

Exercice 6.26

1. Bien que présentant des formules chimiques analogues, les trois molécules BCl_3 , NCl_3 et BrCl_3 ont des géométries différentes. Expliquer ce résultat à partir du modèle VSEPR.

	BCl_3	NCl_3	BrCl_3
Structure de Lewis			
Type VSEPR	AX_3	AX_3E	AX_3E_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 : BrF , BrF_3 et BrF_5 . Donner pour chaque molécule :

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

	BrF	BrF_3	BrF_5
Structure de Lewis			
Type VSEPR	AXE_3	AX_3E_2	AX_5E
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

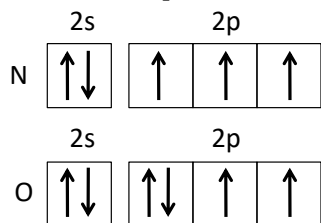
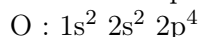
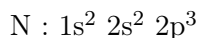
3. Le fluor et le brome appartiennent à la même famille des halogènes. On note cependant que la molécule BrF_3 existe, alors que la molécule FBr_3 n'existe pas. Proposer une explication.

La molécule BrF_3 , schématisée à la question précédente, fait intervenir une hybridation de type sp^3d de l'atome de brome. Pour former la molécule 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 FBr_3 ne peut pas exister.

Exercice 6.27

On considère les molécules NO_2 et N_2O , 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.



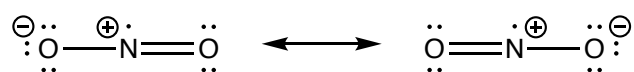
2. Combien d'électrons de valence les molécules NO_2 et N_2O possèdent-elles ? Que peut-on dire de la molécule NO_2 ?

Molécule NO_2 : $5 + 6 \times 2 = 17$ électrons de valence. La molécule N_2O possède un nombre impair d'électrons. C'est un radical.

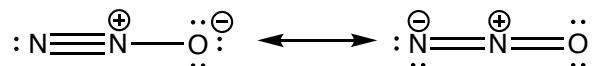
Molécule N_2O : $5 \times 2 + 6 = 16$ électrons de valence.

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 NO_2 possède deux structures de résonance équivalentes :



La molécule N_2O possède deux structures de résonance non équivalentes :



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

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_2O , 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_2 : AX_2E . Hybridation sp^2 . La géométrie de la molécule est coudée.
Azote central dans N_2O : AX_2 . Hybridation sp . La géométrie de la molécule est linéaire.

6. Comment peut-on expliquer qu'à température ambiante, N_2O soit en équilibre avec N_2O_4 selon la réaction $2\text{N}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$?

Les composés radicalaires tels que NO_2 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_2O_4 .

