

Corrigés 5

Exercice 5.1

Quelle charge les atomes d'aluminium, de soufre et d'iode possèdent-ils de préférence ?

Ces atomes cherchent à gagner ou perdre des électrons de manière à satisfaire la règle de l'octet. Ainsi l'aluminium tend à perdre trois électrons, le soufre à en gagner deux et l'iode à en gagner un. Les charges les plus probables sont donc : Al^{3+} , S^{2-} et I^- .

Exercice 5.2

Quel type de liaison prévoyez-vous pour les substances suivantes : 1) NaBr, 2) P_4 , 3) SiO_2 et 4) CaCl_2 ?

Les atomes de 1) et 4) diffèrent largement dans leur électronégativité. Les liaisons sont donc ioniques. Dans 2) et 3), les électronégativités sont proches (identiques pour 2). Leurs liaisons sont donc covalentes.

Exercice 5.3

Quel type de liaison prévoyez-vous dans un alliage de titane et de zinc ?

Le zinc et le titane ont des électronégativités faibles et comparables. Il y aura donc des liaisons métalliques entre les atomes. (Une liaison métallique concerne un très grand nombre d'atomes, de l'ordre de plusieurs millions.)

Exercice 5.4

Sur la base de leurs rayons ioniques, quel est le type de sel a) du bromure de césium CsBr et b) du iodure de potassium KI ?

a) Les rayons ioniques de Cs^+ et Br^- valent respectivement 170 et 196 pm. Le rapport des rayons vaut donc $\frac{170}{196} \cong 0.867$. On a alors des sites intersticiels cubiques et un sel de type CsCl.

b) Les rayons ioniques de K^+ et I^- valent respectivement 138 et 220 pm. Le rapport des rayons vaut donc $\frac{138}{220} \cong 0.627$. On a alors des sites intersticiels octaédriques et un sel de type NaCl.

Exercice 5.5

Combien de liaisons les atomes de sodium, magnésium, carbone et chlore forment-ils de préférence ?

- la couche de valence du sodium est $3s^1 \Rightarrow$ préfère 1 liaison.
- la couche de valence du magnésium est $3s^2 \Rightarrow$ peut adopter une configuration $3s^1 3p^1$ possédant 2 électrons célibataires \Rightarrow peut former 2 orbitales $sp \Rightarrow$ préfère 2 liaisons.
- la couche de valence du carbone est $2s^2 2p^2 \Rightarrow$ peut adopter une configuration $2s^1 2p^3$ possédant 4 électrons célibataires \Rightarrow peut former 4 orbitales $sp^3 \Rightarrow$ préfère 4 liaisons.
- la couche de valence du chlore est $3s^2 3p^5 \Rightarrow$ 1 électron célibataire \Rightarrow préfère former 1 liaison.

Exercice 5.6

Donnez la formule chimique d'une molécule formée a) de chrome et d'oxygène et b) de bore et de fluor.

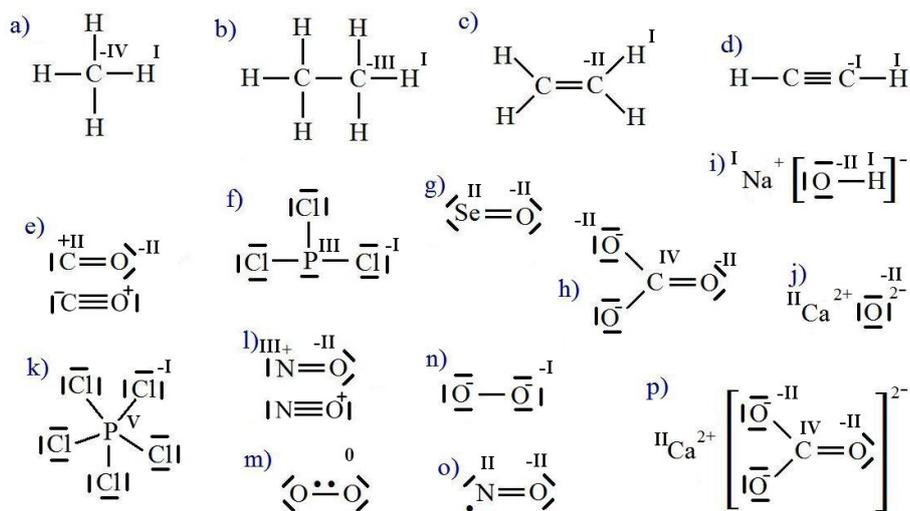
a) Le chrome peut former six liaisons et l'oxygène en forme deux $\Rightarrow \text{CrO}_3$.

b) Le bore forme trois liaisons et le fluor en forme une $\Rightarrow \text{BF}_3$.

Exercice 5.7

Donnez les formules de Lewis des molécules et ions suivants et indiquez les nombres d'oxydation des atomes.

- | | | | |
|------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| a) CH_4 | b) C_2H_6 | c) C_2H_4 | d) C_2H_2 |
| e) CO | f) PCl_3 | g) SeO | h) CO_3^{2-} |
| i) NaOH | j) CaO | k) PCl_5 | l) NO^+ |
| m) O_2 | n) O_2^{2-} | o) NO | p) CaCO_3 |



Lorsqu'on n'indique le nombre d'oxydation qu'une fois, cela signifie que les éléments de même type ont le même nombre d'oxydation.

Les espèces k), m) et n) ne respectent pas la règle de l'octet ou du duet. Pour l'espèce m), O_2 , les structures de Lewis ne permettent pas de représenter à la fois la double liaison et le caractère biradicalaire. C'est une de leurs limitations.

Les espèces i), j) et p) possèdent des liaisons ioniques.

On a dessiné deux possibilités pour les espèces e) et l). L'une de ces possibilités ne respecte pas la règle de l'octet, mais l'autre place une charge formelle positive sur O (les nombres d'oxydation restent les mêmes) et implique une triple liaison pour cet atome. Aucune de ces possibilités n'est donc idéale, mais on privilégie en général celle qui respecte la règle de l'octet pour les éléments des deux premières périodes. C'est encore un exemple de limitation des structures de Lewis.

Exercice 5.8

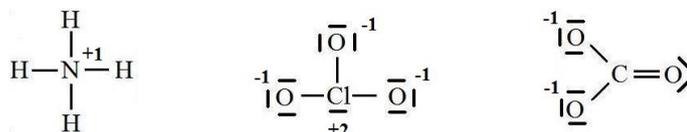
Parmi les deux formules de Lewis de OF_2 (ou bien F_2O) suivantes, laquelle est la plus probable ?



La première structure est privilégiée, puisque la somme des valeurs absolues des charges formelles est minimale.

Exercice 5.9

Indiquez les charges formelles



On n'a pas indiqué de charge lorsque celle-ci est nulle.

Exercice 5.10

Parmi les molécules et ions suivants, lesquels sont des radicaux ? Le monoxyde d'azote NO , le dioxygène O_2 , l'ammoniac NH_3 , le peroxy-nitrite NO_3 , la chaux CaO et l'ion superoxyde O_2^- .

Il suffit de compter le nombre d'électrons de valence. Si celui-ci est impair, ce qui est le cas pour NO , NO_3 et O_2^- , on a un radical. O_2 est un cas particulier, c'est un biradical comme vu dans le cours.

Exercice 5.11

A quelle géométrie s'attendre avec les molécules a), f) et k) de l'exercice 5.7 ?

- CH_4 , modèle VSEPR $AX_4 \Rightarrow$ tétraédrique.
- PCl_3 , modèle VSEPR AX_3E car on a une paire d'électrons libres sur P \Rightarrow pyramidale à base triangulaire.
- PCl_5 , modèle VSEPR $AX_5 \Rightarrow$ bipyramidale trigonale.

Exercice 5.12

A quelle géométrie s'attendre avec les molécules suivantes : BeCl_2 , BF_3 , ClF_3 , XeF_4 et SF_6 ?

- BeCl_2 , modèle VSEPR $AX_2 \Rightarrow$ linéaire.
- BF_3 , modèle VSEPR $AX_3 \Rightarrow$ triangulaire plane.
- ClF_3 , modèle VSEPR $AX_3E_2 \Rightarrow$ en forme de T. Si le chlore forme 3 liaisons, il lui reste deux paires libres.
- XeF_4 , modèle VSEPR $AX_4E_2 \Rightarrow$ carrée plane. De même, lorsque Xe forme 4 liaisons, il lui reste deux paires libres.
- SF_6 , modèle VSEPR $AX_6 \Rightarrow$ octaédrique.