

## Exercice 6.26

1. Bien que présentant des formules chimiques analogues, les trois molécules  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{NCl}_3$  et  $\text{BrCl}_3$  ont des géométries différentes. Expliquer ce résultat à partir du modèle VSEPR.

	$\text{BCl}_3$	$\text{NCl}_3$	$\text{BrCl}_3$
Structure de Lewis			
Type VSEPR	$\text{AX}_3$	$\text{AX}_3\text{E}$	$\text{AX}_3\text{E}_2$
Figure de répulsion			
Géométrie	Triangulaire $\alpha = 120^\circ$	Pyramide à base trigonale $\alpha = 109,5^\circ$	Geom. en T $\alpha = 90^\circ$

2. L'association d'atomes de brome et de fluor peut conduire à trois molécules différentes :  $\text{BrF}$ ,  $\text{BrF}_3$  et  $\text{BrF}_5$ . Donner pour chaque molécule :

- La structure de Lewis.
- La géométrie.
- L'état d'hybridation de l'atome central.

	$\text{BrF}$	$\text{BrF}_3$	$\text{BrF}_5$
Structure de Lewis			
Type VSEPR	$\text{AXE}_3$	$\text{AX}_3\text{E}_2$	$\text{AX}_5\text{E}$
Figure de répulsion			
Géométrie	Geom. linéaire $\alpha = 180^\circ$	Geom. en T $\alpha = 90^\circ$	Pyramide à base carrée
Hybridation	$sp$	$sp^3d$	$sp^3d^2$

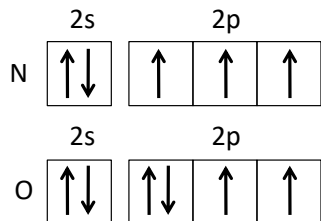
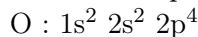
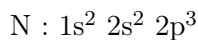
3. Le fluor et le brome appartiennent à la même famille des halogènes. On note cependant que la molécule  $\text{BrF}_3$  existe, alors que la molécule  $\text{FBr}_3$  n'existe pas. Proposer une explication.

La molécule  $\text{BrF}_3$ , schématisée à la question précédente, fait intervenir une hybridation de type  $sp^3d$  de l'atome de brome. Pour former la molécule  $\text{FBr}_3$ , il faudrait que le fluor, qui possède comme le brome 7 électrons de valence, puisse adopter la même hybridation  $sp^3d$ . Or, le fluor ne possède pas d'orbitales d sur sa couche de valence. Une telle hybridation étant impossible, la molécule  $\text{FBr}_3$  ne peut pas exister.

## Exercice 6.27

On considère les molécules  $\text{NO}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}$ , dans lesquelles l'atome central est un atome d'azote.

1. Etablir la configuration électronique des atomes N et O. Schématiser l'occupation des orbitales atomiques en utilisant le formalisme des cases quantiques.



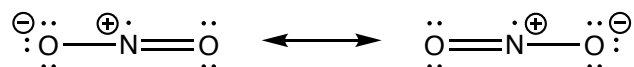
2. Combien d'électrons de valence les molécules  $\text{NO}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}$  possèdent-elles ? Que peut-on dire de la molécule  $\text{NO}_2$  ?

Molécule  $\text{NO}_2$  :  $5 + 6 \times 2 = 17$  électrons de valence. La molécule  $\text{N}_2\text{O}$  possède un nombre impair d'électrons. C'est un radical.

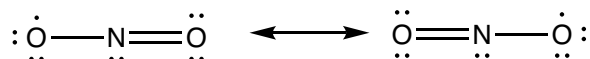
Molécule  $\text{N}_2\text{O}$  :  $5 \times 2 + 6 = 16$  électrons de valence.

3. En utilisant le formalisme de Lewis, représenter les deux structures mésomères possibles pour chacune de ces molécules. Indiquer laquelle est la plus probable si elles sont non équivalentes.

La molécule  $\text{NO}_2$  possède deux structures de résonance impliquant des charges formelles, avec l'électron célibataire sur l'atome d'azote :



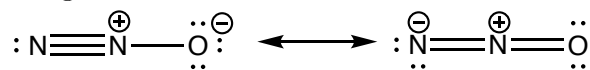
On peut également proposer deux structures de résonance dans lesquelles l'électron célibataire est localisé sur l'atome d'azote, qui n'impliquent pas de charges formelles :



Il est difficile de déterminer quelle seront les structures de Lewis les plus probables. Considérant que les structures avec le radical sur le O ne comportent pas de charges formelles, on pourrait conclure qu'elles sont plus stables que celles avec le radical sur le N. Mais on sait d'autre part que ce radical peut se dimériser et former  $\text{N}_2\text{O}_4$  (c'est l'objet de la question 6), en créant une liaison N-N. Pour cela, il faut que le radical se trouve sur le N.

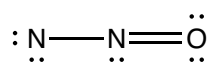
*Remarque: L'utilisation de modèles plus sophistiqués que le modèle de Lewis, basés sur la mécanique quantique, permettent d'évaluer le poids statistique de chacune des formes de résonance. D'après ces modèles, la probabilité de trouver le radical sur l'azote est de 40%; la probabilité de trouver le radical sur un des deux atomes d'oxygène est de 60%.*

La molécule  $\text{N}_2\text{O}$  possède deux structures de résonance non équivalentes impliquant des charges formelles :



La structure de gauche est la plus probable, car la charge négative est portée par l'oxygène, qui est plus électronégatif que l'azote.

On peut également proposer une structure sans charges formelles, mais dont l'environnement de l'atome d'azote terminal ne respecte pas la règle de l'octet:



*Remarque: là encore, il est difficile de déterminer quelle est la structure de Lewis la plus stable entre celle avec la charge négative sur l'oxygène, où tous les atomes respectent la règle de l'octet, et la dernière qui ne fait pas intervenir de charges formelles, mais qui ne respecte pas la règle de l'octet. L'utilisation de modèles quantiques permet de déterminer que la molécule est linéaire. L'atome d'azote a donc une structure de type AX<sub>2</sub> et non AX<sub>2</sub>E, ce qui permet de conclure que la structure avec les charges formelles est la plus stable.*

4. Les distances moyennes impliquant les éléments N et O sont reportées dans le tableau suivant (en pm), en fonction de la multiplicité de la liaison.

	Liaison simple	Liaison double	Liaison triple
N-N	145	125	110
N-O	145	120	/
O-O	147	121	/

Dans la molécule N<sub>2</sub>O, les longueurs des liaisons N-N et N-O sont de 113 et 129 pm, respectivement. Commenter ce résultat en se basant sur les résultats de la question 3.

La longueur de la liaison N-N (113 pm) est comprise entre une liaison double (125 pm) et une liaison triple (110 pm). La longueur de la liaison N-O (129 pm) est comprise entre une liaison simple (145 pm) et une liaison double (120 pm). Ce deux résultats cohérents avec les deux formes limites schématisées à la question précédente.

5. Indiquer pour chaque molécule la nature de l'environnement électronique de l'atome central dans la nomenclature VSEPR, ainsi que son état d'hybridation. En déduire la structure géométrique des deux molécules.

Azote central dans NO<sub>2</sub> : AX<sub>2</sub>E. Hybridation sp<sup>2</sup>. La géométrie de la molécule est coudée.

Azote central dans N<sub>2</sub>O : AX<sub>2</sub>. Hybridation sp. La géométrie de la molécule est linéaire.

6. Comment peut-on expliquer qu'à température ambiante, N<sub>2</sub>O soit en équilibre avec N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> selon la réaction 2N<sub>2</sub>O ⇌ N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ?

Les composés radicalaires tels que NO<sub>2</sub> sont très réactifs. A température ambiante deux molécules peuvent réagir entre elles : les deux électrons célibataires s'associent pour former une liaison covalente entre les atomes d'azote.

7. Etablir la structure de Lewis du composé d'addition N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

