

Corrigé exercice 14

MOMENT DIPOLAIRE

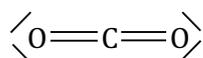
On rappelle que le moment dipolaire d'une molécule est un **vecteur**, obtenu en faisant la somme **vectorielle** des moments dipolaires de chaque liaison. Il faut donc toujours commencer par déterminer la **géométrie** de la molécule pour pouvoir additionner les vecteurs dans l'espace.

La détermination des géométries a été faite dans les exercices précédents et est donnée ici à titre de rappel.

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

✚ CO₂ : le dioxyde de carbone

Structure de Lewis :



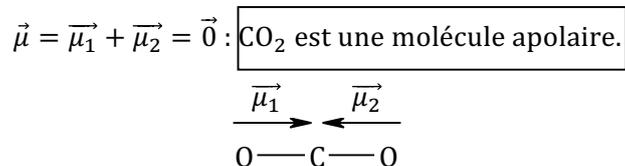
Type VSEPR : AX_2

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



180°

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



✚ O₃ : l'ozone

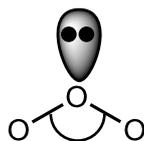
Structure de Lewis :



Dans l'hybride, l'oxygène est entouré d'un doublet non liant et de deux liaisons équivalentes. Le type VSEPR est AX_2E_1 .

L'ozone est une molécule coudée, d'angle légèrement inférieur à 120°, à cause du caractère plus répulsif du doublet non liant par rapport aux doublets de liaison.

Les deux longueurs de liaison sont rigoureusement identiques, en raison de l'équivalence des deux formules mésomères.



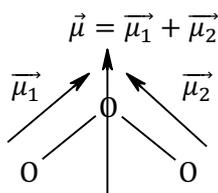
$\alpha < \sim 120^\circ$

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

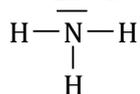
liaison s'additionnent pour donner un moment dipolaire $\vec{\mu}$ bissecteur de la liaison \widehat{OOO} .

L'ozone est une molécule polaire.



✚ NH₃ : l'ammoniac

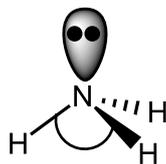
Structure de Lewis :



Type VSEPR : AX₃E₁

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

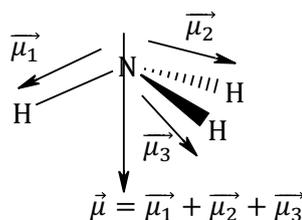
Les angles sont légèrement inférieurs à 109° en raison du caractère plus répulsif du doublet non liant par rapport aux doublets liants.



$$\alpha < \sim 109^\circ$$

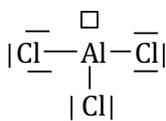
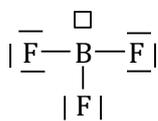
Les trois moments dipolaires des liaisons s'additionnent vectoriellement pour donner une résultante dont la direction est celle de la droite passant par N et par le centre de gravité du triangle HHH.

La molécule est polaire.



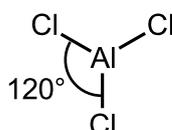
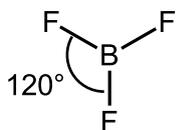
✚ BF₃ et AlCl₃

Structures de Lewis :



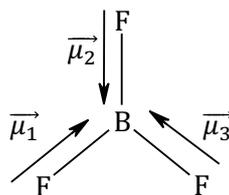
Type VSEPR : AX₃

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



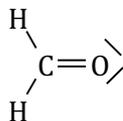
Les trois moments dipolaires de liaison s'annulent donc :

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



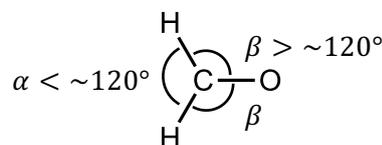
✚ H₂CO ou HCHO : le méthanal, ou formaldéhyde

Structure de Lewis :



Type VSEPR : AX₃

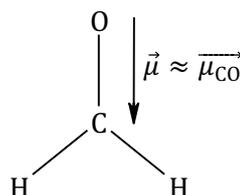
La molécule est triangulaire, plane, mais le triangle n'est pas parfaitement équilatéral. Les angles sont légèrement différents de 120° (voir schéma) car la double liaison est plus répulsive qu'une simple.



Polarité : 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 $\vec{\mu}_{CO}$, mais toujours de même direction (la somme des deux $\vec{\mu}_{CH}$ donne un vecteur bissecteur de \widehat{HCH} donc colinéaire à $\vec{\mu}_{CO}$).

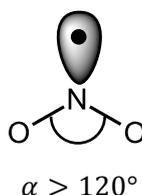
✚ Dioxyde d'azote et espèces dérivées

Structure de Lewis de NO₂ :



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 AX₂e₁.

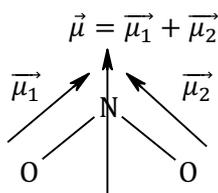
Cette molécule est donc coudée, avec un angle supérieur à 120° :



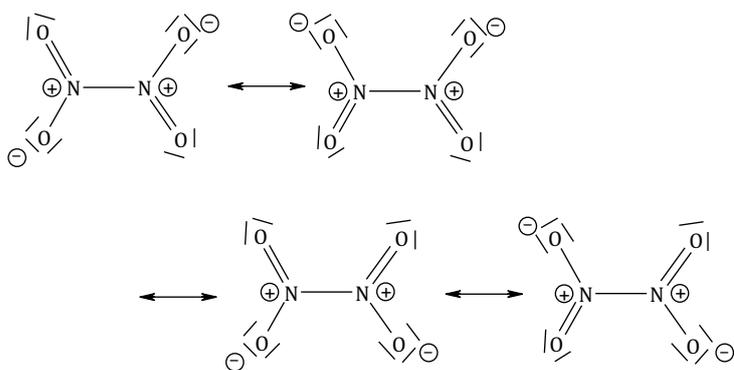
On retrouve la même situation que pour l'ozone. Les deux moments dipolaires de liaison

s'additionnent pour donner un moment dipolaire $\vec{\mu}$ bissecteur de la liaison \widehat{ONO} .

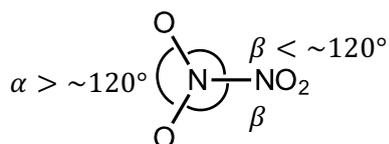
NO₂ est une molécule polaire.



Structure de Lewis de N₂O₄ :



La géométrie est la même autour de chaque atome d'azote, de type VSEPR 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 sont donc légèrement différents de 120° :

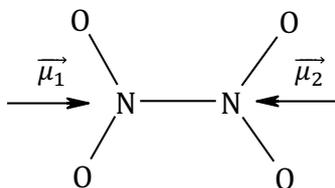


Les longueurs de liaison NO sont rigoureusement égales entre elles en raison de l'équivalence des formules mésomères.

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.

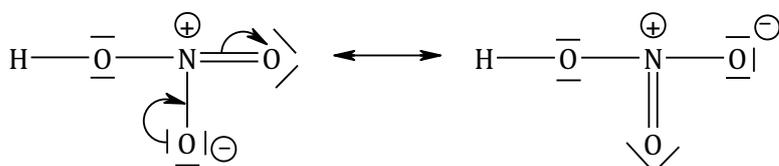
N₂O₄ est constituée de l'association de deux molécules NO₂. On retrouve le moment dipolaire de NO₂ à chaque extrémité. Or même s'il y a rotation autour de la liaison N – N, ces deux vecteurs s'annulent :

N₂O₄ est apolaire.



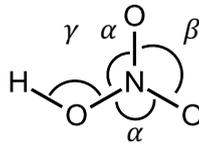
✚ HNO₃, l'acide nitrique

Structure de Lewis de HNO₃ :



On peut étudier la géométrie :

- autour de l'atome d'oxygène : type AX_2E_2 , géométrie coudée avec un angle légèrement inférieur à 109° à cause de la répulsion plus forte des doublets non liants ;
- autour de l'atome d'azote : type AX_3 .
À la différence de l'ion nitrate, il y a maintenant deux types de liaison autour de l'azote :
 - la liaison simple N – OH ;
 - les deux liaisons NO externes, quasiment identiques entre elles, comprise entre une liaison simple et une liaison double, donc plus répulsives.
 La géométrie est donc triangulaire, avec des angles légèrement différents de 120° (voir schéma) :

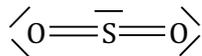


$$\begin{aligned} \alpha &< \sim 120^\circ \\ \beta &> \sim 120^\circ \\ \gamma &< \sim 109^\circ \end{aligned}$$

Comme il y a rotation possible autour de la liaison N – O interne, il existe différentes conformations de la molécule, de moments dipolaires différents. On se contentera de dire que puisque la molécule n'est pas symétrique, les moments dipolaires ne peuvent en aucun cas s'annuler :

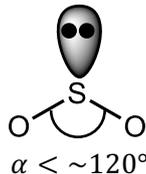
HNO₃ est polaire.

✚ SO₂ : le dioxyde de soufre
Structure de Lewis :



Le type VSEPR est AX_2E_1 .

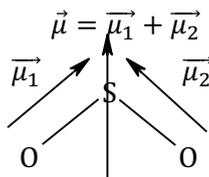
C'est une molécule coudée, d'angle légèrement inférieur à 120° , à cause du caractère plus répulsif du doublet non liant par rapport aux liaisons doubles.



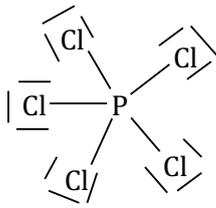
Les liaisons SO sont polarisées car le soufre est moins électronégatif que l'oxygène.

Comme SO₂ 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 $\widehat{\text{OSO}}$.

SO₂ est une molécule polaire.



✚ PCl₅ : le pentachlorure de phosphore
Structure de Lewis :



Type VSEPR : $\boxed{AX_5}$

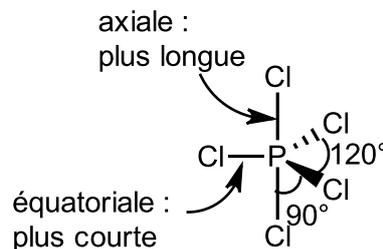
Géométrie : $\boxed{\text{bipyramide à base triangulaire}}$

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.

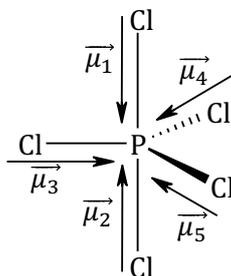
En revanche, une liaison équatoriale n'est en répulsion à 90° qu'avec **deux** liaisons axiales (les répulsions à 120° avec les autres doublets équatoriaux ont beaucoup moins d'importance).

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



Les moments dipolaires des liaisons axiales s'annulent entre eux ($\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 = \vec{0}$) et il en va de même pour les moments dipolaires des liaisons équatoriales ($\vec{\mu}_3 + \vec{\mu}_4 + \vec{\mu}_5 = \vec{0}$).

$\boxed{\text{PCl}_5 \text{ est apolaire.}}$



SF_4

Structure de Lewis :



Type VSEPR : $\boxed{AX_4E_1}$

Cette géométrie dérive de la bipyramide à base triangulaire, mais l'un des sommets est remplacé par un doublet non liant.

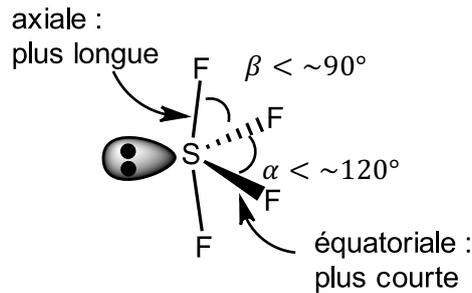
Le doublet non liant est plus répulsif que les liaisons simples. La situation la plus favorable place donc ce doublet dans le plan équatorial, où il est en interaction à 90° avec **deux** doublets liants, alors qu'en axial il serait repoussé par **trois** doublets liants à 90° .

La géométrie est donc celle d'un $\boxed{\text{tétraèdre non régulier}}$.

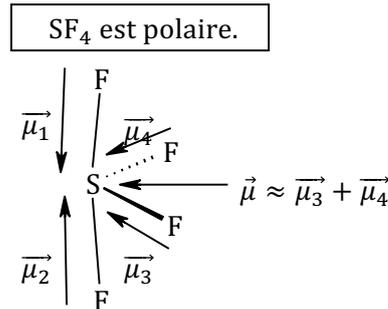
Les angles entre les liaisons sont légèrement refermés par rapport aux valeurs idéales en raison du caractère plus répulsif du doublet non liant.

Les liaisons axiales sont plus proches (90°) du doublet non liant que les liaisons équatoriales (120°),

elles sont donc un peu plus allongées.



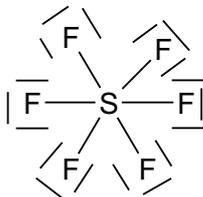
Dans ce tétraèdre non régulier, les deux moments dipolaires axiaux s'annulent $\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 = \vec{0}$. Il reste la somme vectorielle des deux moments dipolaires équatoriaux, qui donne un moment dipolaire bissecteur de \widehat{FSF} .



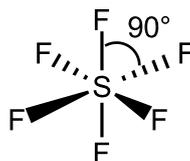
En réalité, à cause des déformations, la somme des moments dipolaires axiaux n'est pas rigoureusement nulle, mais elle est négligeable devant le moment dipolaire équatorial.

✚ SF₆

Structure de Lewis :



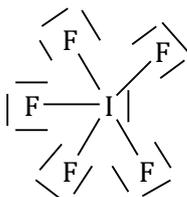
Le type VSEPR est AX₆ : cette molécule est un octaèdre régulier. Tous les angles FSF valent 90°. Toutes les longueurs de liaison sont égales.



La molécule est apolaire : tous les vecteurs moment dipolaire de liaisons opposées s'annulent deux à deux.

✚ IF₅

Structure de Lewis :

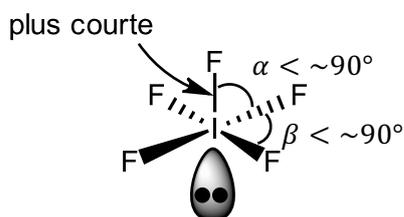


Type VSEPR : AX₅E₁

La géométrie dérive de l'octaèdre régulier, mais l'un des sommets (n'importe lequel car ils sont tous

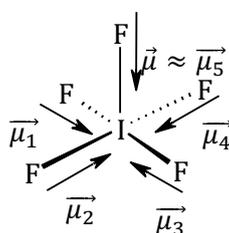
équivalents dans un octaèdre régulier) est remplacé par un doublet non liant, il s'agit donc d'une pyramide à base carrée.

Déformations : les quatre liaisons IF situées à 90° du doublet non liant sont repoussées par celui-ci, ce qui provoque leur allongement relatif, ainsi qu'une diminution des angles FIF en-deça de 90° . L'atome d'iode n'est alors plus tout à fait au centre du carré de base de la pyramide.



Les quatre moments dipolaires des liaisons de la base de la pyramide s'annulent $\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 + \vec{\mu}_3 + \vec{\mu}_4 = \vec{0}$ et il ne reste que la liaison axiale $\vec{\mu}_5$.

IF₅ est polaire.



En réalité, à cause des déformations, la somme des moments dipolaires de la base ne s'annulent pas rigoureusement, mais la résultante est négligeable devant le moment dipolaire axial.