

## TD 4 : Structure électronique des molécules

**1 Représentation de Lewis de molécules et d'ions**

Donner les représentations de Lewis des molécules ou ions suivants :  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{O}_3$  (pas de cycle),  $\text{N}_3^-$  (pas de cycle),  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ .

**2 Composés possédant des lacunes électroniques**

1. Proposer une représentation de Lewis des composés suivants : hydruure de lithium  $\text{LiH}$ , dihydruure de béryllium  $\text{BeH}_2$ , tribromure de bore  $\text{BBr}_3$ , azoture d'aluminium  $\text{AlN}$ , trichlorure d'aluminium  $\text{AlCl}_3$ . Lorsque plusieurs formes mésomères sont possibles, discuter de leur aptitude à décrire la molécule.

2. Proposer une géométrie pour les molécules de la question précédente et déterminer si elles sont polaires ou apolaires.

3. À l'état solide, le trichlorure d'aluminium existe en fait sous forme d'un dimère  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ . Proposer une représentation de Lewis.

**3 Molécule de fluorure d'hydrogène**

La molécule de fluorure d'hydrogène  $\text{HF}$  possède un moment dipolaire électrique de 1,98 D. La distance  $\text{H-F}$  dans la molécule est égale à 91,8 pm. Calculer le caractère ionique partiel de la liaison, c'est-à-dire la fraction de charge élémentaire que l'on doit localiser sur chaque atome pour retrouver le moment dipolaire.

Données : on rappelle qu'un debye, noté D est égal à  $\frac{1}{3} \cdot 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$ .

**4 Comparaison du fluorométhane et du trifluorométhane**

Le moment dipolaire électrique de la molécule de fluorométhane  $\text{CH}_3\text{F}$  vaut  $5,97 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ , celui de la molécule de trifluorométhane  $\text{CHF}_3$  est de  $5,47 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ . Ces deux molécules sont supposées être des tétraèdres réguliers. On admet la formule de composition des moments dipolaires de liaison : la différence d'électronégativité entre deux atomes d'une molécule se traduit par l'apparition d'un moment dipolaire de liaison et le moment dipolaire total de la molécule est la somme vectorielle de ces moments dipolaires de liaison. On propose aussi une formule empirique qui relie la fraction de charge élémentaire  $\delta$  qui apparaît sur les atomes engagés dans une liaison à la différence d'électronégativité  $\Delta\chi$  (cette grandeur est positive) entre ces deux atomes :

$$\delta = 0,16\Delta\chi + 0,035(\Delta\chi)^2.$$

1. Montrer que dans le cadre du modèle proposé, les molécules de fluorométhane et de trifluorométhane devraient posséder le même moment dipolaire.
2. Calculer, à partir du modèle proposé, le moment dipolaire attendu pour le fluorométhane.
3. Comment expliquer les désaccords observés ?

Données :

Atome	H	F	C
Électronégativité	2,2	4,1	2,5

- Longueurs de liaison :  $d(\text{C-H}) = 109 \text{ pm}$ ,  $d(\text{C-F}) = 140 \text{ pm}$  ;
- Charge élémentaire :  $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ .

## 5 Étude des trihalogénures de bore

Le bore ( $Z = 5$ ) forme avec les éléments de la famille des halogènes (notés X de façon générique) des molécules de formule  $\text{BX}_3$ .

1. Écrire la représentation de Lewis de  $\text{BX}_3$ .
2. La table ci-dessous indique les distances  $d(\text{B-X})$  dans les molécules  $\text{BX}_3$  et les rayons covalents des atomes simplement liés :

Élément	B	F	Cl	Br	I
$r_{\text{cov.}}$ en pm	90	71	109	114	133
$d(\text{B-X})$ en pm		130	175	187	210

Comparer les longueurs de liaison à celles prévues à partir des rayons covalents. Commenter l'évolution lorsque l'halogène varie.