

## Corrigé exercice 13

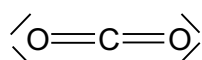
### ÉCRITURE DE LEWIS ET GÉOMÉTRIE DE MOLÉCULES ET D'IONS

✚ Dioxygène et diazote :



La géométrie est évidemment linéaire, puisqu'il n'y a que deux atomes.

✚ CO<sub>2</sub> : le dioxyde de carbone



Type VSEPR : **AX<sub>2</sub>**

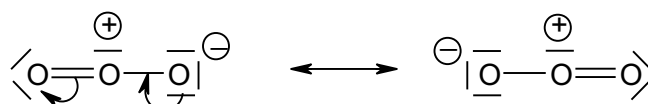
La molécule est donc **linéaire**. Les deux longueurs de liaison CO sont égales.



180°

✚ O<sub>3</sub> : l'ozone

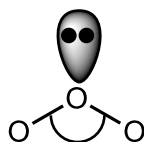
*Ce cas est un exemple ultra-classique pour introduire la notion de mésomérie : n'oubliez pas d'écrire les deux formules mésomères équivalentes. Une seule formule laisserait croire qu'une des deux liaisons est plus courte que l'autre, alors que l'expérience montre que les deux longueurs sont parfaitement égales.*



Dans l'hybride de ces deux formules mésomères, l'oxygène est entouré d'un doublet non liant et de deux liaisons équivalentes. Le type VSEPR est **AX<sub>2</sub>E<sub>1</sub>**.

L'ozone est une **molécule coudée**, d'angle mesurant **légèrement moins de 120°**, à cause du caractère plus répulsif du doublet non liant par rapport aux liaisons hybrides.

Les deux longueurs de liaison sont rigoureusement identiques.

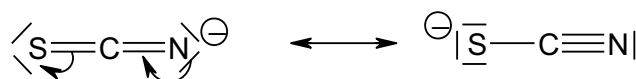


$\alpha < \sim 120^\circ$

✚ SCN<sup>-</sup> : l'ion thiocyanate

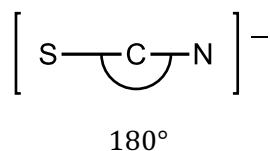
*Le carbone étant l'atome apportant le moins d'électrons de valence, c'est l'atome central. On a le même nombre d'électrons de valence au total à placer que pour CO<sub>2</sub>, on peut donc écrire une structure similaire, mais comportant une charge formelle négative sur l'azote.*

*On peut cependant envisager de faire porter la charge formelle sur le soufre. Il y a donc **deux formules mésomères** à écrire.*



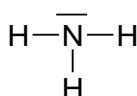
Le carbone est entouré de deux liaisons, d'où le type VSEPR : **AX<sub>2</sub>**

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.

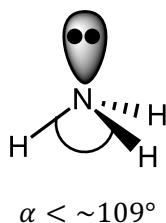
✚ NH<sub>3</sub> : l'ammoniac



Type VSEPR : AX<sub>3</sub>E<sub>1</sub>

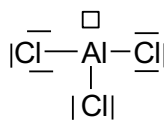
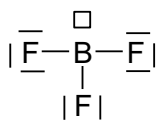
La molécule est une **pyramide à base triangulaire**, de sommet l'azote.

Les angles HNH ont une mesure **légèrement inférieure à 109°** en raison du caractère plus répulsif du doublet non liant par rapport aux doublets liants.



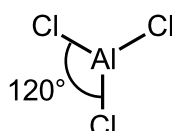
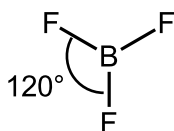
✚ BF<sub>3</sub> et AlCl<sub>3</sub>

Le bore et l'aluminium étant situés dans la colonne 13, ils peuvent être **lacunaires**. On évitera donc d'écrire les formules mésomères avec une liaison double BF ou AlCl car, certes, cela respecterait l'octet, mais cela **créerait des charges formelles**, et **dans le sens contraire de l'électronégativité** (fluor ou chlore seraient chargés formellement positivement, alors que ce sont des éléments très électronégatifs, très avides d'électrons !).

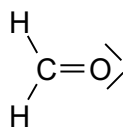


Type VSEPR : AX<sub>3</sub>

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

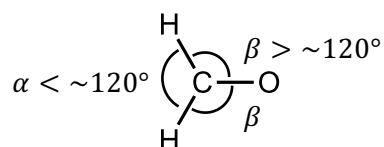


✚ H<sub>2</sub>CO ou HCHO : le méthanal, ou formaldéhyde



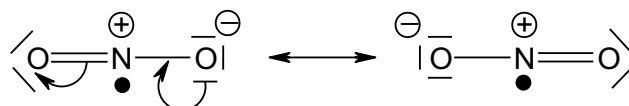
Type VSEPR : AX<sub>3</sub>

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

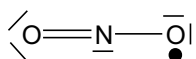


#### ✚ Dioxyde d'azote et espèces dérivées

Dans  $\text{NO}_2$ , l'atome d'azote apporte moins d'électrons de valence que l'oxygène, il est donc atome central. En comptant les électrons, on trouve un nombre impair :  $5 + 2 \times 6 = 17$ . Il y a donc 8 doublets et 1 électron **célibataire** à placer. Un atome doit donc nécessairement porter cet électron célibataire et être déficitaire d'un électron par rapport à l'octet. On préfère que l'azote soit déficitaire d'un électron, puisqu'il est moins électronégatif que l'oxygène.



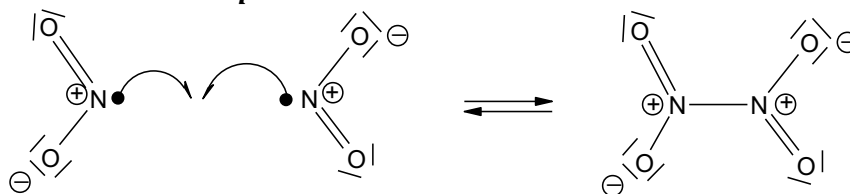
Remarque : on aurait pu envisager des formules mésomères sans séparation de charge, par exemple :



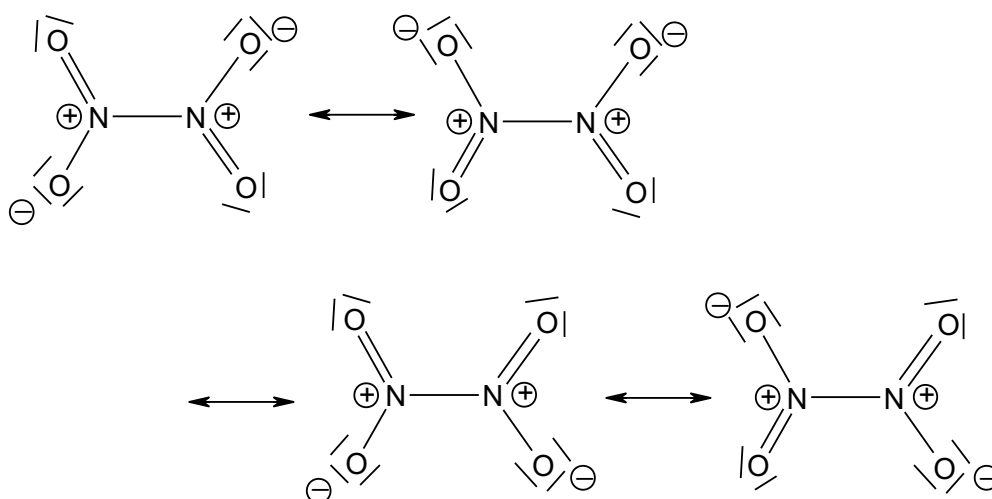
...mais dans ce cas, c'est l'oxygène qui serait déficitaire d'un électron, or l'oxygène est plus électronégatif ; on préfère donc compléter son octet en priorité.

L'expérience montre que le dioxyde d'azote tend à se dimériser par l'atome d'azote en  $\text{N}_2\text{O}_4$ , ce qui semble confirmer le fait que ce soit bien l'azote qui porte l'électron célibataire.

La dimérisation de deux molécules  $\text{NO}_2$  est possible car l'appariement des deux électrons célibataires conduit chaque atome d'azote à **compléter son octet** :

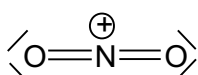


$\text{N}_2\text{O}_4$  possède quatre formules mésomères équivalentes :

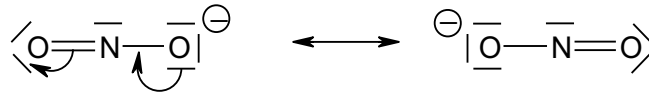


Les deux ions issus de  $\text{NO}_2$  ne posent pas de problème particulier car on retrouve des nombres d'électrons pairs.  $\text{NO}_2^+$  est isoélectronique de  $\text{CO}_2$  et  $\text{NO}_2^-$  est isoélectronique de l'ozone.

Pour  $\text{NO}_2^+$ , la structure de Lewis est donc :



Et pour  $\text{NO}_2^-$ , on doit écrire deux formules mésomères :



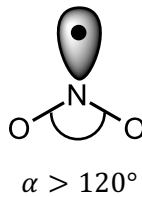
Géométries :

Structure de Lewis de  $\text{NO}_2$  :

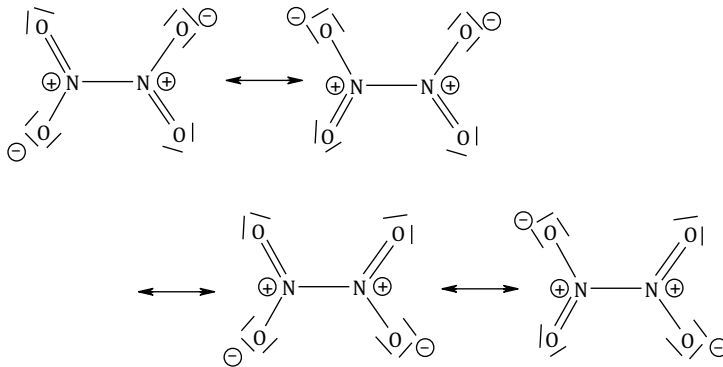


L'électron célibataire occupe une direction dans l'espace et est donc compté comme un doublet non liant, mais il est très peu répulsif. Le type VSEPR est noté  $\text{AX}_2\text{e}_1$ .

Cette molécule est donc **coudée**, avec un angle de mesure **supérieure à  $120^\circ$**  :

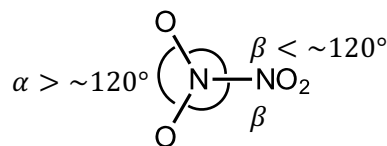


Structure de Lewis de  $\text{N}_2\text{O}_4$  :



La géométrie est la même autour de chaque atome d'azote, de type VSEPR  $\text{AX}_3$ , donc **triangulaire**.

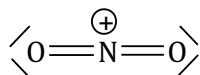
La liaison NN est une vraie liaison simple, donc un peu moins répulsive que les liaisons NO, intermédiaires entre simples et doubles. Les angles ont donc des mesures proches mais **légèrement différentes de  $120^\circ$**  :



Les longueurs de liaison NO sont rigoureusement égales entre elles, ce qui est lié à l'équivalence des formules 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.

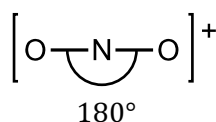
Structure de Lewis de  $\text{NO}_2^+$



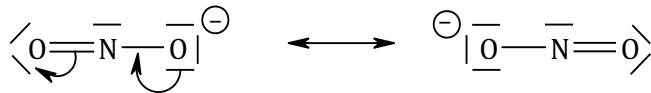
Cas identique à  $\text{CO}_2$ ...

Type VSEPR :  $\text{AX}_2$

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



Structure de Lewis de  $\text{NO}_2^-$

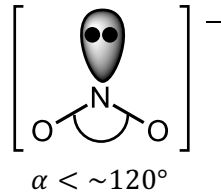


Cas identique à l'ozone...

Le type VSEPR est  $\text{AX}_2\text{E}_1$ .

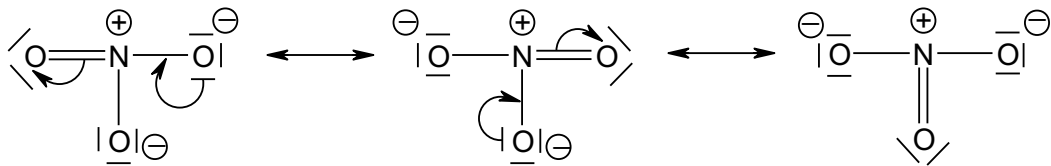
Cet ion est **coudé**, d'angle mesurant **légèrement moins de  $120^\circ$** , à cause du caractère plus répulsif du doublet non liant par rapport aux doublets de liaison.

Les deux longueurs de liaison sont rigoureusement identiques, ce qui est lié à l'équivalence des deux formules mésomères.

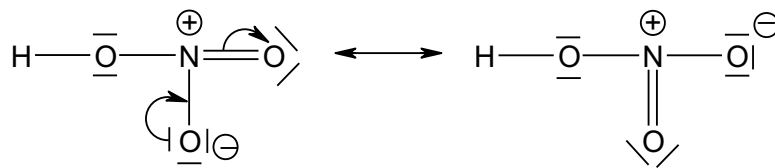


✚  $\text{NO}_3^-$  : l'ion nitrate, et son acide conjugué  $\text{HNO}_3$ , l'acide nitrique

On commence par écrire l'ion nitrate, dont on doit écrire trois formules mésomères rigoureusement équivalentes, afin de rendre compte des trois liaisons NO parfaitement identiques dans l'hybride.



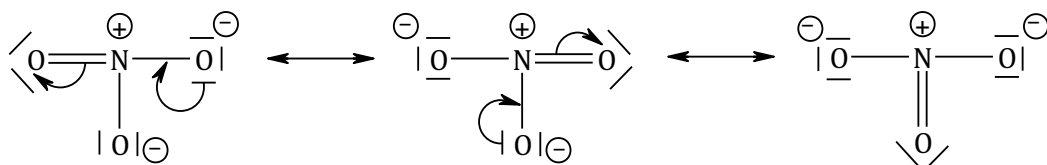
Attention : pour l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$ , l'atome d'hydrogène n'est pas connecté directement à l'atome d'azote central. En effet, cette molécule est **l'acide conjugué** de l'ion nitrate. Or dans ce dernier ion, on a vu que les charges négatives étaient équitablement réparties sur les trois atomes d'oxygène ; lorsque l'ion nitrate capte un proton  $\text{H}^+$ , celui-ci se fixe donc sur un oxygène (au choix) et on obtient :



**Attention à ne pas écrire d'autre formule ! On ne doit jamais déplacer d'atome entre formules mésomères, l'atome H est placé à un endroit au choix une fois pour toutes.**

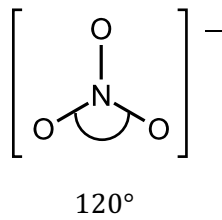
Géométries :

Structure de Lewis de  $\text{NO}_3^-$  :

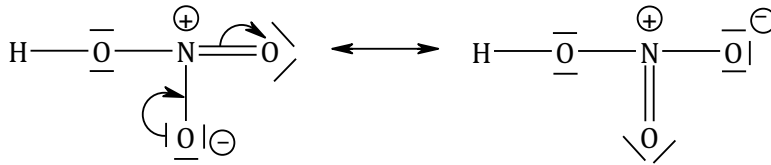


Type VSEPR :  $\text{AX}_3$

Les trois liaisons NO sont équivalentes dans l'hybride des trois formules mésomères. Il s'agit donc d'un **triangle équilatéral**, tous les angles mesurent **exactement  $120^\circ$**  et toutes les liaisons NO sont rigoureusement de même longueur :



Structure de Lewis de  $\text{HNO}_3$  :



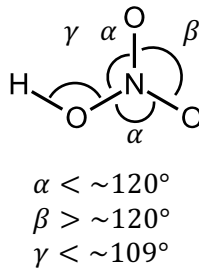
On peut étudier la géométrie :

- autour de l'atome d'oxygène : type  $\text{AX}_2\text{E}_2$ , géométrie coudée avec un angle de mesure légèrement **inférieure à  $109^\circ$**  à cause de la répulsion plus forte des doublets non liants ;
- autour de l'atome d'azote : type  $\text{AX}_3$ .

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

- la liaison simple  $\text{N} - \text{OH}$  ;
- les deux liaisons  $\text{NO}$  externes, a priori identiques entre elles, comprises entre une liaison simple et une liaison double, donc plus répulsives.

La géométrie est donc **triangulaire**, avec des angles de mesures **légèrement différentes de  $120^\circ$**  (voir schéma) :

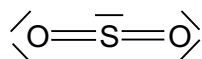


Notons que les liaisons  $\text{NO}$  terminales sont *quasiment* de même longueur car ce sont toutes deux des liaisons hybrides entre simple et double liaison (on mesure expérimentalement 120 et 121 pm, cette très légère différence s'expliquant par la position plus ou moins lointaine de l'atome d'hydrogène).

La liaison  $\text{NO}$  interne est une vraie liaison simple : elle est donc bien plus longue que les précédentes (expérimentalement elle mesure 141 pm).

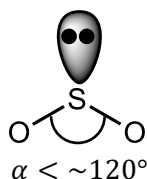
✚  $\text{SO}_2$  : le dioxyde de soufre

Cette molécule est semblable à l'ozone, mais comme le soufre peut être **hypervalent**, on peut éviter la séparation de charges. D'où la formule la plus représentative ci-dessous.



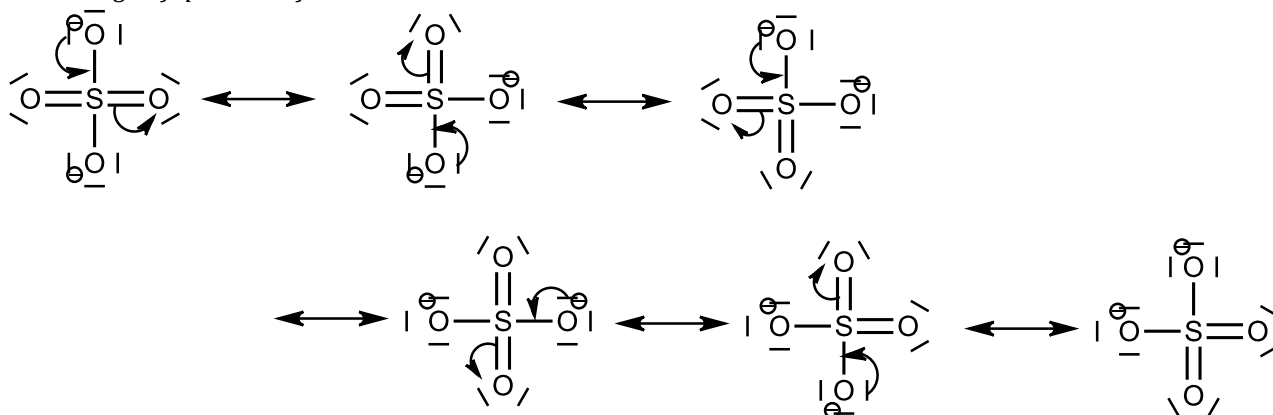
Le type VSEPR est  $\text{AX}_2\text{E}_1$ .

C'est une molécule **coudée**, d'angle mesurant **légèrement moins de  $120^\circ$** , à cause du caractère plus répulsif du doublet non liant par rapport aux liaisons doubles.



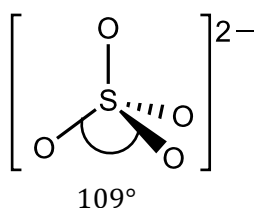
✚  $\text{SO}_4^{2-}$  : l'ion sulfate

Il existe de très nombreuses formules mésomères possibles pour cet ion, l'atome de soufre pouvant être hypervalent. On retient les **six formules mésomères équivalentes** qui permettent de minimiser le nombre total de charges formelles (deux charges négatives au total), tout en faisant porter ces charges négatives sur des atomes d'oxygène et non pas sur l'atome de soufre central, car l'oxygène est plus électronégatif que le soufre.



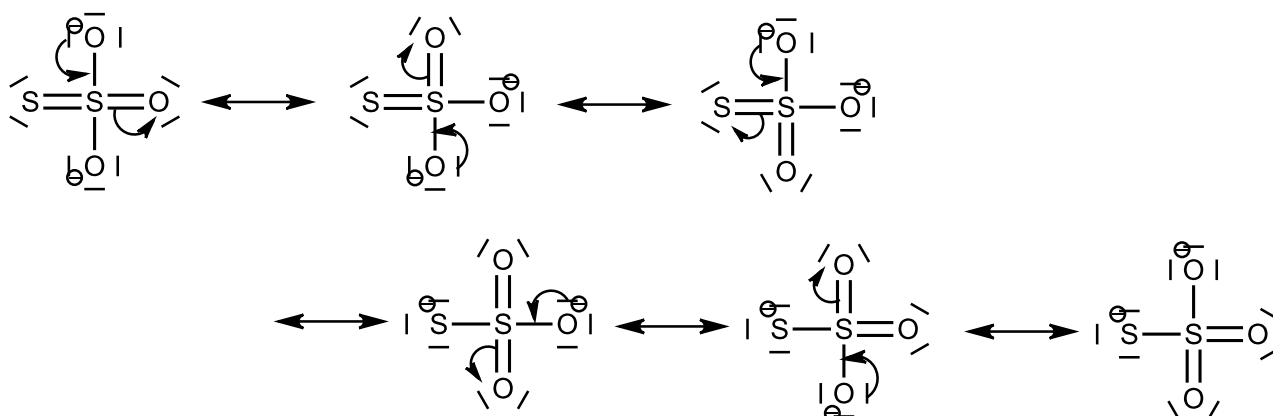
Type VSEPR :  $\text{AX}_4$

Les quatre liaisons S – O sont parfaitement identiques dans l'hybride de ces six formules mésomères : elles ont exactement la **même longueur**, le même caractère répulsif, l'ion est donc un **tétraèdre régulier** :



✚  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  : l'ion thiosulfate

Cet ion est semblable à l'ion sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  en remplaçant l'un des atomes d'oxygène périphériques par un atome de soufre :



*Discussion* : Dans ce cas, les six formules mésomères ne sont pas équivalentes. Les trois premières, équivalentes entre elles, font apparaître une liaison double S = O et une répartition des charges négatives sur les atomes d'oxygène uniquement. Les trois suivantes, équivalentes entre elles, contiennent une liaison simple S – O, une charge négative sur le soufre, et l'autre charge négative sur l'oxygène.

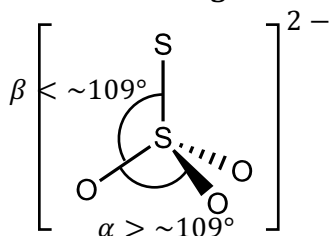
A priori, si on s'en tient au critère « une charge négative est davantage portée par l'atome le plus électronégatif », on pourrait s'attendre à ce que les trois premières formules soient les plus représentatives. Or on s'aperçoit que ce n'est pas le cas, car l'angle SSO mesuré expérimentalement est de  $108^\circ$ , ce qui suggère que les liaisons les plus répulsives sont les liaisons SO. On peut penser que, les

atomes O étant plus petits que les atomes S, la localisation de la charge négative sur les O uniquement conduirait à leur trop grande proximité, alors qu'une délocalisation sur le soufre, gros atome et plus éloigné par une liaison simple, maintient les deux charges négatives à plus grande distance.

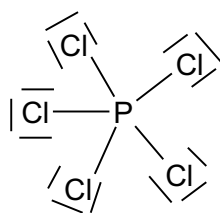
Type VSEPR : **AX<sub>4</sub>**

La géométrie est **tétraédrique**. Mais les angles ne mesurent **pas exactement 109°** (voir discussion précédente).

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



✚ PCl<sub>5</sub> : le pentachlorure de phosphore



Type VSEPR : **AX<sub>5</sub>**

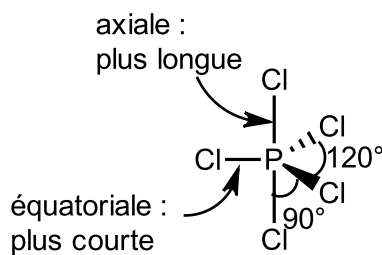
Géométrie : **bipyramide à base triangulaire**

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.

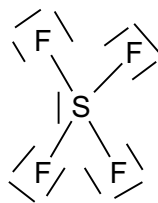
En revanche, une liaison équatoriale n'est en répulsion à 90° qu'avec **deux** liaisons axiales (les répulsions à 120° avec les autres doublets équatoriaux ont beaucoup moins d'importance).

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



✚ SF<sub>4</sub>

Le soufre est l'atome central car il est moins électronégatif. Il peut être hypervalent car il est dans la troisième période.



Type VSEPR : **AX<sub>4</sub>E<sub>1</sub>**

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

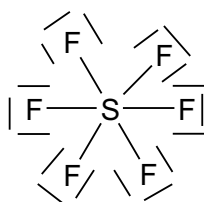
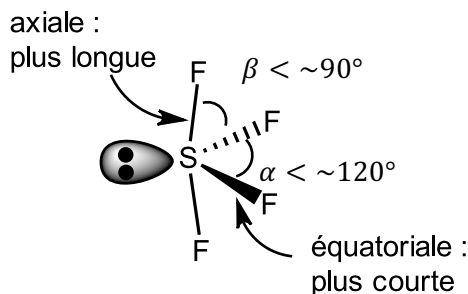


ce doublet dans le plan équatorial, où il est en interaction à  $90^\circ$  avec **deux** doublets liants, alors qu'en axial il serait repoussé par **trois** doublets liants à  $90^\circ$ .

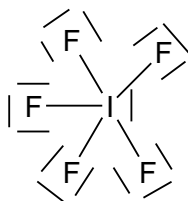
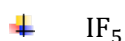
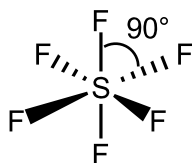
La géométrie est donc celle d'un **tétraèdre non régulier**.

Les angles entre les liaisons sont légèrement refermés par rapport aux valeurs idéales en raison du caractère plus répulsif du doublet non liant.

Les liaisons axiales sont plus proches ( $90^\circ$ ) du doublet non liant que les liaisons équatoriales ( $120^\circ$ ), elles sont donc un peu plus allongées :



Le type VSEPR est **AX<sub>6</sub>** : cette molécule est un **octaèdre régulier**. Tous les angles  $\widehat{FSF}$  mesurent  $90^\circ$ . Toutes les longueurs de liaison sont égales.



Type VSEPR : **AX<sub>5</sub>E<sub>1</sub>**

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  $90^\circ$  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  $90^\circ$ . L'atome d'iode n'est alors pas tout à fait au centre du carré de base de la pyramide.

