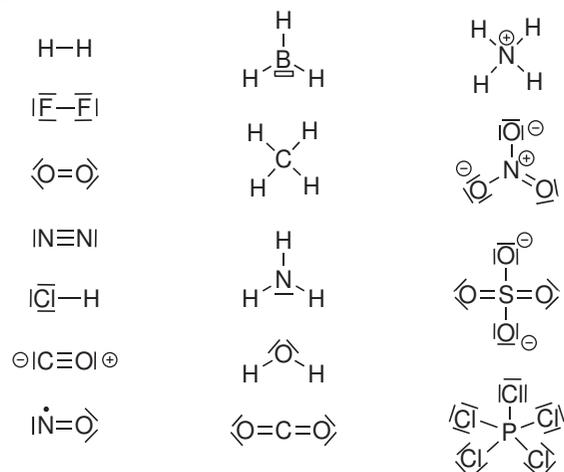


# ARCHITECTURE DE LA MATIÈRE MODÈLE DE LA LIAISON CHIMIQUE

## Tester les bases

### Exercice AM1.1 : schémas de LEWIS

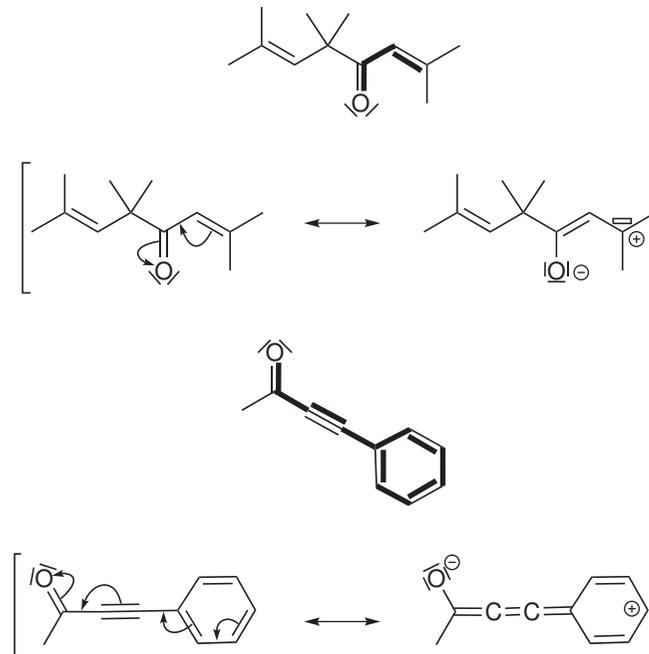


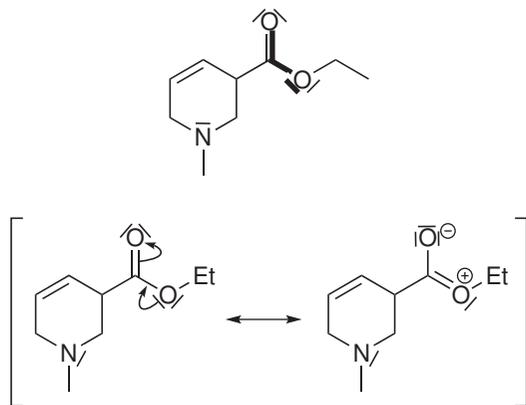
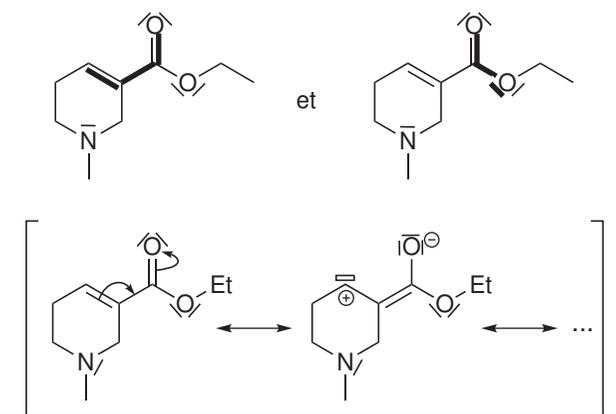
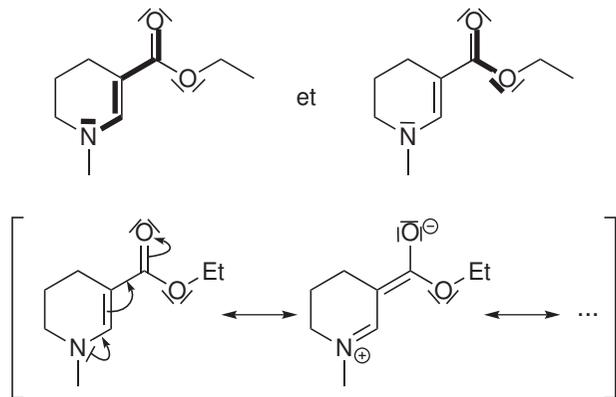
### Exercice AM1.2 : géométries

molécule	$\text{AX}_p\text{E}_q$ figure de répulsion géométrie
	$\text{AX}_3$ trigonale plane trigonale plane
	$\text{AX}_4$ tétraédrique tétraédrique

	$\text{AX}_3\text{E}_1$ tétraédrique pyramide à base triangulaire
	$\text{AX}_2\text{E}_2$ tétraédrique coudée
$\text{O}=\text{C}=\text{O}$	$\text{AX}_2$ linéaire linéaire
	$\text{AX}_5$ bipyramide à base triangulaire bipyramide à base triangulaire
	$\text{AX}_6$ octaédrique octaédrique

### Exercice AM1.3 : délocalisations électroniques





### Exercice AM1.4 : Pourcentage d'ionicité

$$\mu_{\text{HBr}} = \delta e d_{\text{H-Br}}$$

où  $\delta$  est le pourcentage d'ionicité et  $e$  la charge élémentaire.

$$\delta = \frac{\mu_{\text{HBr}}}{e d_{\text{H-Br}}} = \frac{0,83 \times 3,34 \cdot 10^{-30}}{1,6 \cdot 10^{-19} \times 141 \cdot 10^{-12}} = 12 \%$$

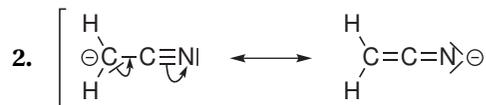
### S'entraîner

### Exercice AM1.5 : acétonitrile

(Grand classique) ★☆☆

1.

	a	b
<b>carbone</b>		
<b>VSEPR</b>	AX <sub>4</sub>	AX <sub>2</sub>
<b>géométrie</b>	tétraédrique	linéaire



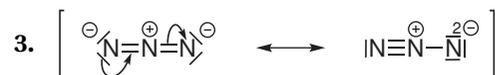
3. La possibilité de **délocaliser le doublet non liant** porté par le carbone comme illustré ci-dessus justifie la **stabilité du carbanion** formé par **déprotonation** de l'acétonitrile.

### Exercice AM1.6 : protoxyde d'azote

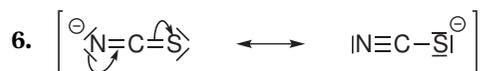
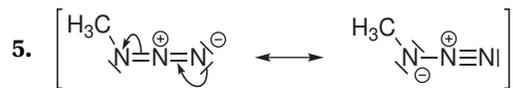
★★★



2. La forme mésomère la plus représentative est celle de gauche : la charge négative est localisée sur l'atome d'oxygène, **plus électronégatif** que l'azote. On en déduit que la liaison NN a un caractère plutôt triple et la NO plutôt simple. Ainsi, la longueur de liaison 113 nm correspond à la liaison NN, et celle de 119 nm à la liaison NO.



4. La forme mésomère de droite est peu représentative car les deux charges négatives sont situées sur le même azote. C'est la forme mésomère de gauche qui est la plus représentative. Les deux liaisons NN ont la même longueur.



### Exercice AM1.7 : l'ozone



L'ozone  $\text{O}_3$  possède un moment dipolaire  $\mu = \|\vec{\mu}\| = 0,66 \text{ D}$ . Les deux liaisons oxygène-oxygène possèdent la même longueur  $d_{\text{O}-\text{O}} = 128 \text{ pm}$ , sensiblement supérieure à celle du dioxygène (121 pm). L'angle entre les deux liaisons vaut  $116,8^\circ$ .

1. Les schémas de LEWIS du dioxygène et de l'ozone sont :

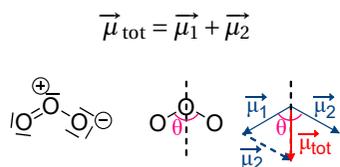


2. La liaison OO du dioxygène est **double**. Les deux liaisons OO de l'ozone, quant à elles, sont **intermédiaires entre double et simple**. La distance de liaison OO est donc plus petite dans le dioxygène, car la longueur de liaison diminue avec la multiplicité (l'indice de liaison).

3. La molécule d'ozone est de type VSEPR  $\text{AX}_2\text{E}_1$  ( $p + q = 3$ ) au niveau de l'atome d'oxygène centrale. Cela équivaut à une géométrie coudée avec un angle voisin de  $120^\circ$ .

4. L'angle est donc légèrement plus faible que prévu, du fait de la plus grande répulsion du doublet non-liant de l'oxygène central par rapport aux doublets liants des liaisons OO.

5. Par somme vectorielle, le moment dipolaire de la molécule d'ozone s'écrit :



$$\|\vec{\mu}_{\text{tot}}\|^2 = \|\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2\|^2$$

$$\mu_{\text{tot}}^2 = \mu_{\text{OO}}^2 + \mu_{\text{OO}}^2 + 2\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2$$

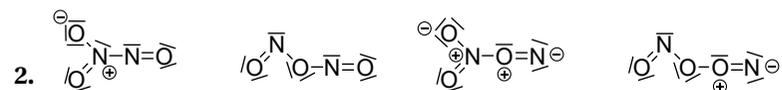
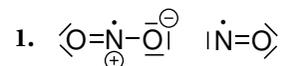
$$\mu_{\text{tot}}^2 = 2\mu_{\text{OO}}^2 + 2\mu_{\text{OO}}^2 \cos \theta$$

$$\mu_{\text{OO}} = \frac{\mu_{\text{tot}}}{\sqrt{2(1 + \cos \theta)}}$$

Application numérique :  $\mu_{\text{OO}} = \frac{0,66}{\sqrt{2(1 + \cos(116,8))}} = 0,63 \text{ D}$

### Approfondir

### Exercice AM1.8 : chimie atmosphérique



A

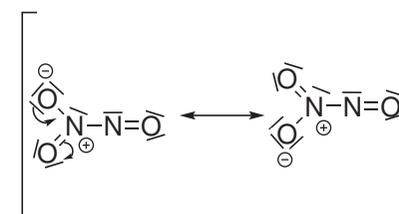
B

C

D

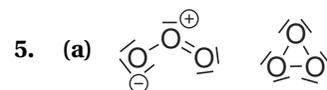
3. D'après la question 1),  $\text{NO}_2$  et  $\text{NO}$  sont des radicaux avec un électron célibataire sur l'atome d'azote. Ainsi, la forme la plus probable est la **A** où la liaison formée entre les deux molécules est entre les deux atomes d'azote.

4.



On en déduit que la liaison  $\text{N}=\text{O}$  à droite est purement double donc sa longueur est la plus petite : 114 pm.

Les deux liaisons  $\text{N}=\text{O}$  à droite sont équivalentes par mésomérie et leur longueur est plus grande qu'une liaison purement double donc c'est celle à 120 pm.

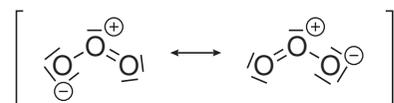


(b) Pour le schéma de LEWIS non cyclique, vis-à-vis de l'atome d'oxygène central alors d'après le modèle VSEPR la molécule est de type AX<sub>2</sub>E<sub>1</sub>. Sa géométrie est donc **coudée**.

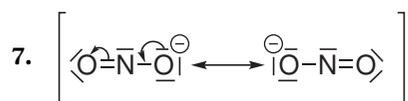
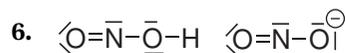
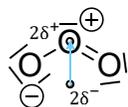
Dans la molécule cyclique, la structure est de type AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub> qui conduit à des angles proches de 109°. Or ici, la géométrie cyclique impose un angle de 60°. Cette géométrie est donc bien instable en introduisant une tension de cycle trop forte.

(c) Dans la molécule d'ozone non cyclique, la molécule est de type AX<sub>2</sub>E<sub>1</sub> donc son angle est proche de celui d'une molécule de type AX<sub>3</sub> mais légèrement inférieur. Parmi la liste, son angle serait de 117°.

(d) On peut écrire les formes mésomères de l'ozone suivantes :



On observe que la charge négative alterne entre l'atome d'oxygène à droite et celui à gauche. Ainsi, les barycentres des charges négatives et positives ne sont pas confondus. La molécule possède donc un moment dipolaire :



Les deux liaisons N–O sont équivalentes donc de même longueur.

8. La molécule d'acide nitreux possède une liaison N–O simple et une liaison N–O double qui ne sont pas équivalentes.

L'ion nitrite possède deux liaisons NO équivalentes par mésomérie d'après la question précédente.

Une liaison engagée dans une délocalisation possède une longueur intermédiaire entre une liaison double et une liaison simple. De plus, une liaison double est plus petite qu'une liaison simple.

On en déduit que  $d_1 = 143 \text{ pm}$ ,  $d_2 = 118 \text{ pm}$  et  $d_3 = 120 \text{ pm}$ .