

Corrigé exercice 19

ÉVOLUTIONS ANGULAIRES ET ÉLECTRONÉGATIVITÉ

1) On commence par écrire la structure de Lewis de ces deux molécules :

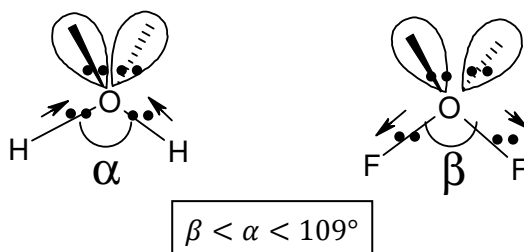


Le type VSEPR de ces deux molécules est $\boxed{\text{AX}_2\text{E}_2}$.

Elles dérivent donc toutes deux du tétraèdre régulier, d'où des angles prévisibles de 109° , mais comme deux sommets sont occupés par des doublets non liants, on parle de **molécules coudées**.

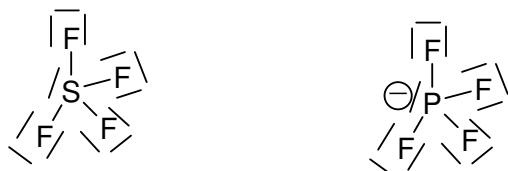
En raison de la répulsivité plus grande des doublets non liants, on en déduit que l'angle HOH ou l'angle FOF seront inférieurs à 109° . Mais l'effet est plus ou moins marqué dans les deux molécules. En effet, le fluor est plus électronégatif que l'oxygène : le doublet liant O – F est donc déplacé vers le fluor et occupe donc moins de place au niveau de l'atome central. Dans H_2O , c'est l'oxygène qui attire le plus les électrons liants, qui restent donc plus répulsifs que dans F_2O .

Conclusion : l'angle FOF se referme davantage sous l'effet des doublets non liants que l'angle HOH.



Les angles expérimentaux confirment cette prévision : $\alpha = 104,5^\circ$ et $\beta = 103,3^\circ$.

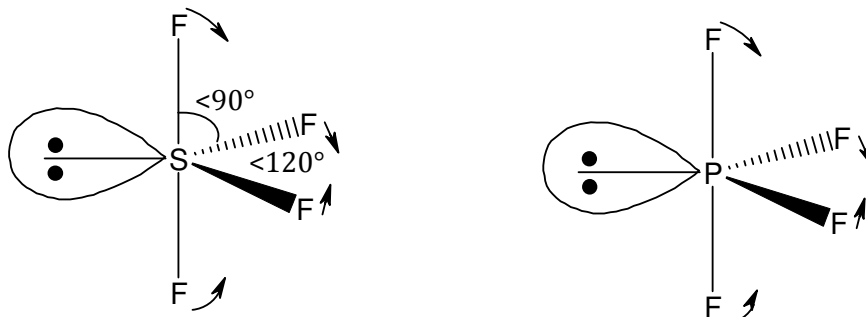
2) On commence par écrire la structure de Lewis de ces deux espèces. On constate qu'elles sont **isoélectroniques**.



Le type VSEPR est dans les deux cas $\boxed{\text{AX}_4\text{E}_1}$.

La structure dérive donc de la bipyramide à base triangulaire. Le doublet non liant étant plus répulsif, **il se place préférentiellement en position équatoriale**, car il ne fait alors que deux interactions à 90° avec d'autres doublets, alors qu'en position axiale, il en ferait trois.

Par conséquent, les deux espèces ont pour géométrie un **tétraèdre non régulier** :



Le doublet non liant étant plus répulsif, cela a tendance à refermer légèrement les angles FSF ou FPF comme les flèches le montrent sur les dessins.

Ceci est confirmé expérimentalement par l'énoncé dans les deux cas, mais on constate que l'effet est

plus marqué dans le cas de PF_4^- que dans le cas de SF_4 .

Interprétation : le soufre étant situé à droite du phosphore dans une même période de la classification, son électronégativité est supérieure.

Le fluor est dans tous les cas le plus électronégatif, on en déduit que la différence $\chi(\text{F}) - \chi(\text{P})$ est supérieure à $\chi(\text{F}) - \chi(\text{S})$. Par conséquent, **les doublets liants sont davantage attirés par le fluor dans le cas de PF_4^- que de SF_4 ; ils sont donc moins répulsifs et l'angle peut se refermer davantage.**