

- Description des molécules et des ions polyatomiques -

<i>Notions et contenus</i>	<i>Capacités exigibles</i>
<p>Modèles de la liaison covalente</p> <ul style="list-style-type: none"> - Modèle de Lewis de la liaison covalente localisée. - Modèle quantique de la liaison : recouvrement des OA, notion de liaison σ et de liaison π. - Longueur et énergie de la liaison covalente. - Représentation de Lewis d'une molécule ou d'un ion polyatomique. Hypervalence. - Modèles de la liaison covalente délocalisée : mésomérie. 	<ul style="list-style-type: none"> - Relier qualitativement à la notion de recouvrement des OA les différences d'ordres de grandeur des énergies des liaisons σ et π pour une liaison entre deux atomes de carbone. - Citer les ordres de grandeur de longueurs et d'énergies de liaisons covalentes. - Établir une ou des représentations de Lewis pertinentes pour une molécule ou un ion polyatomique. - Identifier les enchaînements donnant lieu à une délocalisation électronique dans une entité et représenter les formules mésomères limites d'une entité chimique. - Mettre en évidence une éventuelle délocalisation électronique à partir de données sur les longueurs de liaison.
<p>Géométrie et polarité des entités chimiques</p> <ul style="list-style-type: none"> - Géométrie d'une molécule ou d'un ion polyatomique ; modèle VSEPR. Représentation de Cram. 	<ul style="list-style-type: none"> - Associer qualitativement la géométrie d'une entité à la minimisation de son énergie. - Prévoir et interpréter les structures de type AX_n avec $n \leq 4$ et AX_pE_q avec $p + q = 3$ ou 4. - Interpréter des écarts entre les prévisions du modèle VSEPR et des données structurales.
<ul style="list-style-type: none"> - Liaison polarisée, moment dipolaire, entité polaire. - Pourcentage d'iconicité d'une liaison, limites du modèle de la liaison covalente localisée et du modèle de la liaison ionique. 	<ul style="list-style-type: none"> - Prévoir l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent d'une molécule ou d'un ion et représenter, le cas échéant, la direction et le sens du moment dipolaire. - Déduire de l'électroneutralité de la matière la stoechiométrie d'un solide ionique.

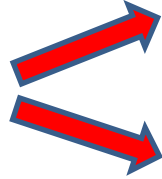
Gaz nobles



Réactivité chimique quasi-nulle

Cause : configurations électroniques $1s^2$, $1s^2 2s^2 2p^6$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$...

Autres
éléments
chimiques



Perte ou gain d'électron(s) pour devenir isoélectronique
du gaz noble le plus proche : FORMATION D'IONS
MONOATOMIQUES

Association avec d'autres atomes au sein de MOLECULES
ou d'IONS POLYATOMIQUES

I- Liaison covalente localisée

1) Théorie de Lewis

☛ La stabilité particulière des molécules et des ions polyatomiques a pour origine la formation de liaisons covalentes entre les atomes, une liaison COVALENTE correspondant à **la mise en commun de tout ou partie des électrons de valence de deux atomes (théorie de Lewis – 1916)**

On rencontre 3 types de liaisons covalentes dans les édifices polyatomiques :

Nombre d'électrons de valence partagés	Type de liaison covalente	Symbolisation
2	Liaison simple	1 doublet liant (DL) A – B
4	Liaison double	2 doublets liants A = B
6	Liaison triple	3 doublets liants A ≡ B

On rencontre 3 types de liaisons covalentes dans les édifices polyatomiques :

Nombre d'électrons de valence partagés	Type de liaison covalente	Symbolisation
2	Liaison simple	1 doublet liant (DL) A – B
4	Liaison double	2 doublets liants A = B
6	Liaison triple	3 doublets liants A ≡ B



Une fois les électrons de valence mis en commun, ils appartiennent indifféremment aux deux atomes et restent localisés entre ces deux atomes, d'où le terme « liaison covalente localisée ».

Les atomes ne mettent pas forcément en commun tous leurs électrons de valence pour se lier entre eux. Les électrons de valence qui ne sont pas mis en commun se regroupent par deux (si possible) en restant autour de l'atome auquel ils appartiennent : ils forment alors des **Doublets Non Liants (DNL)** .

2) Règles de stabilité

Un atome voit :

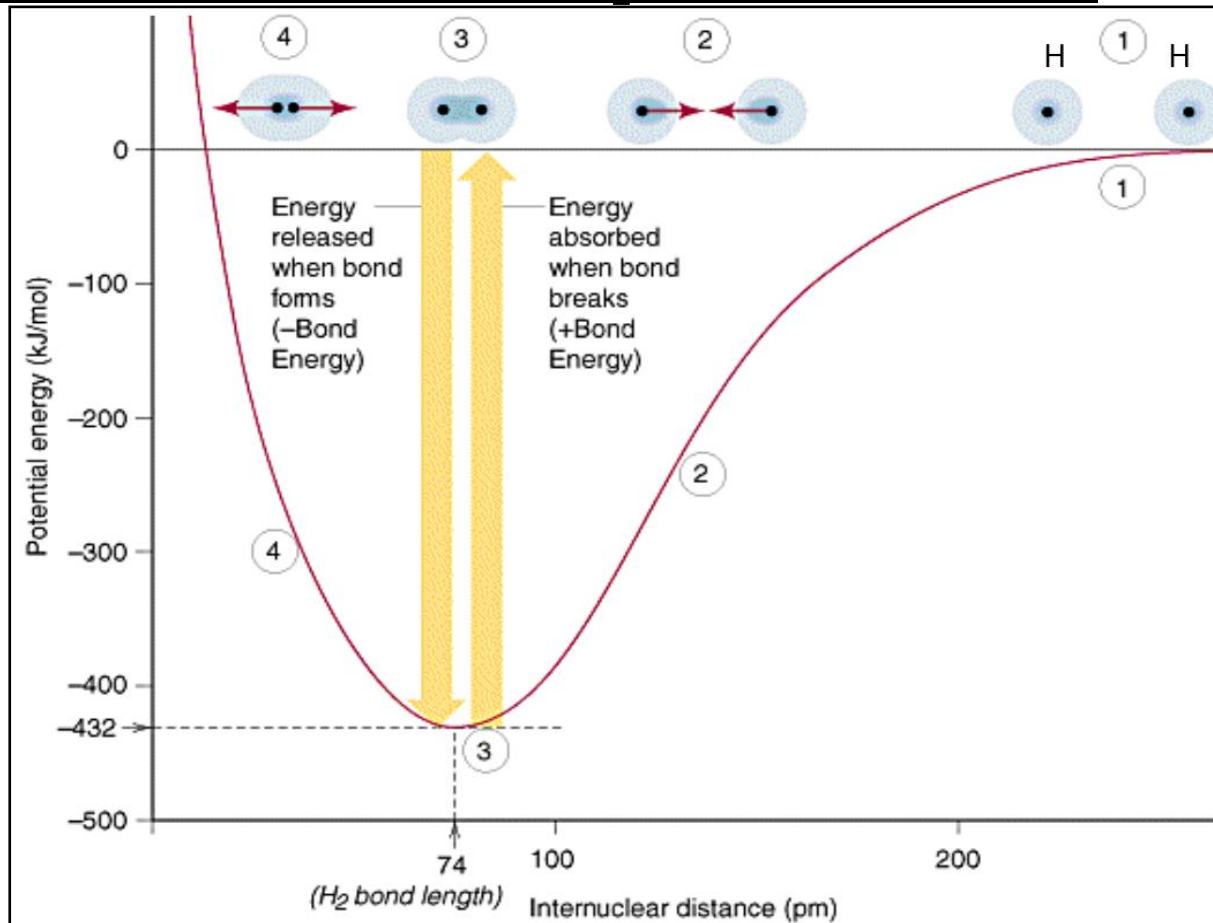
ses propres électrons de valence

+ ceux partagés par son voisin

➡ **Saturation** de la sous-couche « **1s** » ou des sous-couches « **ns** » et « **np** », comme le gaz noble qui le suit !

- ✓ **Règle du duet** : L'élément **hydrogène** s'entoure d'**un doublet d'électron (DL)** pour remplir totalement sa sous-couche de valence « **1s** ».
- ✓ **Règle de l'octet** : Les éléments de la **2^{ème}** et de la **3^{ème} période** s'entourent de **4 doublets d'électrons (DL + DNL)** pour remplir totalement leurs sous-couches de valence « **ns** » et « **np** ».

3) Grandeurs caractéristiques de la liaison



✓ Longueur de liaison d_{AB} :

Distance séparant le centre des deux noyaux A et B quand la répulsion internucléaire et l'attraction entre les noyaux et les nuages électroniques s'équilibrent.

A - B	d_{AB}	D_{AB}	A - B	d_{AB}	D_{AB}	A - B	d_{AB}	D_{AB}
H - H	74	436	H - C	109	415	H - N	101	390
H - F	92	570	H - Cl	127	432	H - Br	141	366
C - C	154	345	C = C	134	615	C \equiv C	120	812
C - N	147	305	C = N	126	615	C \equiv N	116	890
C - O	143	356	C = O	120	743	C \equiv O	113	1076
C - F	135	439	C - Cl	177	327	C - Br	194	276
N - N	145	159	N = N	125	418	N \equiv N	110	945
N - O	145	210						
O - O	147	143	O = O	121	498	O - F	142	190
F - F	142	159	F - Cl	163	251	F - Br	176	250
Cl - Cl	199	243	Cl - Br	214	218	Cl - I	232	211
Br - Br	229	193	Br - I	254	179	I - I	267	151

◆ Ordre de grandeur :

La **centaine** de **pm**

◆ Evolution : dépend de la nature de **A** et **B** et de la multiplicité de la liaison :

d_{AB} diminue quand la multiplicité de la liaison augmente.

✓ Energie de liaison D_{AB} : **Energie à fournir pour casser homolytiquement la liaison A-B** en phase gazeuse (**chaque atome récupère un e^-**) selon :



◆ Ordre de grandeur : La **centaine** de **$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$**

◆ Evolution : dépend de la nature de **A** et **B** et de la multiplicité de la liaison

D_{AB} augmente quand la multiplicité de la liaison augmente (liaison + forte)

✓ Energie de liaison D_{AB} : **Energie à fournir pour casser homolytiquement la liaison A-B** en phase gazeuse (**chaque atome récupère un e^-**) selon :



◆ Ordre de grandeur : La **centaine** de **$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$**

◆ Evolution : dépend de la nature de A et B et de la multiplicité de la liaison :

D_{AB} augmente quand la multiplicité de la liaison augmente (liaison + forte)



Pourquoi l'énergie d'une liaison covalente double C=C est-elle inférieure au double de l'énergie d'une liaison covalente simple C-C ?

$D(C-C) = 345 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $D(C=C) = 615 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

➔ Modèle quantique de la liaison covalente :

Un DOUBLET LIANT

= association de 2 e^- de valence

= combinaison de 2 Orbitales Atomiques

= formation d'Orbitales Moléculaires

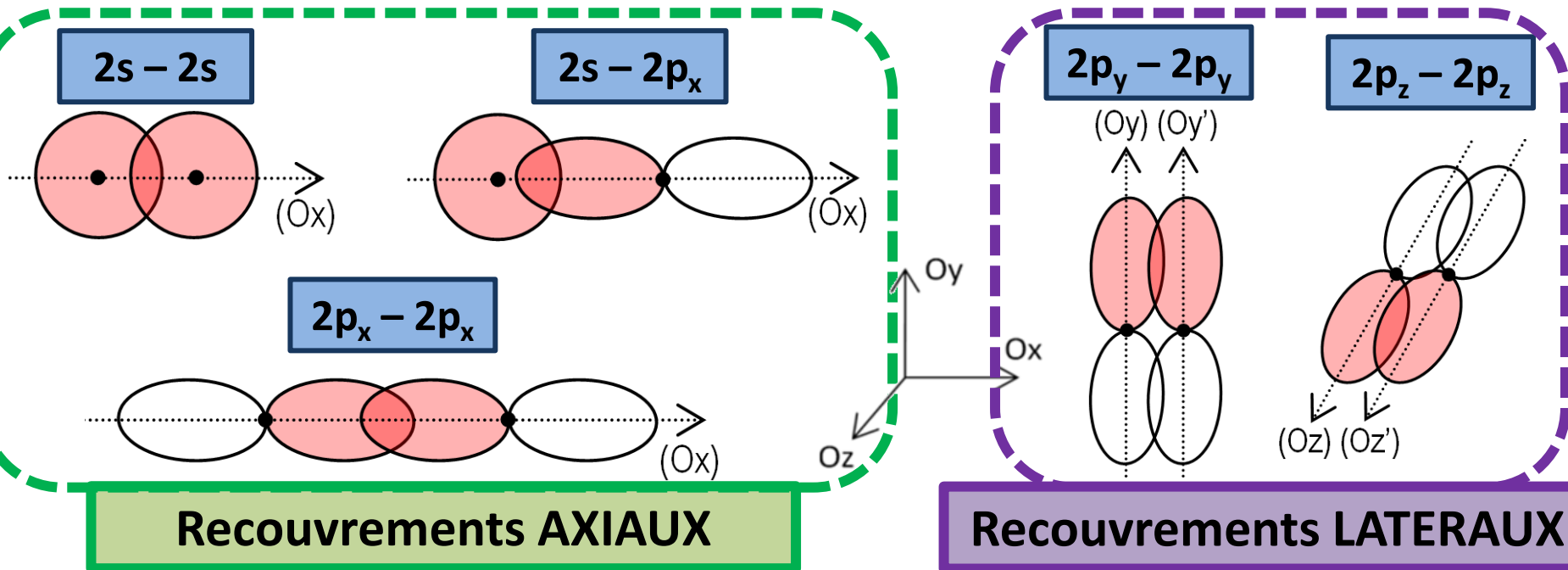
➔ Modèle quantique de la liaison covalente :

- Seules les **OA de valence proches en énergie** et possédant des **éléments de symétrie communs** peuvent interagir : on parle de **RECouvreMENT des OA**.
- **Principe de recouvrement maximum** : plus le recouvrement entre les OA de valence est important, plus la liaison est forte.

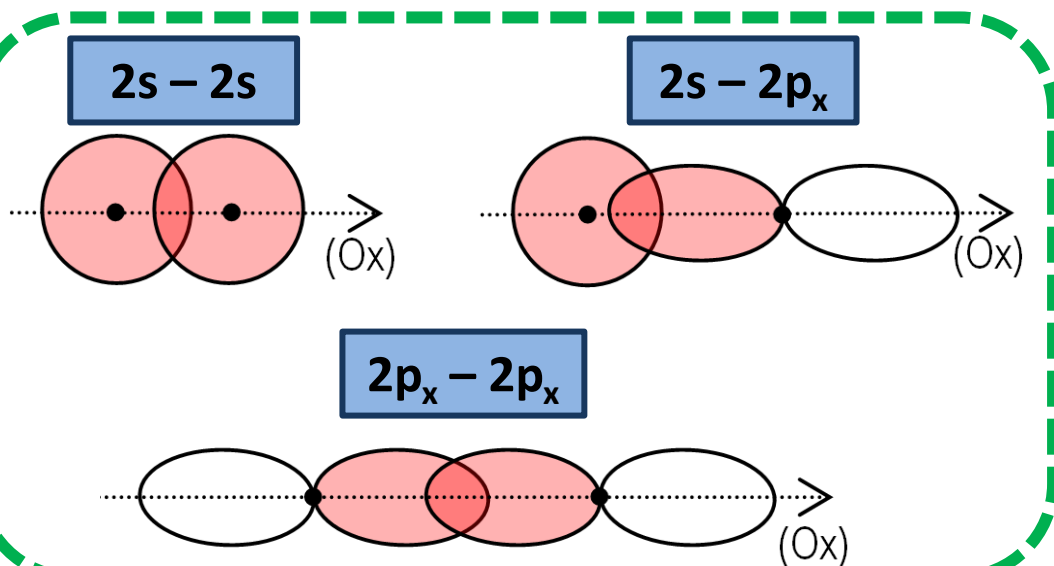
[C] = 1s² 2s² 2p² donc **4 OA de valence pour le carbone** :

l'orbitale **2s** + les 3 orbitales **2p** (**2p_x**, **2p_y**, **2p_z**)

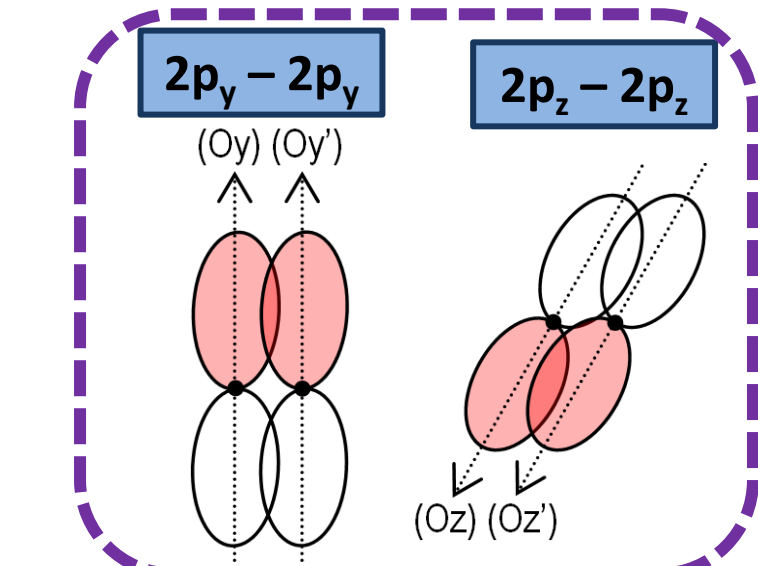
2 C qui se rencontrent = **5 combinaisons possibles** entre OA de valence



- Seules les **OA de valence proches en énergie** et possédant des **éléments de symétrie communs** peuvent interagir : on parle de **RECouvreMENT des OA**.
- **Principe de recouvrement maximum** : plus le recouvrement entre les OA de valence est important, plus la liaison est forte.



Recouvrements AXIAUX

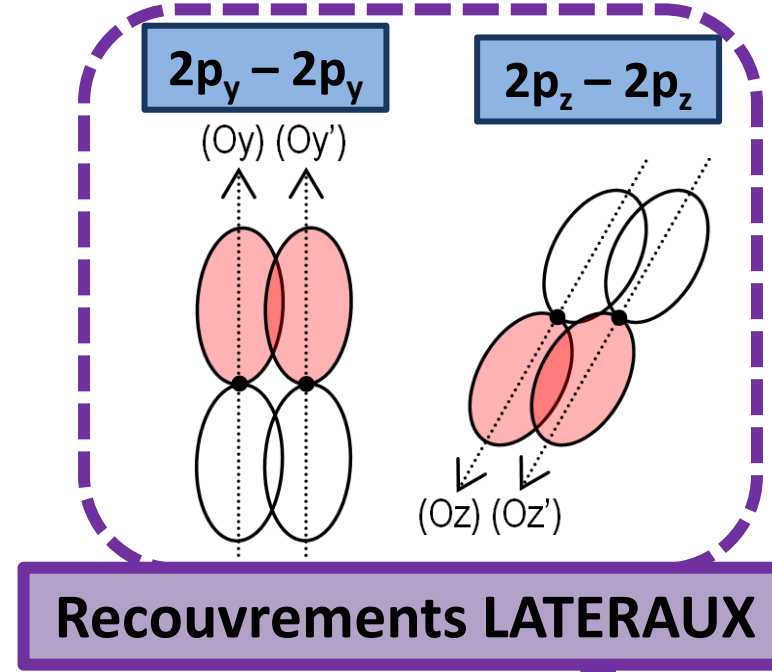
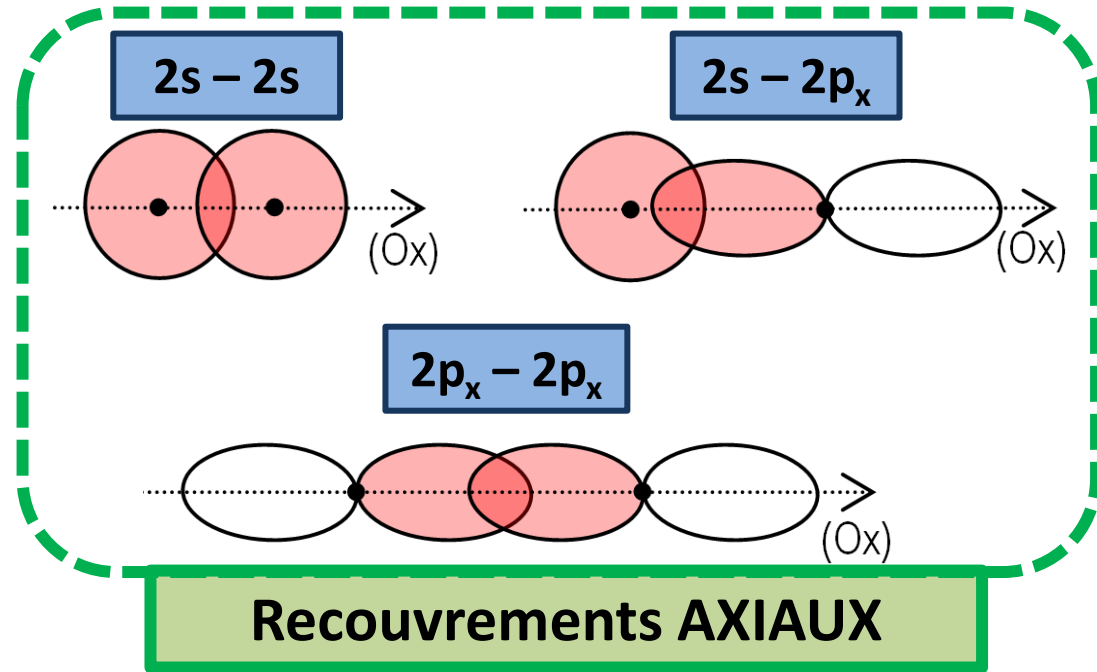


Recouvrements LATÉRAUX

- **Liaison de type σ** : liaison obtenue par **recouvrement AXIAL** de 2 OA ayant le même axe de symétrie.



La probabilité de présence d'un électron est **importante** ENTRE les deux noyaux.



• **Liaison de type σ** : liaison obtenue par **recouvrement AXIAL** de 2 OA ayant le même axe de symétrie.



La probabilité de présence des électrons est **importante** ENTRE les deux noyaux.

• **Liaison de type π** : liaison obtenue par **recouvrement LATÉRAL** de 2 OA ayant un axe de symétrie parallèle (mais pas confondu).



La probabilité de présence des électrons est **faible** ENTRE les deux noyaux mais **importante** DE PART ET D'AUTRE de l'axe internucléaire.

• Liaison de type σ : liaison obtenue par **recouvrement AXIAL** de 2 OA ayant le même axe de symétrie.

• Liaison de type π : liaison obtenue par **recouvrement LATERAL** de 2 OA ayant un axe de symétrie parallèle (mais pas confondu) ;

Liaison covalente SIMPLE = liaison σ

Liaison covalente DOUBLE = liaison σ + liaison π

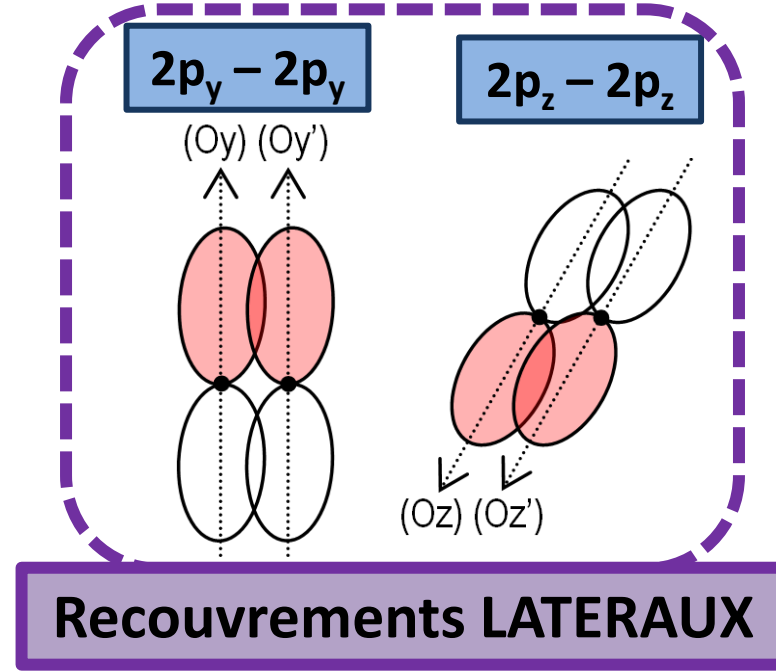
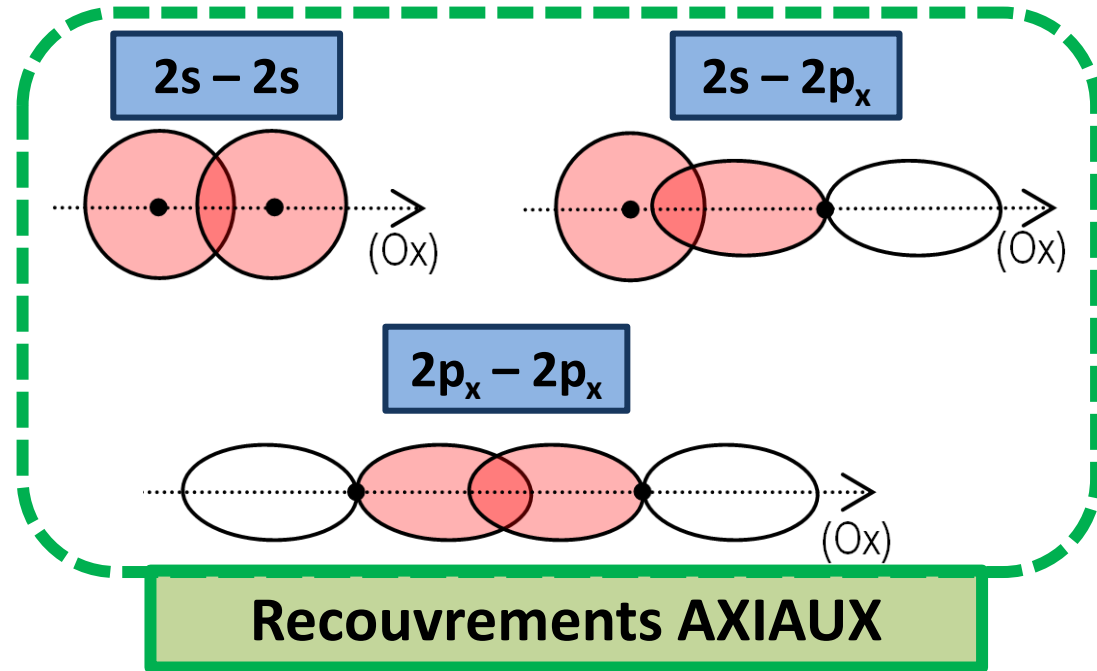
☒ - L'énergie des liaisons C–C et C=C valent respectivement $D(\text{C–C}) = 345 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $D(\text{C=C}) = 615 \text{ kJ.mol}^{-1}$. En déduire l'énergie de la liaison π présente dans la liaison covalente double C=C. Conclure.

$$D(\text{C–C}) = D(\sigma) \quad \text{et} \quad D(\text{C=C}) = D(\sigma) + D(\pi) \quad \text{donc : } D(\pi) = D(\text{C=C}) - D(\sigma)$$

$$\underline{\text{AN}} \rightarrow D(\pi) = 615 - 345 \quad \text{soit} \quad \underline{D(\pi) = 270 \text{ kJ.mol}^{-1} < D(\sigma)}$$

• Comparaison de l'énergie de la liaison σ et de la liaison π :

Une **liaison π est plus fragile qu'une liaison σ** car il y a moins de recouvrement entre les OA.



☒ - L'énergie des liaisons C–C et C=C valent respectivement $D(\text{C–C}) = 345 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $D(\text{C=C}) = 615 \text{ kJ.mol}^{-1}$. En déduire l'énergie de la liaison π présente dans la liaison covalente double C=C. Conclure.

$$D(\text{C–C}) = D(\sigma) \quad \text{et} \quad D(\text{C=C}) = D(\sigma) + D(\pi) \quad \text{donc : } D(\pi) = D(\text{C=C}) - D(\sigma)$$

$$\underline{\text{AN}} \rightarrow D(\pi) = 615 - 345 \quad \text{soit} \quad \underline{D(\pi) = 270 \text{ kJ.mol}^{-1} < D(\sigma)}$$

• Comparaison de l'énergie de la liaison σ et de la liaison π :

Une liaison π est plus faible qu'une liaison σ car il y a moins de recouvrement entre les OA.

☞ - L'énergie des liaisons C–C et C=C valent respectivement $D(\text{C–C}) = 345 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $D(\text{C=C}) = 615 \text{ kJ.mol}^{-1}$. En déduire l'énergie de la liaison π présente dans la liaison covalente double C=C. Conclure.

$$D(\text{C–C}) = D(\sigma) \quad \text{et} \quad D(\text{C=C}) = D(\sigma) + D(\pi) \quad \text{donc : } D(\pi) = D(\text{C=C}) - D(\sigma)$$

$$\underline{\text{AN}} \rightarrow D(\pi) = 615 - 345 \quad \text{soit } \underline{D(\pi) = 270 \text{ kJ.mol}^{-1} < D(\sigma)}$$

• Comparaison de l'énergie de la liaison σ et de la liaison π :

Une liaison π est plus fragile qu'une liaison σ car il y a moins de recouvrement entre les OA.



L'impossibilité de rotation autour de l'axe Carbone-Carbone pour les alcènes se justifie par la présence d'une liaison π ...

4) Représentation de Lewis

Elle permet de **visualiser la répartition des éléments chimiques et de leurs électrons de valence** dans un édifice polyatomique.

Conseils et méthodes pour obtenir une représentation de Lewis

- 1- Déterminer le nombre total x d'électrons de valence de l'édifice en additionnant tous les électrons de valence apportés par les atomes (dans le cas d'un ion, ajouter ou retirer un nombre d'électrons égal à la charge de l'ion).
- 2- Les électrons de valence se répartissant par paires, déduire le nombre d de doublets d'électrons de valence (liants + non liants) présents dans l'édifice par la formule : $d = x / 2$.

4) Représentation de Lewis

Elle permet de **visualiser la répartition des éléments chimiques et de leurs électrons de valence** dans un édifice polyatomique.

Conseils et méthodes pour obtenir une représentation de Lewis

- 1- Déterminer le nombre total x d'électrons de valence de l'édifice en additionnant tous les électrons de valence apportés par les atomes (dans le cas d'un ion, ajouter ou retirer un nombre d'électrons égal à la charge de l'ion).
- 2- Les électrons de valence se répartissant par paires, déduire le nombre d de doublets d'électrons de valence (liants + non liants) présents dans l'édifice par la formule : $d = x / 2$.
- 3- Répartir les atomes en suivant les conseils suivants :
 - H est souvent aux extrémités ;
 - Les éléments les plus déficitaires en électrons sont souvent au centre de l'édifice ;
 - Une molécule *acide* présente un H lié à un oxygène ;
- 4- Commencer par relier les atomes périphériques à l'atome central par des liaisons covalentes simples.
- 5- Placer les doublets restants provisoirement en tant que doublets non liants :
 - **d'abord** autour des atomes périphériques pour compléter leur octet ;
 - **s'il en reste**, sur l'atome central.
- 6- Si l'atome central ne vérifie pas la règle de l'octet (déficit d'électrons), constituer des liaisons doubles, voire triples, en déplaçant des doublets non liants mis provisoirement sur les atomes périphériques, de façon à compléter l'octet de l'atome central tout en préservant l'octet des atomes périphériques.
- 7 - Indiquer quand c'est nécessaire les *charges formelles** pour chaque atome.

* charges formelles : il apparaît des charges sur les atomes quand on observe une différence entre le nombre n_1 d'électrons de valence de l'atome isolé et le nombre n_2 d'électrons de valence qu'aurait cet atome dans la molécule si on partageait équitablement les deux électrons de chaque doublet liant dans lesquels il est engagé. Le nombre de charge formelle d'un atome dans une molécule vaut $n_1 - n_2$.

On attribue **1 électron** pour chaque **doublet liant** qui entoure l'atome

On attribue **2 électrons** pour chaque **doublet non liant** qui entoure l'atome

⇒ Exemples : Proposer une représentation de Lewis pour les molécules ou ions polyatomiques suivants.


5) Limites de la règle de l'octet

La règle de l'octet ne s'applique qu'aux éléments de la 2^{ème} et de la 3^{ème} période de la classification périodique. En réalité, **elle s'applique très souvent aux éléments C, N, O et F mais elle est moins systématique pour les autres éléments ...**

a) Composés déficients en électrons :

⇒ Exemple : l'hydrure de béryllium BeH_2 : $d = (2 + 2 \times 1) / 2$
 $=$ 2 doublets



- ♦ Il manque 2 doublets d'électrons à Be pour qu'il vérifie la règle de l'octet.
- ♦ Ce manque est représenté par deux lacunes électroniques () qui symbolisent chacune **1 doublet manquant pour respecter l'octet**.

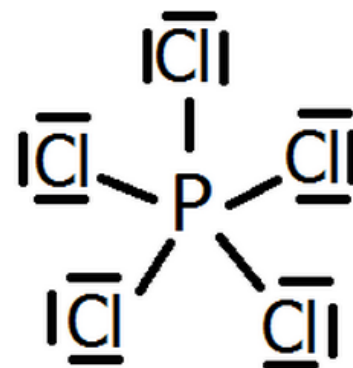
☛ Conclusion : Les éléments des trois premières colonnes (1-2-13) **peuvent s'entourer de moins de 4 doublets d'électrons**.

b) Composés hypervalents :

⇒ Exemple : le pentachlorure de phosphore PCl_5 :
 $d = (5 + 5 \times 7) / 2 =$ 20 doublets

L'élément phosphore s'entoure de 5 doublets !

☛ Conclusion : A partir de la 3^{ème} période , certains éléments peuvent s'entourer de **plus de 4 doublets d'électrons** : on dit qu'ils sont hypervalents.



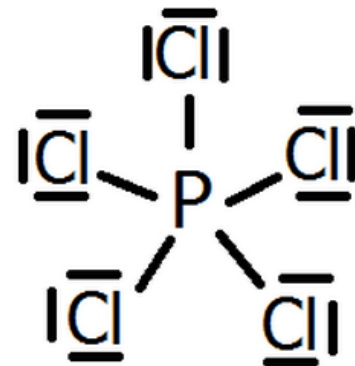
b) Composés hypervalents :

⇒ Exemple : le pentachlorure de phosphore PCl_5 :

$$d = (5 + 5 \times 7) / 2 = \underline{\underline{20 \text{ doublets}}}$$

L'élément phosphore s'entoure de 5 doublets !

☛ Conclusion : A partir de la 3^{ème} période , certains éléments peuvent s'entourer de **plus de 4 doublets d'électrons** : on dit qu'ils sont hypervalents.

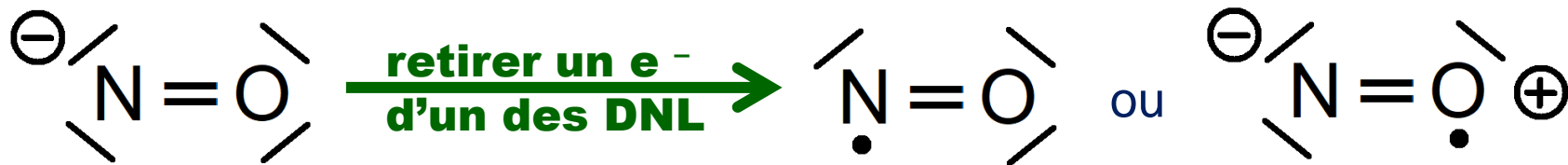


c) Les radicaux :

⇒ Exemple : le monoxyde d'azote NO : $d = (5 + 6) / 2 = \underline{\underline{5,5 \text{ doublets}}}$

Soit $d = \underline{\underline{5 \text{ doublets} + 1 e^- \text{ célibataire}}}$.

METHODE : arrondir au nombre de doublets supérieur puis **retirer un e^- d'un des DNL**



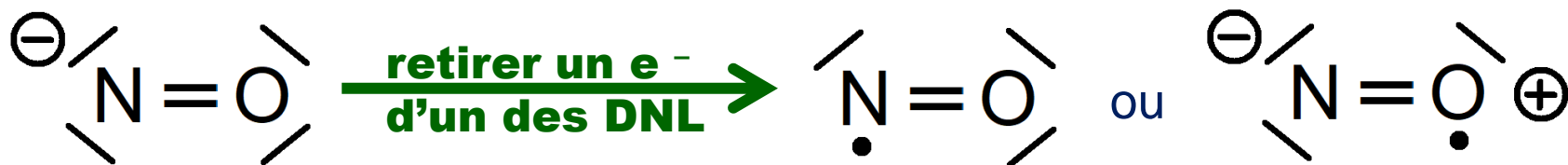
Structure de NO^- avec 6 doublets

☛ Conclusion : Quand le nombre d'électrons de valence n'est pas pair, la représentation de Lewis fait apparaître un e^- célibataire.

c) Les radicaux :

⇒ Exemple : le monoxyde d'azote **NO** : $d = (5 + 6) / 2 = \underline{5,5 \text{ doublets}}$

Soit $d = \underline{5 \text{ doublets} + 1 e^- \text{ célibataire}}$.



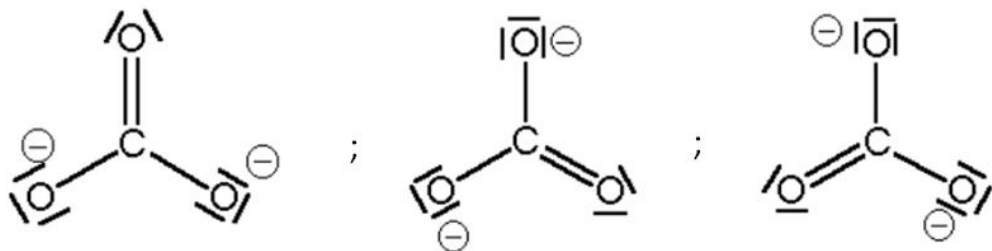
Structure de **NO⁻** avec 6 doublets

☛ Conclusion : Quand le nombre d'électrons de valence n'est pas pair, la représentation de Lewis fait apparaître un e⁻ célibataire.

II- Liaison covalente délocalisée

1) Formes mésomères et théorie de la mésomérie

Représentations de Lewis de l'ion carbonate établies au I-4) :



Données stéréochimiques expérimentales concernant l'ion carbonate :

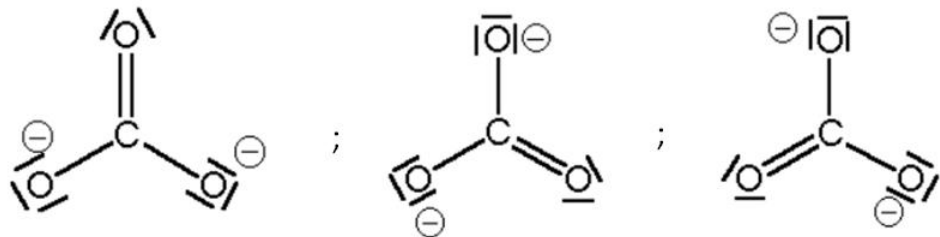
Toutes les liaisons carbone-oxygène mesurent 129 pm

✗ - Prises INDIVIDUELLEMENT, ces représentations de Lewis sont en désaccord avec les données stéréochimiques : pourquoi ? car une des liaisons CO est double, donc devrait être plus courte que les deux autres qui sont simples.

II- Liaison covalente délocalisée

1) Formes mésomères et théorie de la mésomérie

Représentations de Lewis de l'ion carbonate établies au I-4) :



Données stéréochimiques expérimentales concernant l'ion carbonate :

Toutes les liaisons carbone-oxygène mesurent 129 pm

✂- Prises INDIVIDUELLEMENT, ces représentations de Lewis sont en désaccord avec les données stéréochimiques : pourquoi ? car une des liaisons CO est double, donc devrait être plus courte que les deux autres qui sont simples.

✂- $d(\text{C}=\text{O}) = 120 \text{ pm}$; $d(\text{C}-\text{O}) = 143 \text{ pm}$. Comment interpréter la longueur de la liaison carbone/oxygène dans l'ion carbonate ? elle est intermédiaire entre une liaison simple CO et une liaison double CO, comme si on faisait une moyenne des trois représentations de Lewis.

☛ Définition : On appelle FORMES MESOMERES d'une molécule des représentations de Lewis ayant le même enchaînement des atomes, mais différant par la répartition des liaisons multiples, des doublets non liants et des électrons célibataires.

Meilleure description de l'édifice obtenue en faisant une MOYENNE des formes mésomères

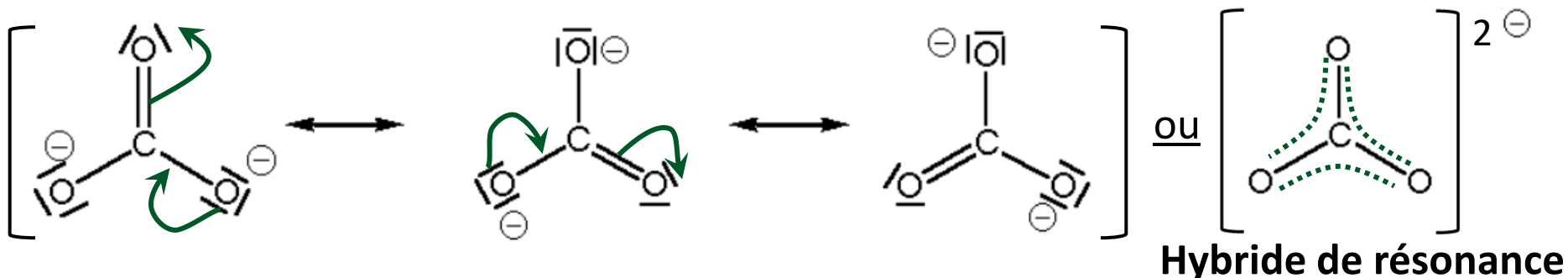
☛ **Définition** : On appelle **FORMES MESOMERES** d'une molécule des représentations de Lewis ayant le *même enchaînement des atomes*, mais *différant par la répartition des liaisons multiples, des doublets non liants et des électrons célibataires*.

Meilleure description de l'édifice obtenue en faisant une MOYENNE des formes mésomères

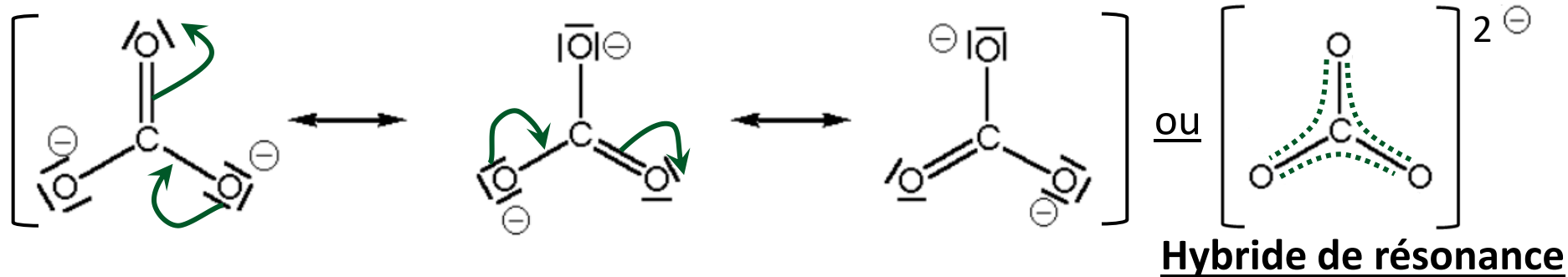
DOUBLE FLECHE entre les formes mésomères

Déplacement de doublets d'une forme à l'autre

Ensemble des formes entre CROCHETS



➔ Les trois liaisons C/O ont la même longueur, intermédiaire entre simple et double (**SIMPLE** les deux-tiers du temps et **DOUBLE** le tiers du temps restant).



➔ Les trois liaisons C/O ont la même longueur, intermédiaire entre simple et double (**SIMPLE** les deux-tiers du temps et **DOUBLE** le tiers du temps restant).

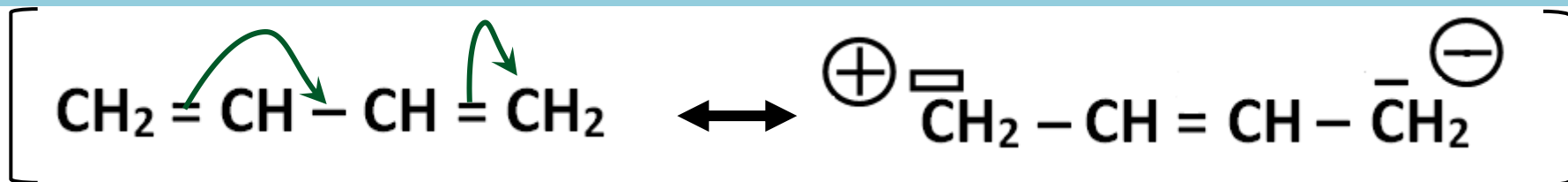


- ♦ *L'existence de formes mésomères traduit l'aptitude des électrons à pouvoir se délocaliser d'un endroit à un autre de l'édifice polyatomique : c'est pourquoi on parle de « **liaisons covalentes délocalisées** ».*
- ♦ *Plus un édifice présente de formes mésomères et plus il est stable ...*

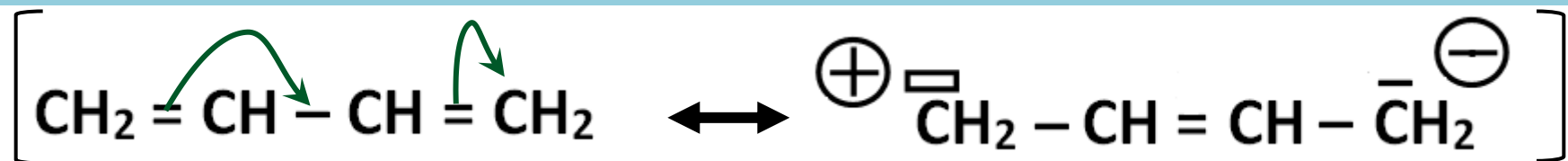


Quels sont les enchaînements qui peuvent donner lieu à une délocalisation électronique ?

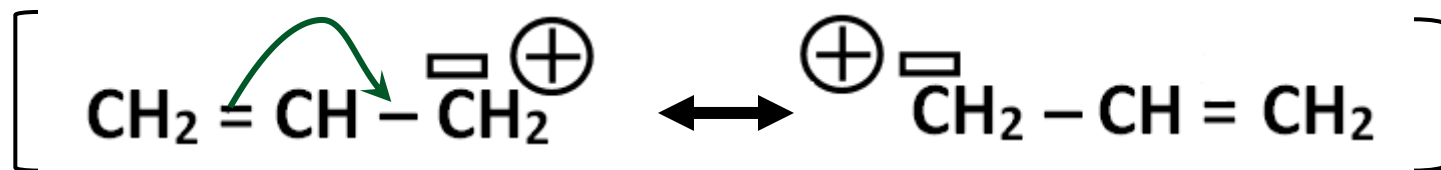
① Liaison multiple (π) – Liaison simple (σ) – Liaison multiple (π)



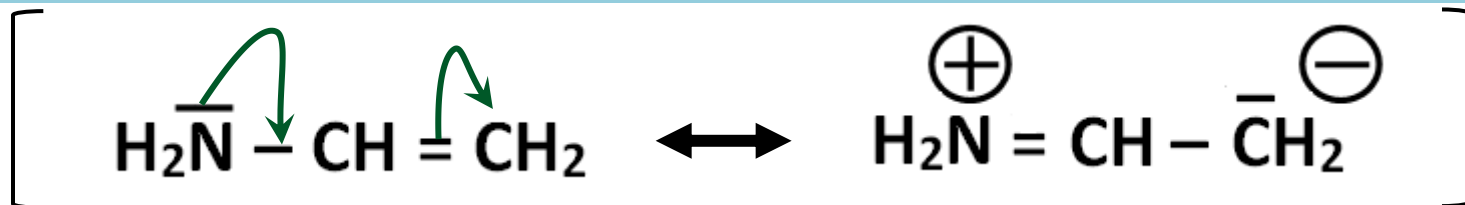
① Liaison multiple (π) – Liaison simple (σ) – Liaison multiple (π)



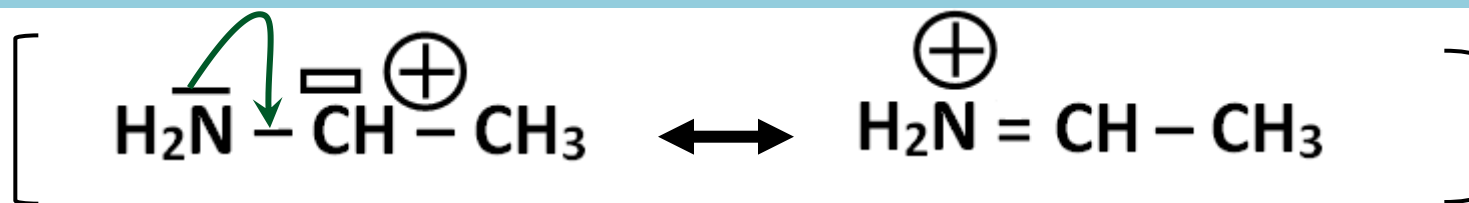
② Liaison multiple (π) – Liaison simple (σ) – Lacune (v)



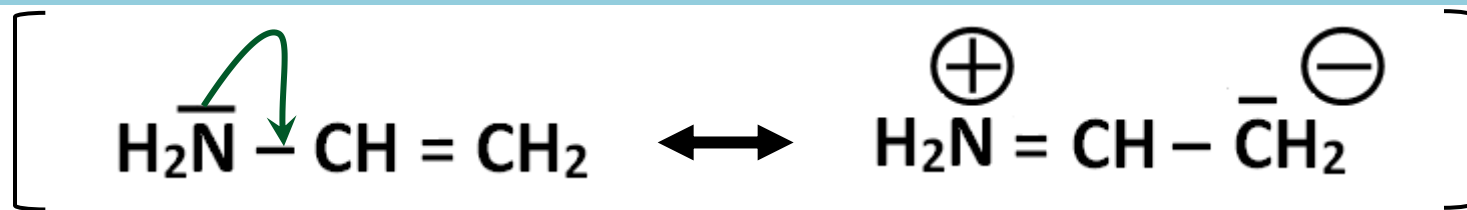
③ Doublet non liant (n) – Liaison simple (σ) – Liaison multiple (π)



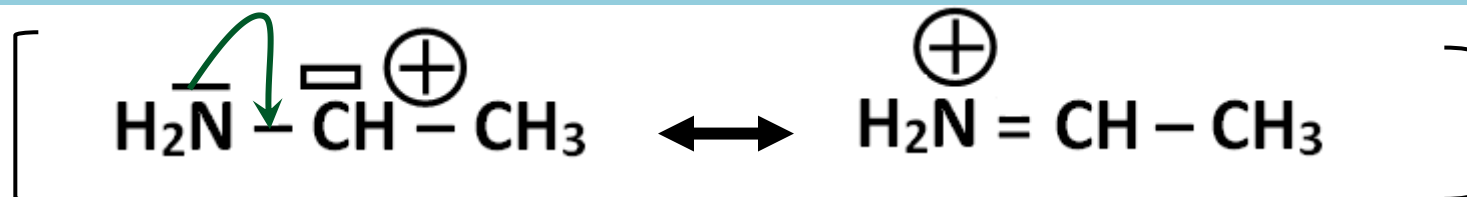
④ Doublet non liant (n) – Liaison simple (σ) – Lacune (v)



③ Doublet non liant (n) – Liaison simple (σ) – Liaison multiple (π)



④ Doublet non liant (n) – Liaison simple (σ) – Lacune (v)



2) Représentativité d'une forme mésomère

☛ *Certaines formes mésomères sont plus proches de la réalité que d'autres.* Ce sont celles qui :

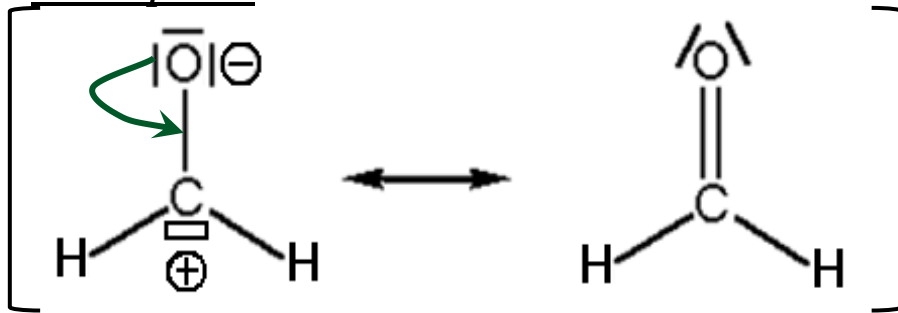
- ♦ font **respecter la règle de l'octet** à un maximum d'atomes ;
- ♦ font **apparaître le moins de charges formelles** : l'hypervalence peut parfois y contribuer pour les éléments de la troisième période et plus ;
- ♦ attribuent les **charges formelles négatives aux atomes les plus électronégatifs** et les **charges formelles positives aux atomes les moins électronégatifs**.

2) Représentativité d'une forme mésomère

☛ **Certaines formes mésomères sont plus proches de la réalité que d'autres.** Ce sont celles qui :

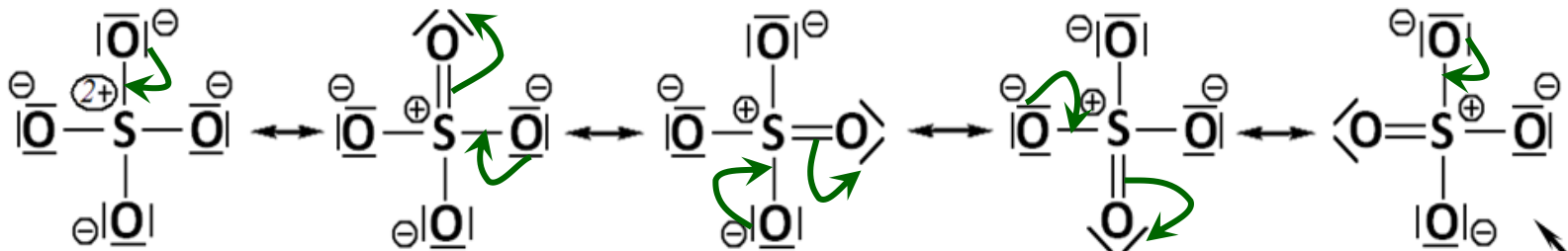
- ♦ font **respecter la règle de l'octet** à un maximum d'atomes ;
- ♦ font **apparaître le moins de charges formelles** : l'hypervalence peut parfois y contribuer pour les éléments de la troisième période et plus ;
- ♦ attribuent les **charges formelles négatives aux atomes les plus électronégatifs** et les **charges formelles positives aux atomes les moins électronégatifs**.

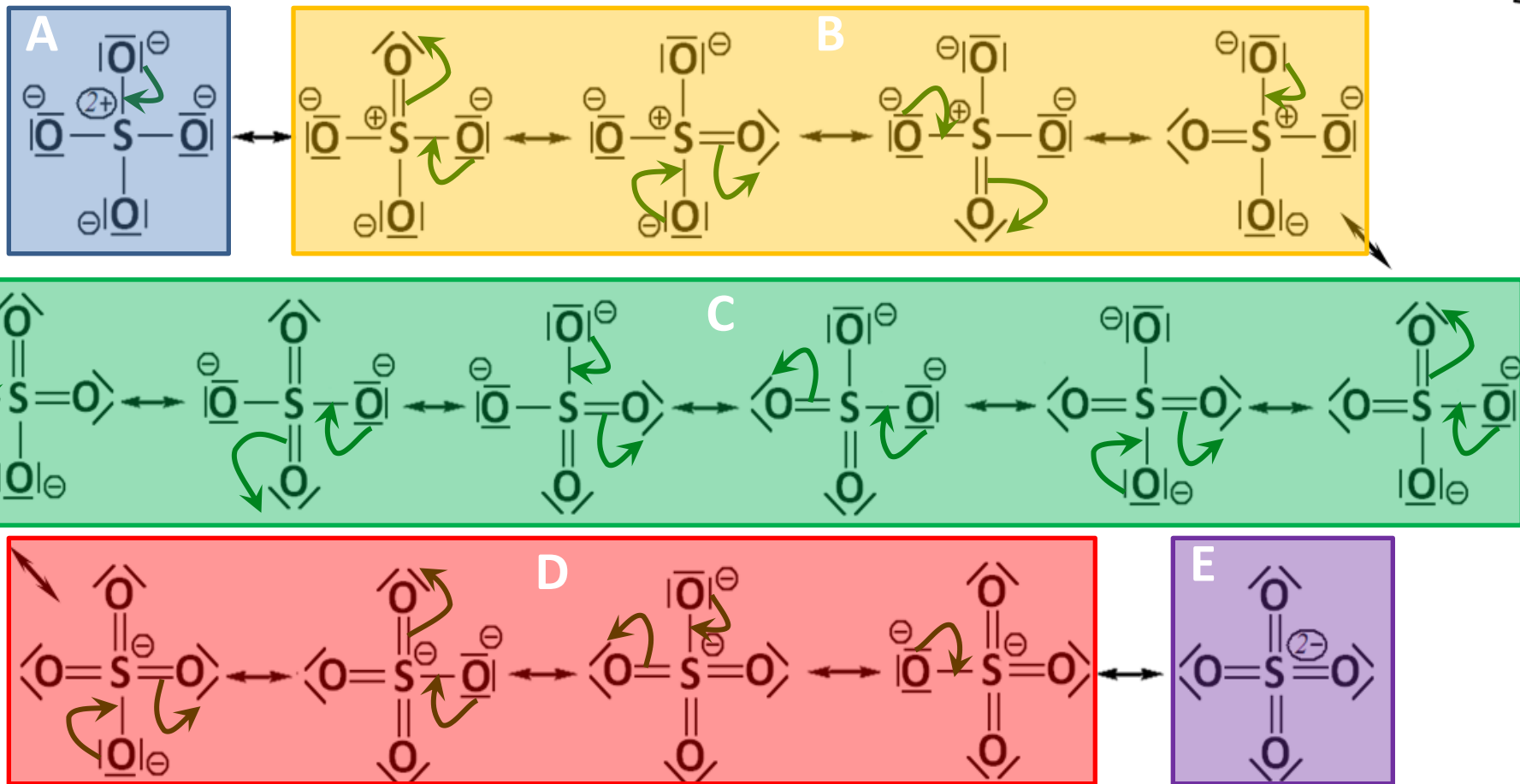
⇒ Exemple 1 : le méthanal



Seule la **2^{ème} forme** respecte la règle de l'octet pour C **et** O : il s'agit de la forme mésomère la plus représentative du méthanal.

⇒ Exemple 2 : l'ion sulfate





- ♦ **A** : 6 charges formelles ; **B** : 4 charges formelles
- ♦ **C – D – E** : 2 charges formelles → **C, D et E ont plus de poids que A et B** ;
- ♦ L'oxygène est plus électronégatif que le soufre : s'il y a des charges, c'est l'oxygène qui doit porter une charge négative et le soufre une charge positive.
→ **les formes les plus représentatives sont donc les formes C.**
- ♦ **Les 4 liaisons S/O ont la même longueur**, intermédiaire entre simple et double (**moitié du temps double et moitié du temps simple**).

- ♦ **A** : 6 charges formelles ; **B** : 4 charges formelles
- C – D – E** : 2 charges formelles → **C, D et E ont plus de poids que A et B** ;
- ♦ L'oxygène est plus électronégatif que le soufre : s'il y a des charges, c'est l'oxygène qui doit porter une charge négative et le soufre une charge positive.
→ les formes les plus représentatives sont donc les formes C.
- ♦ Les 4 liaisons S/O ont la même longueur, intermédiaire entre simple et double (moitié du temps double et moitié du temps simple).

III- Géométrie des édifices polyatomiques et conséquences

1) Méthode VSEPR ou théorie de Gillespie

a) Principe

Le canadien Gillespie propose en 1957 la méthode **VSEPR** pour introduire une *notion spatiale* aux représentations de Lewis.

☛ **VSEPR = Valence Shell Electron of Pair Repulsion**

(en français : Répulsion des Paires Electroniques de la Couche de Valence)

⇒ La géométrie des édifices tend à **minimiser les répulsions électriques entre doublets**, ces derniers se positionnant le plus loin possible les uns des autres dans l'espace.

III- Géométrie des édifices polyatomiques et conséquences

1) Méthode VSEPR ou théorie de Gillespie

a) Principe

Le canadien Gillespie propose en 1957 la méthode **VSEPR** pour introduire une *notion spatiale* aux représentations de Lewis.

☛ **VSEPR = Valence Shell Electron of Pair Repulsion**

(en français : Répulsion des Paires Electroniques de la Couche de Valence)

⇒ La géométrie des édifices tend à **minimiser les répulsions électriques entre doublets**, ces derniers se positionnant le plus loin possible les uns des autres dans l'espace.

b) Géométries courantes

La molécule ou l'ion polyatomique est dit de type $\mathbf{AX}_p\mathbf{E}_q$ avec :

- **A** l'atome central autour duquel on souhaite déterminer la géométrie : ○
- **X** les atomes et/ou groupes d'atomes directement liés à **A** : ●
- **p** le nombre d'atomes et/ou groupes d'atomes **X** ;
- **E** les doublets non liants et/ou d'électrons célibataires portés par l'atome **A** : ○
- **q** le nombre de doublets non liants et/ou d'électrons célibataires portés par l'atome **A**.

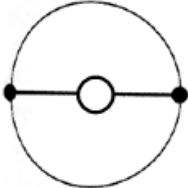
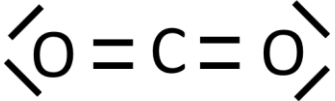
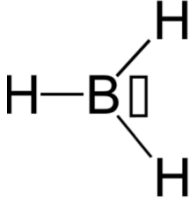
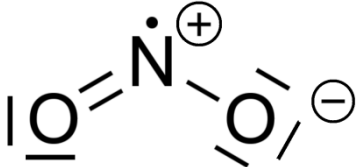
III- Géométrie des édifices polyatomiques et conséquences

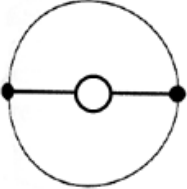
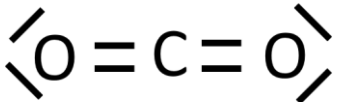
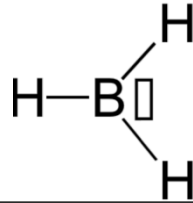
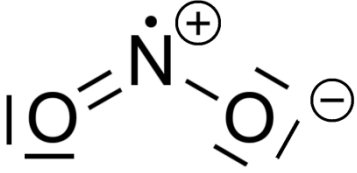
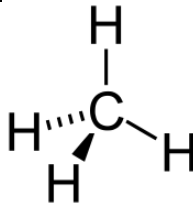
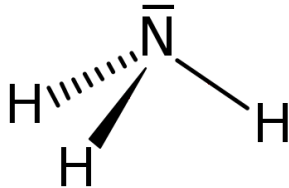
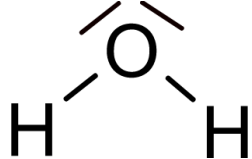
1) Méthode VSEPR ou théorie de Gillespie

b) Géométries courantes

La molécule ou l'ion polyatomique est dit de type AX_pE_q avec :

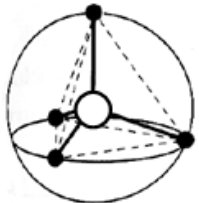
- **A** l'atome central autour duquel on souhaite déterminer la géométrie : ○
- **X** les atomes et/ou groupes d'atomes directement liés à **A** : ●
- **p** le nombre d'atomes et/ou groupes d'atomes **X** ;
- **E** les doublets non liants et/ou d'électrons célibataires portés par l'atome **A** : ○
- **q** le nombre de doublets non liants et/ou d'électrons célibataires portés par l'atome **A**.

Type de molécule ou d'ion polyatomique	Géométrie	Forme spatiale et valeurs des angles	Exemples de molécules ou d'ions polyatomiques concernés
$p + q = 2$ AX_2E_0		Linéaire $XAX = 180^\circ$	CO_2 : 
$p + q = 3$	AX_3E_0	Triangulaire $XAX = 120^\circ$	BH_3 : 
	AX_2E_1	Coudée $XAX < 120^\circ$	NO_2 : 

Type de molécule ou d'ion polyatomique	Géométrie	Forme spatiale et valeurs des angles	Exemples de molécules ou d'ions polyatomiques concernés
$p+q=2$ AX_2E_0		Linéaire $XAX = 180^\circ$	CO_2 : 
$p+q=3$	AX_3E_0	Triangulaire $XAX = 120^\circ$	BH_3 : 
	AX_2E_1	Coudée $XAX < 120^\circ$	NO_2 : 
$p+q=4$	AX_4E_0	Tétraédrique $XAX = 109,5^\circ$	CH_4 : 
	AX_3E_1	Pyramidale à base triangulaire $XAX < 109,5^\circ$	NH_3 : 
	AX_2E_2	Coudée $XAX < 109,5^\circ$	H_2O : 

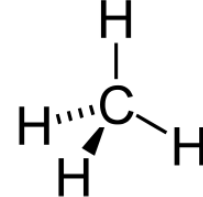
p + q = 4

AX₄E₀

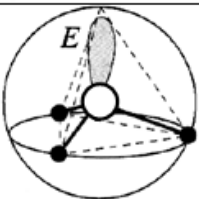


Tétraédrique
XAX = 109,5 °

CH₄:

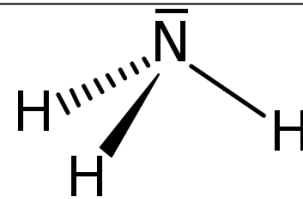


AX₃E₁

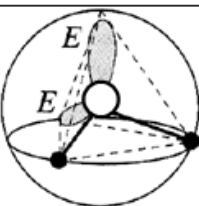


Pyramidale à base triangulaire
XAX < 109,5 °

NH₃:

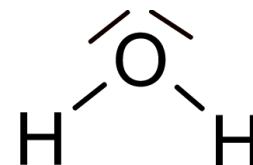


AX₂E₂



Coudée
XAX < 109,5 °

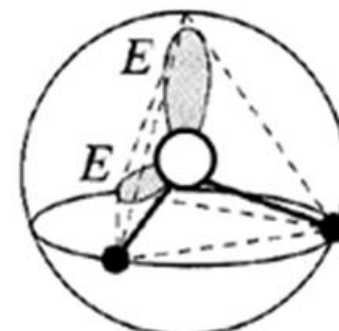
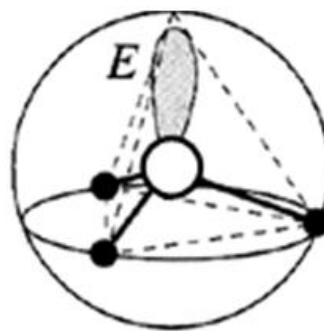
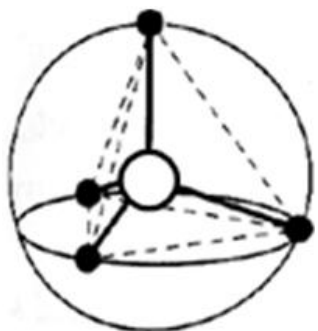
H₂O:



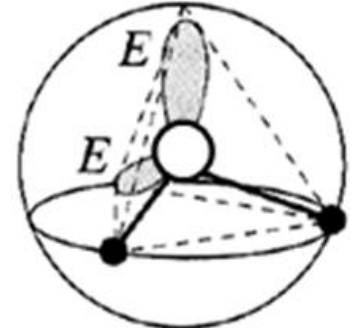
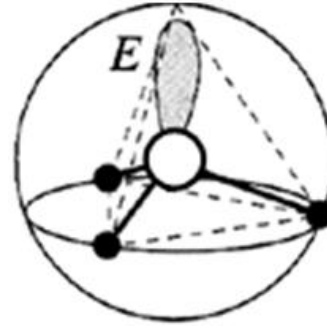
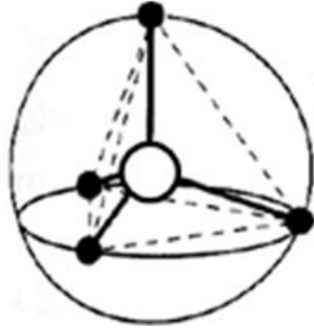
2) Déformations angulaires

a) Influence des doublets non liants E :

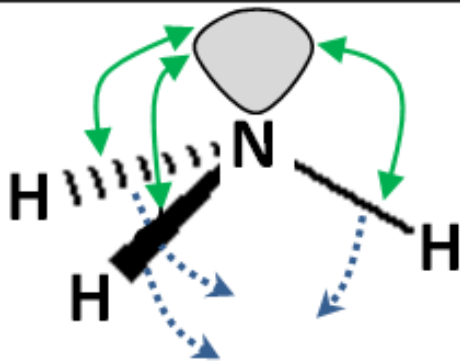
Composé	CH ₄ (0 doublet non liant)	NH ₃ (1 doublet non liant)	H ₂ O (2 doublets non liants)
Angle XAX	109,5 °	107,3 °	104,5 °



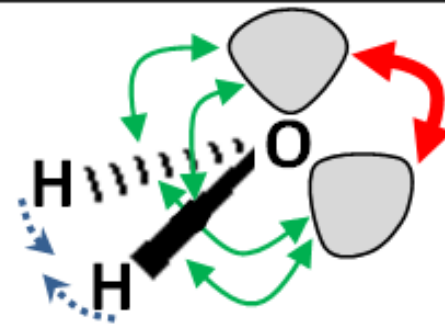
Composé	CH ₄ (0 doublet non liant)	NH ₃ (1 doublet non liant)	H ₂ O (2 doublets non liants)
Angle XAX	109,5 °	107,3 °	104,5 °



Conséquence : la densité électronique d'un DNL est plus forte que celle d'un DL donc la répulsion DNL / DNL > répulsion DNL / DL > répulsion DL / DL.

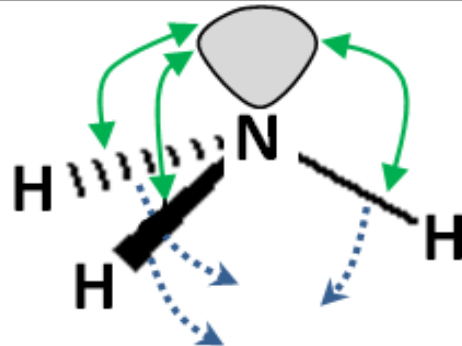


Les répulsions DNL / DL provoquent un rapprochement des DL dont la répulsion est plus faible ; d'où une diminution de l'angle HNH.

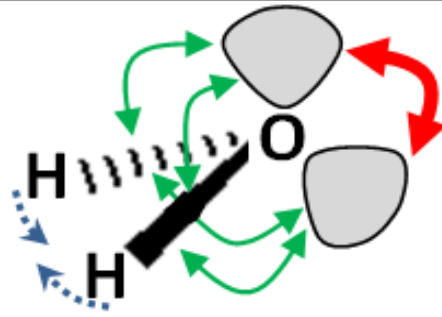


L'effet est augmenté quand il y a plusieurs DNL car ces derniers se repoussent encore plus fortement, obligeant les DL à se rapprocher davantage.

Conséquence : la densité électronique d'un DNL est plus forte que celle d'un DL donc la répulsion DNL / DNL > répulsion DNL / DL > répulsion DL / DL.



Les répulsions DNL / DL provoquent un rapprochement des DL dont la répulsion est plus faible ; d'où une diminution de l'angle HNH.

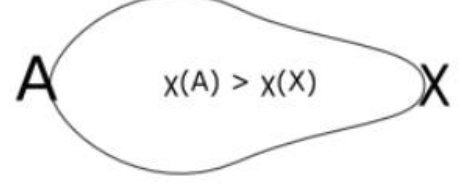
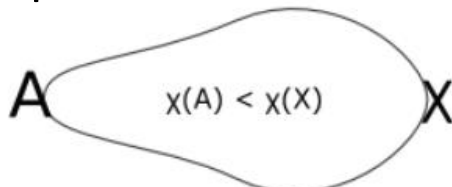
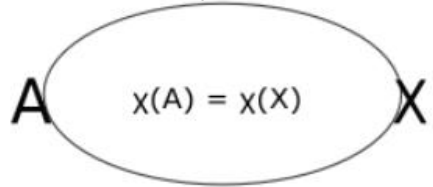


L'effet est augmenté quand il y a plusieurs DNL car ces derniers se repoussent encore plus fortement, obligeant les DL à se rapprocher davantage.

b) Influence de la différence d'électronégativité entre A et X :

Composé	NH₃ ($\chi_N = 3,04 ; \chi_H = 2,20$)	NF₃ ($\chi_N = 3,04 ; \chi_F = 3,98$)
Angle	107,3 °	102,1 °

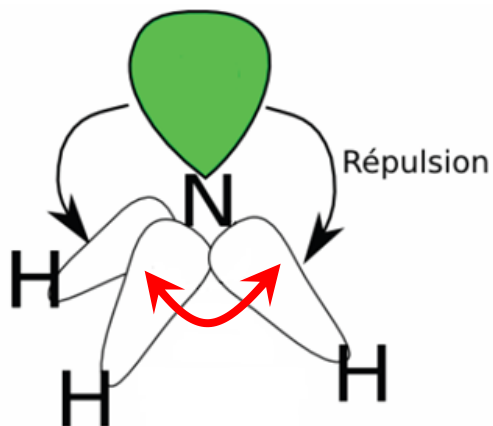
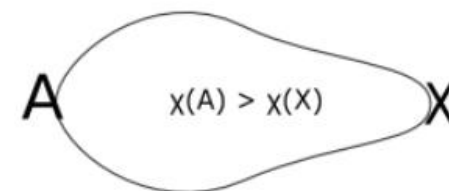
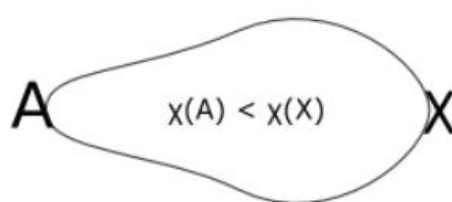
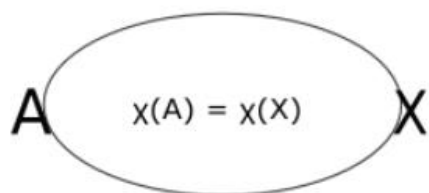
Rappel : La différence d'électronégativité entre **A** et **X** influe sur la forme du doublet liant, c'est à dire sur la répartition des électrons dans le doublet liant :



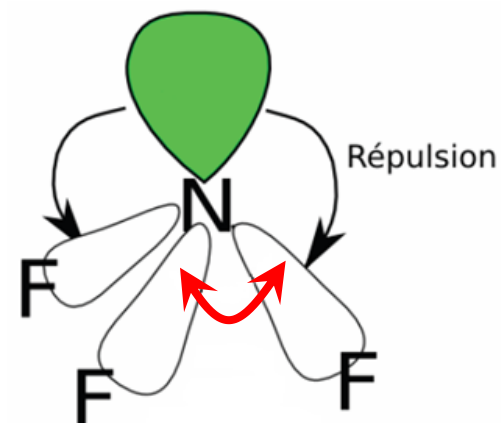
b) Influence de la différence d'électronégativité entre A et X :

Composé	NH_3 ($\chi_{\text{N}} = 3,04$; $\chi_{\text{H}} = 2,20$)	NF_3 ($\chi_{\text{N}} = 3,04$; $\chi_{\text{F}} = 3,98$)
Angle	107,3 °	102,1 °

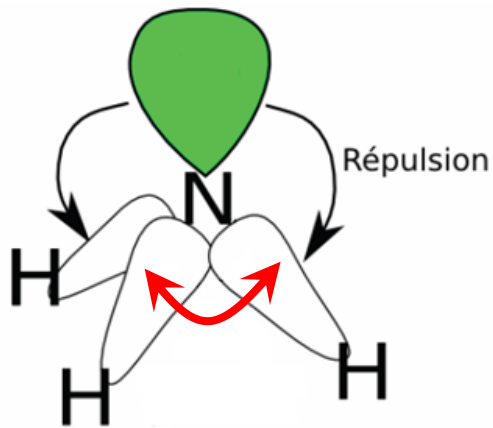
Rappel : La différence d'électronégativité entre A et X influe sur la forme du doublet liant, c'est à dire sur la répartition des électrons dans le doublet liant :



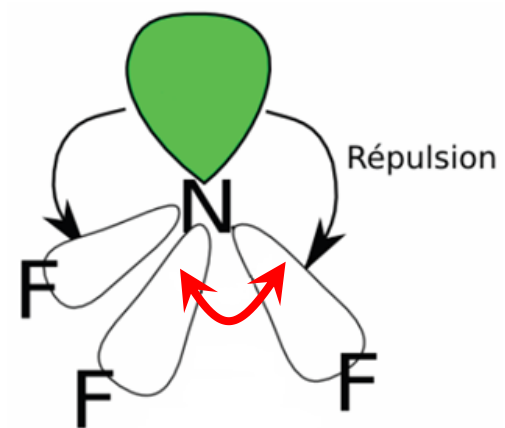
La **forte densité électronique** au voisinage de N **empêche** un fort rapprochement des DL.



La **faible densité électronique** au voisinage de N **permet** un fort rapprochement des DL.



La **forte densité électronique** au voisinage de N empêche un fort rapprochement des DL.



La **faible densité électronique** au voisinage de N permet un fort rapprochement des DL.

IV – Répartition des électrons d'une liaison

1) De la liaison COVALENTE à la liaison IONIQUE

☛ Lorsqu'une liaison covalente s'établit entre **deux atomes**, il apparaît sur l'atome le plus électronégatif une **charge partielle négative $-q$** et sur l'atome le moins électronégatif une **charge partielle positive $+q$** telles que :

$$q = \delta \times e$$

C

avec : δ le pourcentage d'ionicté (compris entre 0 et 1)
 e la charge élémentaire ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C)

IV – Répartition des électrons d'une liaison

1) De la liaison COVALENTE à la liaison IONIQUE

↳ Lorsqu'une liaison covalente s'établit entre **deux atomes**, il apparaît sur l'atome le plus électronégatif une **charge partielle négative $-q$** et sur l'atome le moins électronégatif une **charge partielle positive $+q$** telles que :

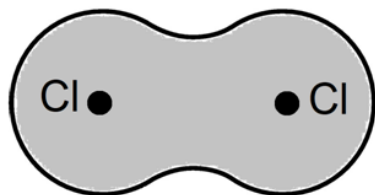
$$q = \delta \times e$$

\swarrow \searrow
C

avec : δ le pourcentage d'ionicité (compris entre 0 et 1)
 e la charge élémentaire ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C)

➔ Zone où évoluent les électrons mis en commun lors de la création d'une liaison :

1^{er} cas : Cl₂

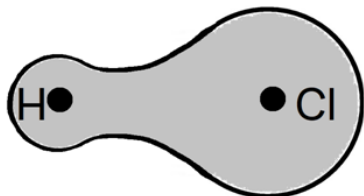


• Si les 2 atomes ont la MÊME électronégativité :

$\delta = 0$ et $q = 0$ Les électrons de la liaison se répartissent de manière **symétrique**

➔ Liaison **purement COVALENTE**.

2^{ème} cas : HCl



• Si les 2 atomes ont la une FAIBLE \neq d'électronégativité :

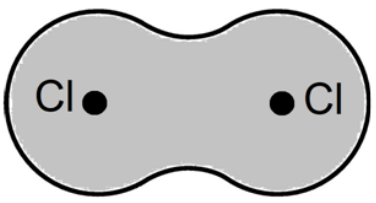
$0 < \delta < 1$ et $0 < q < e$ Les électrons de la liaison se répartissent de manière **dissymétrique**.

➔ Liaison **COVALENTE à caractère IONIQUE**.

($\chi_{\text{H}} = 2,2$; $\chi_{\text{Cl}} = 3,2$)

➔ Zone où évoluent les électrons mis en commun lors de la création d'une liaison covalente :

1^{er} cas : Cl₂



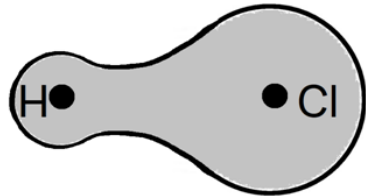
• Si les 2 atomes ont la MÊME électronégativité :

$\delta = 0$ et $q = 0$

Les électrons de la liaison se répartissent de manière **symétrique**

➔ Liaison **purement COVALENTE**.

2^{ème} cas : HCl



$(\chi_{\text{H}} = 2,2 ; \chi_{\text{Cl}} = 3,2)$

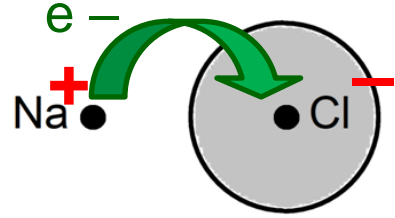
• Si les 2 atomes ont la une FAIBLE ≠ d'électronégativité :

$0 < \delta < 1$ et $0 < q < e$

Les électrons de la liaison se répartissent de manière **dissymétrique**.

➔ Liaison **COVALENTE à caractère IONIQUE**.

3^{ème} cas : NaCl



$(\chi_{\text{Na}} = 0,9 ; \chi_{\text{Cl}} = 3,2)$

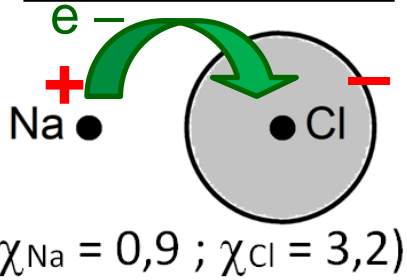
• Si les 2 atomes ont la une GRANDE ≠ d'électronégativité :

$\delta = 1$ et $q = e$

L'atome le **MOINS**... électronégatif cède complètement un ou plusieurs électron(s) à l'atome le **PLUS** électronégatif. Chacun devient un ion (ici, **Na⁺** et **Cl⁻**).

➔ Liaison **purement IONIQUE**

3^{ème} cas : NaCl

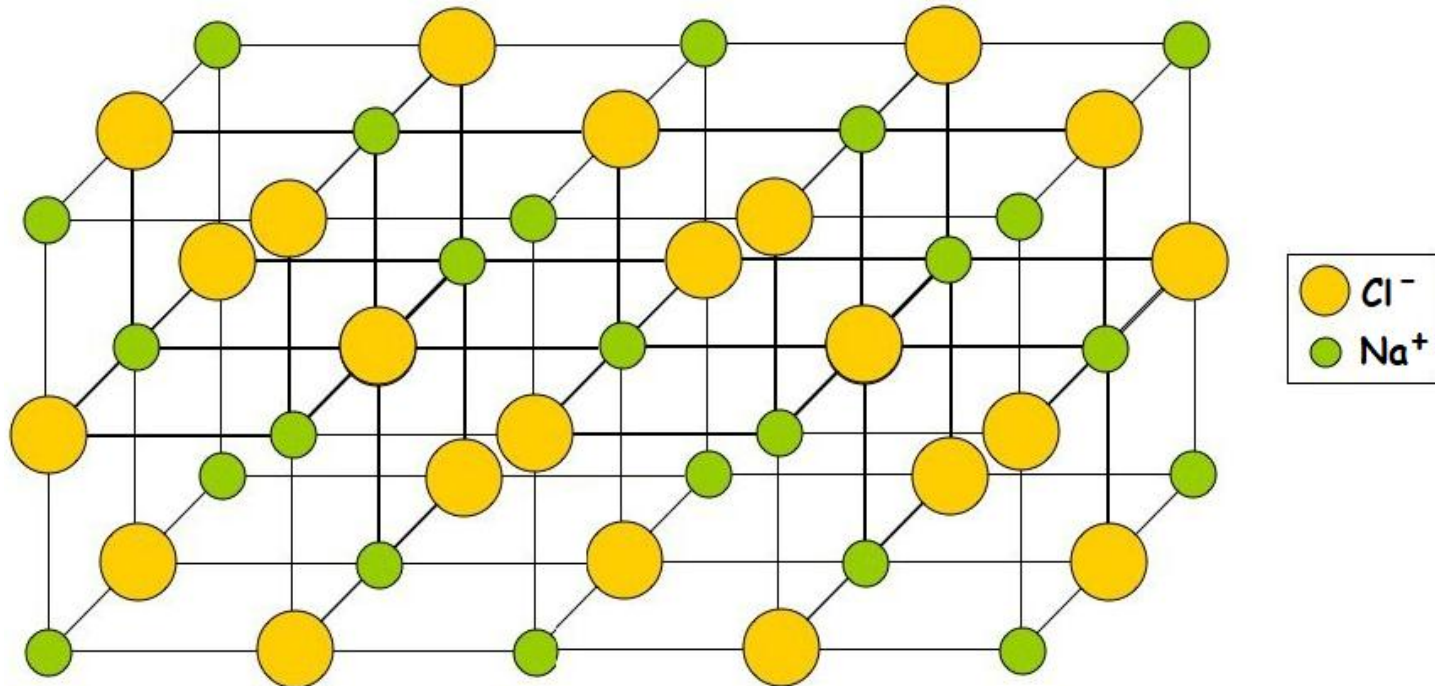


- Si les 2 atomes ont la une GRANDE \neq d'électronégativité :
 $\delta = 1$ et $q = e$ L'atome le **MOINS**... électronégatif cède complètement un ou plusieurs électron(s) à l'atome le **PLUS** électronégatif. Chacun devient un ion (ici, **Na⁺** et **Cl⁻**).

➔ Liaison purement IONIQUE

La **liaison ionique** ne se rencontre qu'à l'état solide. La stabilité de ces édifices se justifie par des interactions électrostatiques (force de Coulomb) attractives entre voisins. En effet, les plus proches voisins sont toujours des ions dont le signe de la charge est opposée.

Le chlorure de sodium solide →



Les **solides ioniques** sont **électriquement neutres** ; leur formule (dite formule « statistique ») ne fait donc pas apparaître de charges, elle comporte le nombre minimal de cations et d'anions permettant la neutralité électrique et commence toujours par la formule du cation. En revanche, le nom du solide ionique commence par celui de l'anion, suivi de celui du cation, le déterminant « de » s'intercalant entre le nom des deux ions.

☞ - Exemple : Donner les noms et la formule statistique des solides ioniques constitués des ions suivants :

Ca^{2+} et F^- : Fluorure de calcium : **CaF_2**

Al^{3+} et SO_4^{2-} : Sulfate d'aluminium : **$(\text{Al})_2(\text{SO}_4)_3$**

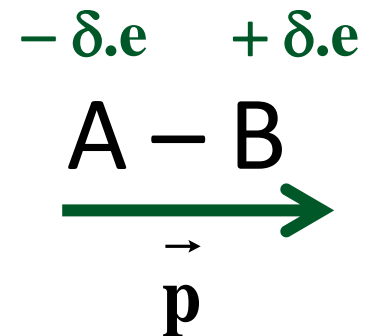
3) Polarité des molécules

a) Moment dipolaire d'une liaison:

☛ On associe à ce dipôle électrique une grandeur Vectorielle appelée « **moment dipolaire** », noté **\mathbf{p}** ;

Ce vecteur est **orienté de la charge négative vers la charge positive** et sa norme vaut :

$$\mathbf{p} = q \times d_{AB}$$

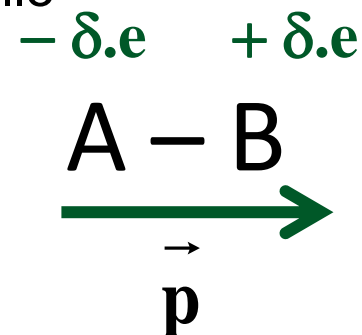


a) Moment dipolaire d'une liaison:

☛ On associe à ce dipôle électrique une grandeur vectorielle appelée « **moment dipolaire** », noté \vec{p} ;

Ce vecteur est **orienté de la charge négative vers la charge positive** et sa norme vaut :

$$\mathbf{p} = q \times d_{AB}$$



- ♦ q = charge partielle de l'atome le moins électronégatif (en Coulomb, **C**) ;
- ♦ d_{AB} = longueur de la liaison AB (en mètre, **m**) ;
- ♦ p = moment dipolaire (en Coulomb mètre, **C.m** ou en Debye, **D**) ;

Conversion : $1 \text{ D} = 3,3.10^{-30} \text{ C.m}$

b) Moment dipolaire d'une molécule :

☛ Le moment dipolaire d'une molécule est égal à la **SOMME des moments dipolaires de chacune des liaisons** de l'édifice :

- ♦ Une molécule présentant un **moment dipolaire nul** est **APOLAIRE..**
- ♦ Une molécule présentant un **moment dipolaire non nul** est **.POLAIRE..**



Connaître la géométrie d'une molécule est primordial pour déterminer le caractère polaire ou apolaire d'une molécule.

b) Moment dipolaire d'une molécule :

- Le moment dipolaire d'une molécule est égal à la **SOMME des moments dipolaires de chacune des liaisons** de l'édifice :
- Une molécule présentant un **moment dipolaire nul** est **APOLAIRE..**
- Une molécule présentant un **moment dipolaire non nul** est **.POLAIRE.**



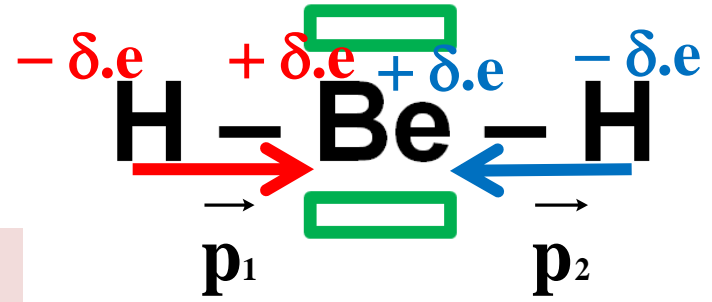
Connaître la géométrie d'une molécule est primordial pour déterminer le caractère polaire ou apolaire d'une molécule.

⇒ Exemple : l'hydrure de béryllium **BeH₂** et l'eau **OH₂** sont deux molécules constituées de 2 atomes d'hydrogène rattachés à un atome central (le béryllium ou l'oxygène). Pour autant, l'une de ces molécules est polaire, l'autre apolaire. Justifier.

Données :

- moment dipolaire de la liaison Be-H dans l'hydrure de béryllium : $p_{\text{Be-H}} = 0,65 \text{ D}$;
- moment dipolaire de la liaison O-H dans l'eau : $p_{\text{O-H}} = 1,51 \text{ D}$;

Dans **BeH₂**, le béryllium a un environnement de type **AX₂**, l'angle **H-Be-H** valant **180°**.



On a donc : $\vec{p}_{\text{molécule}} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{0}$

L'hydrure de béryllium est APOLAIRE

⇒ Exemple : l'hydrure de béryllium BeH_2 et l'eau OH_2 sont deux molécules constituées de 2 atomes d'hydrogène rattachés à un atome central (le béryllium ou l'oxygène). Pour autant, l'une de ces molécules est polaire, l'autre apolaire. Justifier.

Données :

- moment dipolaire de la liaison Be-H dans l'hydrure de béryllium : $p_{\text{Be-H}} = 0,65 \text{ D}$;
- moment dipolaire de la liaison O-H dans l'eau : $p_{\text{O-H}} = 1,51 \text{ D}$;

Dans BeH_2 , le béryllium a un environnement de type AX_2 , l'angle H-Be-H valant 180° .

$$\text{On a donc : } \vec{p}_{\text{molécule}} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{0}$$

L'hydrure de béryllium est APOLAIRE

Dans OH_2 , l'oxygène a un environnement de type AX_2E_2 , l'angle H-O-H valant $104,5^\circ$.

$$\text{On a donc : } \vec{p}_{\text{molécule}} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 \neq \vec{0}$$

L'eau est POLAIRE

Par construction, $p(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times p_1 \times \cos(\text{HOH} / 2) = 1,85 \text{ D}$

