

## Corrigé exercice 7

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

#### 1) Structures de Lewis

✚ Dioxygène et diazote :



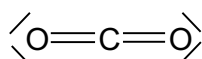
✚ CO : monoxyde de carbone :



✚  $\text{CN}^-$  : ion cyanure

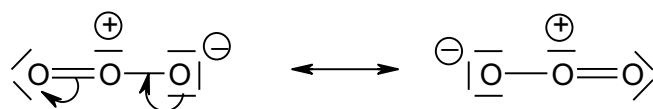


✚  $\text{CO}_2$  : dioxyde de carbone



✚  $\text{O}_3$  : ozone

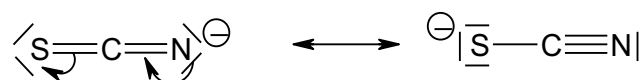
Ce cas est un exemple ultra-classique pour introduire la notion de mésomérie : n'oubliez pas d'écrire les deux formules mésomères équivalentes. Une seule formule laisserait croire qu'une des deux liaisons est plus courte que l'autre, alors que l'expérience montre que les deux longueurs sont parfaitement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



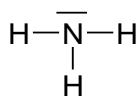
✚  $\text{SCN}^-$  : ion thiocyanate

Le carbone étant l'atome le moins électronégatif, c'est l'atome central. On a le même nombre d'électrons de valence au total à placer que pour  $\text{CO}_2$ , 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, dont l'électronégativité est très voisine de celle de l'azote. Il y a donc **deux formules mésomères** à écrire.

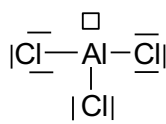
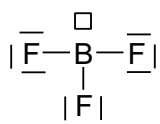


✚  $\text{NH}_3$  : ammoniac

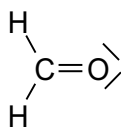


✚  $\text{BF}_3$  et  $\text{AlCl}_3$

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  $\text{BF}$  ou  $\text{AlCl}$  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).



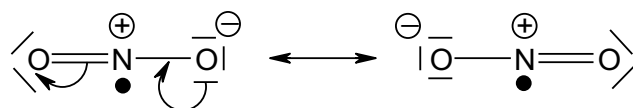
✚ H<sub>2</sub>CO ou HCHO : méthanal, ou formaldéhyde



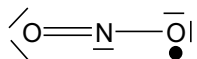
✚ Dioxyde d'azote et ions dérivés

Dans NO<sub>2</sub>, l'atome d'azote est moins électronégatif que l'oxygène, il est donc atome central.

En comptant les électrons, on trouve un nombre impair : 5 + 2 × 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.



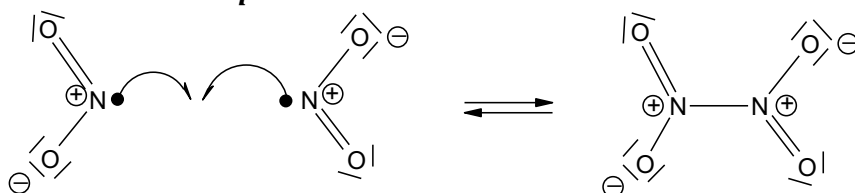
Remarque : on aurait pu envisager des formules mésomères sans séparation de charge, par exemple :



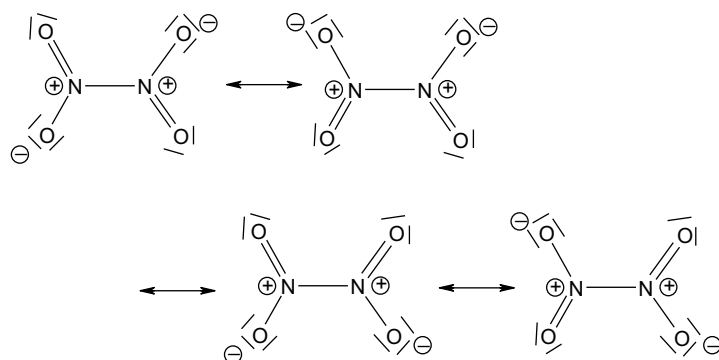
...mais dans ce cas, c'est l'oxygène qui serait déficitaire d'un électron, or l'oxygène est plus électronégatif ; on préfère donc compléter son octet en priorité.

L'expérience montre que le dioxyde d'azote tend à se dimériser par l'atome d'azote en N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ce qui semble confirmer que c'est bien l'azote qui porte l'électron célibataire.

La dimérisation de deux molécules NO<sub>2</sub> est possible car l'appariement des deux électrons célibataires conduit chaque atome d'azote à **compléter son octet** :

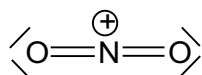


On remarque en outre que N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> possède quatre formules mésomères équivalentes :

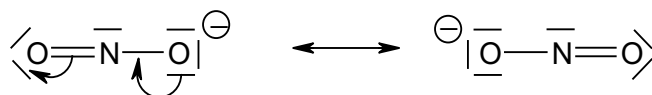


Les deux ions issus de  $\text{NO}_2$  ne posent pas de problème particulier car on retrouve des nombres d'électrons pairs.  $\text{NO}_2^+$  est isoélectronique de  $\text{CO}_2$  et  $\text{NO}_2^-$  est isoélectronique de l'ozone.

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

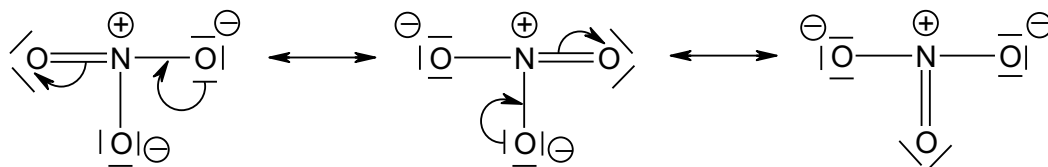


Et pour  $\text{NO}_2^-$ , on doit écrire deux formules mésomères :



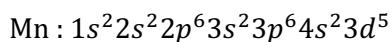
✚  $\text{NO}_3^-$  : ion nitrate

On doit écrire trois formules mésomères rigoureusement équivalentes, afin de rendre compte des trois liaisons NO parfaitement identiques dans l'hybride.



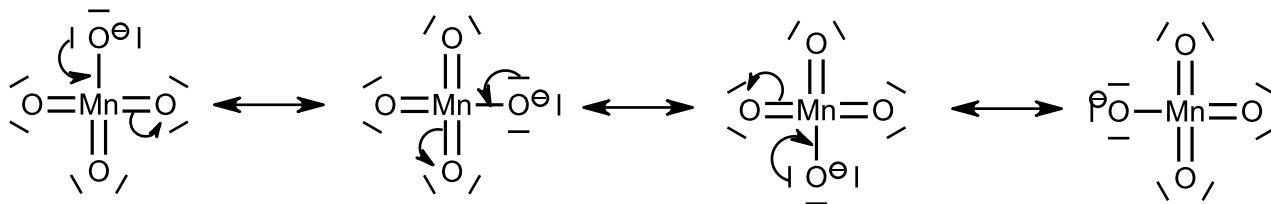
✚  $\text{MnO}_4^-$  : ion permanganate

D'après la donnée du numéro atomique du manganèse ( $Z = 25$ ), on écrit sa configuration électronique :



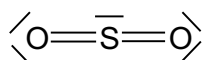
Ceci permet de déterminer que le manganèse possède 7 électrons de valence (les deux de l'OA 4s, appartenant à la « couche » de nombre quantique principal le plus élevé  $n_{max} = 4$ , et les cinq de la « sous-couche » incomplète 3d). On peut alors écrire la structure de Lewis.

Le manganèse pouvant être hypervalent, on minimise le nombre de charges formelles en créant le maximum de liaisons doubles, tout en laissant une charge formelle négative sur l'atome d'oxygène, plus électronégatif que le manganèse. On doit alors écrire quatre formules mésomères rigoureusement équivalentes, afin de rendre compte des quatre liaisons MnO parfaitement identiques dans l'hybride.



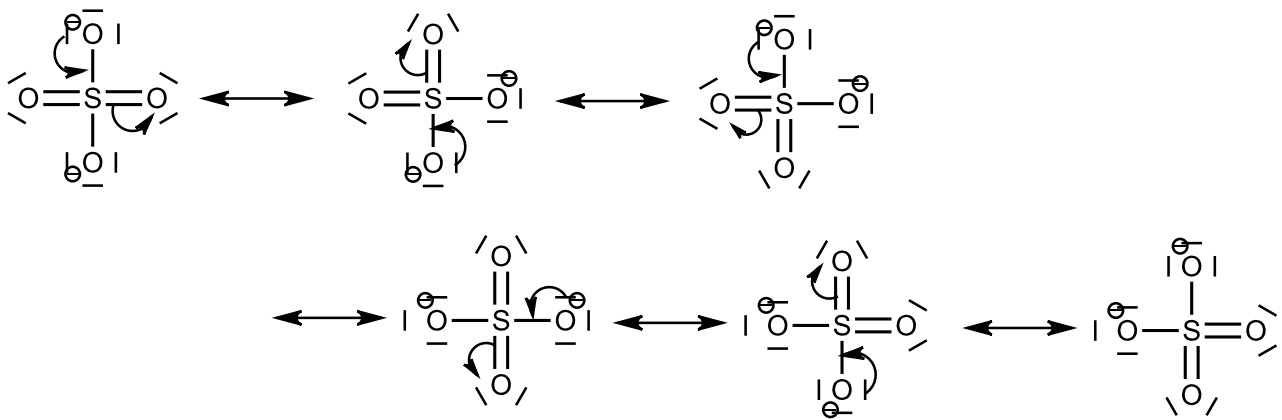
✚  $\text{SO}_2$  : dioxyde de soufre

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.



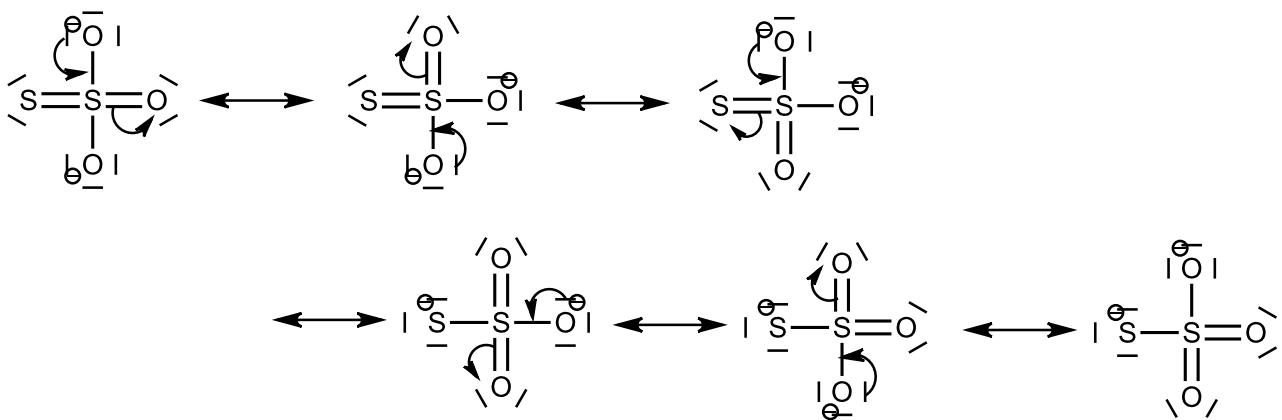
✚  $\text{SO}_4^{2-}$  : l'ion sulfate

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.



✚  $S_2O_3^{2-}$  : l'ion thiosulfate

Cet ion est semblable à l'ion sulfate  $SO_4^{2-}$  en remplaçant l'un des atomes d'oxygène périphériques par un atome de soufre :

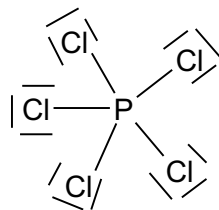


*Discussion* : Dans ce cas, les six formules mésomères ne sont pas équivalentes. Les trois premières, équivalentes entre elles, font apparaître une liaison double S = O et une répartition des charges négatives sur les atomes d'oxygène uniquement. Les trois suivantes, équivalentes entre elles, contiennent 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 l'expérience montre que la longueur de liaison S-O est de 147 pm dans l'ion thiosulfate, quasiment identique à celle de l'ion sulfate, 149 pm. On préfère donc conserver les six formules mésomères, comme pour l'ion sulfate (si on ne gardait que les trois premières, on s'attendrait à une liaison S-O plus longue, car simple dans deux formules mésomères sur trois).

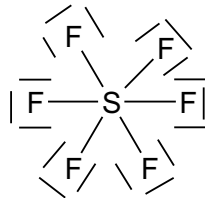
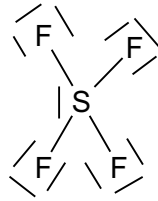
✚  $PCl_5$  : pentachlorure de phosphore

Le phosphore étant dans la troisième période, il peut être hypervalent :

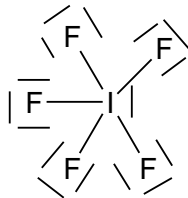




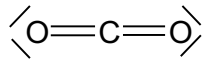
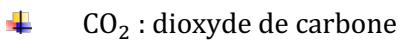
Le soufre est l'atome central car il est moins électronégatif. Il peut être hypervalent car il est dans la troisième période.



L'iode est l'atome central car il est moins électronégatif. Il peut être hypervalent car il est dans la cinquième période.

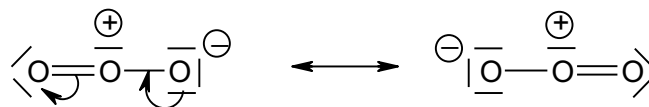
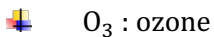
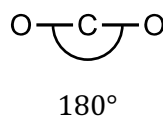


## 2) Géométries



Type VSEPR :  $\text{AX}_2$

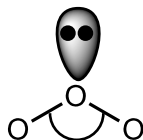
La molécule est donc **linéaire**. Les deux longueurs de liaison CO sont égales.



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  $\text{AX}_2\text{E}_1$ .

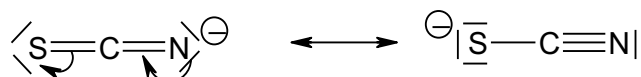
L'ozone est une **molécule coudée**, d'angle mesurant **légèrement moins de 120°**, à cause du caractère plus répulsif du doublet non liant par rapport aux liaisons hybrides.

Les deux longueurs de liaison sont rigoureusement identiques.



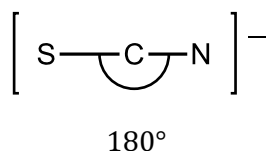
$$\alpha < \sim 120^\circ$$

SCN<sup>-</sup> : ion thiocyanate

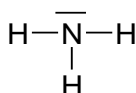


Le carbone est entouré de deux liaisons, d'où le type VSEPR : **AX<sub>2</sub>**

L'ion est donc **linéaire** :



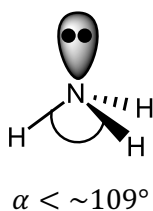
NH<sub>3</sub> : ammoniac



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

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

Les angles  $\widehat{\text{H}\text{N}\text{H}}$  ont une mesure **légèrement inférieure à 109°** en raison du caractère plus répulsif du doublet non liant par rapport aux doublets liants.

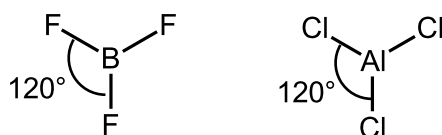


BF<sub>3</sub> et AlCl<sub>3</sub>

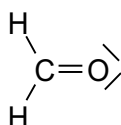


Type VSEPR : **AX<sub>3</sub>**

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

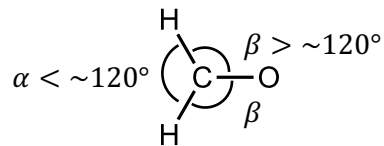


H<sub>2</sub>CO ou HCHO : méthanal, ou formaldéhyde

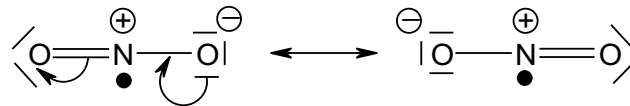


Type VSEPR : **AX<sub>3</sub>**

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.

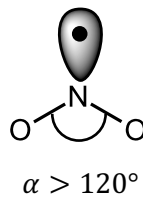


✚ Dioxyde d'azote :

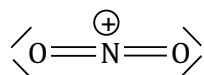


L'électron célibataire occupe une direction dans l'espace et est donc compté comme un doublet non liant, mais il est très peu répulsif. Le type VSEPR est noté  $\mathbf{AX}_2\mathbf{e}_1$ .

Cette molécule est donc **coudée**, avec un angle de mesure **supérieure à 120°** :

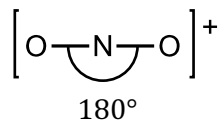


Ion  $\text{NO}_2^+$  :

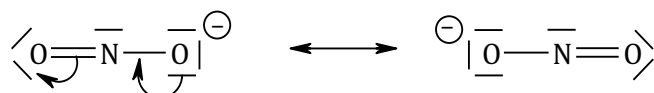


Type VSEPR :  $\mathbf{AX}_2$

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



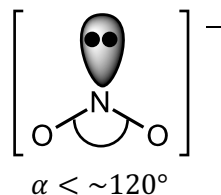
Ion  $\text{NO}_2^-$



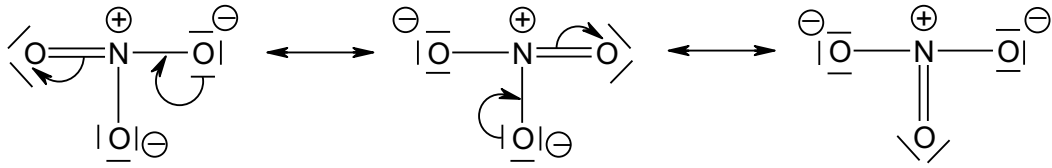
Le type VSEPR est  $\mathbf{AX}_2\mathbf{E}_1$ .

Cet ion est **coudé**, 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, ce qui est lié à l'équivalence des deux formules mésomères.

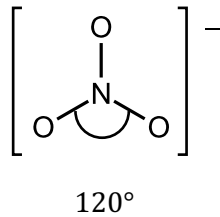


NO<sub>3</sub><sup>-</sup> : ion nitrate

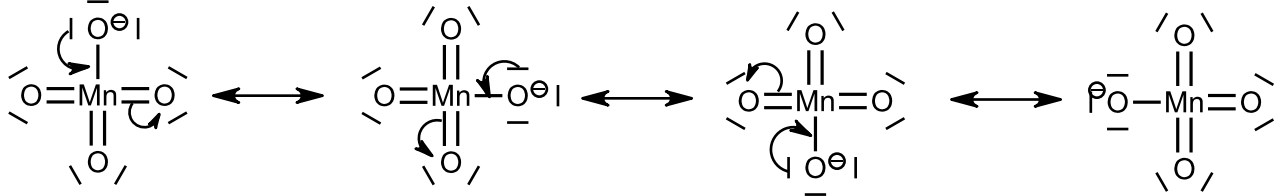


Type VSEPR : AX<sub>3</sub>

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°** et toutes les liaisons NO sont rigoureusement de même longueur :

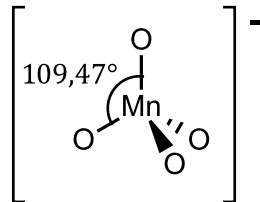


MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> : ion permanganate

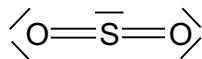


Type VSEPR : AX<sub>4</sub>

Les quatre liaisons MnO sont équivalentes dans l'hybride des quatre formules mésomères. Il s'agit donc d'un **tétraèdre régulier**, tous les angles mesurent **exactement 109,47°** et toutes les liaisons MnO sont rigoureusement de même longueur :

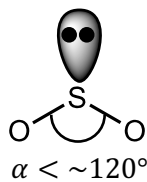


SO<sub>2</sub> : dioxyde de soufre



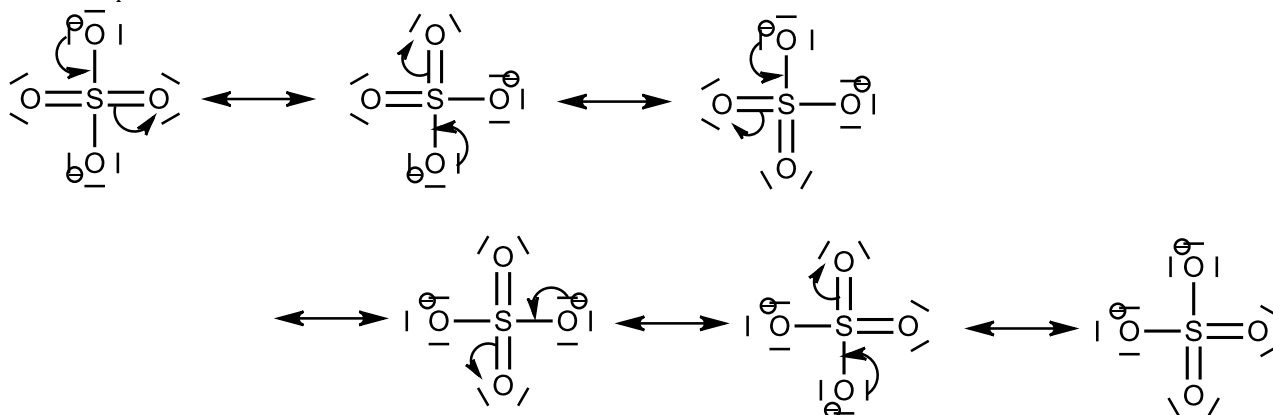
Le type VSEPR est AX<sub>2</sub>E<sub>1</sub>.

C'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 doubles.



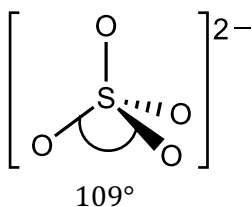


SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> : ion sulfate

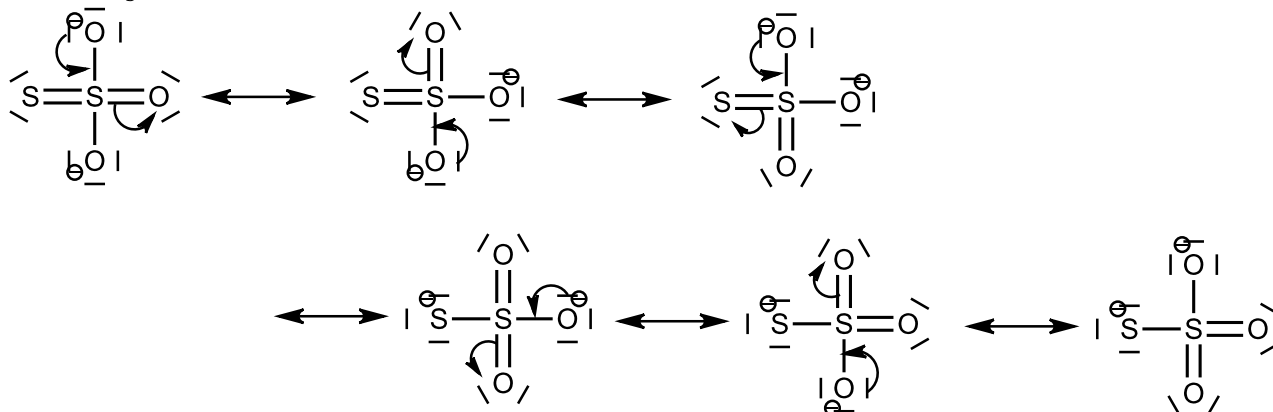


Type VSEPR : **AX<sub>4</sub>**

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** :



S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> : ion thiosulfate



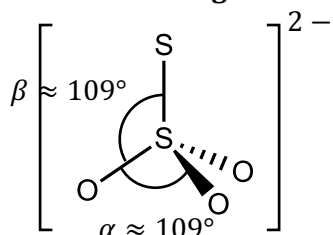
Type VSEPR : **AX<sub>4</sub>**

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

Comme on l'a dit dans la partie 1), il est difficile de déterminer quelles formules mésomères sont les plus représentatives ; en outre, la théorie VSEPR étant moins efficace avec les éléments de la troisième période, il serait hasardeux de faire des prévisions d'angles très précises. Tout ce qu'on peut dire, c'est que tous les angles seront très voisins de 109°, et que les angles SSO d'une part et OSO d'autre part auront exactement la même mesure.

Expérimentalement, on mesure 108° pour l'angle SSO.

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

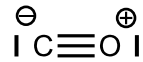


### 3) Moments dipolaires

On rappelle que le moment dipolaire d'une molécule est un **vecteur**, obtenu en faisant la somme **vectorielle** des moments dipolaires de chaque liaison. Il faut donc toujours commencer par déterminer la **géométrie** de la molécule pour pouvoir additionner les vecteurs dans l'espace, ce qui a été fait dans la partie précédente

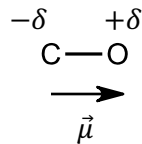
✚ Dioxygène et diazote : molécules diatomiques et symétriques donc évidemment **apolaires**.

✚ CO : monoxyde de carbone



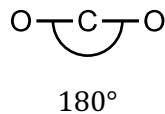
Les doublets liants de la liaison triple sont davantage attirés par l'atome d'oxygène, car celui-ci est plus électronégatif que le carbone. La liaison est donc beaucoup moins polaire dans la réalité que la structure de Lewis le laisserait penser.

L'expérience montre que c'est bien l'atome de carbone qui porte une charge partielle négative, mais le pourcentage d'ionicité n'est que de l'ordre de 3% (alors que la structure de Lewis montre 100% !).



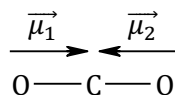
✚ CO<sub>2</sub> : le dioxyde de carbone

La molécule est linéaire et les deux longueurs de liaison CO sont égales.

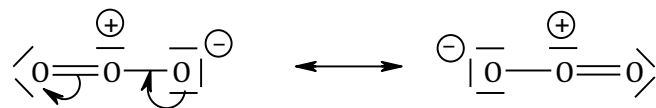


Les deux moments dipolaires des liaisons CO s'annulent donc vectoriellement.

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 = \vec{0} : \text{CO}_2 \text{ est une molécule } \mathbf{apolaire}.$$



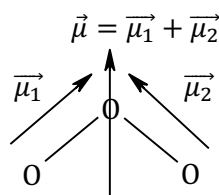
✚ O<sub>3</sub> : l'ozone



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**.

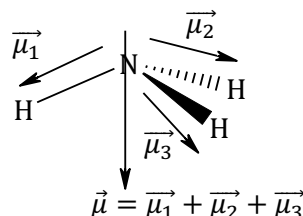


✚ NH<sub>3</sub> : l'ammoniac

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

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.

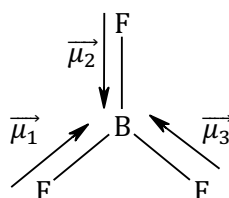
La molécule est **polaire**.



✚ BF<sub>3</sub> et AlCl<sub>3</sub>

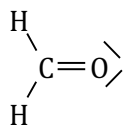
La géométrie de ces molécules est le triangle équilatéral. Les trois moments dipolaires de liaison s'annulent donc :

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



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

Structure de Lewis :

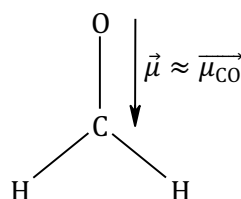


La molécule est de type AX<sub>3</sub> donc triangulaire.

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**.

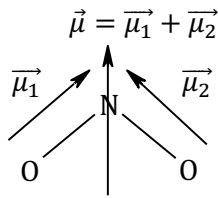


Le carbone est en fait un peu plus électronégatif que l'hydrogène. Si on ne néglige pas la contribution des deux moments dipolaires des liaisons CH, on trouve un moment dipolaire  $\vec{\mu}$  légèrement supérieur à  $\vec{\mu}_{\text{CO}}$ , mais toujours de même direction (la somme des deux  $\vec{\mu}_{\text{CH}}$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

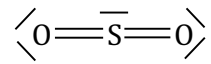
✚ Dioxyde d'azote

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

NO<sub>2</sub> est une molécule **polaire**.



SO<sub>2</sub> : dioxyde de soufre



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

Comme SO<sub>2</sub> 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  $\widehat{\text{OSO}}$ .

SO<sub>2</sub> est une molécule **polaire**.

