

Corrigé TD3 d'Atomistique : Modèle VSEPR – Théorie de l'Hybridation

Exercice III-1 : Modèle VSEPR, Moment Dipolaire

Soient les molécules suivantes : CO₂, BF₃, PCl₃, SCl₂, SeF₄, IF₃, SF₆, BrF₅, XeF₄.

1 – En utilisant la méthode V.S.E.P.R., déterminer la figure de répulsion puis la géométrie autour de l'atome central souligné dans ces molécules. Dessiner ces molécules *en représentation de Cram*, en précisant sur le dessin la valeur des différents angles et la position des doublets libres. Donner la direction et le sens de leur moment dipolaire.

Molécules ou Ions	Structure de Lewis de l'atome central	Structure de Lewis de la molécule	Formule VSEPR	Figure de Répulsion	Géométrie	Représentation de Cram	Polarité/sens du moment dipolaire
<u>C</u> O ₂			AX ₂	Linéaire	Linéaire		Apolaire
<u>B</u> F ₃			AX ₃	Triangle équilatéral	Trigonale plane		Apolaire
<u>P</u> Cl ₃			AX ₃ E ₁	Tétraèdre	Pyramidale à base triangulaire		Polaire ↑
<u>S</u> Cl ₂			AX ₂ E ₂	Tétraèdre	Coudée		Polaire ↙

SeF_4			AX_4E_1	Bipyramide trigonale	Balançoire (Papillon)		Polaire ←
IF_3			AX_3E_2	Bipyramide trigonale	Forme en T		Polaire →
SF_6			AX_6	Octaèdre (Bipyramide à base carrée)	Octaédrique		Apolaire
BrF_5			AX_5E_1	Octaèdre	Pyramidale à base carrée		Polaire ↓
XeF_4			AX_4E_2	Octaèdre	Plan carré		Apolaire

Exercice III-2 : Hybridation, Doublets Libres, Atomes Coplanaires

Soient les molécules suivantes : $\text{CHCl}(\text{OH})(\text{NH}_2)$, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{F}$, C_2H_2 , CH_3CN .

1 – Écrire la formule de Lewis correspondante (cf. ci-dessous)

2 – Rappeler à quoi correspond une hybridation d'orbitales atomiques.

L'hybridation d'orbitales atomiques est la combinaison de fonctions d'onde d'orbitales atomiques de manière à former de nouvelles orbitales permettant de décrire qualitativement dans l'espace les liaisons entre les atomes.

3 – Définir l'état d'hybridation de **tous** les atomes de chaque molécule. (cf. ci-dessous)

4 – Dans quels types d'orbitales se trouvent les différents doublets libres. (cf. ci-dessous)

5 – Quels sont les nombres d'électrons de type σ et d'électrons π dans chaque molécule. (cf. ci-dessous)

6 – Dessiner une représentation spatiale de chaque molécule, en mettant en évidence : (cf. ci-dessous)

- les électrons σ
- les électrons π
- les doublets non liants (s'il y a lieu)
- les angles de liaisons caractéristiques et les axes des orbitales pures

7 – Quel est le nombre d'atomes coplanaires dans chaque molécule ? (cf. ci-dessous)

CHCl(OH)(NH₂)

4H => type AX => hybridés s

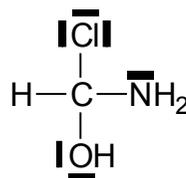
C => AX₄ => n+m=4 => 4 directions & 4 OA équivalentes

=> mélange d'1 OA s et de 3 OA p => hybridé sp³

Cl => AXE₃ => n+m=4 => hybridé sp³

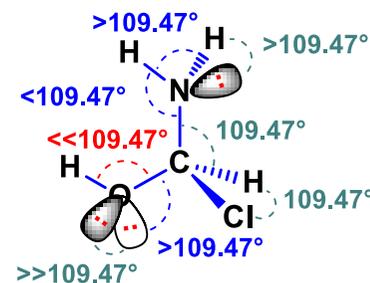
O => AX₂E₂ => n+m=4 => hybridé sp³

N => AX₃E => n+m=4 => hybridé sp³



- ❖ Tous les doublets libres se trouvent dans des orbitales hybridées sp³
- ❖ Nb e⁻ σ : 14 Nb e⁻ π : 0
- ❖ 5 atomes coplanaires
- ❖ en rouge => doublets libres
- ❖ en bleu liaisons σ
- ❖ Attention, les doublets libres du Chlore ont été omis pour une meilleure lisibilité de la

figure néanmoins on a 2 angles entre doublets non liants qui sont >>>109.47° et les 2 restants qui sont <<<109.47°



CH₃COCH₂F

5H => type AX => hybridés s

C (CH₃ & CH₂) C => AX₄ => n+m=4 => hybridés sp³

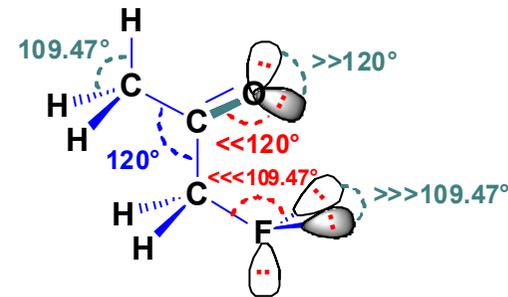
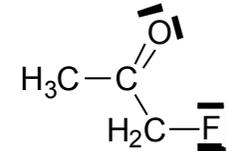
C (C=O) => AX₃ => n+m=3 => 3 directions & 3 OA équivalentes

=> mélange d'1 OA s et de 2 OA p (p_x + p_y) => hybridé sp²

O => AXE₂ => n+m=3 => hybridé sp²

F => AXE₃ => n+m=4 => hybridé sp³

- ❖ Les doublets libres de l'O se trouvent dans des orbitales hybridées sp²
- ❖ Les doublets libres du F se trouvent dans des orbitales hybridées sp³
- ❖ Nb e⁻ σ : 18 Nb e⁻ π : 2
- ❖ 6 atomes coplanaires
- ❖ en rouge => doublets libres
- ❖ en bleu liaisons σ
- ❖ en vert la liaisons π



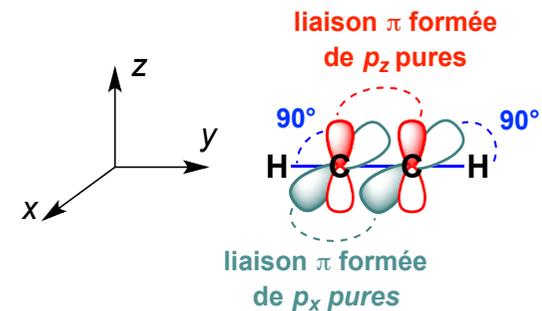
C₂H₂

2H => type AX => hybridés s

2C => AX₂ => n+m=2 => 2 directions & 2 OA équivalentes

=> mélange d'1 OA s et de p_y => hybridés sp

- ❖ Pas de doublets libres
- ❖ Nb e⁻ σ : 6 Nb e⁻ π : 4
- ❖ 4 atomes coplanaires
- ❖ en bleu liaisons σ



CH₃CN

3H => type AX => hybridés s

C (CH₃) => AX₄ => n+m=4 => hybridé sp³

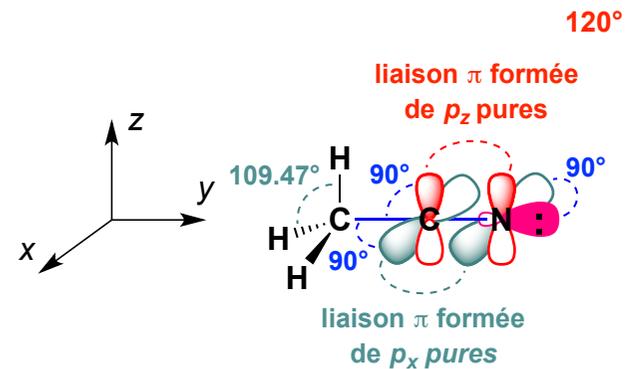
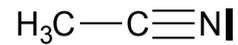
C (CN) => AX₂ => n+m=2 => 2 directions & 2 OA équivalentes

=> mélange d'1 OA s et de p_y => hybridés sp

N => AXE => n+m=2 => 2 directions & 2 OA équivalentes

=> mélange d'1 OA s et de p_y => hybridé sp

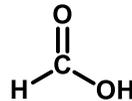
- ❖ Le doublet libre de l'N se trouve dans une orbitale hybride sp
- ❖ Nb e⁻ σ : 10 Nb e⁻ π : 4
- ❖ 4 atomes coplanaires
- ❖ en bleu liaisons σ



Exercices supplémentaires

Exercice III-3 : Hybridation, Doublets Libres, Atomes Coplanaires

Soit l'acide méthanoïque HCOOH qui a pour formule développée plane :



1 – Quels sont les états d'hybridation des atomes ?

2H => type AX => hybridés s

C (C=O) => AX₃ => n+m=3 => 3 directions & 3 OA équivalentes => mélange d'1 OA s et de 2 OA p (p_x + p_y) => hybridé sp²

O (C=O) => AXE₂ => n+m=3 => hybridé sp²

O (OH) => AX₂E₂ => n+m=4 => 4 directions & 4 OA équivalentes => mélange d'1 OA s et de 3 OA p => hybridé sp³ => Toutefois par délocalisation d'un doublet libre sur la liaison C=O, l'O (OH) va changer d'hybridation => il devient alors hybridé sp² => en effet, plus d'atomes participent à la délocalisation et plus le système est stabilisé.

2 – Où sont situés les doublets libres des atomes d'oxygène ?

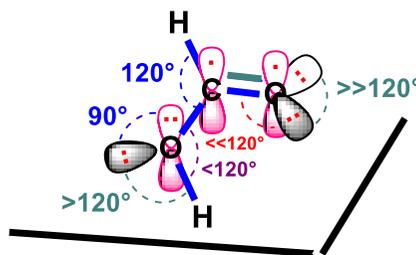
Les doublets libres de l'O (C=O) se trouvent dans des orbitales sp². Quant au doublet non liant du second oxygène qui va se délocaliser sur le système π (O-C-O) se retrouve alors dans une orbitale pure p_z du fait du changement d'hybridation sp³ => sp²; de ce fait l'autre doublet libre se trouve donc dans une orbitale hybride sp².

3 – Dessiner une représentation spatiale de la molécule, en mettant en évidence les électrons σ, les électrons π, les doublets non liants (s'il y a lieu), les angles de liaisons et les axes des orbitales pures. (cf. ci-dessous)

4 – Quel est le nombre d'atomes coplanaires ? (cf. ci-dessous)

5 – Combien d'électrons participent à la délocalisation ? (cf. ci-dessous)

- ❖ Nb e⁻ σ : 8
- ❖ Nb e⁻ π : 4
- ❖ 5 atomes coplanaires
- ❖ en rouge => doublets libres
- ❖ en bleu liaisons σ
- ❖ en vert la liaisons π
- ❖ 4 e⁻ participent à la délocalisation

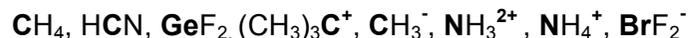


6 – La rotation entre l'atome de carbone et l'atome d'oxygène du groupement hydroxyle est-elle libre ou empêchée ?

- ❖ La liaison entre l'atome de carbone et l'atome d'oxygène du groupement hydroxyle n'est pas une liaison simple puisque de par la conjugaison avec la liaison C=O, l'O (OH) est hybridé sp², et de ce fait les 3 orbitales p_z pures (O-C-O) doivent rester parallèles pour permettre une délocalisation maximale des 4 e⁻ π => donc la rotation autour de cette liaison est empêchée.

Exercice III-4 : Influence de l'électronégativité des atomes sur la valeur réelle des angles

Soient les molécules ou ions suivants :



- 1 – En utilisant la méthode V.S.E.P.R., déterminer leur figure de répulsion puis la géométrie autour de l'atome central souligné dans ces molécules.
- 2 – Dessiner ces molécules ou ions en utilisant la *représentation de Cram*.
- 3 – Si ces molécules ou ions sont polaires, donner la direction et le sens de leur moment dipolaire.

Quand vous construisez un environnement autour d'un atome central, référez-vous à la forme VSEPR idéale (ex : AX₄ pour AX₂E₂) que vous prendrez soin de déformer : il faut placer les doublets selon les bonnes directions et utiliser les règles de répulsion VSEPR. Ainsi, vous aurez une ébauche qualitative de la géométrie de la molécule et vous saurez selon quelles directions sont placés les doublets libres. Dans les composés organiques et bio-organiques, la connaissance de la place prise par ces doublets est importante pour comprendre la réactivité des composés associés.

Molécules ou Ions	Structure de Lewis de l'atome central	Structure de Lewis de la molécule	Formule VSEPR	Figure de Répulsion	Géométrie	Représentation de Cram	Polarité/sens du moment dipolaire
<u>CH</u> ₄			AX ₄	Tétraèdre	Tétraédrique		Apolaire
<u>H</u> CN		H—C≡N	AX ₂	Linéaire	Linéaire		Polaire ←
<u>Ge</u> F ₂			AX ₂ E ₁	Triangle équilatéral	Coudée Plane (provenant d'une déformation de AX ₃)		Polaire ←

$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$		$\text{H}_3\text{C}-\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{CH}_3$	AX_3	Triangle équilatéral	Trigonale Plane		Apolaire
CH_3^-		$\text{H}-\overset{\ominus}{\text{C}}-\text{H}$	AX_3E_1	Tétraèdre	Pyramide trigonale		Polaire ↓
NH_3^{2+}		$\text{H}-\overset{2+}{\text{N}}-\text{H}$	AX_3	Triangle équilatéral	Trigonale Plane		Apolaire
NH_4^+		$\text{H}-\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{H}$	AX_4	Tétraèdre	Tétraédrique		Apolaire
BrF_2^-		$\text{F}-\overset{\ominus}{\text{Br}}-\text{F}$	AX_2E_3	Bipyramide trigonale	Linéaire (provenant d'une déformation de AX_5)		Apolaire

Exercice III-5 : Influence de l'électronégativité des atomes sur la valeur réelle des angles

Ecrire la représentation de Lewis puis utiliser la méthode V.S.E.P.R. pour donner la forme géométrique des molécules suivantes :

1 – POF_3 . Expliquer la différence observée entre la valeur théorique de l'angle F-P-F dans POF_3 , que vous aurez déterminée, à la valeur expérimentale 102° .

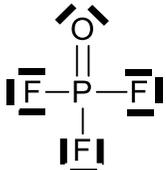
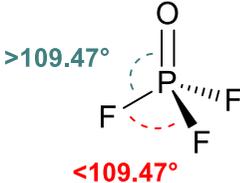
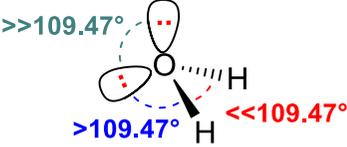
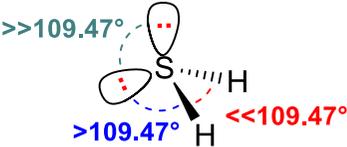
Question Supplémentaire : Pouvez déduire si la molécule est polaire ou pas ?

La différence observée s'explique par le fait que la double liaison P=O va créer une répulsion au niveau de l'angle F-P-O ($I_d/I_s > I_s/I_s$), laquelle va amoindrir l'angle F-P-F de 109.47° (valeur théorique) à 102° (valeur expérimentale). C'est le principe du parapluie : en effet, si l'on augmente un des angles du

parapluie alors forcément on va diminuer la valeur des angles complémentaires. Par ailleurs, étant donné que le fluor est l'élément le plus électronégatif de la classification périodique, cette observation corrobore également le fait que « l'angle de valence diminue avec l'électronégativité des ligands ».

2 – H_2O , H_2S . De ces deux molécules, quelle est celle qui possède l'angle réel entre les liaisons le plus grand ?

Sachant que l'O est plus électronégatif que le soufre et que « l'angle de valence est donc d'autant plus grand que l'électronégativité de l'atome central est grande » alors la molécule d'eau est celle qui possède l'angle réel entre les liaisons le plus grand. L'explication se justifie également par le fait que moins l'atome est électronégatif plus ses doublets sont diffus, donc plus la répulsion entre les deux doublets non liants va être importante et ainsi plus l'angle entre les liaisons va diminuer.

Molécules ou Ions	Structure de Lewis de l'atome central	Structure de Lewis de la molécule	Formule VSEPR	Figure de Répulsion	Géométrie	Représentation de Cram	Polarité/sens du moment dipolaire
POF_3			AX_4	Tétraèdre	Tétraédrique		Polaire ↑
H_2O			AX_2E_2	Tétraèdre	Coudée		Polaire ↘
H_2S			AX_2E_2	Tétraèdre	Coudée		Polaire ↘

Exercice III-6 : Modèle VSEPR, Moment Dipolaire

1 – En utilisant la méthode V.S.E.P.R., donner la représentation spatiale en *représentation de Cram* des molécules ou ions suivants :

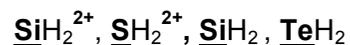


2 – Indiquer celles qui possèdent un moment dipolaire permanent, justifier.

Molécules ou Ions	Structure de Lewis de l'atome central	Structure de Lewis de la molécule	Formule VSEPR	Figure de Répulsion	Géométrie	Représentation de Cram	Polarité/sens du moment dipolaire
O_3			AX_2E_1	Triangle équilatéral	Coudée Plane (provenant d'une déformation de AX_3)		Polaire
CH_3^+			AX_3	Triangle équilatéral	Trigonale Plane		Apolaire
NH_2OH			AX_3E_1	Tétraèdre	Pyramide trigonale		Polaire
H_2S			AX_2E_2	Tétraèdre	Coudée		Polaire

Exercice III-7 : Modèle VSEPR, Moment Dipolaire

1 – Donner la structure de Lewis des espèces suivantes :



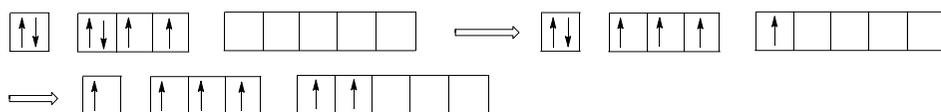
2 – A l'aide de la théorie de la V.S.E.P.R., prévoir si la géométrie de ces espèces est linéaire ou coudée. Donner la valeur de l'angle H-Si-H pour les espèces coudées.

Configuration électronique du Silicium :

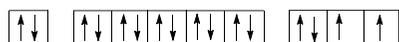
${}_{14}\text{Si} \Rightarrow {}_{10}[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$ valence 2 (principal); valence 4 (secondaire)



${}_{16}\text{S} \Rightarrow {}_{10}[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$ valence 2 (principal) Ex. : H_2S ; valence 4 (secondaire) $\text{SOCl}_2, \text{SO}_2$; valence 6 (secondaire) $\text{SO}_3, \text{SO}_4^{2-}$



${}_{52}\text{Te} \Rightarrow {}_{36}[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^4$ valence 2 (principal)

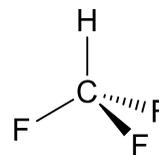


Molécules ou Ions	Structure de Lewis de l'atome central	Structure de Lewis de la molécule	Formule VSEPR	Figure de Répulsion	Géométrie	Représentation de Cram	Polarité/sens du moment dipolaire
$\underline{\text{Si}}\text{H}_2^{2+}$			AX_2	Linéaire	Linéaire		Apolaire
$\underline{\text{S}}\text{H}_2^{2+}$			AX_2E_1	Triangle équilatéral	Coudée Plane (provenant d'une déformation de AX_3)		Polaire ↓
$\underline{\text{Si}}\text{H}_2$			AX_2E_1	Triangle équilatéral	Coudée Plane		Polaire ↑

TeH_2			AX_2E_2	Tétraèdre	Coudée		Polaire
----------------	--	--	-------------------------	-----------	--------	--	---------

3 – Comparer les moments dipolaires du fluorure de méthyle CH_3F et du trifluorure de méthyle CHF_3

Données issues de la p2 du fascicule : $\chi_{\text{H}} = 2,2$ et $\chi_{\text{C}} = 2,55$ et $\chi_{\text{F}} = 4$



En positionnant les 2 molécules comme ci-dessous, on s'aperçoit que les 2 liaisons en bleu sont superposables. Ainsi, pour comparer les moments dipolaires de ces molécules (flèches roses), il suffit donc de projeter les moments dipolaires de chacune des liaisons roses en avant et en arrière du plan sachant que $\chi_{\text{H}} = 2,2$ et $\chi_{\text{C}} = 2,55$ et $\chi_{\text{F}} = 4$.

Si l'on compare les électronégativités, il est possible de constater que :

$\chi_{\text{F}} - \chi_{\text{C}} = 1,45$ la liaison C-F est fortement polarisée

$\chi_{\text{C}} - \chi_{\text{H}} = 0,35$ la liaison C-H est faiblement polarisée



Finalement, on en conclut que ces deux molécules ont des moments dipolaires possédant la même direction néanmoins ces vecteurs résultants roses n'ont ni le même sens ni même la même valeur absolue. On dit alors que ces vecteurs sont colinéaires.