

Corrigé exercice 18

DÉTERMINATION DE GÉOMÉTRIES MOLÉCULAIRES PAR LA MÉTHODE VSEPR

VSEPR = **Valence Shell Electron Pair Repulsion** (Répulsion des paires d'électrons de la couche de valence). Cette théorie a été publiée en 1957 par le chimiste canadien Ronald J. Gillespie (inspiré des idées de Sidgwick datant des années 1940).

Le principe de la théorie VSEPR s'énonce ainsi :

En raison de la répulsion qu'ils exercent entre eux, les doublets entourant l'atome central se répartissent autour de celui-ci de manière à former entre eux les angles les plus élevés possible.

On rappelle que la première étape nécessaire pour déterminer la géométrie d'une molécule est d'en écrire la structure de Lewis.

Ceci a été fait dans l'exercice 17 et n'est donc pas détaillé à nouveau dans ce corrigé.

Un fois la géométrie connue, on peut déterminer le moment dipolaire d'une molécule en ajoutant les **vecteurs** moments dipolaires de liaison.

RAPPEL de la méthode :

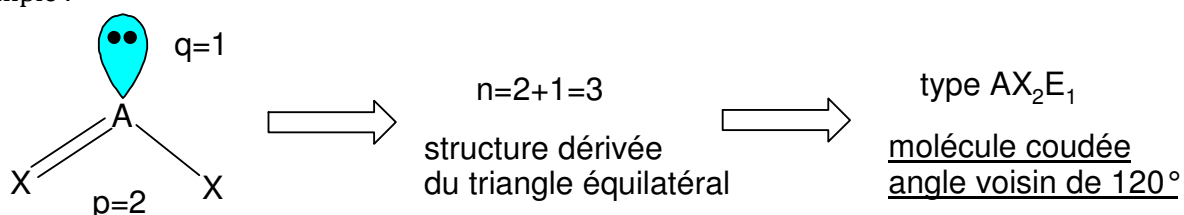
La structure de Lewis étant écrite, on compte :

- le nombre de **liaisons** (qu'elles soient simples ou multiples), c'est-à-dire en fait le nombre d'atomes X liés à l'atome central : soit p ce nombre ;
- le nombre de paires libres (doublets non liants) portées par l'atome central : soit q ce nombre.

La somme $n = p + q$ est le nombre de coordination, qui permet de savoir **à quelle géométrie de base on doit se référer** (linéaire, triangle équilatéral, tétraèdre régulier, bipyramide à base triangulaire, octaèdre pour $n = 2, 3, 4, 5, 6$ respectivement).

Par rapport à la géométrie de base, q doublets sont non liants. On en déduit donc la géométrie réelle des atomes présents à partir du type VSEPR, noté AX_pE_q (consulter le document de cours).

Exemple :

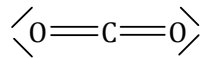


Sur la copie :

- ❖ on indique le type VSEPR trouvé, par exemple AX_2E_1 ;
- ❖ on donne le nom de la géométrie, par exemple « molécule coudée » ;
- ❖ on dessine la molécule, de préférence selon la projection de Cram ;
- ❖ on indique la valeur des angles de liaisons : c'est-à-dire la valeur idéale de AX_n , que l'on affine éventuellement en fonction de la répulsivité relative des doublets ;
- ❖ on compare les longueurs de liaisons lorsque c'est possible : on remarque notamment les longueurs égales en raison de formes mésomères équivalentes, ainsi que les liaisons allongées pour des raisons de répulsivité plus grande des doublets voisins.

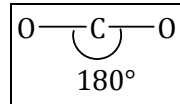
✚ Dioxygène et diazote : molécules diatomiques et symétriques donc évidemment linéaires et apolaires.

✚ CO₂ : le dioxyde de carbone
Structure de Lewis :

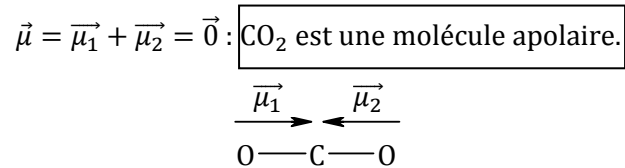


Type VSEPR : AX₂

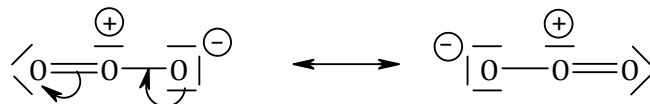
La molécule est donc linéaire. Les deux longueurs de liaison CO sont égales.



Les deux moments dipolaires des liaisons CO s'annulent donc vectoriellement.



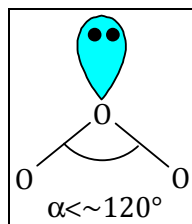
✚ O₃ : l'ozone
Structure de Lewis :



Dans l'hybride de résonance, l'oxygène est entouré d'un doublet non liant et de deux liaisons équivalentes. Le type VSEPR est AX₂E₁.

L'ozone est une molécule coudée, d'angle légèrement inférieur à 120°, à cause de la plus forte répulsivité du doublet non liant par rapport aux doublets de liaison.

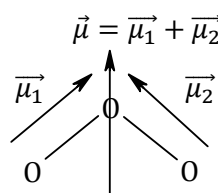
Les deux longueurs de liaison sont rigoureusement identiques, en raison de l'équivalence des deux formes mésomères.



La structure de Lewis montre que l'atome d'oxygène central porte une charge positive, alors que la charge négative se répartit sur les deux atomes périphériques. Par conséquent, les liaisons OO sont **polarisées**.

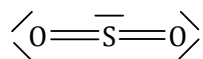
Comme l'ozone est une molécule **coudée**, d'angle proche de 120°, les deux moments dipolaires de liaison s'additionnent pour donner un moment dipolaire $\vec{\mu}$ bissecteur de la liaison $\widehat{\text{OOO}}$.

L'ozone est une molécule polaire.



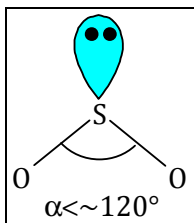
SO₂ : le dioxyde de soufre

Structure de Lewis :



Le type VSEPR est AX₂E₁.

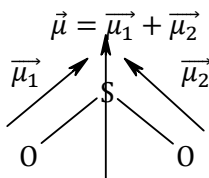
C'est une molécule coudée, d'angle légèrement inférieur à 120°, à cause de la plus forte répulsivité du doublet non liant par rapport aux liaisons doubles.



Les liaisons SO sont polarisées car le soufre est moins électronégatif que l'oxygène.

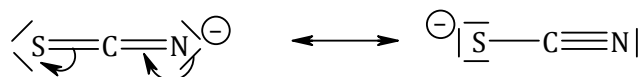
Comme SO₂ est une molécule coudée, d'angle proche de 120°, les deux moments dipolaires de liaison s'additionnent pour donner un moment dipolaire $\vec{\mu}$ bissecteur de la liaison OSO.

SO₂ est une molécule polaire.



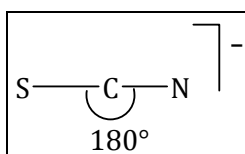
SCN⁻ : l'ion thiocyanate

Structure de Lewis :



Le carbone est entouré de deux liaisons, d'où le type VSEPR : AX₂

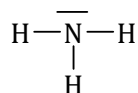
L'ion est donc linéaire.



On peut également dire que la liaison CS est plus longue que la liaison CN car deux facteurs jouent dans le même sens : le soufre a un rayon covalent plus grand que l'azote et la liaison CS est comprise entre une liaison simple et double, alors que CN est entre double et triple.

NH₃ : l'ammoniac

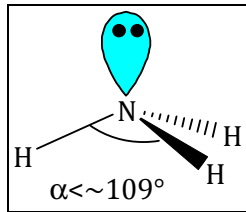
Structure de Lewis :



Type VSEPR : AX₃E₁

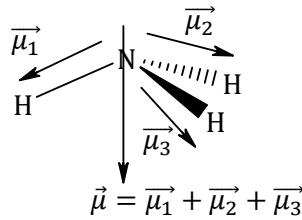
La molécule est une pyramide à base triangulaire, de sommet l'azote.

Les angles sont légèrement inférieurs à 109° en raison de la répulsivité du doublet non liant supérieure à celle des doublets liants.



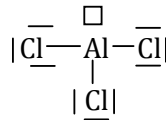
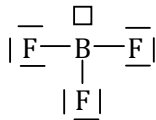
Les trois moments dipolaires des liaisons s'additionnent vectoriellement pour donner une résultante dont la direction est celle de la droite passant par N et par le centre de gravité du triangle HHH.

La molécule est polaire.



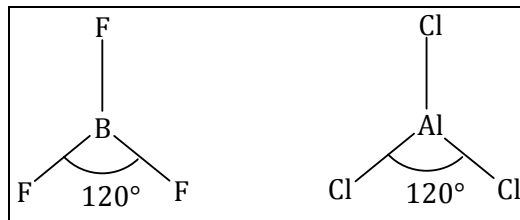
✚ BF_3 et AlCl_3

Structures de Lewis :



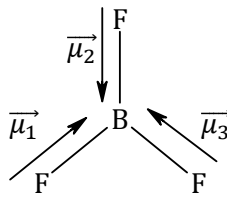
Type VSEPR : AX_3

La géométrie de ces molécules est le triangle équilatéral. Elles sont donc planes et tous les angles mesurent 120°.



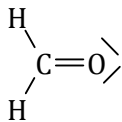
Les trois moments dipolaires de liaison s'annulent donc :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 + \vec{\mu}_3 = \vec{0} : \text{BF}_3 \text{ et } \text{AlCl}_3 \text{ sont apolaires.}$$



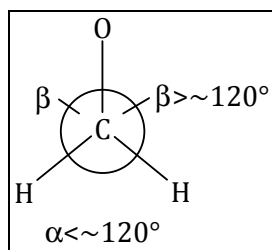
✚ H_2CO ou HCHO : le méthanal, ou formaldéhyde

Structure de Lewis :



Type VSEPR : AX_3

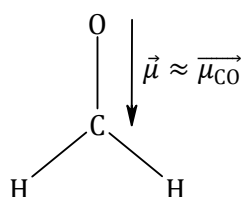
La molécule est triangulaire, plane, mais le triangle n'est pas parfaitement équilatéral. Les angles sont légèrement différents de 120° (voir schéma) car la double liaison est plus répulsive qu'une simple.



Polarité : On peut tout d'abord remarquer que le carbone et l'hydrogène ont des électronégativités voisines, alors que l'oxygène est assez nettement plus électronégatif que le carbone.

Si on néglige les moments dipolaires des liaisons CH devant celui de la liaison CO, alors le moment dipolaire de HCHO est directement celui de la liaison CO :

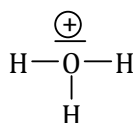
Le méthanal est polaire.



Le carbone est en fait un peu plus électronégatif que l'hydrogène. Si on ne néglige pas la contribution des deux moments dipolaires des liaisons CH, on trouve un moment dipolaire $\vec{\mu}$ légèrement supérieur à $\vec{\mu}_{CO}$, mais toujours de même direction (la somme des deux $\vec{\mu}_{CH}$ donne un vecteur bissecteur de \widehat{HCH} donc colinéaire à $\vec{\mu}_{CO}$).

✚ H_3O^+ : l'ion oxonium (ou hydronium), acide conjugué *hypothétique* de l'eau

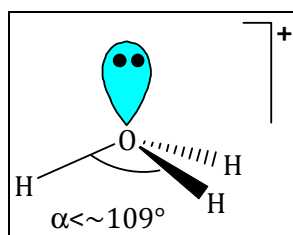
Structure de Lewis :



Type VSEPR : AX_3E_1

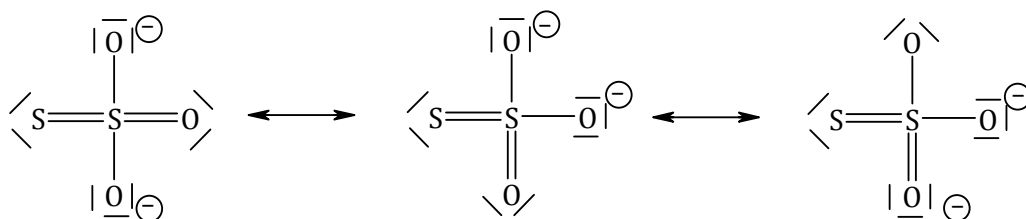
L'ion est une pyramide à base triangulaire, de sommet l'oxygène.

Les angles sont légèrement inférieurs à 109° en raison de la répulsivité du doublet non liant supérieure à celle des doublets liants.



✚ $S_2O_3^{2-}$: l'ion thiosulfate

Structure de Lewis :



Type VSEPR : AX_4

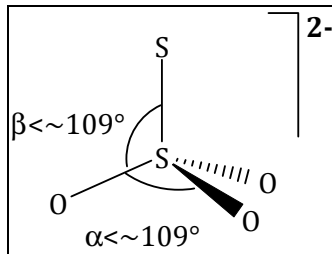
La géométrie est tétraédrique. Mais les angles ne valent pas exactement 109° .

En effet, il a deux types de liaison dans l'hybride de résonance :

- la liaison SS qui est une vraie liaison double ;
- les trois liaisons SO, **parfaitement équivalentes entre elles**, intermédiaires entre une liaison simple et une liaison double, donc un peu moins répulsives que la liaison SS.

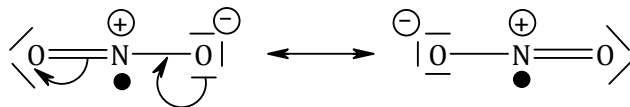
Bien noter que les trois longueurs de liaison SO sont **rigoureusement égales**.

Par contre, on ne peut pas facilement comparer les longueurs de SS et SO, car il y a deux facteurs antagonistes : plus forte multiplicité pour la liaison SS, mais le soufre est un atome plus gros que l'oxygène...



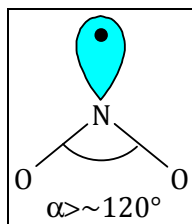
⚡ Dioxyde d'azote et espèces dérivées

Structure de Lewis de NO_2 :



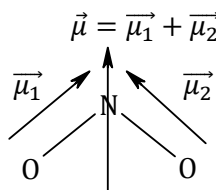
L'électron célibataire occupe une direction dans l'espace et est donc compté comme un doublet non liant, mais il est très peu répulsif. Le type VSEPR est noté AX_2e_1 .

Cette molécule est donc **coudée**, avec un angle **supérieur à 120°** :

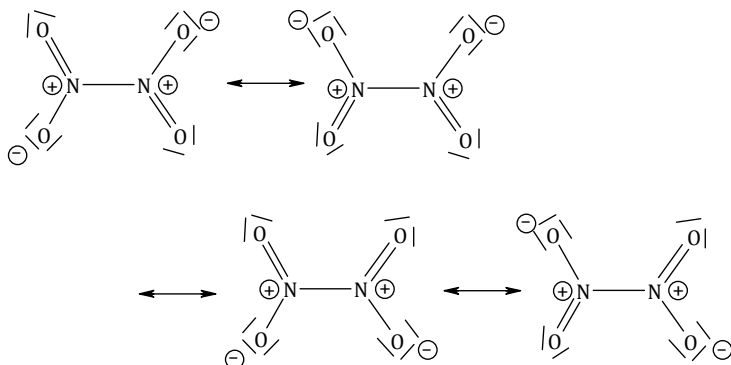


On retrouve la même situation que pour l'ozone. Les deux moments dipolaires de liaison s'additionnent pour donner un moment dipolaire $\vec{\mu}$ bissecteur de la liaison $\widehat{\text{ONO}}$.

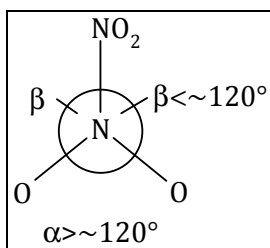
NO_2 est une molécule polaire.



Structure de Lewis de N_2O_4 :



La géométrie est la même autour de chaque atome d'azote, de type VSEPR AX_3 , donc triangulaire. La liaison NN est une vraie liaison simple, donc un peu moins répulsive que les liaisons NO, intermédiaires entre simples et doubles. Les angles sont donc légèrement différents de 120° :

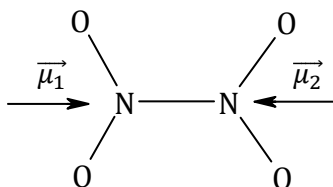


Les longueurs de liaison NO sont rigoureusement égales entre elles en raison de l'équivalence des formes mésomères.

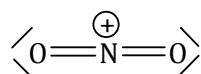
La liaison NN est probablement un peu plus longue que les liaisons NO car l'azote est un atome plus gros que l'oxygène et car la liaison est purement simple.

N_2O_4 est constituée de l'association de deux molécules NO_2 . On retrouve le moment dipolaire de NO_2 à chaque extrémité. Or même s'il y a rotation autour de la liaison N – N, ces deux vecteurs s'annulent :

N_2O_4 est apolaire.



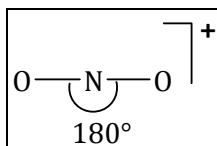
Structure de Lewis de NO_2^+



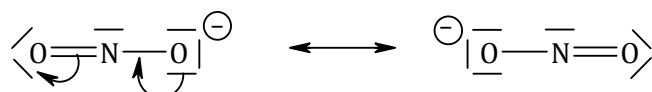
Cas identique à CO_2 ...

Type VSEPR : AX_2

Cet ion est donc linéaire. Les deux longueurs de liaison NO sont rigoureusement égales.



Structure de Lewis de NO_2^-

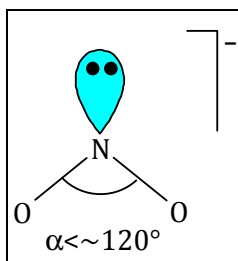


Cas identique à l'ozone...

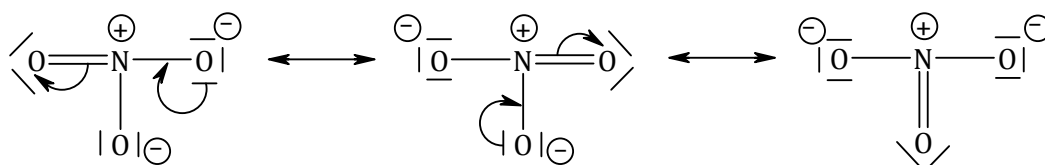
Le type VSEPR est AX_2E_1 .

Cet ion est coudé, d'angle légèrement inférieur à 120° , à cause de la plus forte répulsivité du doublet non liant par rapport aux doublets de liaison.

Les deux longueurs de liaison sont rigoureusement identiques, en raison de l'équivalence des deux formes mésomères.

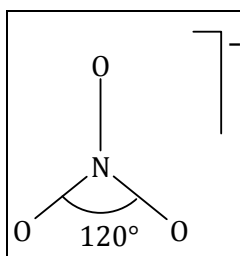


✚ NO_3^- : l'ion nitrate, et son acide conjugué HNO_3 , l'acide nitrique
Structure de Lewis de NO_3^- :

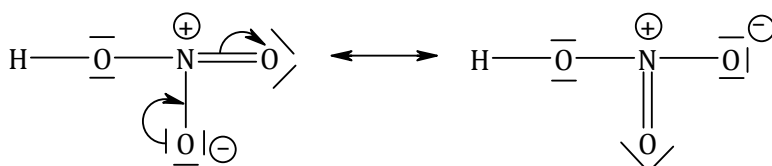


Type VSEPR : AX_3

Les trois liaisons NO sont équivalentes dans l'hybride de résonance : il s'agit donc d'un **triangle équilatéral**, tous les angles valent **exactement 120°** et toutes les liaisons NO sont rigoureusement de même longueur.



Structure de Lewis de HNO_3 :



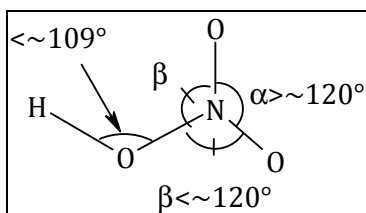
On peut étudier la géométrie :

- autour de l'atome d'oxygène : type AX_2E_2 , géométrie coudée avec un angle légèrement **inférieur à 109°** à cause de la répulsion plus forte des doublets non liants ;
- autour de l'atome d'azote : type AX_3 .

À la différence de l'ion nitrate, il y a maintenant deux types de liaison autour de l'azote :

- la liaison simple N – OH ;
- les deux liaisons NO externes, identiques entre elles, comprise entre une liaison simple et une liaison double, donc plus répulsives.

La géométrie est donc **triangulaire**, avec des angles **légèrement différents de 120°** (voir schéma) :



Notons que les liaisons NO terminales sont rigoureusement de même longueur, et un peu plus courtes que la liaison NO interne.

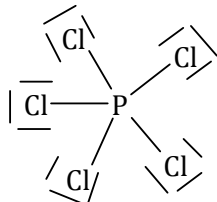
Comme il y a rotation possible autour de la liaison N – O interne, il existe différentes conformations de

la molécule, de moments dipolaires différents. On se contentera de dire que puisque la molécule n'est pas symétrique, les moments dipolaires ne peuvent en aucun cas s'annuler :

HNO₃ est polaire.

✚ PCl₅ : le pentachlorure de phosphore

Structure de Lewis :



Type VSEPR : AX₅

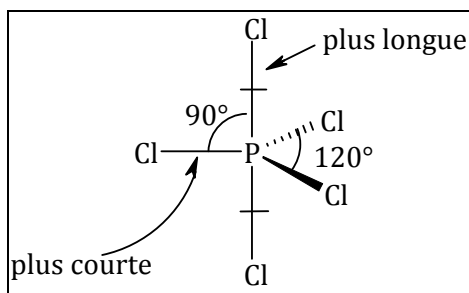
Géométrie : bipyramide à base triangulaire

Il y a deux types de liaisons P – Cl : les deux liaisons *axiales* et les trois liaisons *équatoriales*.

Une liaison axiale est en répulsion à 90° avec les **trois** liaisons équatoriales.

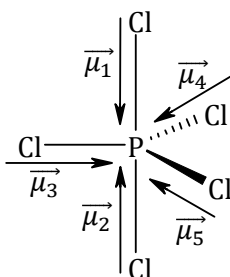
En revanche, une liaison équatoriale n'est en répulsion à 90° qu'avec **deux** liaisons axiales (les répulsions à 120° avec les autres doublets équatoriaux ont beaucoup moins d'importance).

Par conséquent, une liaison P – Cl axiale subit plus de répulsion et est donc un peu plus longue qu'une liaison P – Cl équatoriale.



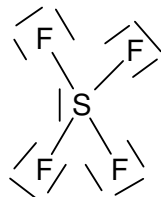
Les moments dipolaires des liaisons axiales s'annulent entre eux ($\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 = \vec{0}$) et il en va de même pour les moments dipolaires des liaisons équatoriales ($\vec{\mu}_3 + \vec{\mu}_4 + \vec{\mu}_5 = \vec{0}$).

PCl₅ est apolaire.



✚ SF₄

Structure de Lewis :



Type VSEPR : AX₄E₁

Cette géométrie dérive de la bipyramide à base triangulaire, mais l'un des sommets est remplacé par

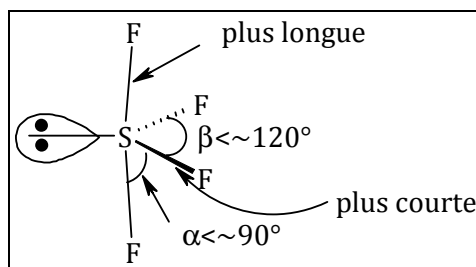
un doublet non liant.

Le doublet non liant est plus répulsif que les liaisons simples. La situation la plus favorable place donc ce doublet dans le plan équatorial, où il est en interaction à 90° avec **deux** doublets liants, alors qu'en axial il serait repoussé par **trois** doublets liants à 90° .

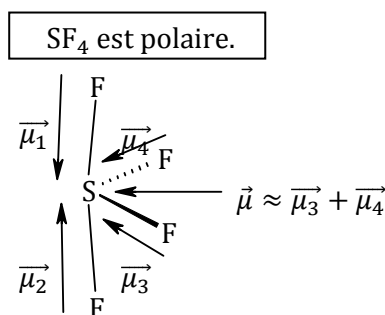
La géométrie est donc celle d'un tétraèdre non régulier.

Les angles entre les liaisons sont légèrement refermés par rapport aux valeurs idéales en raison de la plus grande répulsivité du doublet non liant.

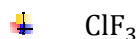
Les liaisons axiales sont plus proches (90°) du doublet non liant que les liaisons équatoriales (120°), elles sont donc un peu plus allongées.



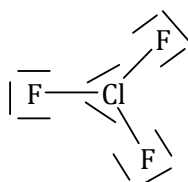
Dans ce tétraèdre non régulier, les deux moments dipolaires axiaux s'annulent $\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 = \vec{0}$. Il reste la somme vectorielle des deux moments dipolaires équatoriaux, qui donne un moment dipolaire bissecteur de \widehat{FSF} .



En réalité, à cause des déformations, la somme des moments dipolaires axiaux n'est pas rigoureusement nulle, mais elle est négligeable devant le moment dipolaire équatorial.



Structure de Lewis :



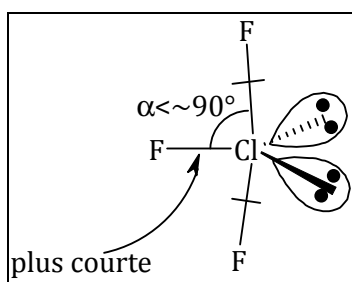
Type VSEPR : AX₃E₂

Cette structure dérive de la bipyramide à base triangulaire, mais deux sommets sont occupés par des doublets non liants.

On peut alors avoir appris par cœur que les **doublets non liants** se placent de préférence dans le plan équatorial et que la molécule est donc une molécule en T.

Sinon, on peut redémontrer cela en recensant les interactions dans les différents stéréo-isomères, ce qui constitue par ailleurs un exercice classique (voir ci-dessous).

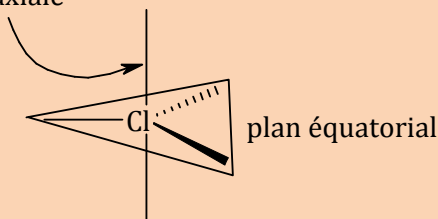
Déformations : les liaisons ClF axiales étant à 90° des doublets non liants (contre 120° pour la liaison équatoriale), elles sont plus repoussées : la longueur ClF axiale est donc légèrement supérieure à la longueur équatoriale. De plus, l'angle de 90° est légèrement refermé, toujours en raison de la répulsion des doublets non liants :



On rappelle à nouveau que dans une bipyramide à base triangulaire, il existe deux types de liaisons :

- les trois liaisons équatoriales (dans le plan du triangle de base) ;
- les deux liaisons axiales (perpendiculaires à ce plan).

liaison axiale



Autour du chlore, il y a deux doublets non liants (et trois liants) ; on peut donc placer ces doublets non liants de trois façons différentes :

- les deux en équatorial (figure 1) ;
- les deux en axial (figure 2) ;
- un en axial et l'autre en équatorial (figure 3) :

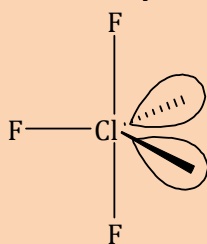


fig.1

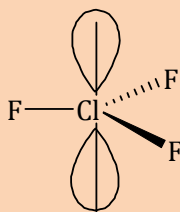


fig.2

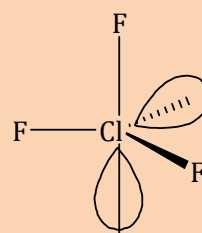


fig.3

Le stéréo-isomère le plus stable est celui où les répulsions sont minimisées.

Les répulsions les plus défavorables se produisent entre doublets les plus proches, c'est-à-dire entre doublets axiaux et équatoriaux (angle de 90° contre 120° entre deux équatoriaux). On recense donc les interactions à 90° :

Fig.1 : 4 interactions non liant/liant + 2 interactions liant/liant ;

Fig.2 : 6 interactions non liant/liant

Fig.3 : 3 interactions non liant/liant + 1 interaction non liant/non liant + 2 interactions liant/liant.

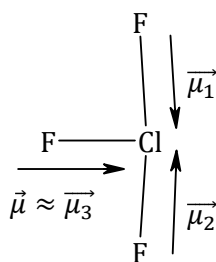
Les doublets non liants étant plus répulsifs que les liants, l'interaction non liant/non liant est la plus défavorable, donc l'isomère de la figure 3 est moins stable que celui de la figure 1.

De même, une interaction non liant/liant est plus défavorable que liant/liant, donc l'isomère de la figure 2 est moins stable que celui de la figure 1.

La structure la plus stable est donc celle de la figure 1, il s'agit d'une molécule en T (type AX_3E_2) où les deux angles idéaux FClF sont de 90° .

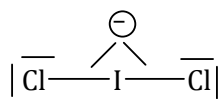
Les deux moments dipolaires axiaux s'annulent $\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 = \vec{0}$. Il ne reste donc que le moment dipolaire de la liaison équatoriale $\vec{\mu}_3$.

ClF₃ est polaire.



En réalité, à cause des déformations, la somme des moments dipolaires axiaux n'est pas rigoureusement nulle, mais elle est négligeable devant le moment dipolaire équatorial.

☛ ICl_2^-
Structure de Lewis :

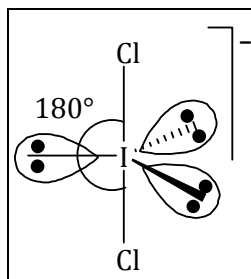


Type VSEPR : AX_2E_3

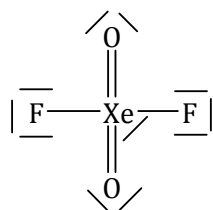
Cette géométrie dérive de la bipyramide à base triangulaire, mais trois sommets sont remplacés par des doublets non liants.

Comme dans le cas de ClF_3 , les doublets non liants se placent préférentiellement dans le plan équatorial. En effet, si on envisageait de placer un doublet non liant en axial, cela provoquerait des interactions à 90° entre doublets non liants, ce qui est la situation la plus défavorable.

Les deux liaisons I – Cl sont donc situées en axial ; par raison de symétrie, elles sont parfaitement équivalentes : l'ion est linéaire.



☛ XeO_2F_2
Structure de Lewis :



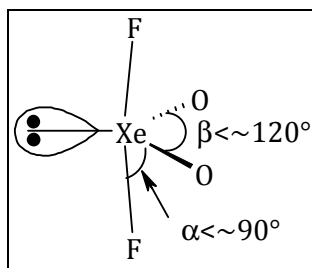
Type VSEPR : AX_4E_1

Cette géométrie dérive de la bipyramide à base triangulaire, mais l'un des sommets est remplacé par un doublet non liant.

Le doublet non liant et les liaisons doubles (soit trois doublets au total) sont plus répulsifs que les liaisons simples. La situation la plus favorable placera donc ces trois doublets dans le plan équatorial, afin d'éviter qu'ils se retrouvent entre eux à 90° .

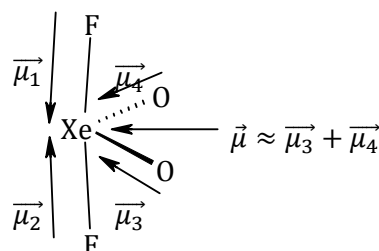
La géométrie est donc celle d'un tétraèdre non régulier.

Les angles entre les liaisons sont légèrement refermés par rapport à la valeur idéale (90° pour OCIF et 120° pour OCIO) en raison de la plus grande répulsivité du doublet non liant.



Les deux moments dipolaires axiaux s'annulent $\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 = \vec{0}$. Il reste la somme vectorielle des deux moments dipolaires équatoriaux, qui donne un moment dipolaire bissecteur de \widehat{OXeO} .

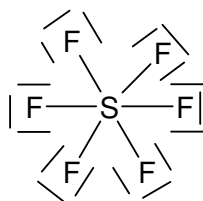
XeO₂F₂ est polaire.



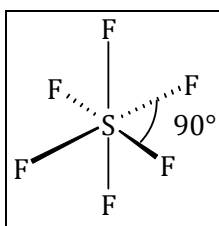
En réalité, à cause des déformations, la somme des moments dipolaires axiaux n'est pas rigoureusement nulle, mais elle est négligeable devant le moment dipolaire équatorial.



Structure de Lewis :



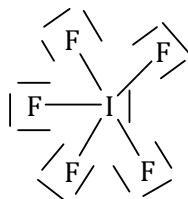
Le type VSEPR est **AX₆** : cette molécule est un **octaèdre régulier**. Tous les angles FSF valent 90°. Toutes les longueurs de liaison sont égales.



La molécule est **apolaire** : tous les vecteurs moment dipolaire de liaisons opposées s'annulent deux à deux.



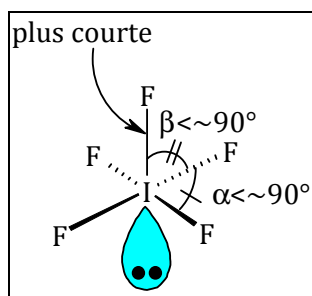
Structure de Lewis :



Type VSEPR : **AX₅E₁**

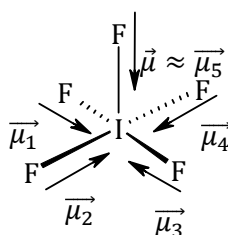
La géométrie dérive de l'octaèdre régulier, mais l'un des sommets (n'importe lequel car ils sont tous équivalents dans un octaèdre régulier) est remplacé par un doublet non liant, il s'agit donc d'une **pyramide à base carrée**.

Déformations : les quatre liaisons IF situées à 90° du doublet non liant sont repoussées par celui-ci, ce qui provoque leur allongement relatif, ainsi qu'une diminution des angles FIF en-deçà de 90° . L'atome d'iode n'est alors plus tout à fait au centre du carré de base de la pyramide.

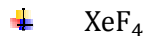


Les quatre moments dipolaires des liaisons de la base de la pyramide s'annulent $\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 + \vec{\mu}_3 + \vec{\mu}_4 = \vec{0}$ et il ne reste que la liaison axiale $\vec{\mu}_5$.

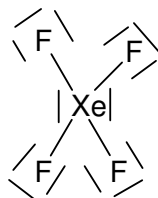
IF₅ est polaire.



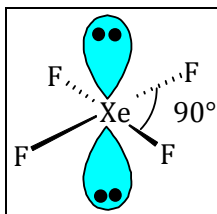
En réalité, à cause des déformations, la somme des moments dipolaires de la base ne s'annulent pas rigoureusement, mais la résultante est négligeable devant le moment dipolaire axial.



Structure de Lewis :



Le type VSEPR est AX_4E_2 : la molécule est carrée. On place en effet les deux doublets non liants, les plus répulsifs, à l'opposé l'un de l'autre sur l'octaèdre pour éviter qu'ils ne se retrouvent à 90° l'un de l'autre.



Cette molécule est apolaire car les vecteurs moment dipolaire de liaisons opposées s'annulent deux à deux.