

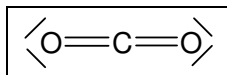
## Corrigé exercice 17

### ÉCRITURE DE LEWIS DE MOLÉCULES ET D'IONS

✚ Dioxygène et diazote :

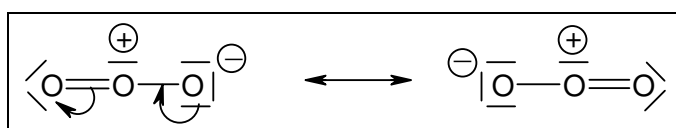


✚ CO<sub>2</sub> : le dioxyde de carbone



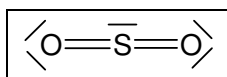
✚ O<sub>3</sub> : l'ozone

Ce cas est un exemple ultra-classique pour introduire la notion de mésomérie : n'oubliez jamais d'écrire les deux formules mésomères équivalentes.



✚ SO<sub>2</sub> : le dioxyde de soufre

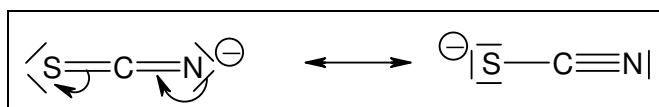
Cette molécule est semblable à l'ozone, mais comme le soufre peut être **hypervalent**, on peut éviter la séparation de charges. D'où la formule la plus représentative ci-dessous.



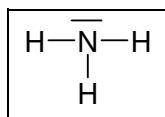
✚ SCN<sup>-</sup> : l'ion thiocyanate

Le carbone étant l'atome apportant le moins d'électrons de valence, c'est l'atome central. On a le même nombre d'électrons de valence au total à placer que pour CO<sub>2</sub>, on peut donc écrire une structure similaire, mais comportant une charge formelle négative sur l'azote.

On peut cependant envisager de faire porter la charge formelle sur le soufre, qui possède une électronégativité très voisine de celle de l'azote. Il y a donc deux formules mésomères à écrire.



✚ NH<sub>3</sub> : l'ammoniac

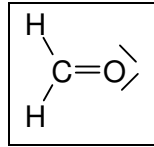


✚ BF<sub>3</sub> et AlCl<sub>3</sub>

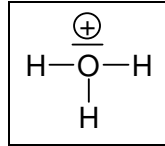
Le bore et l'aluminium étant situés dans la colonne 13, ils peuvent être **lacunaires**. On évitera donc d'écrire les formes mésomères avec une liaison double BF ou AlCl, car certes cela respecterait l'octet, mais cela **créerait des charges formelles**, et dans le sens contraire de l'électronégativité (fluor ou chlore chargés formellement positivement, alors que ce sont des éléments très électronégatifs !).



✚  $\text{H}_2\text{CO}$  ou  $\text{HCHO}$  : le méthanal, ou formaldéhyde

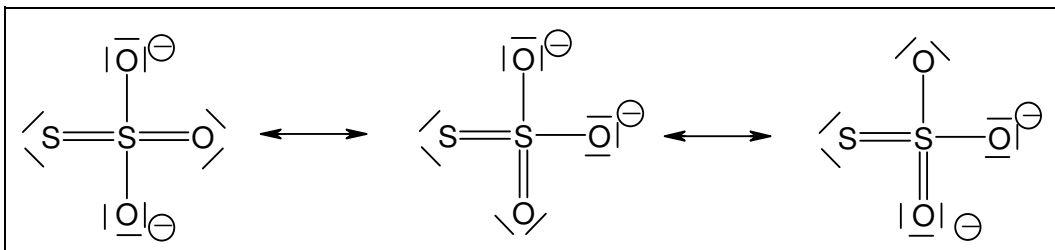


✚  $\text{H}_3\text{O}^+$  : l'ion oxonium (ou hydronium), *hypothétique* acide conjugué de l'eau



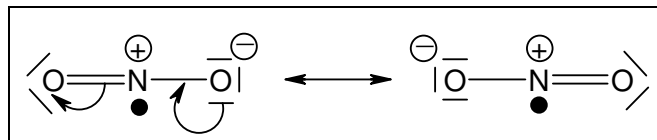
✚  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  : l'ion thiosulfate

*Cet ion est semblable à l'ion sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$ , mais on évite de faire porter la charge négative par le soufre périphérique car il est moins électronégatif que l'oxygène.*

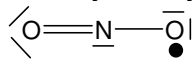


✚ Dioxyde d'azote et espèces dérivées

*Dans  $\text{NO}_2$ , l'atome d'azote apporte moins d'électrons de valence que l'oxygène, il est donc atome central. En comptant les électrons, on trouve un nombre impair :  $5 + 2 \times 6 = 17$ . Il y a donc 8 doublets et 1 électron **célibataire** à placer. Un atome doit donc nécessairement porter cet électron célibataire et être déficitaire d'un électron par rapport à l'octet. On préfère que l'azote soit déficitaire d'un électron, puisqu'il est moins électronégatif que l'oxygène.*



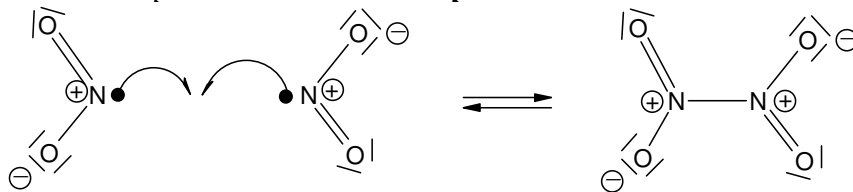
*Remarque : on pourrait envisager des formes mésomères sans séparation de charge, par exemple :*



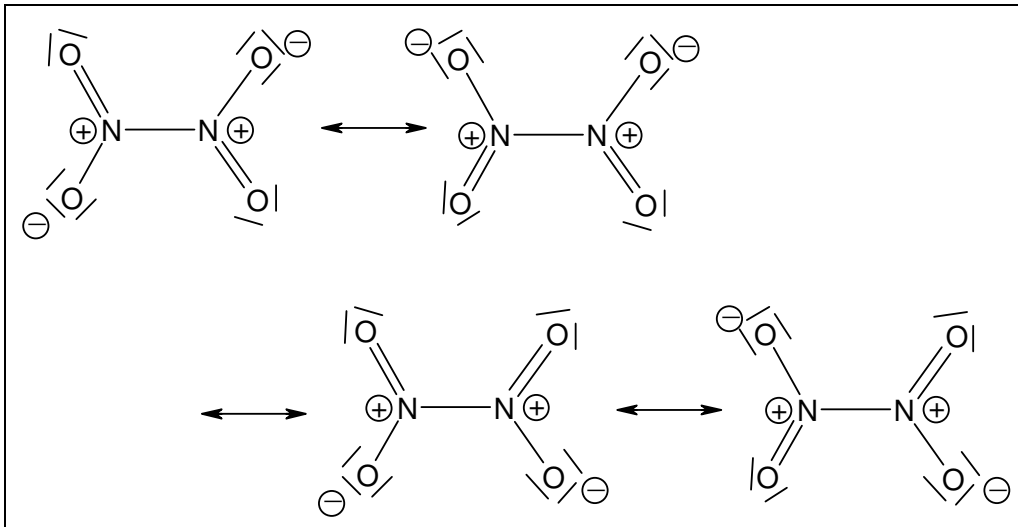
*mais dans ce cas, c'est l'oxygène qui serait déficitaire d'un électron, or l'oxygène est plus électronégatif ; on préfère donc compléter son octet en priorité, d'autant que les charges formelles qui apparaissent sont dans le sens normal de l'électronégativité.*

*L'expérience montre que le dioxyde d'azote tend à se dimériser par l'atome d'azote en  $\text{N}_2\text{O}_4$ , ce qui semble confirmer le fait que ce soit bien l'azote qui porte l'électron célibataire.*

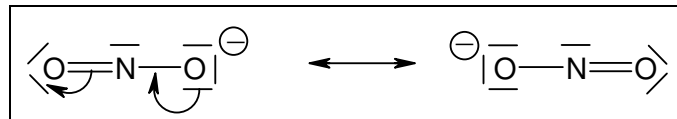
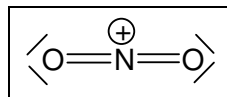
*La dimérisation de deux molécules  $\text{NO}_2$  est possible car l'appariement des deux électrons célibataires conduit chaque atome d'azote à **compléter son octet** :*



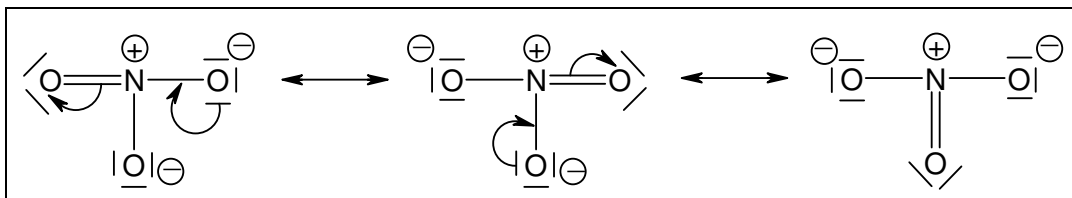
$\text{N}_2\text{O}_4$  possède quatre formules mésomères équivalentes :



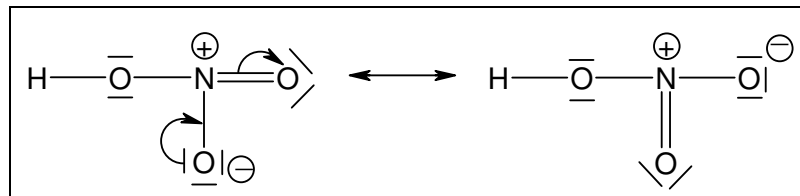
Les deux ions issus de  $\text{NO}_2$  ne posent pas de problème particulier car on retrouve des nombres d'électrons pairs.  $\text{NO}_2^+$  est isoélectronique de  $\text{CO}_2$  et  $\text{NO}_2^-$  est isoélectronique de l'ozone.



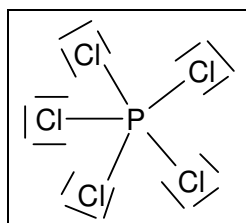
✚  $\text{NO}_3^-$  : l'ion nitrate, et son acide conjugué  $\text{HNO}_3$ , l'acide nitrique  
On commence par écrire l'ion nitrate, qui possède trois formules mésomères rigoureusement équivalentes, donc trois liaisons NO parfaitement identiques dans l'hybride de résonance.

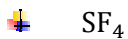


Attention : pour l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$ , l'atome d'hydrogène n'est pas connecté directement à l'atome d'azote central. En effet, cette molécule est **l'acide conjugué** de l'ion nitrate. Or dans ce dernier ion, on a vu que les charges négatives étaient équitablement réparties sur les trois atomes d'oxygène ; lorsque l'ion nitrate capte un proton  $\text{H}^+$ , celui-ci se fixe donc sur un oxygène (au choix) et on obtient :

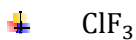
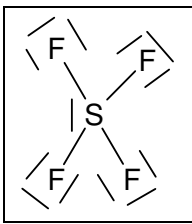


✚  $\text{PCl}_5$  : le pentachlorure de phosphore

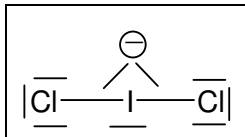
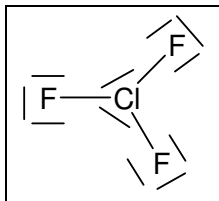




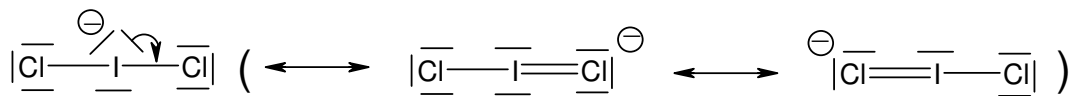
Le soufre est l'atome central car il est moins électronégatif. Il peut être hypervalent car il est dans la troisième période.



Le chlore est l'atome central car il est moins électronégatif. Il peut être hypervalent car il est dans la troisième période.



Remarque : En créant une liaison double, il aurait été possible de faire porter la charge négative par un atome de chlore, cet atome devenant alors hypervalent :



Mais ce faisant, on crée deux atomes hypervalents (I et Cl) liés entre eux par une liaison très courte. La répulsion des doublets non liants portés par I et Cl est alors sans doute trop importante. L'expérience confirme une géométrie linéaire, ce qui montre (voir l'exercice suivant sur la géométrie) que les formules mésomères entre parenthèses sont très peu représentatives.

