

ATOMISTIQUE ET MODÈLE DE LA LIAISON CHIMIQUE (RÉVISIONS DE PCSI)

Tester les bases

Exercice 00.1 : Schémas de LEWIS

Écrire un schéma de LEWIS pour les entités chimiques suivantes :

H_2 ; F_2 ; O_2 ; N_2 ; HCl ; CO ; NO ; BH_3 ; CH_4 ; NH_3 ; H_2O ; CO_2 ; NH_4^+ ; NO_3^- ; SO_4^{2-} ; PCl_5

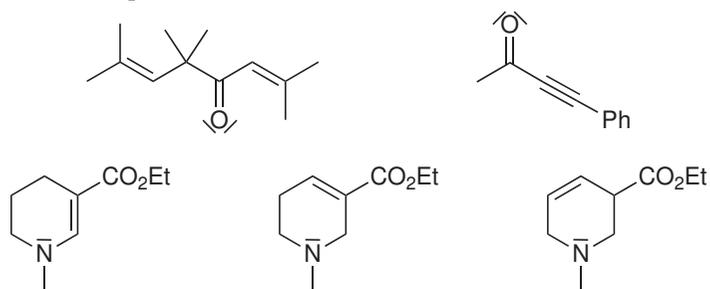
Exercice 00.2 : Géométrie

Donner la figure de répulsion puis la structure géométrique des molécules suivantes :

BH_3 ; CH_4 ; NH_3 ; H_2O ; CO_2 ; PCl_5 ; SF_6

Exercice 00.3 : Délocalisation électronique

Montrer, sur les molécules suivantes, les enchaînements d'atomes donnant lieu à une délocalisation électronique.



–Ph représente un cycle phényle $-C_6H_5$ et –Et représente un radical éthyle $-CH_2CH_3$.

Exercice 00.4 : Pourcentage d'ionicité

Le bromure d'hydrogène HBr possède un moment dipolaire $\mu_{HBr} = 0,83$ D. La distance d_{H-Br} dans la molécule est égale à 141 pm. Calculer le pourcentage d'ionicité de la liaison H-Br.

S'entraîner

Exercice 00.5 : Acétonitrile

L'acétonitrile est une molécule de formule CH_3-CN .

- Proposer un schéma de LEWIS et préciser la géométrie autour des atomes de carbone.
- L'acétonitrile perd facilement un proton pour former un carbanion. Proposer un schéma de LEWIS pour ce carbanion.
- Justifier de la stabilité particulière de ce carbanion.

Exercice 00.6 : Protoxyde d'azote

Le protoxyde d'azote, longtemps utilisé comme gaz anesthésique, a pour formule N_2O .

- Écrire toutes les formes mésomères de N_2O , sachant que l'atome central est un atome d'azote.
- Expérimentalement, on mesure deux longueurs de liaison différentes : 113 pm et 119 pm. Expliquer.

L'ion azoture N_3^- a une géométrie linéaire. Une seule longueur de liaison $d_{NN} = 116$ pm est expérimentalement observée dans ce composé.

- Établir les différentes formes mésomères de cet ion.
- Quelle est la plus représentative?
- Le méthylazoture CH_3-N_3 dérive de l'ion azoture. Écrire ses différentes formes mésomères.

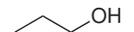
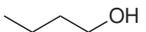
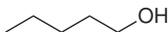
L'ion thiocyanate a pour formule SCN^- .

- Proposer des formes mésomères pour cet ion.
- La charge négative de l'ion thiocyanate est partagée à peu près équitablement entre l'atome de soufre et l'atome d'azote. En déduire les structures du thiocyanate de méthyle et de son isomère, l'isothiocyanate de méthyle.

Exercice 00.7 : Coefficient de partage

Le coefficient de partage K_P d'une espèce A entre l'eau et l'octan-1-ol, liquides non miscibles, est utilisé pour estimer le caractère hydrophile ou hydrophobe de A, qui se partage entre les deux phases.

$$K_P = \frac{[A]_{(\text{org})}}{[A]_{(\text{eau})}}$$

espèce					
	méthanol	éthanol	propan-1-ol	butan-1-ol	pentan-1-ol
$\log K_P$	-0,77	-0,31	0,25	0,88	1,51

1. Comparer l'hydrophobie des différentes espèces du tableau. Expliquer ces données.
2. Le coefficient de partage de l'éthoxyéthane entre l'eau et l'octan-1-ol est 0,83. Commenter.

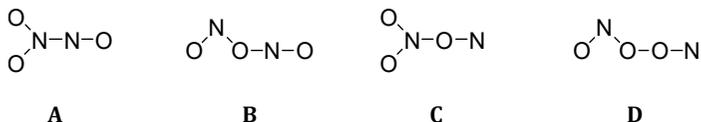
Approfondir

Exercice 00.8 : Chimie atmosphérique

Dans l'atmosphère terrestre, on observe de nombreuses molécules. La présence de ces molécules est principalement d'origine anthropogénique avec l'émission de polluants. On retrouve ainsi la présence d'oxydes d'azote tels que NO et NO₂ qui peuvent réagir ensemble.

1. Donner les schémas de LEWIS de NO₂ et NO.

Lors de la combinaison d'une molécule de NO avec une molécule de NO₂, il existe quatre possibilités pouvant former une molécule de N₂O₃. Ces quatre assemblages possibles sont donnés ci-dessous.



2. Compléter le schéma de LEWIS de chacun des quatre isomères issu des assemblages présentés au-dessus en mettant en évidence la liaison formée entre les deux molécules.
3. En utilisant la réponse à la première question, indiquer quelle est la forme la plus représentative.

4. Une étude en spectroscopie micro-ondes permet d'avoir une information plus précise sur les longueurs de liaisons dans la molécule A à l'état gazeux. Il a été observé deux longueurs de liaisons N-O différentes : 114 pm et 120 pm. Attribuer, en justifiant.

NO et NO₂ sont à l'origine de la formation de l'ozone troposphérique sous l'action des rayonnements UV suivant des mécanismes qui ne seront pas décrits ici.

5. (a) La molécule d'ozone (O₃) possède deux isomères : l'un coudé, l'autre cyclique. Proposer un schéma de LEWIS pour ces deux composés.
(b) En utilisant le modèle VSEPR, justifier la géométrie coudée du premier isomère et montrer que la structure cyclique est fortement déstabilisée, expliquant le fait qu'elle reste une forme hypothétique de l'ozone.
(c) En justifiant votre réponse, indiquer, parmi les 6 valeurs suivantes, celle qui correspond à l'angle formé par les trois atomes d'oxygène dans la molécule d'ozone non cyclique : 90° ; 109,5° ; 117° ; 120° ; 178° ; 180°.
(d) Justifier l'existence d'un moment dipolaire et le représenter pour la molécule d'ozone non cyclique.

Le monoxyde d'azote peut aussi réagir avec la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère pour former de l'acide nitreux HONO et sa base conjuguée l'ion nitrite NO₂⁻. Pour l'acide nitreux, on observe deux longueurs de liaisons NO différentes : d_1 et d_2 avec $d_1 > d_2$ alors que pour l'ion nitrite on n'observe qu'une seule longueur de liaison NO : d_3 .

6. Proposer un schéma de LEWIS pour chacun des deux composés cités précédemment.
7. Justifier que les deux liaisons NO ont la même longueur pour NO₂⁻.
8. Attribuer à d_1 , d_2 et d_3 la valeur qui lui correspond parmi les suivantes : 118 pm, 118 pm et 143 pm. Justifier la réponse.