

## Chapitre 2 : Cohésion au sein d'entités polyatomiques : molécules et ions

### Table des matières

1	Modèles de la liaison covalente .....	3
1.1	Modèle de la liaison selon la théorie de Lewis.....	3
1.1.1	Le symbolisme d'écriture .....	3
1.1.2	La liaison covalente selon Lewis.....	4
1.1.3	Règle du duet, règle de l'octet et exceptions.....	4
	Capacité n°1 : Savoir déterminer si la règle de l'octet est vérifiée .....	5
1.1.4	Charges formelles .....	6
	Capacité 2 : Calculer les charges formelles de chaque atome dans un édifice.....	6
1.1.5	Méthodologie de l'écriture de Lewis:.....	7
	Capacité 3 : Ecrire une représentation de Lewis.....	8
1.2	Modèle quantique de la liaison .....	8
1.2.1	Notion d'orbitales moléculaires .....	8
1.2.2	Les deux types d'OM : .....	9
	<b>Recouvrement axial</b> : formation des liaisons covalentes $\sigma$ .....	9
	<b>Recouvrement latéral</b> : formation des liaisons covalentes $\pi$ .....	10
1.2.3	Comparaison des 2 types de liaison : .....	10
1.3	Paramètres de liaison .....	11
1.3.1	Longueur de liaison .....	11
1.3.2	Energie de liaison.....	11
1.3.3	Moment dipolaire d'une liaison .....	11
	Capacité 4 : Identifier si une liaison est polarisée .....	12
	Capacité 5 : Calculer le pourcentage ionique d'une liaison .....	13
1.3.4	Liaison ionique et solide ionique .....	13
	Capacité 6 : Déduire de l'électroneutralité la stœchiométrie d'un solide ionique .....	14
2	La liaison covalente délocalisée .....	14
2.1	Insuffisance du modèle de Lewis.....	14
2.2	Théorie de la mésomérie.....	14
2.2.1	Formalisme .....	14
2.2.2	Délocalisation des électrons.....	15

2.2.3	Contribution des différentes formes mésomères dans la description de l'édifice .....	15
	Capacité 7 : Ecrire des formes mésomères et discuter de leur stabilité relative .....	16
2.3	La mésomérie en chimie organique .....	17
	Capacité 8 : Ecrire des formes mésomères pour des molécules organiques.....	17
3	VSEPR : Valence Shield Electronics Pairs Repulsion .....	18
3.1	Principe de la méthode .....	18
3.2	Les géométries correspondantes à la formule VSEPR.....	19
	Capacité 9 : Prévoir la géométrie de molécules et d'ions par la méthode V.S.E.P.R. ....	20
3.3	Valeurs réelles des angles de liaison .....	22
3.3.1	Influence des doublets non liants et d'un électron célibataire.....	22
3.3.2	Influence des liaisons multiples.....	22
3.3.3	Influence de l'électronégativité de l'atome central A.....	23
3.3.4	Influence de l'électronégativité des atomes terminaux X.....	23
3.4	Polarité d'une molécule présentant plus de deux atomes .....	24
	Capacité 10 : Prévoir le caractère polaire ou apolaire d'une molécule .....	24
	Travaux dirigés n°2 .....	25

Au sein d'une molécule ou d'un ion, les différents atomes sont reliés par des liaisons de forte énergie ( $\approx 100\text{--}1000 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), appelées liaisons covalentes. Ces entités chimiques ont une taille caractéristique allant de quelques centaines de picomètres à quelques dizaines de nanomètres.

Partons d'observations expérimentales pour introduire ce chapitre : les molécules  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$  existent, mais ni  $\text{He}_2$  ou  $\text{Be}_2$ , alors que  $\text{O}_3$  existe mais pas  $\text{H}_3$ . Comment l'expliquer ?

Cela est directement relié à la structure électronique des atomes impliqués. L'objet de ce chapitre est ainsi d'exploiter les connaissances acquises sur la structure électronique des atomes pour prévoir celle des entités chimiques à plusieurs atomes, les molécules et les ions polyatomiques. La connaissance de la répartition des électrons au sein d'une molécule va permettre de comprendre sa géométrie, ses propriétés physico-chimiques et sa réactivité.

# 1 Modèles de la liaison covalente

La liaison chimique entre deux atomes au sein d'une molécule peut être décrite avec le modèle de Lewis ou avec un modèle quantique, comme la théorie des orbitales moléculaires. Dans les deux cas, l'origine de l'interaction est un partage d'électrons entre les deux atomes. La description d'une liaison chimique doit donc préciser le modèle utilisé.

## 1.1 Modèle de la liaison selon la théorie de Lewis

### 1.1.1 Le symbolisme d'écriture

**Sur l'atome, symbolisé par le symbole représentant l'élément, on ne représentera que la couche électronique périphérique (ou couche électronique de valence).**

*Exemples :* azote ( $Z = 7$ ) :

carbone ( $Z = 6$ ) dans son état fondamental :

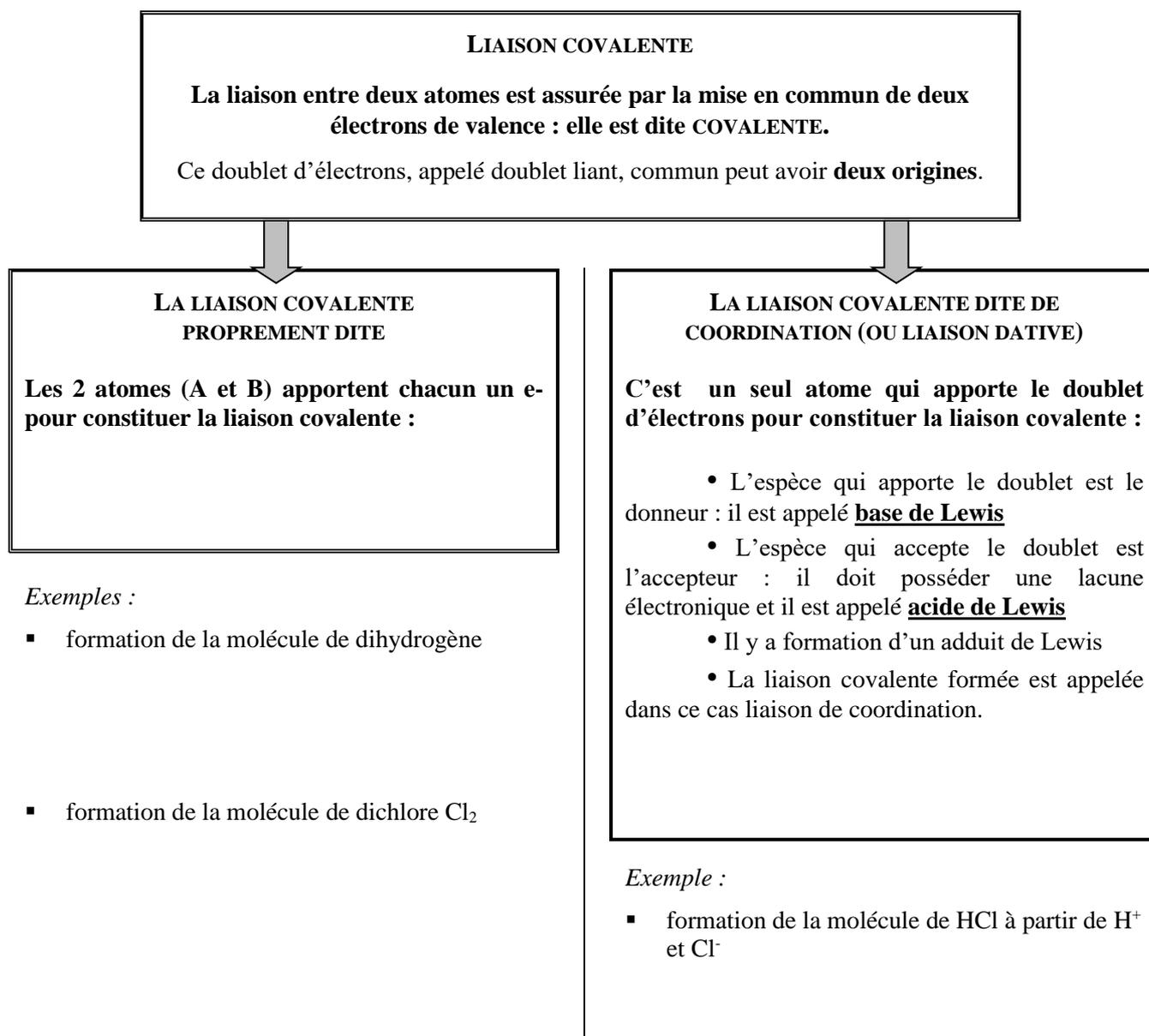
carbone dans un état excité :

Le déplacement d'un électron est symbolisé par une flèche courbe demi-pointe :

Le déplacement d'un doublet d'électrons est symbolisé par une flèche courbe avec une pointe entière :

 **Les flèches courbes doivent toujours partir des électrons (ou de l'électron) mis en jeu et arriver sur un atome ou entre deux atomes !**

### 1.1.2 La liaison covalente selon Lewis



### 1.1.3 Règle du duet, règle de l'octet et exceptions

#### **A retenir :**

##### **Règle de stabilité :**

Chaque atome tend vers la configuration électronique la plus stable

les atomes de la première ligne respectent la **règle du duet** :

*s'approcher de la configuration électronique de l'hélium He (2e-)*

*H va gagner 1 e-*

Les atomes de la deuxième ligne respectent la **règle de l'octet** :

*s'approcher de la configuration électronique du néon Ne (8 e-)*

*valable pour C, N O, F*

Les autres atomes respectent la **règle de l'octet, mais peuvent aller jusqu'à 18 e- :**

*Ce sont les composés hypervalents*

Pour la 3<sup>ème</sup> période, la règle de l'octet s'applique fréquemment mais ces éléments peuvent également entraîner une hypervalence de par la proximité énergétique de la sous-couche 3d.

Exemple pour les éléments Soufre et Phosphore :

$\text{PCl}_5$  (*pentachlorure de phosphore*)

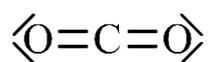
$\text{SF}_6$  (*hexafluorure de soufre*)

### Capacité n°1 : Savoir déterminer si la règle de l'octet est vérifiée

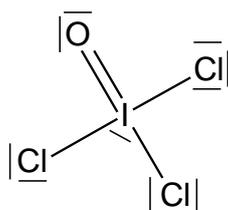
→ La règle de l'octet est-elle vérifiée pour les atomes dans  $\text{N}_2$  ?



→ La règle de l'octet est-elle vérifiée pour les atomes dans  $\text{CO}_2$  ?



→ La règle de l'octet est-elle vérifiée pour les atomes dans  $\text{IOCl}_3$  ?



### 1.1.4 Charges formelles

Lors de l'écriture des formes de Lewis, on indique les charges formelles sur les atomes : elles traduisent l'excédent ou le déficit d'électrons d'un atome dans un édifice polyatomique par rapport à l'atome isolé. Il s'agit de charges résultant d'un bilan théorique et traduisant le transfert d'électrons lors de la création de liaison.

#### CALCUL DES CHARGES FORMELLES :

C'est la charge, que nous noterons  $Z_f$ , que porte un atome dans un édifice en admettant que les électrons des liaisons sont équitablement partagés entre les atomes liés.

(1 doublet liant (dl) =  $1 e^-$  pour chaque atome)

$$Z_f = N_v - N_a$$

Avec

$N_v$ : nb d' $e^-$  de valence de l'atome seul

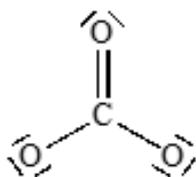
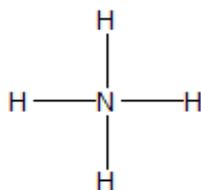
$N_a$ : nombre d'électrons de valence « apparent » dont s'est entouré l'atome dans le schéma de Lewis :  
 $1 e^-$  par dl,  $2 e^-$  par dnl,  $1 e^-$  pour un  $e^-$  célibataire



La somme des charges formelles est nécessairement égale à la charge globale de l'édifice !

#### Capacité 2 : Calculer les charges formelles de chaque atome dans un édifice

→ Placer correctement les charges formelles sur la représentation de Lewis de l'ion ammonium  $NH_4^+$  et de l'ion carbonate  $CO_3^{2-}$  :



### 1.1.5 Méthodologie de l'écriture de Lewis:

#### **A retenir :**

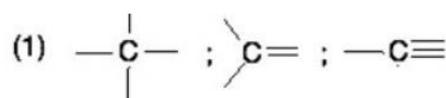
- ① Déterminer le nombre d'électrons de valence de chaque atome isolé de l'édifice moléculaire étudié.
- ② Calculer le nombre total d'électrons de valence  $N_e$   
*⚡ Ne pas oublier la charge dans le cas d'un ion*
- ③ Calculer le nombre de doublets électroniques  $D$  à répartir :  

Si  $N_e$  est pair,  $D = \frac{N_e}{2}$  doublets à répartir  
 Si  $N_e$  est impair,  $D = \frac{N_e - 1}{2}$  doublets à répartir  
 et un électron célibataire
- ④ Utiliser des doublets pour former des liaisons simples entre l'atome central et les atomes périphériques.
- ⑤ Compléter l'octet de chaque atome périphérique.  
*Utiliser judicieusement vos savoirs*
- ⑥ Reporter les doublets restants sur l'atome central  
*Envisager si besoin la formation d'une ou plusieurs liaisons multiples (liaison double ou triple)  
Vérifier l'octet de l'atome central.*
- ⑦ Attribuer à chaque atome sa charge formelle en vérifiant que la somme correspond au nombre de charges électriques de l'espèce.
- ⑧ Envisager le moins de charge formelle possible et en lien avec l'électronégativité des atomes.  
*Envisager si besoin la formation d'une ou plusieurs liaisons multiples (liaison double ou triple)*

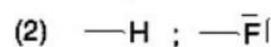
#### **Quelques règles supplémentaires permettent d'éviter des erreurs :**

Rappel : la valence correspond aux nombres de liaisons covalentes que peut former un atome avec un autre atome.

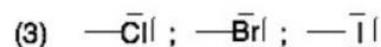
(1) C est en général tétravalent



(2) F et H sont toujours monovalents

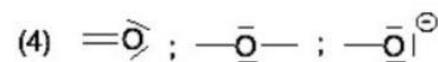


(3) Cl, Br et I sont souvent monovalents

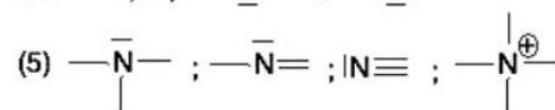


(4) O est souvent bivalent, ou bien monovalent et chargé –

*Rq : Les liaisons simples O-O sont instables ; on les trouve uniquement dans les composés de type peroxydes R-O-O-R (dont le peroxyde d'hydrogène H-O-O-H).*



(5) N est souvent trivalent, ou bien tétravalent et chargé +



→ En général, si un fragment est du type  $AB_n$ , l'atome A occupe la position centrale.

→ Les arrangements symétriques sont les plus courants.

### Capacité 3 : Ecrire une représentation de Lewis

→ Ecrire la représentation de Lewis de l'ion oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

→ Ecrire la représentation de Lewis de l'ion cyanure  $\text{CN}^-$ .

→ Ecrire la représentation de Lewis du monoxyde d'azote  $\text{NO}$ .

→ Ecrire plusieurs représentations de Lewis possibles du dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$ .

## 1.2 Modèle quantique de la liaison

### 1.2.1 Notion d'orbitales moléculaires

La mécanique quantique permet de déterminer les différentes possibilités de placer des électrons autour d'un atome, ces possibilités sont traduites par des orbitales atomiques (OA) associées à différents niveaux d'énergie.

De la même manière, on peut déterminer les niveaux énergétiques des électrons au sein d'une molécule associés à des orbitales moléculaires (OM). Chaque orbitale moléculaire permet de décrire la densité de probabilité de présence de l'électron s'y trouvant.

Pour former une liaison covalente entre 2 atomes, on doit utiliser deux orbitales atomiques contenant chacune un électron appartenant chacun à un des atomes.

L'orbitale moléculaire (OM) de liaison obtenue résulte de la combinaison de ces deux orbitales atomiques (OA) utilisées pour construire la liaison covalente correspondante.

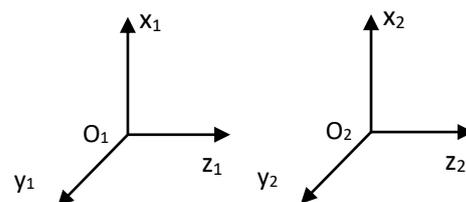
Les règles de combinaisons des OA sont :

- Seules deux OA d'énergie proche et de même symétrie vont interagir
- L'association de 2 OA donne naissance à 2 OM : une liante (+ stable que les OA de départ), une anti-liante (moins stable que les OA de départ). Le doublet liant occupera l'OM liante.

La symétrie joue un rôle très important dans la formation de la liaison. C'est elle qui détermine si le recouvrement de 2 OA est possible ou non, et c'est encore elle qui donne le nom des OM ainsi formées.

### 1.2.2 Les deux types d'OM :

Les OA des 2 atomes sont rapportées dans les repères Oxyz suivants :



Le centre des 2 noyaux sont pris pour origine des repères.

Les 2 atomes vont interagir selon l'axe des z.

#### Recouvrement axial : formation des liaisons covalentes $\sigma$

Il s'agit d'un recouvrement suivant le même axe Oz et qui conduit à la formation des orbitales moléculaires  $\sigma$  (OM liante) et  $\sigma^*$  (OM anti-liante).

Nous nous intéresserons uniquement aux OM liantes qui correspondent aux liaisons de Lewis.

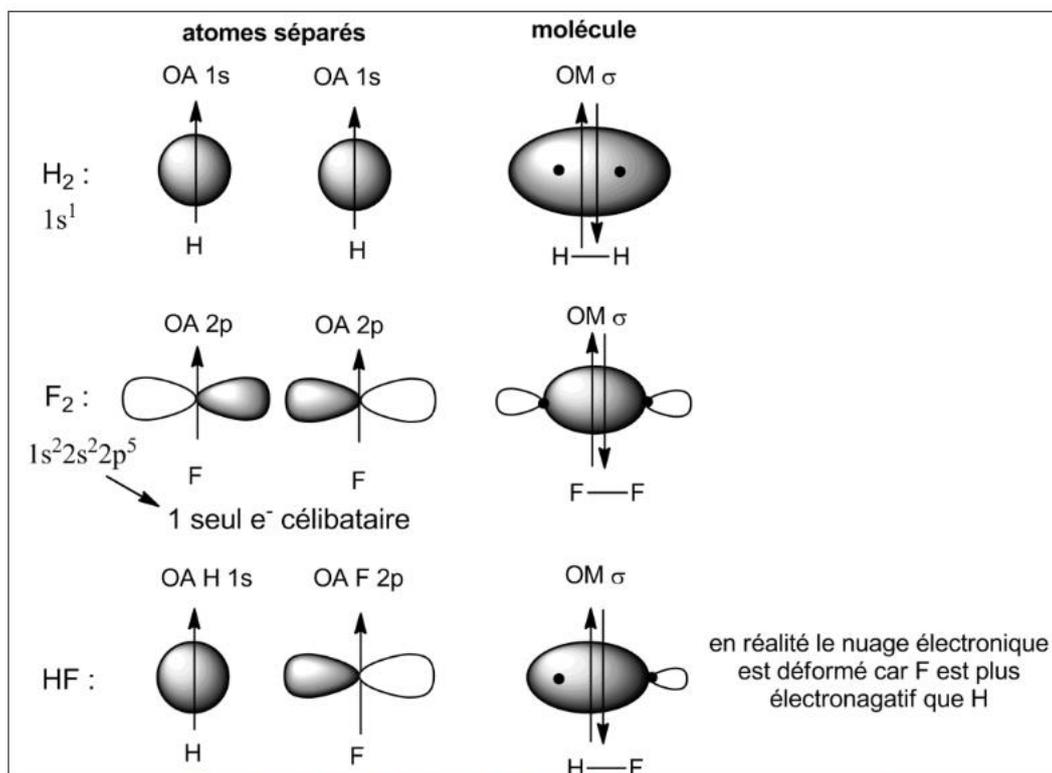


Figure 1 : Représentation des orbitales de valence atomiques et moléculaires pour quelques molécules diatomiques

**A retenir :**

Les OM  $\sigma$  peuvent être obtenues par **recouvrement axial** de 2 OA s ou de 2 OA p ou d'une OA s avec une OA p proches en énergie.

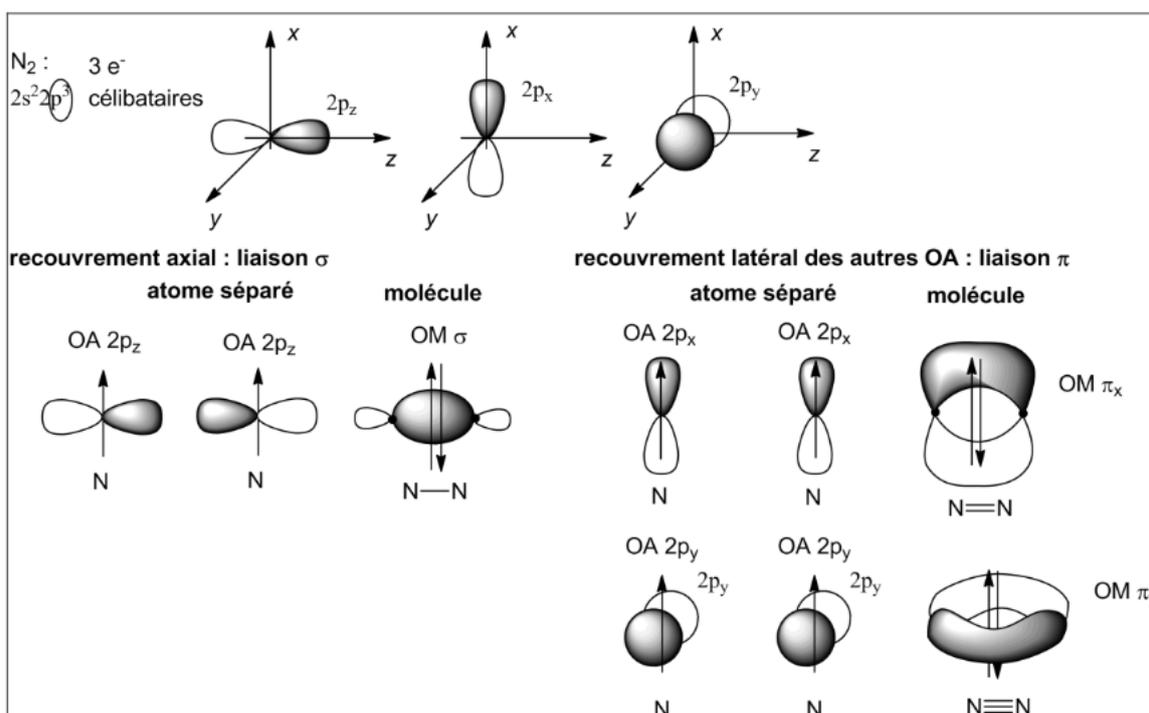
Les OM  $\sigma$  correspondent aux liaisons simples de Lewis.

**Recouvrement latéral : formation des liaisons covalentes  $\pi$**

Il s'agit d'un recouvrement des 2 OA parallèles, soit 2 OA  $p_x$  ou 2 OA  $p_y$ .

De même, ce recouvrement pourra donner selon la combinaison linéaire, une OM liante, notée  $\pi$  ou anti-liante, notée  $\pi^*$ .

Les OM de type x et y sont identiques et ont même énergie.



**Figure 2 : Représentation des orbitales de valence atomiques et moléculaires dans la molécule de diazote**

**A retenir :**

Les OM  $\pi$  peuvent être obtenues par **recouvrement latéral** de 2 OA p.

Les OM  $\pi$  correspondent aux liaisons multiples de Lewis. Mais la théorie de Lewis ne distingue pas liaisons  $\sigma$  et  $\pi$ .

1.2.3 Comparaison des 2 types de liaison :

Le recouvrement latéral des OA est moins favorable que l'interaction axiale ; l'énergie des OM  $\pi$  est donc plus grande que celle des OM  $\sigma$ .

La liaison  $\sigma$  est donc une liaison plus forte et moins fragile que la liaison  $\pi$ .

## 1.3 Paramètres de liaison

### 1.3.1 Longueur de liaison

#### LONGUEUR DE LIAISON

Elle est notée  $d_{A-B}$  ; il s'agit de la distance séparant les noyaux A et B de la liaison A—B.

◆ Pour deux atomes donnés, la longueur de la liaison dépend de la multiplicité de la liaison : quand la multiplicité augmente, la longueur de la liaison diminue.

Exemple :  $d_{(C-C)} = 154 \text{ pm} > d_{(C=C)} = 134 \text{ pm} > d_{(C\equiv C)} = 120 \text{ pm}$

### 1.3.2 Energie de liaison

#### ENERGIE DE LIAISON : $E_{A-B}$

Energie à fournir pour dissocier la molécule A—B à l'état gazeux en 2 radicaux  $A^\bullet$  et  $B^\bullet$ , tous deux à l'état gazeux, selon l'équation-bilan :  $AB_{(g)} = A^\bullet_{(g)} + B^\bullet_{(g)}$   
Son unité : en  $J \cdot mol^{-1}$

Pour deux atomes donnés, l'énergie de la liaison dépend de la multiplicité de la liaison : quand la multiplicité augmente, l'énergie nécessaire pour rompre la liaison augmente.

Exemple :  $E_{C-C} = 345 \text{ kJ} \cdot mol^{-1} < E_{C=C} = 615 \text{ kJ} \cdot mol^{-1} < E_{C\equiv C} = 812 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$

Rq :

### 1.3.3 Moment dipolaire d'une liaison

#### LIAISON COVALENTE POLARISEE :

Lorsque les atomes A et B, engagés dans une liaison covalente AB, présentent des électronégativités différentes (prenons  $\chi_A > \chi_B$ ), le doublet tend à se rapprocher de l'atome le plus électronégatif (A) qui acquiert une charge partielle négative ( $q_A = -\delta \cdot e$ ).

L'autre atome (B) prend alors une charge partielle positive ( $q_B = +\delta \cdot e$ ) et la liaison est dite polarisée :

Rq : Plus la différence d'électronégativité est grande entre les deux atomes, plus la liaison est polarisée. Cette liaison a un caractère ionique de plus en plus marqué.

Si  $\chi(A) \gg \chi(B)$  alors le doublet est quasiment intégralement localisé sur A : la liaison est ionique

**MOMENT DIPOLAIRE**

On définit le **pourcentage ionique d'une liaison A—B** par : **% ionique =  $\delta = \frac{\mu_{AB}}{e \times d_{AB}} \times 100$**

**Capacité 4 : Identifier si une liaison est polarisée**

→ Dans le dihydrogène, la liaison est-elle polarisée ? Si oui, représenter le vecteur moment dipolaire.

→ Dans le fluorure d'hydrogène HF, la liaison est-elle polarisée ? Si oui, représenter le vecteur moment dipolaire.

### Capacité 5 : Calculer le pourcentage ionique d'une liaison

Pour la molécule de chlorure d'hydrogène, on trouve expérimentalement  $m_{\text{HCl}} = 1,07 \text{ D}$  et  $d_{\text{HCl}} = 127 \text{ pm}$ . Déterminer le pourcentage ionique de la liaison H-Cl.

#### 1.3.4 Liaison ionique et solide ionique

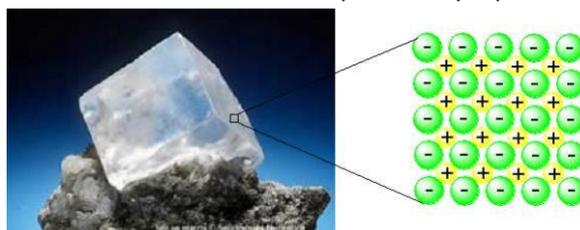
##### **A retenir : Définition d'une liaison ionique**

Si la différence d'électronégativité entre deux atomes est très importante ( $\Delta\chi > 1,7$ ), l'atome le moins électronégatif donne un électron à l'atome le plus électronégatif. Ainsi on ne peut plus parler de liaison covalente, qui implique le partage d'un doublet liant, mais on parle de **liaison ionique** :

l'atome le plus électronégatif porte une charge égale à  $-e$ , il possède un électron de plus que son nombre d'électron de valence, l'atome le moins électronégatif porte une charge égale à  $+e$  ; dans ce modèle,  $\delta = 100\%$ .

##### **A retenir : Définition d'un solide ionique**

Un solide ionique est une espèce chimique constituée d'anions (ions chargés négativement) et de cations (ions chargés positivement). Dans un solide ionique, les anions et les cations s'attirent mutuellement dans toutes les directions de l'espace. Il n'y a pas de paires d'atomes liés.



**Un solide ionique est électriquement neutre** : les charges négatives des anions et les charges positives des cations se compensent exactement.

Le nom de ce composé indique les ions présents, le nom de l'anion suivi de celui du cation.

*Exemples :* le chlorure de sodium est composé de l'anion  $\text{Cl}^-$  et du cation  $\text{Na}^+$   
Le chlorure de calcium est composé de l'anion  $\text{Cl}^-$  et du cation  $\text{Ca}^{2+}$

La formule, dite formule statistique, indique la nature et la proportion des ions présents sans en mentionner les charges ; le cation étant indiqué en 1<sup>er</sup>.

*Exemples :* La formule du chlorure de sodium est  $\text{NaCl}$ .  
La formule du chlorure de calcium est  $\text{CaCl}_2$ .

## Capacité 6 : Déduire de l'électronneutralité la stœchiométrie d'un solide ionique

Le nitrure de silicium est constitué des ions  $N^{3-}$  et  $Si^{4+}$ .

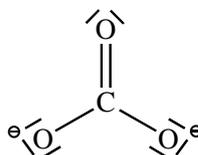
Justifier l'obtention de ces ions et donner la formule de ce solide ionique.

## 2 La liaison covalente délocalisée

### 2.1 Insuffisance du modèle de Lewis

Pour certains édifices, la formule de Lewis ne permet pas de rendre compte de certaines propriétés à l'aide d'une représentation unique.

Prenons l'exemple de l'ion carbonate  $CO_3^{2-}$  :



On mesure expérimentalement une unique longueur pour les trois liaisons carbone-oxygène de l'ion carbonate :  $d = 129$  pm pour chacune des trois liaisons.

Pourtant, d'après la formule de Lewis ci-dessus, on pouvait s'attendre à ce qu'une liaison (la liaison double C=O) soit plus courte que les deux autres liaisons (les liaisons simples C-O).

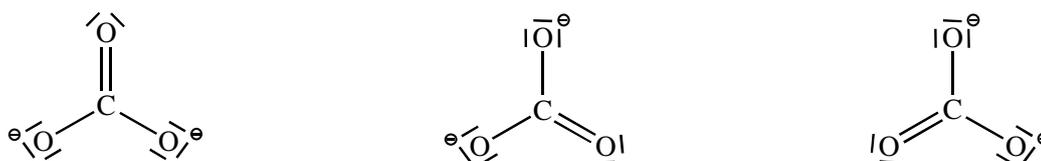
La longueur indiquée dans les tables pour la liaison C=O est 113 pm et pour la liaison C-O est 143 pm.

La mesure expérimentale est donc en contradiction avec l'unique formule de Lewis proposée ci-dessus.

### 2.2 Théorie de la mésomérie

Il arrive que pour une molécule ou un ion, on puisse concevoir plusieurs structures électroniques de Lewis.

Pour l'exemple de l'ion carbonate  $CO_3^{2-}$ , on peut écrire trois structures de Lewis qui diffèrent uniquement par une localisation différente de certains doublets d'électrons :



Dans cet exemple, les trois structures sont équivalentes les unes des autres.

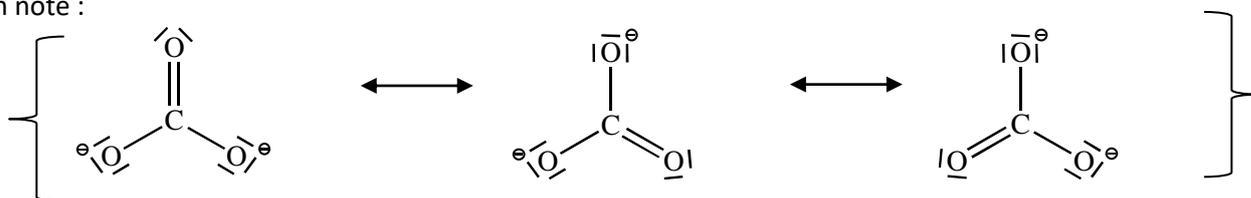
La structure électronique réelle ne peut pas être correctement représentée par un seul de ces schémas.

La structure électronique réelle de l'ion est en fait une moyenne entre ces trois structures.

Chacune de ces trois représentations de Lewis est une **FORME MESOMERE** (également appelée **FORME DE RESONANCE** ou **FORME LIMITE**).

#### 2.2.1 Formalisme

On note :



### METHODE POUR ECRIRE DES FORMES MESOMERES

**Règle 1** Lors de l'écriture des différentes formes mésomères, le squelette de l'édifice polyatomique (= atomes et liaisons simples) reste inchangé  $\Rightarrow$  **EN AUCUN CAS, LA MESOMERIE NE ROMPT OU NE FORME DE LIAISONS SIMPLES !!**

**Règle 2** On passe d'une forme mésomère à une autre **EN DEPLAÇANT DES DOUBLETS : DOUBLETS NON LIANTS OU DOUBLETS ENGAGES DANS DES LIAISONS MULTIPLES.**

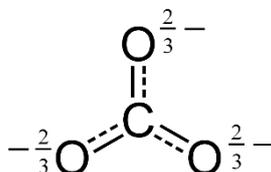
 **Rappel :** Lors du passage d'une forme mésomère limite à une autre, les flèches courbes décrivant les mouvements électroniques **partent d'un doublet non liant ou d'un doublet liant** impliqué dans une liaison multiple ; ces flèches **arrivent au milieu d'une liaison ou sur un atome capable d'accepter un doublet d'électrons.**

**Règle 3** Les formes mésomères sont **ECRITES ENTRE ACCOLADES { }** (ou crochets [ ]) et **SEPREES PAR  $\leftrightarrow$** .

### 2.2.2 Délocalisation des électrons

Dans l'exemple de l'ion  $\text{CO}_3^{2-}$ , trois doublets d'électrons sont **DELOCALISES** sur quatre atomes. Aucune forme mésomère n'existe réellement. Ce ne sont que des schémas de Lewis sur le papier, qui permettent de décrire l'édifice réel.

Celui-ci est **un hybride de résonance** des différentes formes mésomères le décrivant et la délocalisation des électrons apparaîtra par des pointillés.



### 2.2.3 Contribution des différentes formes mésomères dans la description de l'édifice

#### CRITERES POUR DETERMINER LES FORMES MESOMERES LES PLUS CONTRIBUTIVES

Les critères pour déterminer les formes mésomères les plus représentatives de la structure électronique réelle sont classés par ordre de priorité :

**1) Respect de la règle de l'octet pour le maximum des atomes de la deuxième période (carbone, azote, oxygène et fluor).**

**2) Minimisation de la somme totale des charges formelles**

**3) Meilleur accord possible entre les signes des charges formelles et les électronégativités des atomes** (charge négative portée par l'atome le plus électronégatif et charge positive par l'atome le plus électropositif)

 **POUR LES ATOMES A PARTIR DE LA TROISIEME PERIODE** (pour lesquels l'hypervalence est possible), **le critère prioritaire devient la minimisation du nombre de charges formelles** ; cela signifie que l'hypervalence (et donc le non-respect de la règle de l'octet) est préférable si elle minimise le nombre de charges formelles.

**Capacité 7 : Ecrire des formes mésomères et discuter de leur stabilité relative**

→ Ecrire les deux formes mésomères les plus représentatives pour l'ion thiocyanate  $\text{SCN}^-$ . Quelle forme mésomère est la plus représentative de la structure électronique réelle de l'ion ? ( $\chi(\text{N}) > \chi(\text{S})$ )

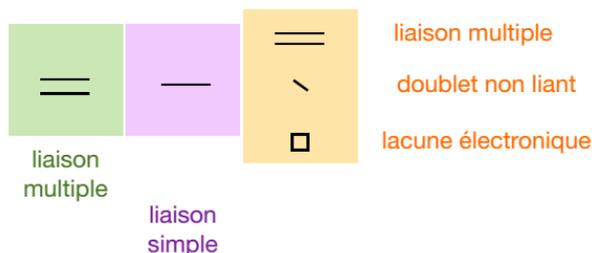
→ Ecrire les différentes formes mésomères les plus représentatives de l'ion sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$ . Discuter de leur stabilité relative.

## 2.3 La mésomérie en chimie organique

**L'existence de formes mésomères est un facteur stabilisant : plus elles sont nombreuses et mettent en jeu un grand nombre d'atomes dans la molécule, plus la structure est stabilisée.**

**L'écriture des formes mésomères en chimie organique permet également de facilement identifier les sites déficitaires et les sites excédentaires en électrons** (sites respectivement qualifiés d'électrophiles et de nucléophiles), ce qui est très important pour comprendre/anticiper la réactivité des molécules.

Une molécule pour laquelle il est possible d'écrire plusieurs formes mésomères est un système conjugué dans lequel on remarquera la succession suivante :



### **Capacité 8 : Ecrire des formes mésomères pour des molécules organiques**

→ Ecrire les formes mésomères les plus représentatives du propène :

→ Ecrire les formes mésomères les plus représentatives du benzène  $C_6H_6$ . En déduire l'hybride de résonance.

Justifier que les six liaisons carbone-carbone du cycle benzénique aient toute la même longueur : 0,140 nm.

### 3 VSEPR : Valence Shield Electronics Pairs Repulsion

#### 3.1 Principe de la méthode

Si la représentation de Lewis n'indique pas la géométrie d'un édifice, il est possible à partir de celle-ci de prévoir l'orientation relative des liaisons issues d'un atome en appliquant le modèle V.S.E.P.R. (= Répulsion des Paires Electroniques des Couches de Valence, R.P.E.C.V. en français).

**La méthode VSEPR est basée sur l'hypothèse simplificatrice que tous les doublets d'électrons, liants et non liants, se repoussent mutuellement et s'éloignent le plus possible les uns des autres de façon à minimiser leur répulsion.**

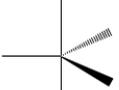
#### METHODE VSEPR

ON ECRIT LA FORMULE VSEPR DE L'EDIFICE POLYATOMIQUE AU NIVEAU DE L'ATOME CENTRAL A SOUS LA FORME :

Ex :  $\text{NH}_3$

$\text{H}_2\text{O}$  :

DANS CES CONDITIONS, LA GEOMETRIE DE L'EDIFICE DEPEND DES VALEURS DE (p+q) :

$p + q = n$	Figure géométrique de répulsion	
2	Segment de droite	
3	Triangle	
4	Tétraèdre	
5	Bi-pyramide à base triangulaire	
6	Octaèdre	

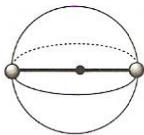
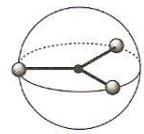
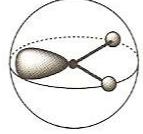
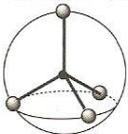
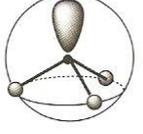
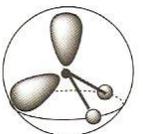


Il est absolument nécessaire d'établir la représentation de Lewis avant d'appliquer la méthode VSEPR.



On ne distingue pas les liaisons doubles et les liaisons simples dans ce modèle.

### 3.2 Les géométries correspondantes à la formule VSEPR

$p+q$	$E_0$ (figures de répulsion)	$E_1$	$E_2$
2	 <b><math>AX_2E_0</math></b> <b>Géométrie linéaire</b> <i>Ex. : CO<sub>2</sub>, BeH<sub>2</sub>, HCN</i> <i>Angles de valence = 180°</i>		
3	 <b><math>AX_3E_0</math></b> <b>Géom. triangulaire</b> <i>Ex. : AlCl<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub></i> <i>Angles de valence = 120°</i>	 <b><math>AX_2E_1</math></b> <b>Géométrie coudée</b> <i>Ex. : O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub></i> <i>Angles de valence ≈ 120° et &lt; 120°</i>	
4	 <b><math>AX_4E_0</math></b> <b>Géom. tétraédrique</b> <i>Ex. : CH<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></i> <i>Angles de valence = 109,5°</i>	 <b><math>AX_3E_1</math></b> <b>Géom. pyramidale à base triangulaire</b> <i>Ex. : NH<sub>3</sub>, SOCl<sub>2</sub></i> <i>Angles de valence ≈ 109,5° et &lt; 109,5°</i>	 <b><math>AX_2E_2</math></b> <b>Géométrie coudée</b> <i>Ex. : H<sub>2</sub>O</i> <i>Angle de valence ≈ 109,5° et &lt; 109,5°</i>

#### **Pour plus d'explications :**

Les structures en  $AX_pE_0$  sont évidentes (recherche de la meilleure répartition possible dans l'espace).

Comme le tableau le met en évidence, les autres structures ( $AX_pE_q$ , avec  $q \neq 0$ ) dérivent de ces premières, puisque les structures de base (figures de répulsion) ne dépendent que de la valeur de  $(p+q)$ . Le positionnement du ou des doublets non liants modifie la géométrie réelle.

Cas  $p + q = 3$  :

Cas  $p + q = 4$  :

**METHODE POUR DETERMINER LA GEOMETRIE VSEPR D'UNE MOLECULE :**

- 1. Déterminer la structure de Lewis de l'entité**
- 2. Identifier l'atome central**
- 3. Ecrire l'entité sous la forme  $AX_pE_q$**
- 4. A l'aide de la valeur de  $(p + q)$  déterminer la figure de répulsion**
- 5. A l'aide de la valeur de  $q$ , déterminer la géométrie réelle**

**Capacité 9 : Prévoir la géométrie de molécules et d'ions par la méthode V.S.E.P.R.**

Déterminer la géométrie des molécules et ions suivants :  $CS_2$  ;  $NH_2^-$  ;  $CCl_3H$  ;  $NO_3^-$  ;  $NO_2^-$  ;  $CO_3^{2-}$



### 3.3 Valeurs réelles des angles de liaison

La méthode VSEPR permet de déterminer la géométrie des édifices polyatomiques mais elle ne permet pas de prévoir les valeurs exactes des angles de liaisons. On peut néanmoins avoir une idée sur leur valeur sachant qu'elles sont plus ou moins modifiées par les facteurs suivants.

#### 3.3.1 Influence des doublets non liants et d'un électron célibataire

**UN DOUBLET NON LIANT A UN EFFET REPULSIF PLUS GRAND QU'UN DOUBLET LIANT.**

**Les interactions répulsives se classent donc ainsi :**

.....

**Un doublet libre E provoque donc une augmentation des angles E-A-X et une diminution des angles X-A-X**

*Exemple :*

	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
Type de géométrie	AX <sub>4</sub>	AX <sub>3</sub> E <sub>1</sub>	AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub>
Angle entre deux doublets A-X	109,5°	106,6°	104,5°

Les géométries de CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O s'inscrivent toutes dans un tétraèdre. L'angle XAX formé devrait donc être dans les trois cas 109,5°. Seul le méthane, en raison de sa symétrie tétraédrique réelle, est conforme à cette prévision. Pour NH<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O, les angles de valence sont plus petits car la présence de respectivement un et deux doublets non liants entraîne la fermeture de l'angle de valence.

#### 3.3.2 Influence des liaisons multiples

Les liaisons multiples ayant une expansion spatiale plus grande, leur présence a tendance à ouvrir davantage l'angle entre elles et les autres liaisons.

**•Répulsions (A=X/A=X) > Répulsions (A=X/A-X) > Répulsions (A-X/A-X)**

*Exemple :*

Dans le formaldéhyde (CH<sub>2</sub>O), de géométrie triangulaire (AX<sub>3</sub>), les 3 liaisons devraient former 3 angles de 120°. Or, la valeur réelle de l'angle formé par les 2 liaisons C—H est 116°.

### 3.3.3 Influence de l'électronégativité de l'atome central A

**POUR UN ATOME TERMINAL X DONNE, PLUS L'ATOME CENTRAL A EST ELECTRONEGATIF, PLUS LA VALEUR DE L'ANGLE VALENTIEL AUGMENTE.**

*Exemple :*

	NH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>	AsH <sub>3</sub>	SbH <sub>3</sub>
Electronégativité de l'atome central	3,04	2,19	2,18	2,05
Angle entre deux doublets A-X	106,6°	93,3°	91,8°	91,3°

Plus l'atome central est électronégatif et plus les liaisons A-H sont polarisées. Dans NH<sub>3</sub>, les trois doublets liants sont davantage "attirés" par l'azote, leurs interactions mutuelles à proximité de l'atome central sont donc accentuées, ce qui entraîne une ouverture de l'angle.

### 3.3.4 Influence de l'électronégativité des atomes terminaux X

**POUR UN ATOME CENTRAL A DONNE, PLUS L'ATOME TERMINAL EST ELECTRONEGATIF, PLUS LA VALEUR DE L'ANGLE VALENTIEL DIMINUE.**

*Exemple :*

	PF <sub>3</sub>	PCl <sub>3</sub>	PBr <sub>3</sub>	PI <sub>3</sub>
Electronégativité de X	3,98	3,16	2,96	2,66
Angle entre deux doublets A-X	97,8°	100,3°	101,5°	102°

Plus l'atome terminal est électronégatif et plus les liaisons P-X sont polarisées. Dans PF<sub>3</sub>, où la différence d'électronégativité entre les atomes est la plus grande, les trois doublets liants sont davantage éloignés de l'atome central, leurs interactions mutuelles à proximité de l'atome central sont donc affaiblies, ce qui entraîne une fermeture de l'angle.

### 3.4 Polarité d'une molécule présentant plus de deux atomes

**De nombreuses molécules possèdent un MOMENT DIPOLAIRE NON NUL et sont dites POLAIRES. Celles qui ne possèdent PAS DE MOMENT DIPOLAIRE sont dites APOLAIRES.**

LE MOMENT DIPOLAIRE D'UNE MOLECULE EST OBTENU PAR LA SOMME VECTORIELLE DES MOMENTS DIPOLAIRES ASSOCIES AUX DIFFERENTES LIAISONS :

$$\vec{\mu}_{\text{molécule}} = \sum \vec{\mu}_{\text{liaison}}$$

Pour effectuer cette somme vectorielle, il est donc indispensable de connaître la géométrie de la molécule.



Le moment dipolaire est une somme vectorielle. Les liaisons de la molécules peuvent donc être polarisées tandis que la molécule est apolaire (somme vectorielle nulle).

Rq : Les barycentres des charges + et – sont confondus dans une molécule apolaire.

#### Capacité 10 : Prévoir le caractère polaire ou apolaire d'une molécule

→ La molécule de dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> est-elle polaire ou apolaire ?

→ La molécule d'eau H<sub>2</sub>O est-elle polaire ou apolaire ?

→ La molécule d'ammoniac NH<sub>3</sub> est-elle polaire ou apolaire ?

## Travaux dirigés n°2

Remarque préliminaire : ne pas hésiter à se servir du tableau périodique pour trouver les configurations électroniques de la couche de valence plus rapidement ; les lacunes électroniques et les doublets non liants doivent obligatoirement apparaître dans les schémas de Lewis...

### Ex.1 : Structure de Lewis de composés de la 2<sup>e</sup> période (n=2) (\*\*\*)

- Donner les schémas de Lewis des composés suivants :  
 $\text{H}_2\text{S}$                        $\text{BeCl}_2$                        $\text{N}_2$                        $\text{CH}_3^-$                        $\text{NH}_2^-$   
 $\text{H}_2\text{CO}_3$                       (C étant l'atome central)  
 $\text{N}_2\text{O}$                       (un atome N étant l'atome central)

### Ex.2: Structures de Lewis de composés hypervalents (n≥3) (\*\*\*)

- Donner les structures de Lewis des composés suivants :  
 $\text{SO}_3$                        $\text{H}_2\text{SO}_4$                        $\text{OSCl}_2$                        $\text{O}_2\text{SCl}_2$                        $\text{CrO}_4^{2-}$

### Ex.3: Lacunes électroniques (\*)

- Donner les schémas de Lewis des deux composés intervenant dans la réaction  $2 \text{AlCl}_3 \leftrightarrow \text{Al}_2\text{Cl}_6$  et expliquer cette réaction (indice : il faut faire apparaître des charges...).

### Ex.4 : Structures de Lewis et formes mésomères diverses (\*\*\*)

- Donner les schémas de Lewis des composés suivant en faisant apparaître des charges et des lacunes si nécessaire (pour  $\text{OPCl}_3$ , donner la forme qui respecte la règle de l'octet) :  
 $\text{CF}_4$                        $\text{PH}_3$                        $\text{SiH}_4$                        $\text{MgCl}_2$                        $\text{OPCl}_3$
- Reprendre l'exemple de  $\text{OPCl}_3$  en écrivant sa forme mésomère non chargée.
- Faire de même avec les oxoacides du chlore, les H étant reliés aux O, sans rechercher les formes mésomères :  
 $\text{ClOH}$                        $\text{ClO}_2\text{H}$                        $\text{ClO}_3\text{H}$                        $\text{ClO}_4\text{H}$

### Ex.5 : Mésoéries diverses (\*\*\*)

- Donner les formules mésomères des ions carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  (3 mésomères), nitrate  $\text{NO}_3^-$  (3 mésomères), perchlorate  $\text{ClO}_4^-$  (4 mésomères), sulfite  $\text{SO}_3^{2-}$  (3 mésomères) et sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$ .
- Préciser le mésomère majoritaire de l'ion nitrosonium  $\text{NO}^+$ .

### Ex.6 : Géométrie des molécules (\*\*\*)

- Prévoir la géométrie des molécules et ions de l'Ex.1 et l'Ex.4

### Ex.7 : Composé ionique du phosphore (\*)

Un des composés phosphore-chlore ionique est  $\text{PCl}_4^+$ .

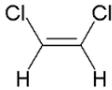
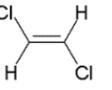
- Donner la structure de Lewis et la géométrie de ce composé.

**Ex.8 : Moment dipolaire (\*\*\*)**

1. Donner la structure de Lewis de CO. Les charges sont-elles en accord avec l'électronégativité ?
2. En supposant le modèle ci-dessus effectif, évaluer le moment dipolaire théorique.  
(Données :  $l_{CO}=115\text{pm}$ ,  $1D=0,33.10^{-29}\text{C.m}$ ,  $e=1,6.10^{-19}\text{C}$ )
3. En réalité, on mesure  $\mu=0,15D$ . Calculer alors le pourcentage de caractère ionique de CO et interpréter.

**Ex °9 : Moments dipolaires de molécules organiques (\*)**

Donner les schémas de Lewis des composés organiques suivants et préciser s'ils sont polaires

- 1) (Z)-1,2-dichloroéthène :  4) acide cyanhydrique HCN
- 2) (E)-1,2-dichloroéthène  5) dichlorométhane  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$
- 3) Méthanal  $\text{H}_2\text{CO}$  6) tétrachlorométhane  $\text{CCl}_4$

**Ex.10 : Chimie de l'azote (Agrégation interne) (\*)**

1. Donner la structure de Lewis et les formes mésomères des espèces chimiques suivantes (sans oublier de préciser le mésomère prépondérant) :  
 $\text{NO}_2^+$        $\text{NO}_2^-$        $\text{NO}_3^-$        $\text{NO}^+$        $\text{N}_2$        $\text{N}_2\text{O}$
2. Montrer que la formule proposée pour l'ion  $\text{NO}_2^-$  permet de justifier l'existence du nitrométhane  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  et du nitrite de méthyle  $\text{CH}_3\text{ONO}$ .
3. Donner les deux structures de Lewis de  $\text{NO}_2$ , l'une comportant un électron célibataire localisé sur l'azote, l'autre un électron célibataire localisé sur l'oxygène. A partir des deux formes mésomères précédentes, proposer 3 formules développées possibles pour le tétroxyde de diazote  $\text{N}_2\text{O}_4$ .
4. Prévoir la géométrie des trois composés suivant par la théorie VSEPR :  
 $\text{NO}_2$        $\text{NO}_2^+$        $\text{NO}_2^-$
5. Donner une structure de Lewis pour  $\text{H}_3\text{CCN}$  et  $\text{H}_3\text{CNC}$ .  
Prévoir également la géométrie de ces deux molécules.

## FORMULAIRE

- **Règle de stabilité :**

Chaque atome tend vers la configuration électronique la plus stable

les atomes de la première ligne respectent la **règle du duet** :

*s'approcher de la configuration électronique de l'hélium He (2e-)*

*H va gagner 1 e-*

Les atomes de la deuxième ligne respectent la **règle de l'octet** :

*s'approcher de la configuration électronique du néon Ne (8 e-)*

*valable pour C, N, O, F*

Les autres atomes respectent la **règle de l'octet, mais peuvent aller jusqu'à 18 e-** :

*Ce sont les composés hypervalents*

- **Décompte des électrons :**

**Compter les électrons de valence dans une molécule :**

On compte tous les électrons des doublets non liants

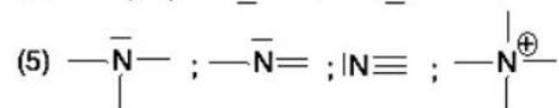
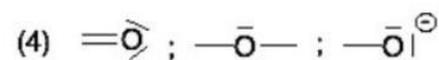
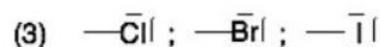
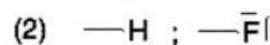
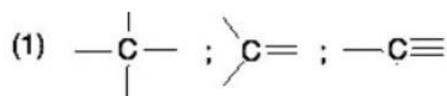
Et tous les électrons des doublets liants.

**Compter les électrons pour calculer la charge formelle d'un atome :**

On compte tous les électrons des doublets non liants

Et la moitié des électrons des doublets liants.

- **Savoir judicieux sur les éléments:**



• **Lewis :**

① Déterminer le nombre d'électrons de valence de chaque atome isolé de l'édifice moléculaire étudié.

② Calculer le nombre total d'électrons de valence  $N_e$   
*⚡ Ne pas oublier la charge dans le cas d'un ion*

③ Calculer le nombre de doublets électroniques  $D$  à répartir :

*Si  $N_e$  est pair,  $D = \frac{N_e}{2}$  doublets à répartir*

*Si  $N_e$  est impair,  $D = \frac{N_e - 1}{2}$  doublets à répartir  
et un électron célibataire*

④ Utiliser des doublets pour former des liaisons simples entre l'atome central et les atomes périphériques.

⑤ Compléter l'octet de chaque atome périphérique.  
*Utiliser judicieusement vos savoirs*

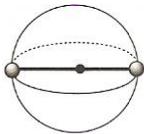
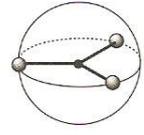
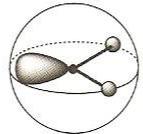
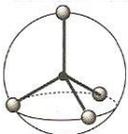
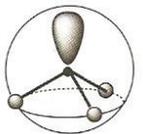
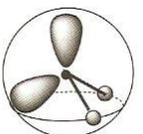
⑥ Reporter les doublets restants sur l'atome central  
*Envisager si besoin la formation d'une ou plusieurs liaisons multiples (liaison double ou triple)  
Vérifier l'octet de l'atome central.*

⑦ Attribuer à chaque atome sa charge formelle en vérifiant que la somme correspond au nombre de charges électriques de l'espèce.

• **Mésomérie :**

1. Le squelette de la molécule reste inchangé (atome et liaisons simples ne sont pas modifiés). Seuls les doublets non liants et les liaisons multiples évoluent.
2. Les formes mésomères sont écrites entre accolades [ ] et séparées par le symbole  $\leftrightarrow$
3. Les doublets d'électrons se déplacent :  
si une flèche arrive entre deux atomes, alors il y a création d'une liaison multiple.  
si une flèche arrive sur un atome, alors il y a création d'un doublet non liant.
4. Entre deux formes mésomères, **laquelle est la plus stable ?**
  - 4.1. La plus stable est celle qui respecte « **au mieux** » l'octet :
  - 4.2. La plus stable est celle qui minimise le nombre de charge formelle
  - 4.3. La plus stable est celle qui met la charge  $\oplus$  sur l'atome le plus électropositif et la charge  $\ominus$  sur l'atome le plus électronégatif.

• **VSEPR :**

$p+q$	$E_0$ (figures de répulsion)	$E_1$	$E_2$
2	 $AX_2E_0$ Géométrie linéaire		
3	 $AX_3E_0$ Géom. triangulaire	 $AX_2E_1$ Géométrie coudée	
4	 $AX_4E_0$ Géom. tétraédrique	 $AX_3E_1$ Géom. pyramidale à base triangulaire	 $AX_2E_2$ Géométrie coudée