

Théorie VSEPR (compléments MPSI/PTSI)

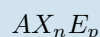
Capacités exigibles du BO :

- Représenter les structures de type AX_n , avec $n \leq 6$.
- Prévoir ou interpréter les déformations angulaires pour les structures de type AX_pE_q , avec $p + q = 3$ ou 4 .

VSEPR est l'acronyme de Valence Shell Electron Pair Repulsion. Introduite dès 1957 par R.J. Gillespie et R.S. Nyholm, cette théorie permet de prévoir la géométrie locale autour d'un atome à partir des électrons qui l'entourent.

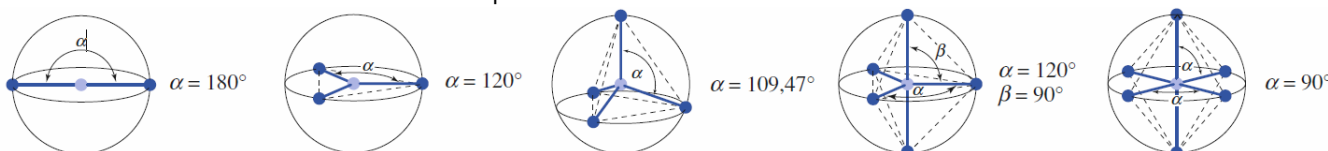
I. Principe de la méthode VSEPR

La géométrie d'une molécule n'est pas imposée par le nombre de liaisons échangées par un atome A que nous appelons **atome central**, mais essentiellement par la structure électronique de sa couche de valence. L'atome A est entouré par n atomes X identiques ou différents, et il reste sur A p paires libres E d'électrons de telle sorte que la molécule ou l'ion peut s'écrire



(1)

Gillespie postule que, pour des molécules ne possédant que des liaisons simples, **toutes les paires d'électrons liantes et non liantes se trouvent statistiquement à la même distance du noyau, comme si elles se plaçaient à la surface d'une sphère dont le noyau occuperait le centre**. Ces doublets se repoussent mutuellement et se localisent dans des positions qui **minimisent les répulsions électroniques**. Ils sont alors les plus éloignés possible, ce qui forme des figures géométriques régulières inscrites dans un cercle ou une sphère :



Pour une espèce comportant des liaisons multiples, Gillespie considère qu'en première approximation, la liaison multiple se comporte comme une liaison simple.

II. Géométries possibles

Cf. feuille annexe. Un doublet non liant occupe une place à part entière de sorte que le modèle AX_mE_0 est grossièrement équivalent à AX_nE_p si $n + p = m$. On justifie ci-après la position des doublets non liants.

III. Modification de la géométrie

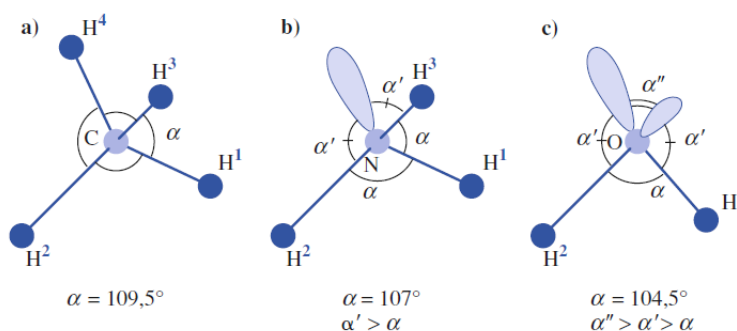
III.1 Influence des doublets libres

Les répulsions électroniques diffèrent selon les doublets mis en jeu. Du fait de l'attraction exercée par le noyau de l'atome X , une paire liante est toujours plus éloignée de l'atome central qu'une paire libre. D'autre part, en termes de répulsion, on peut classer de la sorte :

répulsion non liant / non liant > répulsion liant / non liant > répulsion liant / liant.

⇒ Cela explique la position des doublets libres : dans les structures type AX_4E_1 , AX_3E_2 et AX_2E_3 ils sont au niveau de la base triangulaire ; dans les structures de type AX_4E_2 les deux doublets non liants se retrouvent à 180° l'un de l'autre.

On a également une modification des angles, comme illustré ci-dessous :

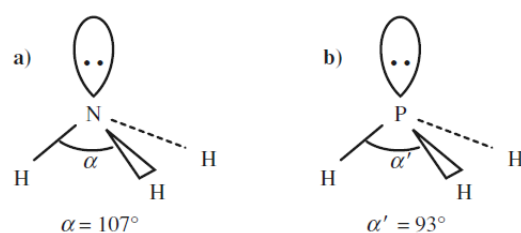


III.2 Influence des liaisons multiples

Les liaisons multiples, constituées au moins de deux doublets d'électrons, sont plus répulsives que les liaisons simples et sont responsables de la modification des angles de liaison au niveau des atomes concernés. C'est par exemple le cas pour la molécule d'éthanal, de structure AX_3E_0 au niveau de l'atome de carbone : on prévoit une géométrie triangulaire et des angles égaux à 120° , et en réalité on a un resserrement de l'angle HCH qui vaut en réalité 116° .

III.3 Influence de l'électronégativité

Plus un atome est électronégatif, plus il a tendance à attirer vers lui les doublets liants qu'il partage. Ainsi, si l'atome central est plus électronégatif que les atomes auxquels il est lié, les doublets liants correspondants seront plus proches de lui ; ils vont s'écarter les uns des autres pour minimiser leur répulsion : les angles entre les liaisons correspondantes augmentent, comme illustré ci-dessous où $\chi(N) > \chi(P)$:



En résumé, la théorie VSEPR de Gillespie permet de déterminer la forme de la molécule, mais compte tenu des approximations sur lesquelles elle repose, elle ne permet pas de préciser les valeurs exactes des angles de liaisons qui sont obtenus par des déterminations expérimentales. Elle donne cependant une bonne indication sur la géométrie d'une molécule, ce qui permet par exemple d'étudier sa polarité. D'autre part, s'il existe des formes mésomères pour une molécule, cette dernière pourra avoir une géométrie intermédiaire à celles qui viennent d'être rencontrées.

Exercices

0. 1 Révisions de sup I

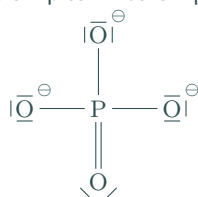
1. Quelle est la configuration électronique d'un atome de l'élément situé à la 3e période et à la 15e colonne de la classification périodique ? On notera cet élément X dans cet énoncé.
2. Quel élément est situé juste au dessus de lui ? On notera cet élément Y dans cet énoncé.
3. Donner la représentation de Lewis de l'ion XO_4^{3-} .
4. Les molécules de XH_3 et de YH_3 existent toutes les deux, mais l'ion YO_4^{3-} n'existe pas. Proposer une explication.

-
1. 3e période implique $n = 3$ maximal, et 15e colonne implique bloc p , et sous-couche p remplie avec trois électrons. D'où la structure :

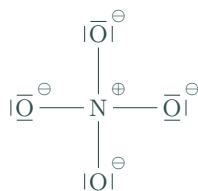
$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 \quad (2)$$

c'est-à-dire $Z = 15$, c'est le phosphore.

2. Juste au-dessus, avec une structure en $2p^3$ terminale, il vient $Z = 7$. La deuxième période étant exigible, il faut savoir qu'il s'agit de l'azote N .
3. Représentation de Lewis de PO_4^{3-} : déjà on sait que le phosphore possède 5 électrons de valence, donc au plus il peut réaliser 5 liaisons : une liaison double et 3 liaisons simples. D'où simplement :



4. Il n'est pas possible de proposer une structure de Lewis respectant la règle de l'octet pour l'atome d'azote. En effet dans la structure précédente, le phosphore est pentavalent et est entouré de dix électrons. On pourrait proposer comme représentation



mais elle est sans doute peu probable vu le nombre important de charges formelles.

0. 2 Révisions de sup II

1. (a) Donner la représentation de Lewis des molécules de chlorométhane CH_3Cl , dichlorométhane CH_2Cl_2 , trichlorométhane CHCl_3 et tétrachlorométhane CCl_4 .
- (b) On donne ci-après le moment dipolaire permanent $\|\vec{\mu}\|$ et la température d'ébullition θ_{eb} de ces 4 molécules, qui possèdent une géométrie tétraédrique. Proposez une interprétation au caractère polaire ou non des molécules d'une part, et à l'évolution observée sur θ_{eb} d'autre part. On précise que le chlore est plus électronégatif que le carbone.

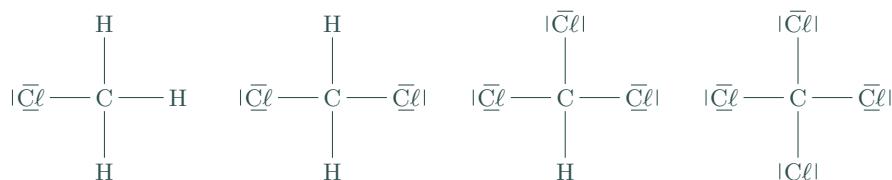
Molécule	$\ \vec{\mu}\ $	θ_{eb}
Chlorométhane	1,9 D	-24°C
Dichlorométhane	1,6 D	40°C
Trichlorométhane	1,1 D	61°C
Tétrachlorométhane	0 D	77°C

2. Dans la colonne du tableau périodique comprenant l'azote, on trouve également, à la quatrième période, l'arsenic As. Cet élément est susceptible de donner les ions arsénites AsO_3^{3-} et arsénates AsO_4^{3-} .

- Déterminer en justifiant la configuration électronique de l'arsenic, le numéro atomique et le nombre d'électrons de valence.
- Donner une représentation de Lewis des ions arsénites et arséniates, sachant que chaque atome d'oxygène n'est lié qu'à l'atome d'arsenic.
- Déterminer les nombres d'oxydation de l'arsenic dans ces deux molécules. En déduire l'oxydant et le réducteur du couple.

3. Donner les structures de Lewis des ions NO_2^+ et NO_3^- .

1. (a) Les formules de Lewis de ces quatre molécules sont :



- On constate que seul le tétrachlorométhane est apolaire, ce qui s'explique par le fait que les 4 liaisons polarisées C-Cl sont réparties de manière équilibrées autour de l'atome central : la molécule est donc globalement apolaire. En revanche, dans les autres molécules, les liaisons C-Cl sont plus polaires que les liaisons H-Cl, et les charges + et - n'ont pas leur barycentre au même endroit. Ces molécules sont donc polaires.

De plus, on constate que la température d'ébullition évolue en sens inverse par rapport à la valeur du permanent de ces molécules : on peut donc supposer que les interactions entre moments dipolaires permanents (interaction de Keesom) ne sont pas les interactions intermoléculaires prépondérantes dans ces espèces chimiques, et qu'il existe d'autres interactions basées sur le caractère polarisable de ces molécules (interactions de Debye et London) qui prédominent : en effet, plus une molécule est grosse (ce qui est le cas avec davantage d'atomes de chlore), plus elle est polarisable : les interactions de Van der Waals augmentent donc, ce qui induit une température d'ébullition plus élevée.



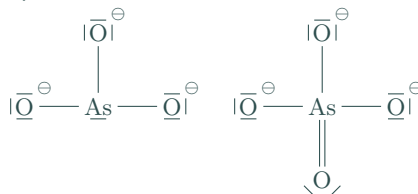
On attend ici davantage qu'une lecture du tableau : il faut expliquer, raisonner, analyser !
En aucun cas juste commenter que les valeurs changent...

- (a) L'arsenic appartient à la quatrième période : le nombre quantique principal n le plus grand pour ses électrons sera donc $n = 4$. De plus, appartenant à la même colonne que l'azote, sa structure électronique se termine donc par p^3 , comme l'azote. On peut donc établir la structure électronique :

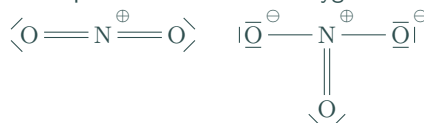


Son numéro atomique est donc $Z = 33$ et elle possède 5 électrons de valence.

- L'arsenic n'obéit pas nécessairement à la règle de l'octet car il est situé plus bas que la deuxième ligne dans le tableau périodique. On peut donc proposer les structures suivantes :



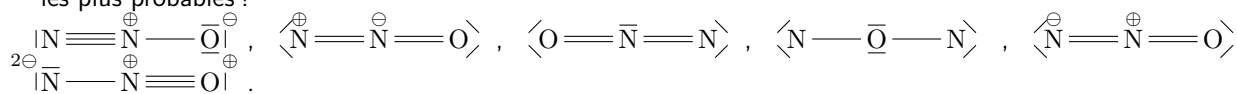
3. Attention à bien respecter la règle de l'octet pour l'azote comme l'oxygène. On a donc respectivement :



0. 3 Révisions de sup III : gaz hilarant

Le protoxyde d'azote N_2O possède un moment dipolaire $\mu = 5,6 \cdot 10^{-31} \text{ C} \cdot \text{m}^{-1}$.

1. Parmi les formes de Lewis suivantes, déterminer et justifier les formes acceptables. Quelles sont les deux formes les plus probables ?



2. Comment appelle-t-on les différentes représentations de Lewis d'une même molécule ?
3. Expliquer en quoi chacune des deux représentations choisies ne rend pas compte de la valeur du moment dipolaire de la molécule. On donne la longueur moyenne des liaisons dans la molécule : $d = 120 \text{ pm}$.
4. Que peut-on en déduire concernant la représentativité de chacune des deux formes déterminées à la question 6 ?

1. Les formes les plus acceptables sont : $\text{N} \equiv \overset{+}{\text{N}} - \overset{-}{\text{O}}$ et $\text{N} \equiv \overset{+}{\text{N}} = \overset{-}{\text{O}}$: ce sont les seules à respecter la règle de l'octet et dont les charges formelles sont correctement calculées. La forme $\text{N} \equiv \overset{+}{\text{N}} = \overset{-}{\text{O}}$ est incorrecte quant aux charges formelles car celle de l'azote de gauche devrait être $5 - 6 = -1$ et celle du milieu $5 - 4 = +1$; les formes $\text{O} = \overset{-}{\text{N}} = \overset{+}{\text{N}}$ et $\text{N} - \overset{-}{\text{O}} - \overset{+}{\text{N}}$ ne respectent pas la règle de l'octet. On peut également calculer les charges formelles des molécules acceptables, et l'on obtient bien $c_F(\text{N}) = 5 - 4 = +1$ et $c_F(\text{O}) = 6 - 7 = -1$
2. Il s'agit de formes **mésomères**.
3. On a dans les deux représentations choisies les barycentres des charges positives et négatives qui sont séparées d'une distance d correspondant à la longueur de la liaison. Par conséquent le moment dipolaire est de l'ordre de $e \times d = 1,6 \cdot 10^{-19} \times 120 \cdot 10^{-12} \simeq 2 \cdot 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}^{-1}$, ce qui est deux ordres de grandeur plus grand que celui donné dans l'énoncé.
4. On peut donc en conclure, au vu de cette différence d'ordre de grandeur, et du fait que les moments dipolaires dans chaque représentation choisie à la question 6 sont en sens opposé, que les deux représentations sont équiprobables, et la superposition des deux états conduit à un moment dipolaire moyen beaucoup plus petit que celui de chaque représentation prise séparément.

0. 4 Quelques géométries et polarité

En s'aidant de la classification périodique et du tableau VSEPR, prévoir la géométrie et la polarité des molécules ci-dessous :



Pour les éléments soufrés H_2S , SO_2 et SO_3 , prévoir la géométrie et la polarité.