

# Modèle de Lewis

## Exercices

### Exercice 1 : Schémas de Lewis, exemples simples

[◆◆◆]

Construire les schémas de Lewis des entités suivantes. Utilisez si besoin le tableau périodique distribué avec le chapitre AM2.

1 - Dichlorométhane  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 2 - Silice  $\text{SiO}_2$ 3 - Méthylamine  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ 4 - Éthane  $\text{C}_2\text{H}_6$ 5 - Éthène  $\text{C}_2\text{H}_4$ 6 - Méthanal  $\text{H}_2\text{CO}$ 7 - Ion oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$ 

### Exercice 2 : Schémas de Lewis, exemples moins simples

[◆◆◆]

Construire les schémas de Lewis des entités suivantes. Utilisez si besoin le tableau périodique distribué avec le chapitre AM2.

1 - Borane  $\text{BH}_3$ .2 - Acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  : le phosphore est central, et tous les hydrogènes sont liés à des oxygènes. Le schéma de Lewis ne fait apparaître aucune charge formelle.3 - Benzène  $\text{C}_6\text{H}_6$  : molécule cyclique.4 - Ion hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$  : pas de liaison O–O, l'hydrogène est fixé sur un oxygène.5 - Nitrométhane  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  : l'atome d'azote est lié aux deux atomes d'oxygène et à l'atome de carbone, tous les atomes d'hydrogène sont liés à l'atome de carbone.6 - Ion cyanure  $\text{CN}^-$ .7 - Ozone  $\text{O}_3$  : la molécule n'est pas cyclique.

### Exercice 3 : Différents enchaînements des atomes C, N et O

[◆◆◆]

L'enchaînement des atomes diffère dans l'ion cyanate  $\text{NCO}^-$  et l'ion fulminate  $\text{CNO}^-$ .

1 - Proposer un schéma de Lewis pour chacune des ces deux espèces.

2 - Alors que l'ion cyanate forme des composés ioniques stables avec de nombreux cations métalliques, l'ion fulminate forme des composés instables, dont certains sont explosifs. Proposer une explication.

3 - L'ion  $\text{NOC}^-$  n'existe pas. Proposer une explication.

### Exercice 4 : Composés azotés

[◆◆◆]

On s'intéresse dans cet exercice à la structure électronique de plusieurs composés azotés, intervenant notamment dans des engrais agricoles.

1 - La synthèse de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  fait notamment intervenir les espèces chimiques  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  et  $\text{HNO}_2$ .

1.a - Proposer une représentation de Lewis de chaque espèce, sachant qu'aucune d'entre elles ne fait intervenir de liaison O–O.

1.b -  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$  possèdent une propriété chimique particulière. Laquelle ?1.c - L'anhydride nitreux  $\text{N}_2\text{O}_3$  est un composé instable. À température ambiante, il se décompose en  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$ . En déduire une représentation de Lewis de l'anhydride nitreux.2 - L'acide nitrique est ensuite utilisé pour synthétiser du nitrate d'ammonium, de formule brute  $\text{N}_2\text{O}_3\text{H}_4$ , par réaction avec l'ammoniac  $\text{NH}_3$ .

2.a - Écrire l'équation de réaction correspondante.

2.b - Donner la représentation de Lewis de l'ammoniac.

3 - La manipulation du nitrate d'ammonium doit se faire avec précaution, car sa décomposition thermique produit un gaz enivrant, le protoxyde d'azote  $\text{N}_2\text{O}$ , connu sous le nom de « gaz hilarant ». Sachant que sa structure repose sur un enchaînement N–N–O, donner la représentation de Lewis du protoxyde d'azote.

---

**Annale de concours**

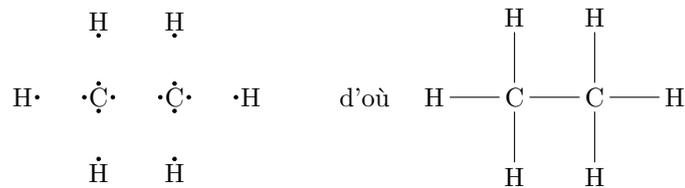
---

**Exercice 5 : Monoxyde de carbone****[écrit banque PT 2013, ♦♦♦]**

La molécule de monoxyde de carbone est constituée d'un atome d'oxygène ( $Z = 8$ ) et d'un atome de carbone ( $Z = 6$ ).

- 1 - Nommer et énoncer les règles utiles à l'établissement des configurations électroniques.
- 2 - Donner la configuration électronique de l'atome d'oxygène puis de l'atome de carbone dans leur état fondamental.
- 3 - Expliquer pourquoi le carbone est tétravalent.
- 4 - Quels sont les deux isotopes du carbone les plus répandus sur Terre ? Écrire leur représentation symbolique.
- 5 - Où se situe l'oxygène dans la classification périodique (ligne, colonne) ?
- 6 - Citer un élément situé dans la même colonne que l'oxygène.
- 7 - Proposer une représentation de Lewis possible pour la molécule de monoxyde de carbone en la justifiant par un décompte d'électrons.
- 8 - Comment évolue l'électronégativité au sein d'une ligne du tableau périodique ?
- 9 - La formule de Lewis proposée par vos soins est-elle alors en accord avec les électronégativités du carbone et de l'oxygène ?



**5 Éthène C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>**

- ▷ Décompte des électrons de valence :
- C : 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>2</sup> donc 4 électrons de valence ;
  - H : 1s<sup>1</sup> donc 1 électron de valence ;
  - Total : 2 × 4 + 4 × 1 = 12 électrons soit 6 doublets.
- ▷ Méthode simple :

**6 Méthanal H<sub>2</sub>CO**

- ▷ Décompte des électrons de valence :
- C : 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>2</sup> donc 4 électrons de valence ;
  - H : 1s<sup>1</sup> donc 1 électron de valence ;
  - O : 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>4</sup> donc 6 électrons de valence ;
  - Total : 4 + 2 × 1 + 6 = 12 électrons soit 6 doublets.
- ▷ Méthode simple : il y a forcément une liaison C–O, mais il n'est pas évident de savoir où les H vont se lier. On commence donc par les placer entre C et O.

**7 Ion oxonium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>**

- ▷ Décompte des électrons de valence :
- H : 1s<sup>1</sup> donc 1 électron de valence ;
  - O : 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>4</sup> donc 6 électrons de valence ;
  - On n'oublie pas la charge ;
  - Total : 3 × 1 + 6 – 1 = 8 électrons soit 4 doublets.
- ▷ Méthode simple : H est moins électronégatif que O, mais si la charge ⊕ était portée par un H il ne pourrait pas se lier. On en déduit que c'est O qui la porte.

**Exercice 2 : Schémas de Lewis, exemples moins simples**

Les schémas de Lewis sont construits en utilisant autant que possible la méthode simple, à partir des schémas de Lewis des atomes.

Ce corrigé est plus détaillé que nécessaire : dans une copie, seuls les décomptes d'électrons de valence (ce qui dans contexte de concours est souvent fait dans les questions précédentes) et le résultat doivent apparaître.

**1 Borane BH<sub>3</sub>**

- ▷ Décompte des électrons de valence :

- B :  $1s^2 2s^2 2p^1$  donc 3 électrons de valence ;
- H :  $1s^1$  donc 1 électron de valence ;
- Total :  $1 \times 3 + 3 \times 1 = 6$  électrons soit 3 doublets.

▷ Méthode simple :



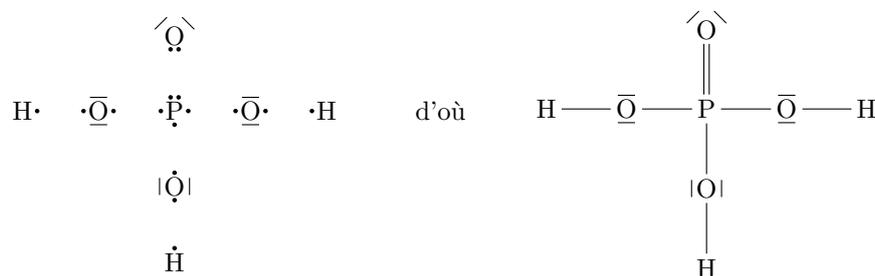
▷ On constate que le bore est lacunaire et ne respecte pas la règle de l'octet, ce qui est rare mais possible.

## 2 Acide phosphorique $\text{H}_3\text{PO}_4$

▷ Décompte des électrons de valence :

- H :  $1s^1$  donc 1 électron de valence ;
- P :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$  donc 5 électrons de valence ;
- O :  $1s^2 2s^2 2p^4$  donc 6 électrons de valence ;
- Total :  $3 \times 1 + 5 + 4 \times 6 = 32$  électrons soit 16 doublets.

▷ Méthode simple :

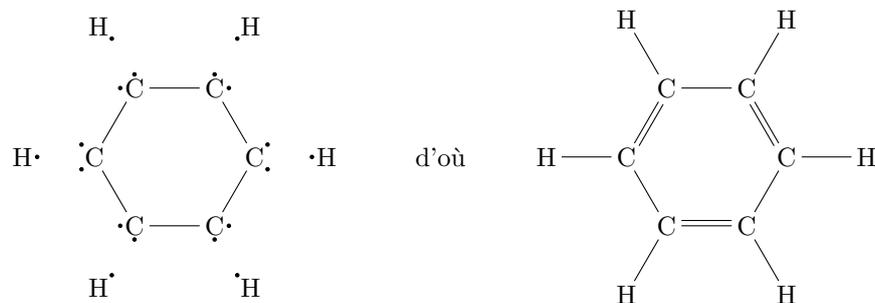


## 3 Benzène $\text{C}_6\text{H}_6$

▷ Décompte des électrons de valence :

- C :  $1s^2 2s^2 2p^2$  donc 4 électrons de valence ;
- H :  $1s^1$  donc 1 électron de valence ;
- Total :  $6 \times 4 + 6 \times 1 = 30$  électrons soit 15 doublets.

▷ Méthode simple : comme on sait que la molécule est cyclique, il est plus simple de représenter le cycle dès le départ avec des liaisons simples ... mais attention ces liaisons simples sont des doublets et « consomment » des électrons.



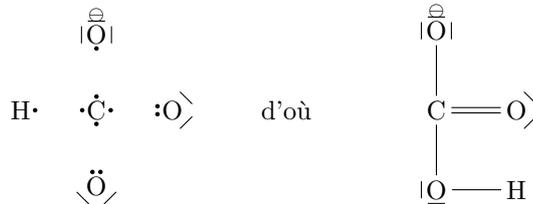
▷ Si jamais vous n'y arrivez pas avec la méthode simple, le nombre de doubles liaisons se détermine par la méthode générale. Même si la position des H n'est pas forcément déterminée à ce stade, on sait qu'il va y avoir forcément 6 liaisons C-H en plus des six liaisons C-C. Par conséquent, un carbone est entouré dans le squelette de trois liaisons en moyenne. Si tous les doublets étaient non-liants, il en faudrait donc six en plus pour que tous les C vérifient la règle de l'octet ... mais il n'en reste que 3 à attribuer (on a déjà 6 liaisons C-C et 6 liaisons C-H). On en déduit donc qu'il y a trois liaisons doubles dans la molécule.

## 4 Ion hydrogénocarbonate $\text{HCO}_3^-$

▷ Décompte des électrons de valence :

- H :  $1s^1$  donc 1 électron de valence ;
- C :  $1s^2 2s^2 2p^2$  donc 4 électrons de valence ;
- O :  $1s^2 2s^2 2p^4$  donc 6 électrons de valence ;
- On n'oublie pas la charge ;
- Total :  $1 + 4 + 3 \times 6 + 1 = 24$  électrons soit 12 doublets.

▷ Méthode simple : fonctionne ... si on part bien ! O est le plus électronégatif des atomes de l'ion, on en déduit que c'est l'un des oxygènes qui porte la charge.



N.B. Les radicaux sont des molécules **rares**, et vous pouvez retenir qu'un schéma de Lewis présentant deux électrons célibataires serait celui d'une molécule **qui n'existe pas**.

▷ Méthode générale :

- Squelette : le fait qu'il n'y ait pas de liaison O—O indique que les trois O sont liés au carbone. Reste la question du H : on peut tester, le lier lui aussi au carbone ne conduit à aucune solution. On en déduit qu'il est lié à un oxygène.
- Recherche de liaisons multiples : le squelette implique 4 liaisons. Si tous les doublets restants étaient non-liants, il en faudrait 9 pour que tous les atomes vérifient la règle de l'octet ... mais il n'en reste que 8 à attribuer. On en déduit que la molécule compte une liaison double, qui est forcément l'une des liaisons CO.
- On attribue ensuite tous les doublets non-liants.
- Recherche des charges formelles :
  - \* Pour O en haut du schéma : du point de vue de la charge, tout se passe comme s'il possédait 7 électrons de valence ( $3 \times 2$  pour les doublets + 1 pour la liaison) alors que l'oxygène pris seul n'en compte que 6. Il porte donc une charge formelle  $\ominus$ ;
  - \* Pour C : tout se passe comme s'il possédait 4 électrons de valence (1 par liaison), ce qui est le nombre que possède un atome de carbone, donc il ne porte pas de charge formelle;
  - \* Pour les deux O à droite et en bas : tout se passe comme s'ils portaient 6 électrons ( $2 \times 2$  pour les doublets + 1 par liaison), comme un atome d'oxygène, donc ils ne sont pas chargés.

### 5 Ion cyanure $\text{CN}^-$

▷ Décompte des électrons de valence :

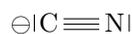
- C :  $1s^2 2s^2 2p^2$  donc 4 électrons de valence ;
- N :  $1s^2 2s^2 2p^3$  donc 5 électrons de valence ;
- On n'oublie pas la charge ;
- Total :  $4 + 5 + 1 = 10$  électrons soit 5 doublets.

▷ Méthode simple : me semble bien difficile à faire marcher correctement ! La difficulté vient du fait que la charge  $\ominus$  est portée par le carbone, qui n'est pas l'atome le plus électronégatif.

▷ Méthode générale :

- Squelette : immédiat !
- Recherche de liaisons multiples : le squelette implique une seule liaison. Si tous les doublets restants étaient non-liants, il en faudrait 6 pour que les deux atomes vérifient la règle de l'octet ... mais il n'en reste que 4 à attribuer. On en déduit que la molécule compte une liaison triple, qui implique deux doublets supplémentaires.
- On attribue ensuite tous les doublets non-liants, qui ne sont que deux : un par atome.
- Recherche des charges formelles : du point de vue de la charge, tout se passe comme si chaque atome possédait 5 électrons de valence.
  - \* L'atome de carbone pris seul n'en possède que quatre, il porte donc une charge formelle  $\ominus$  ;
  - \* L'atome d'azote pris seul en possède déjà cinq, il ne possède donc pas de charge formelle.

▷ Conclusion :



### 6 Ozone $\text{O}_3$

▷ Décompte des électrons de valence :

- O :  $1s^2 2s^2 2p^4$  donc 6 électrons de valence ;
- Total :  $3 \times 6 = 18$  électrons soit 9 doublets.

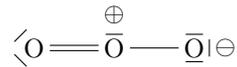
▷ Méthode simple : à tenter bien sûr, mais pas simple d'obtenir un résultat convaincant.

▷ Méthode générale :

- Squelette : immédiat car la molécule est linéaire.
- Recherche de liaisons multiples : le squelette implique 2 liaisons. Si tous les doublets restants étaient non-liants, il en faudrait  $3 + 2 + 3 = 8$  pour que tous les atomes vérifient la règle de l'octet ... mais il n'en reste que 7 à attribuer. On en déduit que la molécule compte une liaison double.
- On attribue ensuite tous les doublets non-liants pour vérifier l'octet.
- Recherche des charges formelles : un atome d'oxygène pris seul possède 6 électrons de valence.
  - \* Atome de gauche : tout se passe comme s'il possédait 6 électrons, il n'a donc pas de charge formelle ;
  - \* Atome central : tout se passe comme s'il possédait 5 électrons, il porte donc une charge formelle  $\oplus$  ;

\* Atome de droite : tout se passe comme s'il possédait 7 électrons, ce qui lui donne une charge formelle  $\ominus$ .

▷ Conclusion :



### Exercice 3 : Différents enchaînements des atomes C, N et O

Vu l'énoncé, on s'attend à des représentations un peu complexes pour lesquelles la méthode rapide de construction risque de ne pas conduire au résultat. On peut (et il faut) toujours la tenter, mais bien vérifier le nombre d'électrons et de doublets. Toute la correction est rédigée avec la méthode générale.

**1** Construisons les deux représentations en parallèle.

▷ Décompte des électrons de valence :

- C :  $1s^2 2s^2 2p^2$  donc 4 électrons de valence ;
- N :  $1s^2 2s^2 2p^3$  donc 5 électrons de valence ;
- O :  $1s^2 2s^2 2p^4$  donc 6 électrons de valence ;
- On n'oublie pas la charge ;
- Total :  $4 + 5 + 6 + 1 = 16$  électrons soit 8 doublets.

▷ Squelette : N — C — O et C — N — O ;

▷ Liaisons multiples : si toutes les liaisons étaient simples, il faudrait huit doublets non-liants pour que les trois atomes satisfassent à la règle de l'octet, mais il n'en reste que six à attribuer. La molécule devrait donc compter deux liaisons doubles ou une liaison triple.

▷ Répartition des doublets :  $8$  (total)  $- 2$  (squelette)  $- 2$  (liaisons multiples) = 4 doublets non-liants.

→ Possibilités pour l'ion cyanate  $\text{NCO}^-$  :



La représentation de gauche est plus proche de la structure réelle de la molécule car la charge est en accord avec l'électronégativité des éléments ( $\chi_{\text{O}} > \chi_{\text{N}} > \chi_{\text{C}}$ ), mais la représentation de droite respecte les règles également.

→ Possibilités pour l'ion fulminate  $\text{CNO}^-$  :



La représentation de droite fait apparaître une double charge sur l'atome de carbone, qui de plus n'est pas en accord avec l'électronégativité. Bien qu'elle respecte la règle de l'octet, elle n'est donc que très peu représentative de la structure réelle de la molécule.

**2** Même la représentation de Lewis la plus représentative de l'ion fulminate fait apparaître trois charges formelles, ce qui est défavorable. Au contraire, les deux représentations de l'ion cyanate ne font apparaître qu'une seule charge formelle, ce qui est le minimum possible (il s'agit d'un ion). Par conséquent, il est raisonnable que l'ion fulminate soit moins stable et donc plus réactif que l'ion cyanate.

*Compte tenu de ce raisonnement, on pourrait imaginer une représentation de Lewis faisant apparaître moins de charges formelles mais ne respectant pas la règle de l'octet. Cela n'est pas une « solution », puisque ne pas respecter la règle de l'octet est encore plus défavorable à la stabilité de l'espèce que la présence de charges formelles.*

**3** Les deux représentations de Lewis possibles pour l'ion  $\text{NOC}^-$  font chacune apparaître cinq charges formelles, ce qui est très défavorable et explique que l'espèce chimique n'existe pas.



### Exercice 4 : Composés azotés

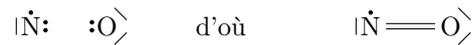
**1.a**

▷ Décompte des électrons de valence :

- C :  $1s^2 2s^2 2p^2$  donc 4 électrons de valence ;
- N :  $1s^2 2s^2 2p^3$  donc 5 électrons de valence ;
- O :  $1s^2 2s^2 2p^4$  donc 6 électrons de valence.

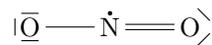
▷ Monoxyde d'azote NO :

- Nombre d'électrons de valence :  $5 + 6 = 11$  soit 5 doublets et 1 électron célibataire ;
- Méthode simple :

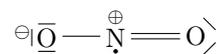


▷ Dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> :

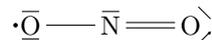
- Nombre d'électrons de valence :  $5 + 2 \times 6 = 17$  soit 8 doublets et 1 électron célibataire ;
- Méthode simple : tout à fait acceptable, mais il se trouve qu'elle ne conduit pas à la forme la plus représentative, cf. remarque ci-dessous.
- Squelette : O — N — O
- Liaisons multiples : si toutes les liaisons étaient simples, il faudrait huit doublets non-liants pour que les deux atomes puissent satisfaire la règle de l'octet mais il n'en reste que six à attribuer. Il devrait donc y avoir deux liaisons doubles. Comme il reste un électron célibataire, on peut anticiper que la multiplicité de la liaison sera moindre : il n'y a qu'une seule liaison double au lieu de deux.
- Répartition des doublets :  $8 - 2 - 1 = 5$  doublets non liants et 1 électron célibataire.



- Charge formelle  $\ominus$  sur l'oxygène « de gauche » et  $\oplus$  sur l'azote.

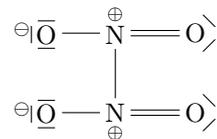


Une autre forme tout à fait acceptable (et qui peut même sembler plus représentative car sans charge formelle) serait



Des observations montrent cependant que le schéma de Lewis localisant l'électron célibataire sur l'azote est plus proche de la réalité de la molécule. Évidemment, vous ne pouvez pas le deviner, et les deux formes vous permettraient d'obtenir les points en concours.

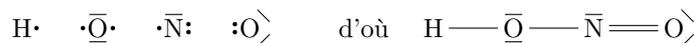
▷ Peroxyde d'azote N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : la structure se déduit directement de celle de NO<sub>2</sub> en reliant les deux électrons célibataires,



La molécule fait apparaître quatre charges formelles, ce qui est beaucoup, mais il n'y a pas d'autre solution pour que tous les atomes respectent la règle de l'octet.

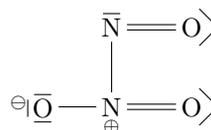
▷ Acide nitreux HNO<sub>2</sub> :

- Nombre d'électrons de valence :  $1 + 5 + 2 \times 6 = 18$  soit 9 doublets ;
- Méthode simple : a priori pas évident de savoir comment placer l'atome d'hydrogène, il faut faire des essais.



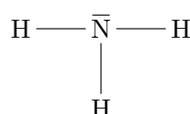
**1.b** NO et NO<sub>2</sub> sont deux **radicaux**.

**1.c** De la même façon que pour le peroxyde d'azote, la représentation de Lewis de l'anhydride nitreux s'obtient en reliant les deux électrons célibataires de NO et NO<sub>2</sub>.



**2.a**  $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_3\text{H}_4$ .

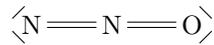
**2.b** Aucune difficulté avec la méthode simple.



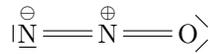
**3** La méthode simple ne donne pas de solution immédiate, il faut donc utiliser l'algorithme général.

- ▷ Nombre d'électrons de valence :  $2 \times 5 + 6 = 16$  soit huit doublets ;
- ▷ Squelette : N — N — O ;
- ▷ Liaisons multiples : si toutes les liaisons étaient simples, il faudrait 8 doublets non-liants pour que les trois atomes puissent satisfaire la règle de l'octet, mais il n'en reste que six à attribuer. Il devrait donc y avoir deux liaisons doubles ou une liaison triple.
- ▷ Répartition des doublets :  $8 - 2 - 2 = 4$  doublets non liants.

→ Essai avec deux liaisons doubles :



Charges formelles :  $\ominus$  sur l'azote de gauche et  $\oplus$  sur l'azote central



→ Essai avec une liaison triple :



Charges formelles :  $\ominus$  sur l'azote de gauche et  $\oplus$  sur l'azote central



L'oxygène étant plus électronégatif que l'azote, la forme avec la liaison triple est a priori plus représentative de la structure de la molécule que celle avec les deux liaisons doubles.

## Annale de concours

### Exercice 5 : Monoxyde de carbone

[écrit banque PT 2013]

- 1 Les règles ci-dessous concernent l'état fondamental des atomes.
  - ▷ **Principe d'exclusion de Pauli** : deux électrons ne peuvent pas être dans le même état quantique, et donc dans un même atome ne peuvent avoir leur quatre nombres quantiques deux à deux égaux ;
  - ▷ **Règle de Klechkovski** : les sous-couches sont remplies par ordre croissant de la somme  $n + \ell$ , et si deux sous-couches ont même  $n + \ell$ , elles sont remplies par ordre croissant de  $n$  ;
  - ▷ **Règle de Hund** : si une sous-couche n'est pas complètement remplie, alors l'état fondamental est celui dans lequel les électrons occupent le maximum d'orbitales atomiques, les spins des électrons non-appariés étant parallèles.
- 2 O :  $1s^2 2s^2 2p^4$  et C :  $1s^2 2s^2 2p^2$ .
- 3 Le carbone fait partie de la deuxième période de la classification et doit donc respecter **la règle de l'octet**. Comme il compte quatre électrons de valence, **il doit former quatre liaisons** (ce qui est la définition de tétravalent) pour être entouré d'un octet d'électron.
- 4 Les deux isotopes du carbone les plus répandus sont **le carbone 12  $^{12}_6\text{C}$  et le carbone 13  $^{13}_6\text{C}$** .
- 5 D'après sa configuration électronique, l'oxygène se trouve dans la **deuxième ligne** de la classification périodique et dans la quatrième colonne du bloc  $p$ , ce qui correspond à la **seizième colonne** (2 colonnes pour le bloc  $s$  puis 10 colonnes pour le bloc  $d$ ).
- 6 L'élément situé juste sous l'oxygène dans la classification est **le soufre**. Les autres éléments de la colonne sont le sélénium, le tellure et le polonium.
 

| « Soufre » ne prend qu'un seul F!
- 7 C'est un exemple du cours ...
  - ▷ Nombre d'électrons de valence :  $4 + 6 = 10$  soit 5 doublets
  - ▷ Squelette : C — O.
  - ▷ Liaisons multiples : si toutes les liaisons étaient simples, il faudrait  $3 + 3 = 6$  doublets non-liants pour que tous les atomes respectent la règle de l'octet, mais il n'en reste que quatre à attribuer. La liaison est donc triple.
  - ▷ Répartition des doublets et attribution des charges formelles :
 
$$|\overset{\ominus}{\text{C}}\equiv\overset{\oplus}{\text{O}}|$$
- 8 L'électronégativité **augmente de gauche à droite** dans une ligne du tableau périodique, c'est à dire croît lorsque le numéro atomique croît.
- 9 La formule proposée n'est pas en accord avec les électronégativités puisque  $\chi_{\text{O}} > \chi_{\text{C}}$  ... mais il n'est pas possible de construire un schéma de Lewis respectant la règle de l'octet et l'électronégativité, c'est donc la règle de l'octet qui s'impose.