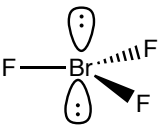
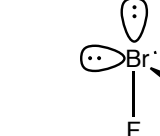
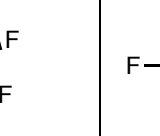


Exercice 6.22

- Pour chacune des molécules suivantes : SO_2 , SH_2 , SOCl_2 , $\text{CO}(\text{OH})_2$, SF_4
 - Etablir la structure de Lewis.
 - Indiquer la nature de l'environnement électronique de l'atome central dans la nomenclature VSEPR (AX_nE_m).
 - Schématiser et nommer la figure de répulsion.
 - Indiquer la forme (géométrie) de la molécule en précisant l'ordre de grandeur des angles de liaison.
 - Donner l'état d'hybridation de l'atome central.

Mol.	Lewis	VSEPR	Figure de répulsion (angles)	Schéma	Géométrie moléculaire	Hybrid.
SO_2	$\text{:}\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{S}}=\ddot{\text{O}}\text{:}$	AX_2E	Triangle (120°)		Coudée (120°)	sp^2
SH_2	$\text{H}-\ddot{\text{S}}-\text{H}$	AX_2E_2	Tétraèdre ($109,5^\circ$)		Coudée ($109,5^\circ$)	sp^3
SOCl_2	$\text{:}\ddot{\text{Cl}}-\ddot{\text{S}}-\ddot{\text{Cl}}\text{:}$ $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}$	AX_3E	Tétraèdre ($109,5^\circ$)		Pyramide trigonale ($109,5^\circ$)	sp^3
H_2CO_3	$\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{C}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$ $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}$	AX_3	Triangle (120°)		Triangle (120°)	sp^2
SF_4	$\text{:}\ddot{\text{F}}-\ddot{\text{S}}-\ddot{\text{F}}\text{:}$ $\text{:}\ddot{\text{F}}\text{:}$ $\text{:}\ddot{\text{F}}\text{:}$	AX_4E	Bipyramide à base trigonale ($120^\circ, 90^\circ$)		Bascule ($120^\circ, 90^\circ$)	sp^3d

- L'atome de brome dans la molécule BrF_3 possède trois doublets liants (DL) et deux doublets non liants (DNL), pouvant adopter une position axiale ou équatoriale.
 - Quel est l'état d'hybridation de l'atome de Brome ?
L'état d'hybridation de l'atome de Brome est sp^3d
 - Schématiser les trois figures de répulsion possibles de la molécule, en considérant les différentes positions non équivalentes des doublets liants et non liants.
 - Dans chaque cas, décompter le nombre d'interactions électrostatiques de type DL-DNL et DNL-DNL dans lesquels les doublets électroniques forment un angle de 90° .

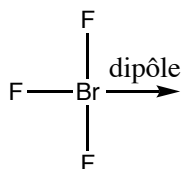
	I	II	III
Position des DNL	axiale	axiale et équatoriale	équatoriale
Schéma			
Interaction DL-DNL à 90°	6	3	4
Interaction DNL-DNL à 90°	0	1	0

(d) En déduire la figure de répulsion la plus stable et la géométrie de la molécule BrF_3 .

La figure de répulsion II est la moins stable cause de l'interaction DNL-DNL à 90°. La figure de répulsion I est moins stable que la III, car les interactions DL-DNL à 90° sont moins nombreuses. La figure de répulsion la plus stable est donc la III.

(e) Cette molécule est-elle polaire ? Si oui, schématiser l'orientation du dipôle.

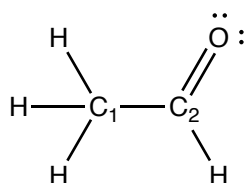
La molécule est polaire (pas de compensation des dipôles de liaison).



Exercice 6.23

On considère la molécule CH_3CHO .

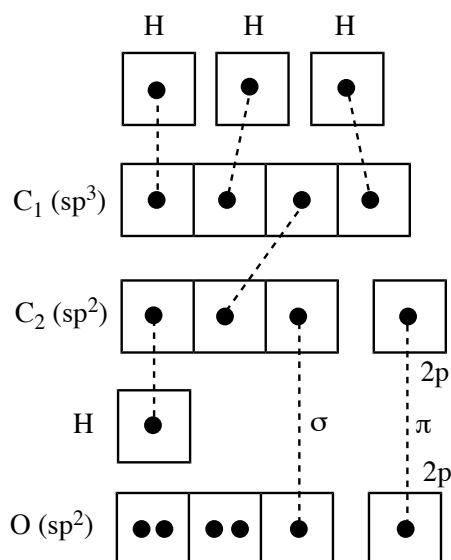
1. Etablir la structure de Lewis de cette molécule.



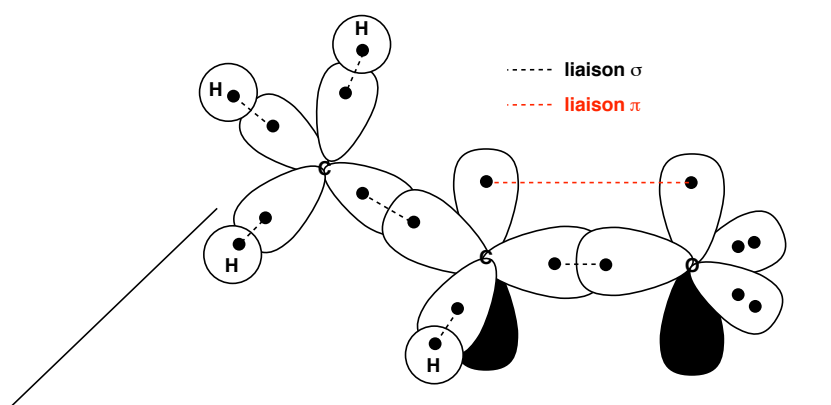
2. Indiquer la nature de l'environnement électronique des atomes de carbone et d'oxygène dans la nomenclature VSEPR, et leur état d'hybridation au sein de la molécule.



3. Etablir un schéma de la formation des liaisons en utilisant le formalisme des cases quantiques.

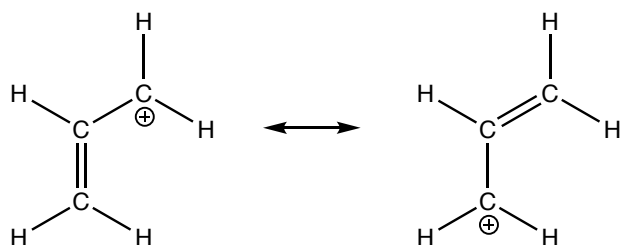


4. Représenter schématiquement les orbitales atomiques hybridées et les orbitales non hybridées. Distinguer sur le schéma les liaisons de type σ et de type π .



Exercice 6.24

1. On considère le cation allyle $[\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2]^+$.
 (a) Etablir la représentation de Lewis de cet ion.



- (b) Au sein de cet ion, les liaisons C-C sont de même longueur ($L = 1,38 \text{ \AA}$). Justifier que L est inférieure à la liaison C-C dans l'éthane ($\text{CH}_3\text{-CH}_3$, $L = 1,50 \text{ \AA}$) et supérieure à la liaison C-C dans l'éthylène ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $L = 1,33 \text{ \AA}$).

Les deux formes mésomères sont équiprobables : les liaisons C-C sont intermédiaires entre liaisons simples et liaisons doubles.

2. On considère les ions cyanate NCO^- et azoture N_3^- .

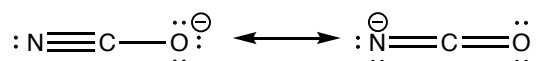
(a) Donner le nombre d'électrons de valence dans ces deux ions.

NCO^- : $5+4+6+1 = 16$ électrons de valence.

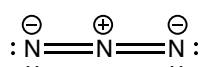
N_3^- : $5+5+5+1 = 16$ électrons de valence

(b) Etablir leur représentation de Lewis.

Le schéma de Lewis de l'ion NCO^- fait intervenir deux structures mésomères dans lesquelles tous les atomes respectent la règle de l'octet. La structure dans laquelle la charge négative est portée par l'oxygène, plus électronégatif que l'azote, est la plus probable.



Le schéma de Lewis de l'ion N_3^- fait intervenir une seule forme mésomère, dans laquelle l'atome d'azote central porte une charge positive



(c) En utilisant la nomenclature VSEPR, donner la nature de l'environnement électronique et l'état d'hybridation de l'atome central dans ces deux ions.

L'atome central dans les deux ions est de type AX2. Il a donc un degré d'hybridation sp.

(d) En déduire la géométrie des deux molécules.

Les deux molécules sont linéaires.

Exercice 6.25

On donne dans le tableau suivant l'évolution de l'angle de valence $\alpha = \text{B-A-B}$ (en degrés) dans les molécules de type AB_3 , où A et B sont deux atomes différents.

	B = F	B = Cl
A = N	102,2	107,1
A = P	97,8	100,3
A = As	96,1	98,6
A = Sb	87,3	97,2

1. En utilisant la nomenclature VSEPR, donner la nature de l'environnement électronique de l'atome A dans ces deux séries de molécules.

AX_3E

2. En déduire la forme de la figure de répulsion, la géométrie moléculaire, et l'angle de valence théorique attendu dans ces deux séries.

Figure de répulsion = Tétraèdre.

Géométrie = Pyramide trigonale.

Angles de valence théorique : $\text{B-A-B} = 109,5^\circ$.

3. Justifier le fait que les angles reportés dans le tableau sont tous inférieurs à l'angle théorique.

Les angles réels sont inférieurs à $109,5^\circ$ à cause de la présence du doublet non liant, qui exerce une répulsion supérieure à un doublet liant.

4. Proposer une explication à la diminution de l'angle α le long d'une colonne du tableau.

L'angle diminue le long d'une colonne du tableau car l'électronégativité de l'atome A diminue. Les électrons de la liaison A-B sont de plus en plus localisés du côté de B, ce qui entraîne une fermeture de l'angle B-A-B.

5. Proposer une explication à l'augmentation de l'angle α le long d'une ligne du tableau.

L'angle augmente le long d'une ligne du tableau car l'électronégativité de l'atome B diminue. Les électrons de la liaison A-B sont de plus en plus localisés du côté de A, ce qui entraîne une ouverture de l'angle B-A-B.