AX_2$	linéaire
$AX_3$	trigonale plane
$AX_4$	tétraédrique
$AX_3E$	pyramidale à base triangulaire
$AX_2E_2$	coudée
$AX_5$	bipyramide à base triangulaire
$AX_6$	octaédrique

5. **Optionnel** : visualiser la molécule (modèle 3D) ou justifier la géométrie via les répulsions entre domaines (VSEPR).

#### Erreurs à éviter absolument

- **Oublier les doublets non liants :** Ne considérer que les liaisons et négliger les doublets libres conduit à une géométrie erronée.
- Confondre type structural et géométrie réelle : Par exemple, NH<sub>3</sub> et CH<sub>4</sub> sont tous deux de type AX<sub>4</sub>, mais NH<sub>3</sub> est pyramidal (à cause du doublet libre), alors que CH<sub>4</sub> est tétraédrique.
- **Négliger les règles de la structure de Lewis :** Une mauvaise structure de départ fausse tout le raisonnement VSEPR.
- Confondre électrons de valence et domaines électroniques : Attention à ne pas mélanger le comptage d'électrons et le nombre de domaines autour de l'atome central.
- **Oublier les effets de la mésomérie :** Dans les ions comme AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, la délocalisation rend les liaisons équivalentes même si une seule structure est dessinée.

## 8 Polarité des molécules

# Niveau de difficulté : \* \*\* Compétences visées :

- Identifier les moments dipolaires de liaison à partir de l'électronégativité.
- Déterminer si une molécule est polaire ou apolaire à partir de sa géométrie.
- Représenter le vecteur moment dipolaire d'une molécule.

### Énoncé

1. Indiquer si les molécules suivantes sont polaires ou non en le justifiant :

a. BF<sub>3</sub>

e. PCl<sub>5</sub>

b. BrF<sub>3</sub>

f. SF<sub>6</sub>

c. PCl<sub>3</sub>

g. CH<sub>3</sub>Cl

d. SiCl<sub>4</sub>

2. Pour les molécules polaires, indiquer la direction et le sens du vecteur moment dipolaire.

## Corrigé

- 1. Pour chaque molécule, on commence par déterminer sa géométrie à l'aide de la théorie VSEPR. Si la géométrie est suffisamment symétrique, les barycentres des charges positives et négatives coïncident, et la molécule est **apolaire**. Sinon, un **moment dipolaire** est présent.
  - a. BF<sub>3</sub> : type AX<sub>3</sub>, géométrie trigonale plane. Molécule symétrique  $\Rightarrow$  pas de moment dipolaire.
  - b.  $BrF_3$ : type  $AX_3E_2$ , forme en « T ». Molécule non symétrique  $\Rightarrow$  moment dipolaire présent.
  - c.  $PCl_3$ : type  $AX_3E$ , géométrie pyramidale. Molécule non symétrique  $\Rightarrow$  moment dipolaire présent.
  - d.  $SiCl_4$ : type  $AX_4$ , tétraédrique. Molécule symétrique  $\Rightarrow$  pas de moment dipolaire.
  - e.  $PCl_5$ : type  $AX_5$ , bipyramide à base triangulaire. Molécule symétrique  $\Rightarrow$  pas de moment dipolaire.
  - f.  $SF_6$ : type  $AX_6$ , géométrie octaédrique. Molécule très symétrique  $\Rightarrow$  pas de moment dipolaire.
  - g.  $CH_3Cl$ : type  $AX_4$ . Les groupes autour du carbone ne sont pas équivalents  $\Rightarrow$  moment dipolaire présent.

#### 2. Direction et sens du vecteur moment dipolaire :

Le moment dipolaire est orienté du centre des charges positives vers celui des charges négatives. On utilise les différences d'électronégativité :

$$\chi(F) > \chi(Br); \quad \chi(Cl) \gg \chi(P); \quad \chi(Cl) > \chi(Cl) > \chi(H)$$

On obtient les représentations suivantes :

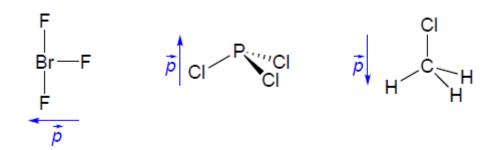


FIGURE 1 – Sens du vecteur moment dipolaire pour les molécules polaires

#### Point Méthode

#### Déterminer la polarité d'une molécule : méthode en deux étapes

- 1. **Déterminer la géométrie de la molécule** grâce au modèle VSEPR :
  - Identifier le type  $AX_nE_m$  de l'atome central.
  - En déduire la géométrie (linéaire, tétraédrique, trigonale plane, etc.).
- 2. Analyser la symétrie et la répartition des charges :
  - Si la géométrie est **symétrique** (ex. :  $AX_4$ ,  $AX_6$ ) et tous les groupes liés sont identiques, la molécule est en général **apolaire** : le moment dipolaire global est nul.
  - Si la géométrie est **non symétrique** (ex. :  $AX_3E$ ,  $AX_3E_2$ ) ou les substituants sont différents, alors la molécule est **polaire**.
- 3. **Direction du moment dipolaire :** il pointe du pôle positif (atome moins électronégatif) vers le pôle négatif (atome plus électronégatif).

#### Erreurs à éviter absolument

- **Confondre géométrie et formule plane :** une formule plane ne suffit pas à déduire la polarité. Il faut passer par le modèle VSEPR.
- Croire qu'une molécule avec des liaisons polaires est nécessairement polaire : certaines géométries très symétriques (BF<sub>3</sub>, SF<sub>6</sub>, PCl<sub>5</sub>) annulent les moments dipolaires.
- **Négliger les effets de substituants différents :** par exemple, CH<sub>3</sub>Cl est polaire car le Cl est bien plus électronégatif que le H, malgré une géométrie tétraédrique.
- Mal interpréter l'électronégativité : le sens du vecteur dipôle va du moins électronégatif vers le plus électronégatif. Attention à bien connaître les grandes tendances :

$$\chi(F) > \chi(O) > \chi(Cl) > \chi(N) > \chi(C) > \chi(H)$$