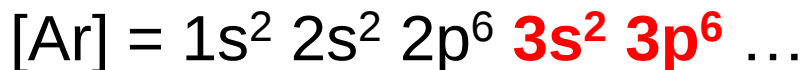
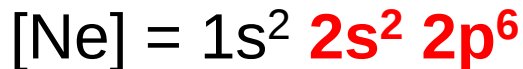
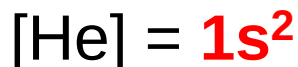


- Description des molécules et des ions polyatomiques -

<i>Notions et contenus</i>	<i>Capacités exigibles</i>
Modèles de la liaison covalente - 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.	- 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.
Géométrie et polarité des entités chimiques - Géométrie d'une molécule ou d'un ion polyatomique ; modèle VSEPR. Représentation de Cram.	- 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.
- 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.	- 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.

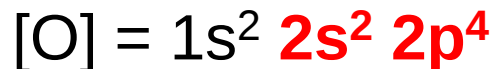
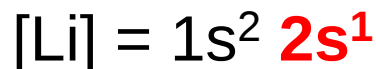
Gaz nobles

STABLES sous leur forme ATOMIQUE



**Autres
éléments
chimiques**

INSTABLES sous leur forme ATOMIQUE



STABILISATION en
perdant ou en gagnant un ou
plusieurs électrons pour
devenir isoélectronique du gaz
noble le plus proche en
devenant des
IONS MONOATOMIQUES

STABILISATION en
s'associant 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 $A \equiv B$



*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)** .

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**

- ✓ Règle du DUET : L'élément hydrogène s'entoure d'**un doublet d'électrons (DL) = 2 e-** pour remplir totalement sa sous-couche de valence « **1s** ».
- ✓ Règle de l'OCTET : Les éléments de la 2^{ème} période et de la 3^{ème} période s'entourent de **4 doublets d'électrons (DL + DNL) = 8 e-** pour remplir totalement leurs sous-couches de valence « **ns** » et « **np** ».

Exemple : association de **H** et de **F** ?

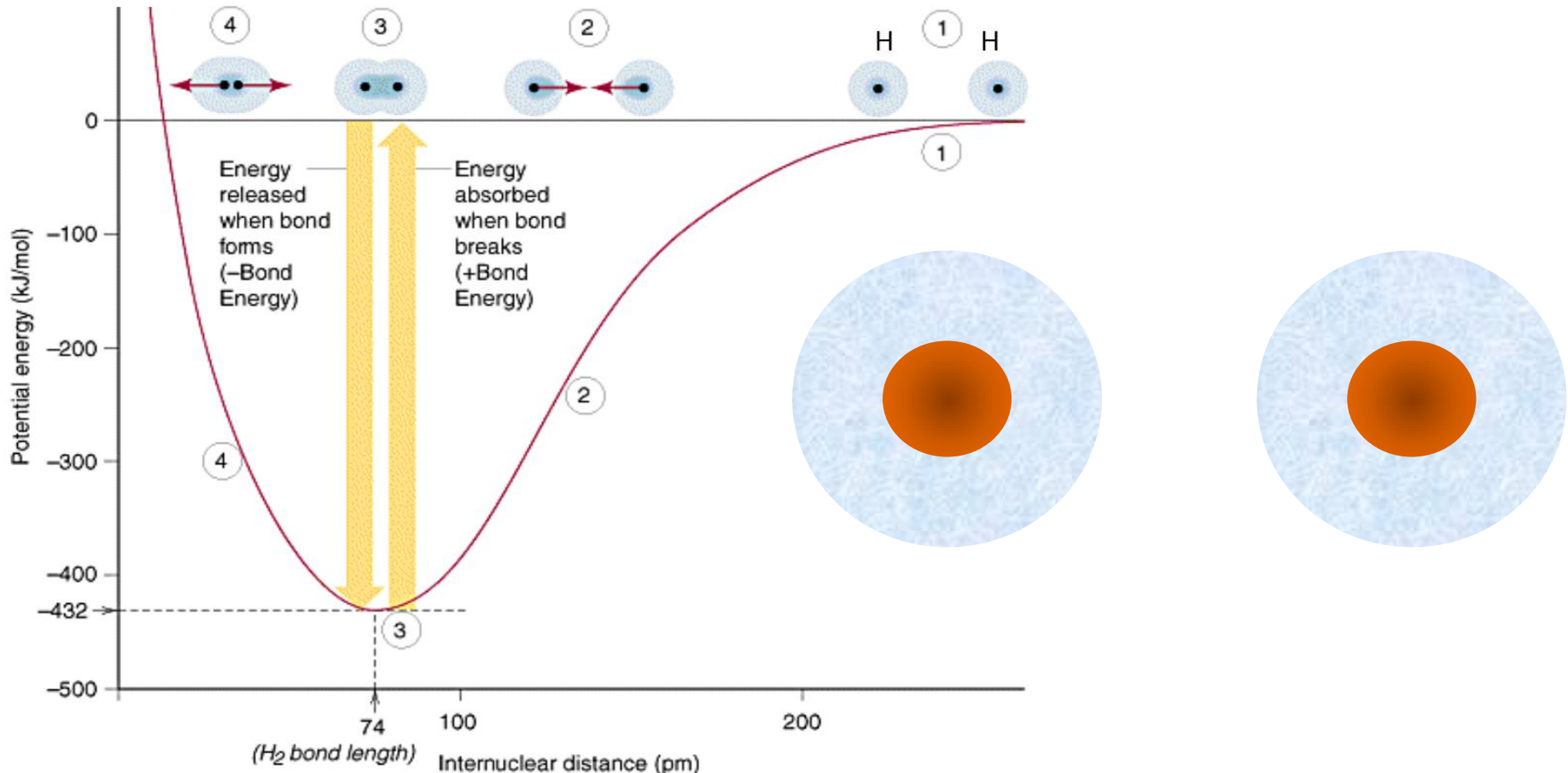
1 e- de valence de **H** et **1 e-** de valence de **F** mis en commun

${}^1\text{H}$ $1s^1$	<u>Exemple</u> : association de H et de F ? 1 e⁻ de valence de H et 1 e⁻ de valence de F mis en commun						${}^2\text{He}$ $1s^2$
${}^3\text{Li}$ $2s^1$	${}^4\text{Be}$ $2s^2$	${}^5\text{B}$ $2s^2 2p^1$	${}^6\text{C}$ $2s^2 2p^2$	${}^7\text{N}$ $2s^2 2p^3$	${}^8\text{O}$ $2s^2 2p^4$	${}^9\text{F}$ $2s^2 2p^5$	${}^{10}\text{Ne}$ $2s^2 2p^6$
${}^{11}\text{Na}$ $3s^1$	${}^{12}\text{Mg}$ $3s^2$	${}^{13}\text{Al}$ $3s^2 3p^1$	${}^{14}\text{Si}$ $3s^2 3p^2$	${}^{15}\text{P}$ $3s^2 3p^3$	${}^{16}\text{S}$ $3s^2 3p^4$	${}^{17}\text{Cl}$ $3s^2 3p^5$	${}^{18}\text{Ar}$ $3s^2 3p^6$

Les 18 premiers éléments chimiques et leur configuration électronique de valence

- ✓ **Règle du DUET** : L'élément hydrogène s'entoure d'**un doublet d'électrons (DL) = 2 e⁻** pour remplir totalement sa sous-couche de valence « 1s ».
- ✓ **Règle de OCTET** : Les éléments de la 2^{ème} période et de la 3^{ème} période s'entourent de **4 doublets d'électrons (DL + DNL) = 8 e⁻** 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** noyau/noyau et l'**attraction** noyau/nuage électronique s'équilibrent.

Longueur d_{AB} (pm) et énergie de liaison D_{AB} (kJ.mol ⁻¹)								
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 **kJ.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 **kJ.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 ?

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

➔ Modèle quantique de la liaison covalente :

Un DOUBLET LIANT

= association de 2 e^- de valence

= combinaison de 2 Orbitales Atomiques

= formation d'Orbitales Moléculaires

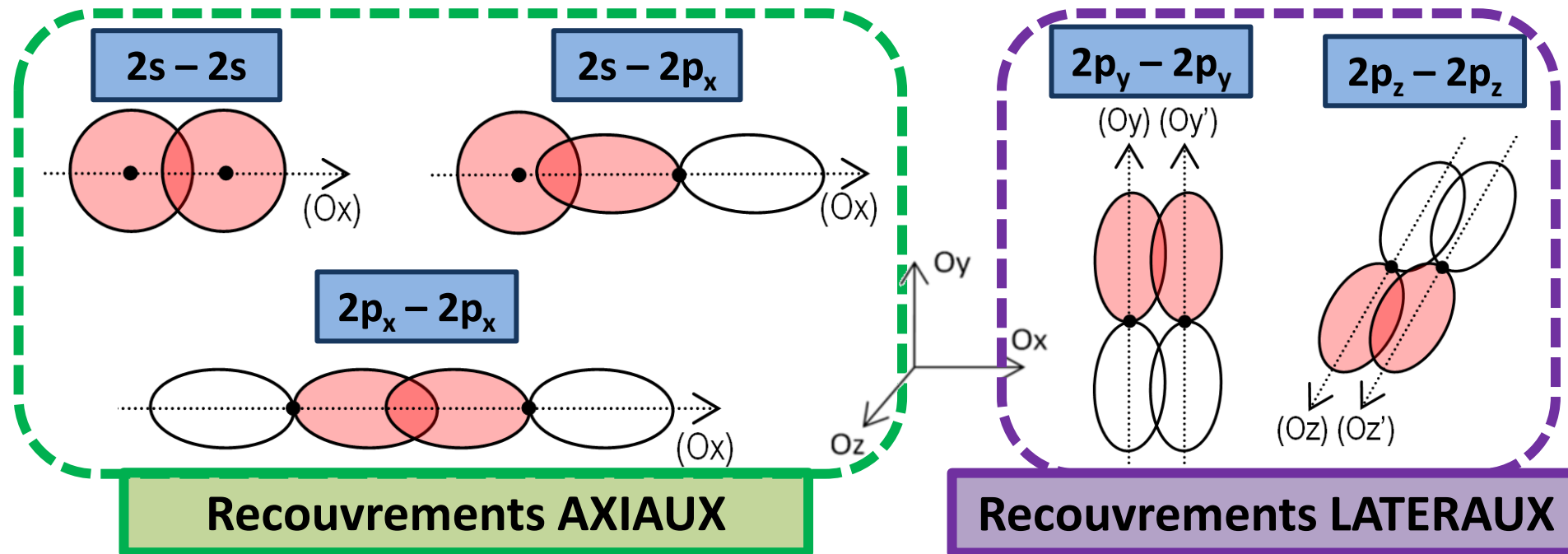
➔ Modèle quantique de la liaison covalente :

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

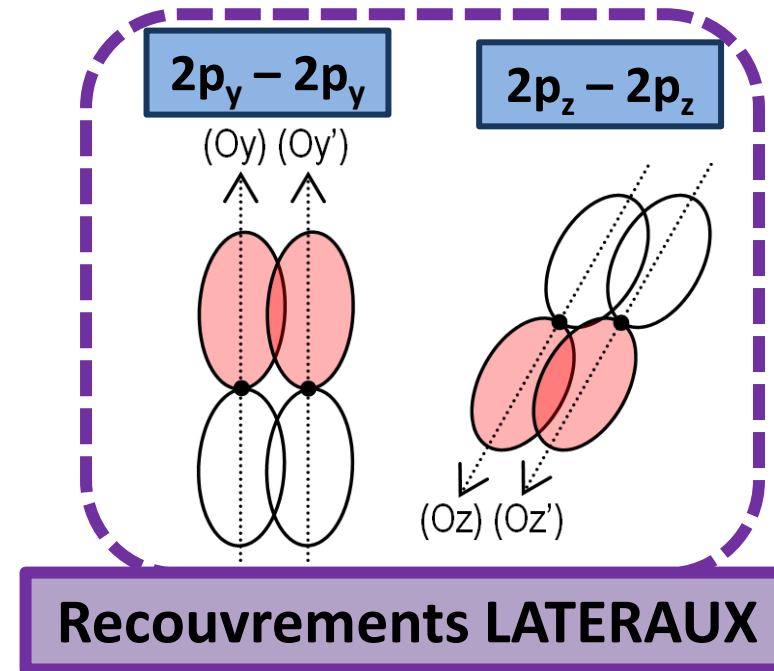
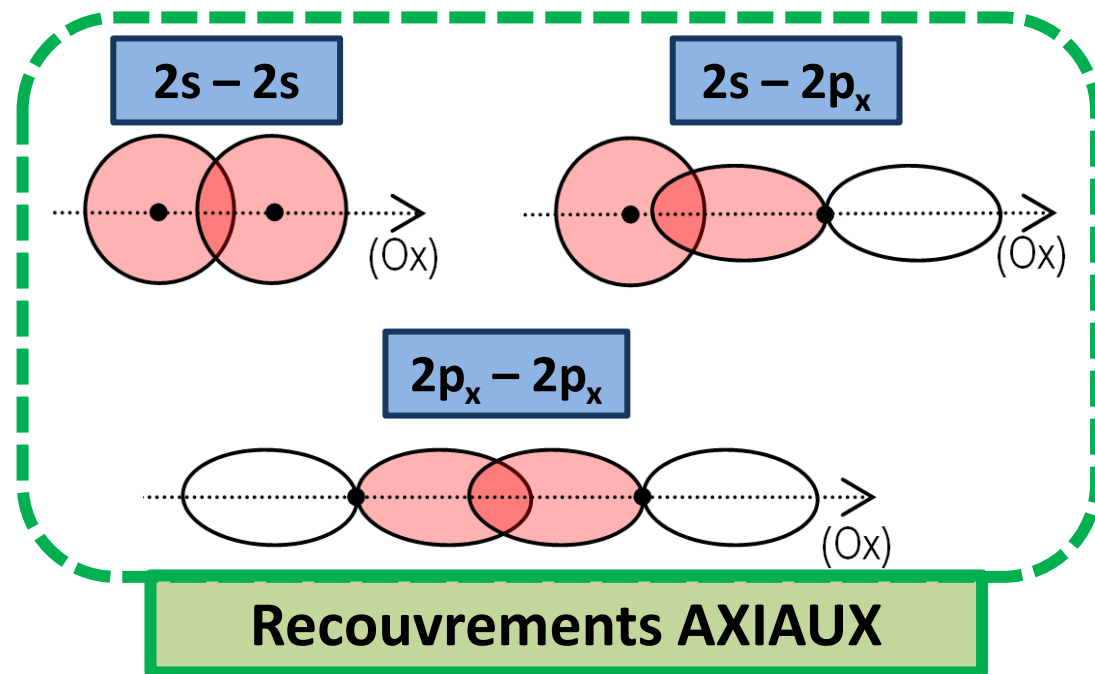
$[C] = 1s^2 2s^2 2p^2$ donc 4 OA de valence pour le carbone :

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



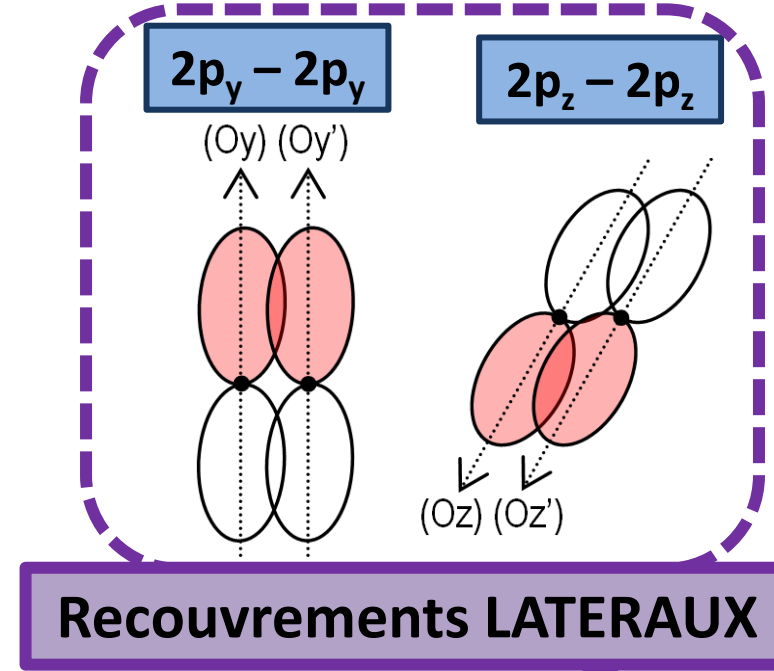
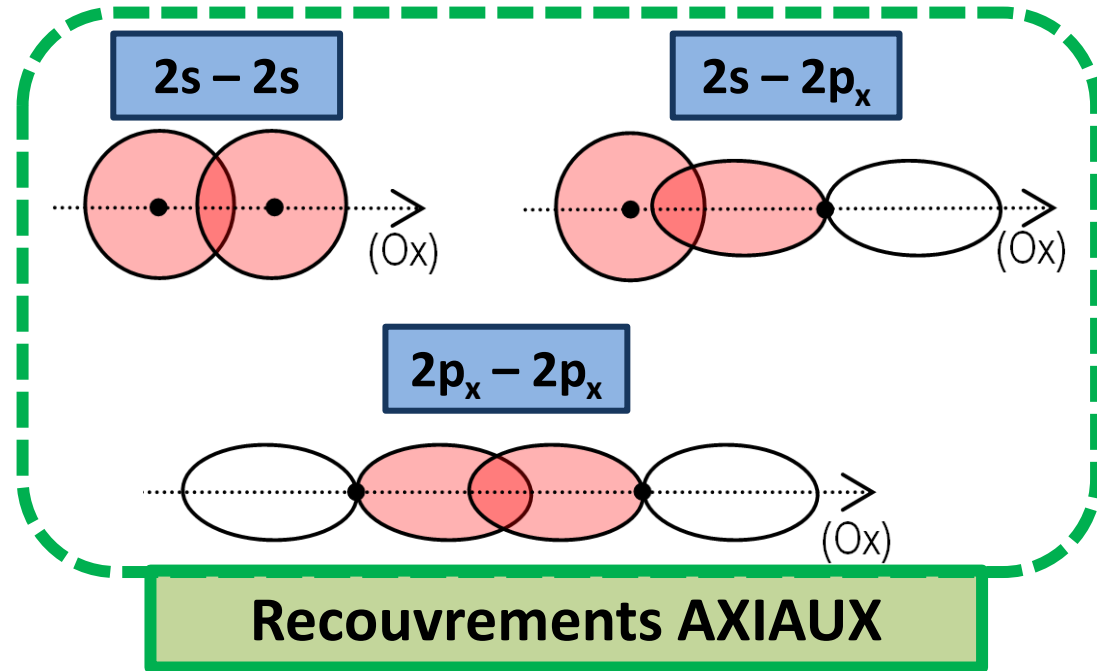
- Seules les OA de valence proches en énergie et possédant des éléments de symétrie communs peuvent interagir : on parle de RECROUVREMENT des OA.
- Principe de recouvrement maximum : plus le recouvrement entre les OA de valence est important, plus la liaison est forte.



- Liaison de type σ : liaison obtenue par recouvrement AXIAL des OA, c'est-à-dire selon l'axe internucléaire (droite reliant les deux noyaux).



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



- **Liaison de type σ** : liaison obtenue par **recouvrement AXIAL** des OA, c'est-à-dire **selon l'axe internucléaire** (droite reliant les deux noyaux)



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

- **Liaison de type π** : liaison obtenue par **recouvrement LATÉRAL** des OA c'est-à-dire **de part et d'autre de l'axe internucléaire**.



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** des OA, c'est-à-dire **selon l'axe internucléaire** (droite reliant les deux noyaux).

• **Liaison de type π** : liaison obtenue par **recouvrement LATERAL** des OA c'est-à-dire **de part et d'autre de l'axe internucléaire**.

Liaison covalente SIMPLE = liaison σ

Liaison covalente DOUBLE = liaison σ + liaison π

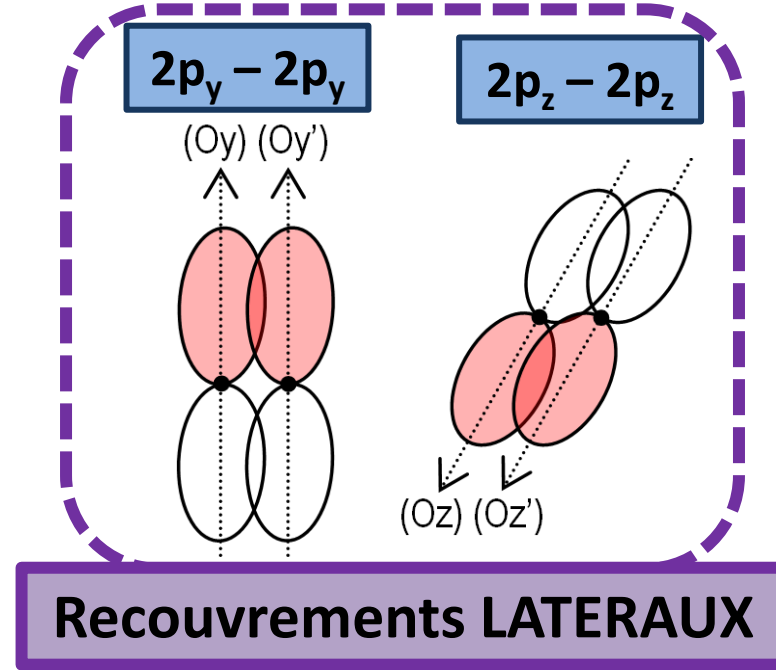
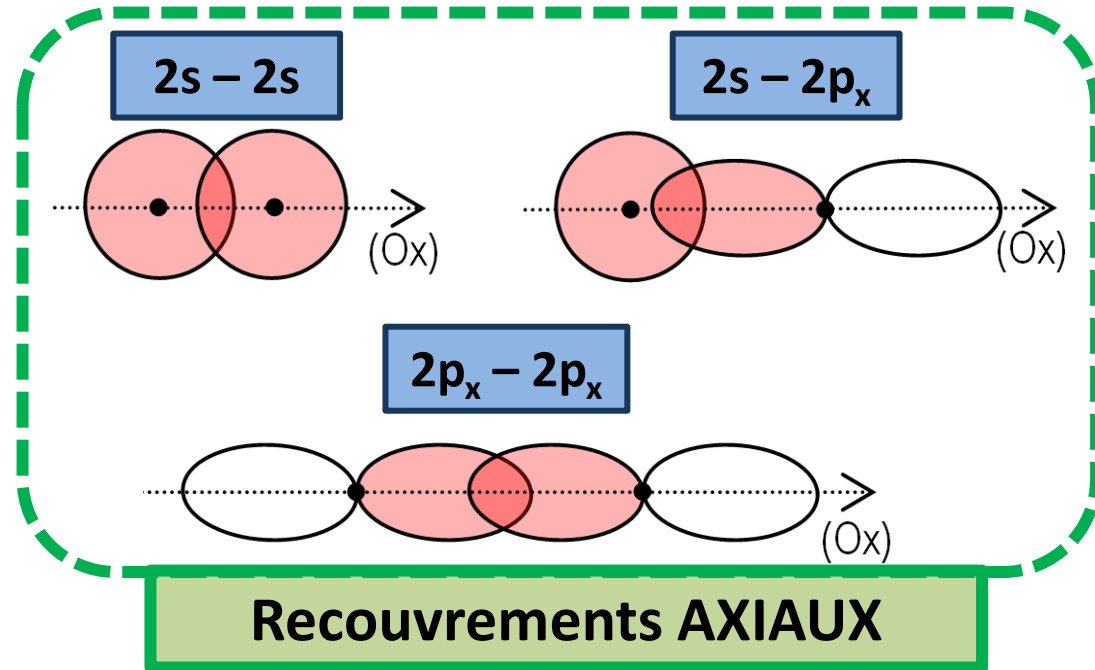
✂ - $D(\text{C}-\text{C}) = 345 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $D(\text{C}=\text{C}) = 615 \text{ kJ.mol}^{-1}$. En déduire *l'énergie de la liaison π* présente dans la liaison covalente double $\text{C}=\text{C}$. Conclure.

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

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

• **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 $D(C-C) = 345 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $D(C=C) = 615 \text{ kJ.mol}^{-1}$. En déduire l'énergie de la liaison π présente dans la liaison covalente double C=C. Conclure.

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

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

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

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

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

• 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.



La présence d'une liaison π explique la réactivité particulière de la double liaison C=C des alcènes en chimie organique ...

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'hydruure de béryllium BeH_2 : $d = (2 + 2 \times 1) / 2$
 $= \underline{\underline{2 \text{ doublets}}}$



- ♦ 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**.

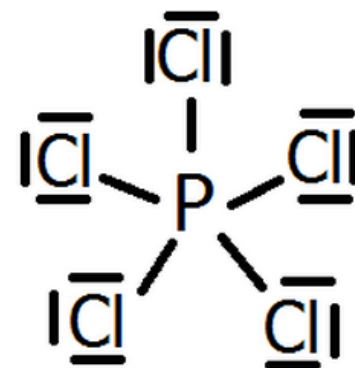
☛ Conclusion : Les éléments **des trois premières colonnes (1-2-13)** peuvent s'entourer de **moins** que 4 doublets d'électrons.

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** que 4 doublets d'électrons : on dit qu'ils sont **hypervalents**.



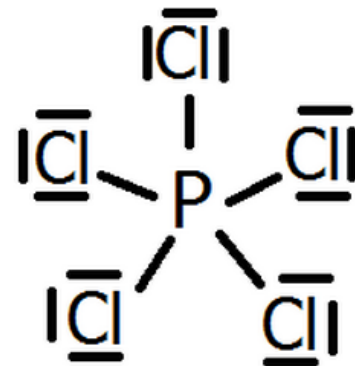
b) Composés hypervalents :

⇒ 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** que 4 doublets d'électrons : on dit qu'ils sont **hypervalents**.

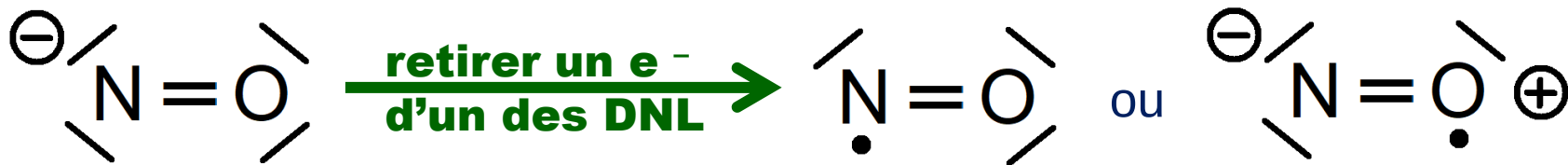


c) Les radicaux :

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

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

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

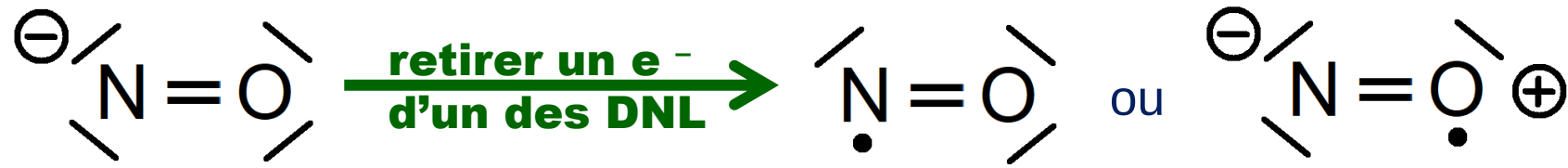


Structure de NO^- avec 6 doublets

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

c) Les radicaux :

⇒ Exemple : le monoxyde d'azote **NO** : $d = (5 + 6) / 2 = \underline{5,5 \text{ doublets}}$
Soit $d = \underline{5 \text{ doublets} + 1 \text{ e}^- \text{ célibataire}}$.



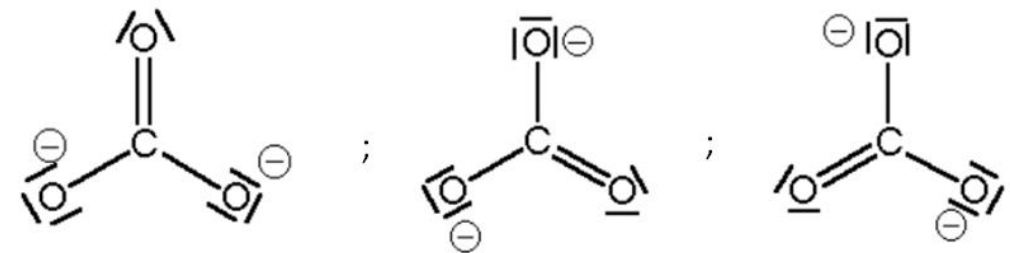
Structure de **NO⁻** avec 6 doublets

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

II- Liaison covalente délocalisée

1) Formes mésomères et théorie de la mésomérie

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



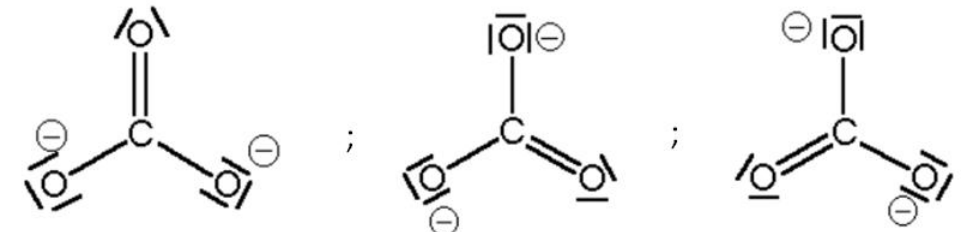
Données stéréochimiques expérimentales concernant l'ion carbonate :

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) : 	<u>Données stéréochimiques expérimentales concernant l'ion carbonate :</u> 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(C=O) = 120 pm ; d(C-O) = 143 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

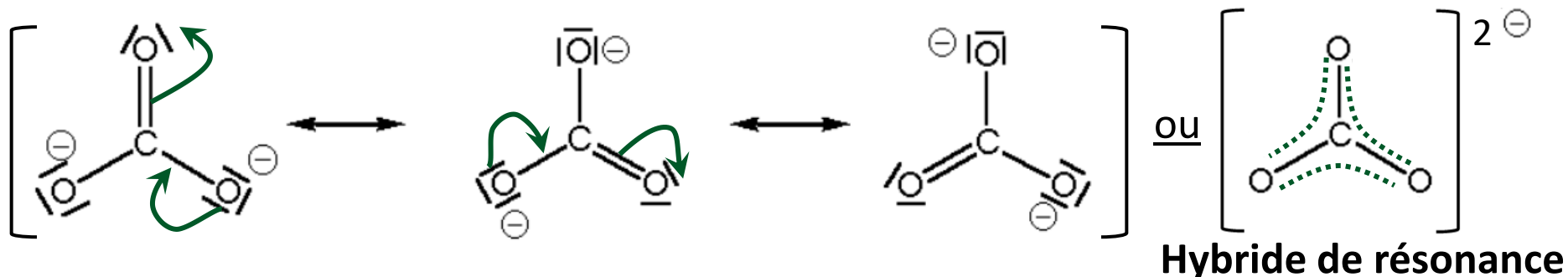
☛ **Définition** : On appelle **FORMES MESOMERES** d'une molécule des représentations de Lewis ayant le *même enchaînement des atomes*, mais *différant par la répartition des liaisons multiples, des doublets non liants et des électrons célibataires*.

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

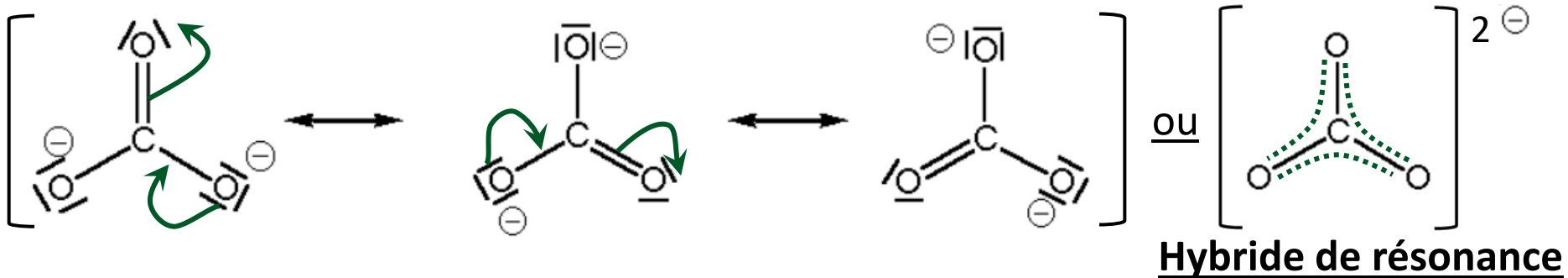
DOUBLE FLECHE entre les formes mésomères

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).

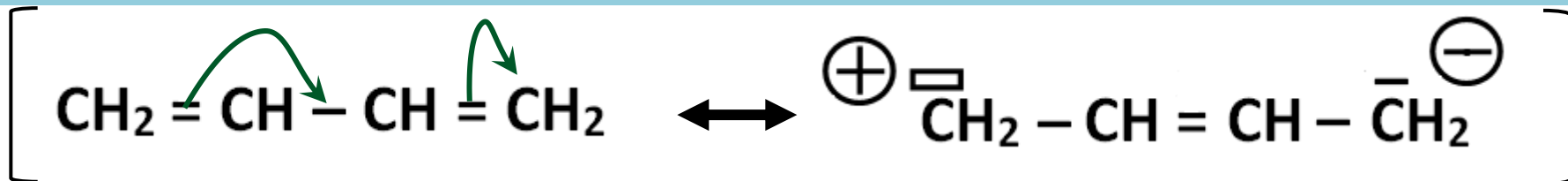


- ♦ *L'existence de formes mésomères traduit l'aptitude des électrons à pouvoir se délocaliser d'un endroit à un autre de l'édifice polyatomique : c'est pourquoi on parle de « **liaisons covalentes délocalisées** ».*
- ♦ Plus un édifice présente de formes mésomères et plus il est stable ...

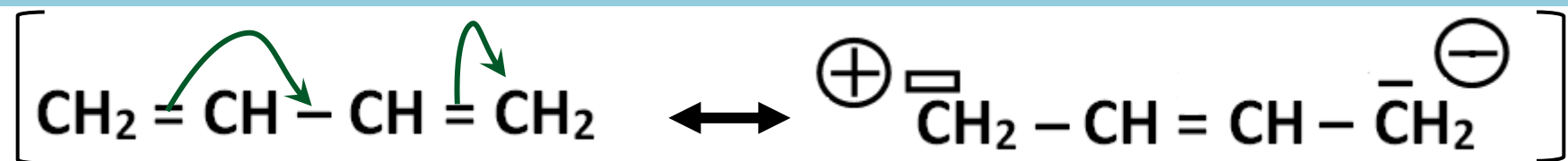


Quels sont les enchaînements qui peuvent donner lieu à une délocalisation électronique ?

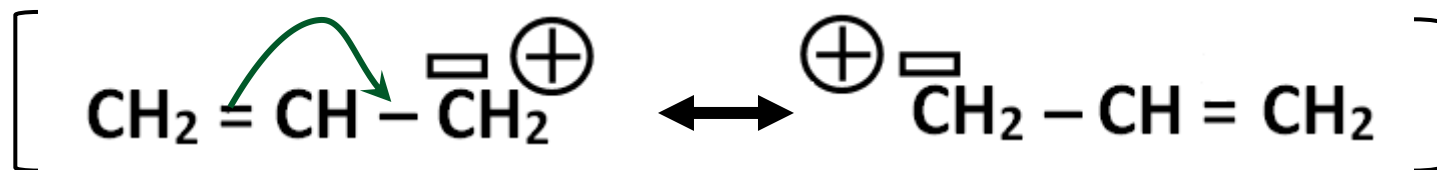
❶ Liaison multiple (π) – Liaison simple (σ) – Liaison multiple (π)



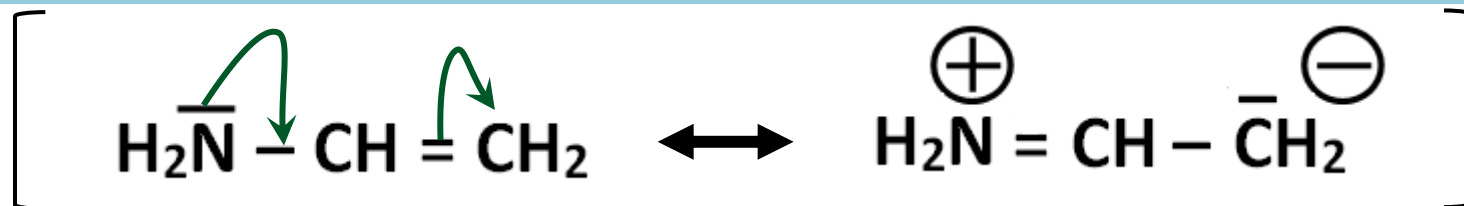
① Liaison multiple (π) – Liaison simple (σ) – Liaison multiple (π)



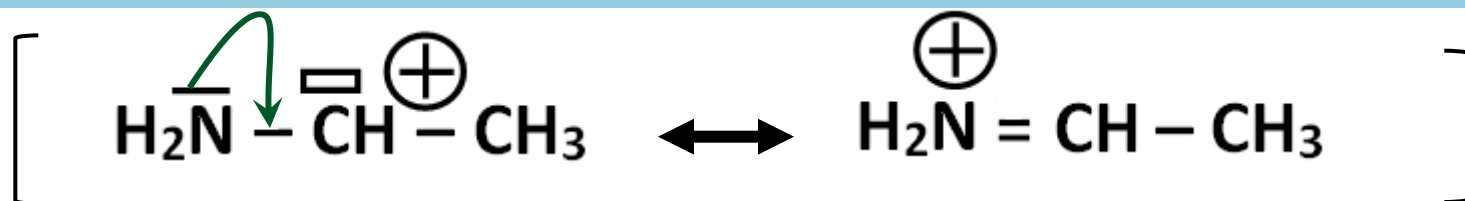
② Liaison multiple (π) – Liaison simple (σ) – Lacune (v)



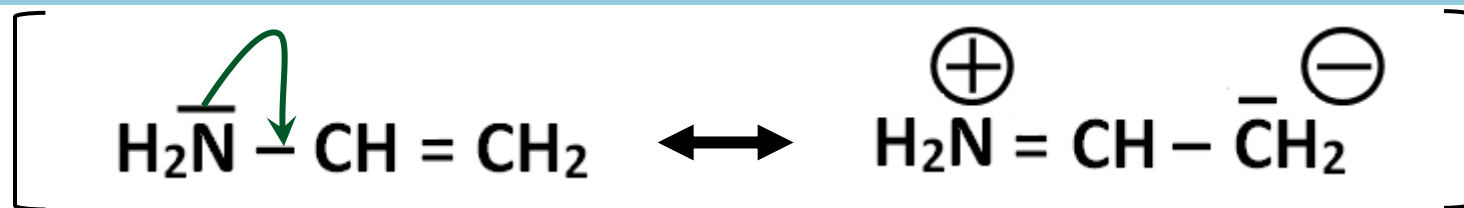
③ Doublet non liant (n) – Liaison simple (σ) – Liaison multiple (π)



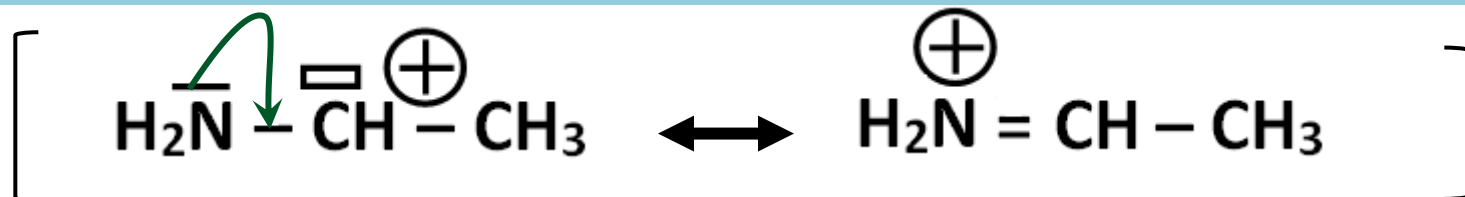
④ Doublet non liant (n) – Liaison simple (σ) – Lacune (v)



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 :*

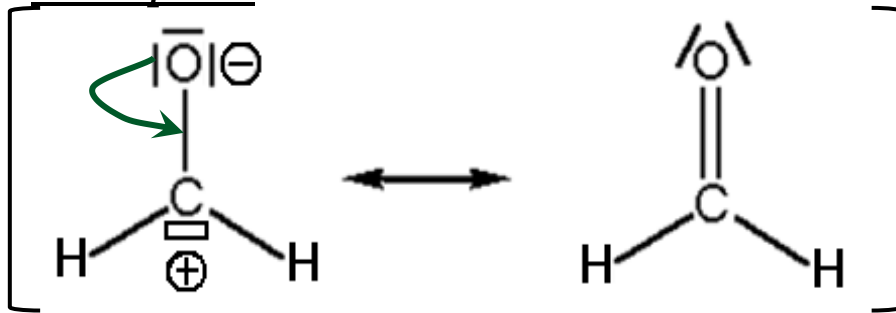
- ♦ font respecter la règle de l'octet à un maximum d'atomes ;
- ♦ font apparaître le moins de charges formelles : l'hypervalence peut parfois y contribuer pour les éléments de la troisième période et plus ;
- ♦ attribuent les charges formelles négatives aux atomes les plus électronégatifs et les charges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

2) Représentativité d'une forme mésomère

☛ *Certaines formes mésomères sont + proches de la réalité.* Ce sont celles qui :

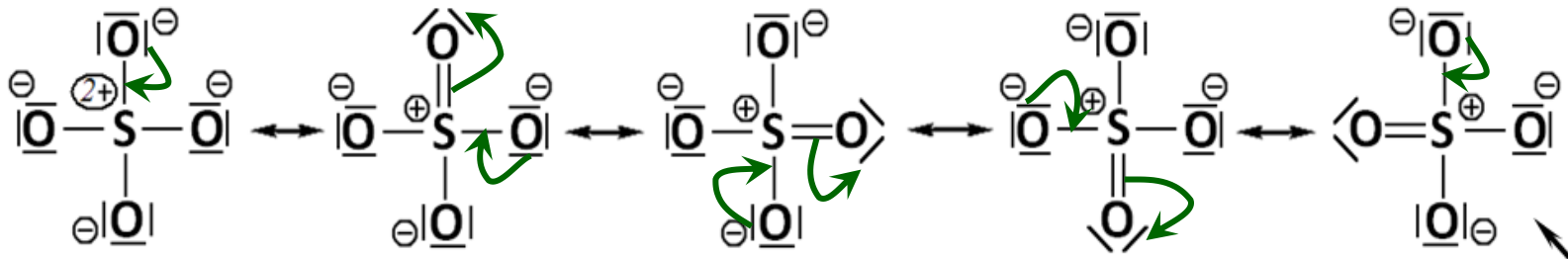
- ♦ font **respecter la règle de l'octet** à un maximum d'atomes ;
- ♦ font **apparaître le moins de charges formelles** : l'hypervalence peut parfois y contribuer pour les éléments de la troisième période et plus ;
- ♦ attribuent les charges formelles négatives aux atomes **les plus électro-négatifs**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

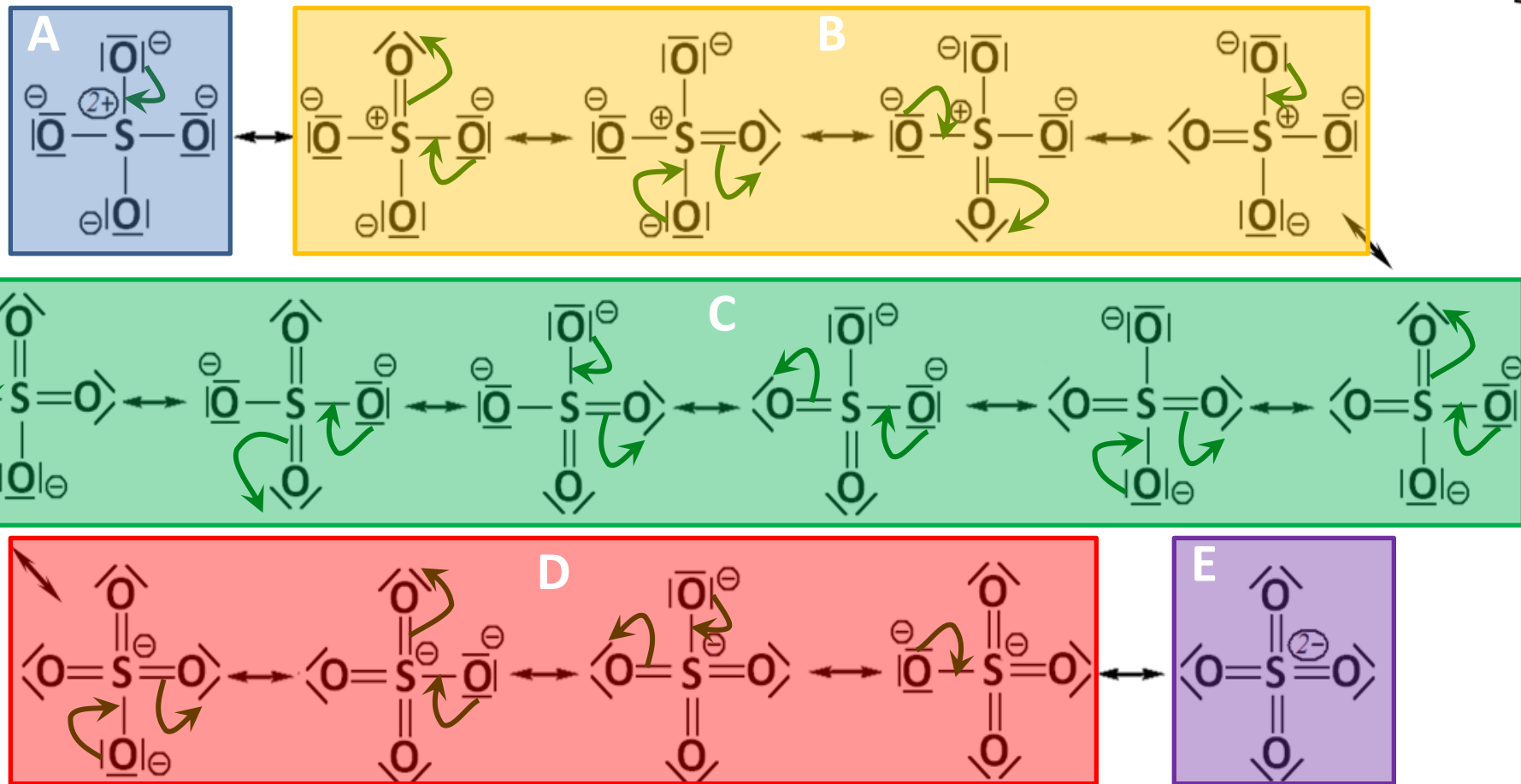
⇒ Exemple 1 : le méthanal



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 en moyenne).

- ♦ 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** en moyenne).

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

Les atomes sont dits de **géométrie de type** AX_pE_q avec :

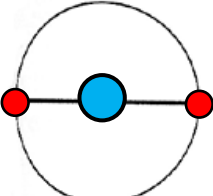
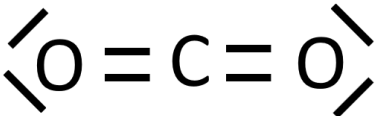
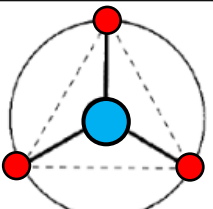
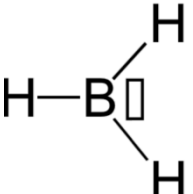
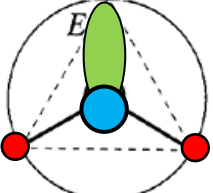
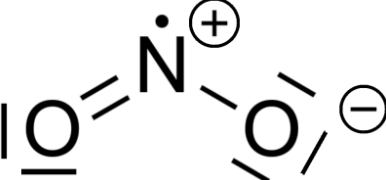
- **A** l'atome central autour duquel on souhaite déterminer la géométrie : 
- **X** les atomes et/ou groupes d'atomes directement liés à **A** : 
- **p** le nombre d'atomes et/ou groupes d'atomes **X** ;
- **E** les doublets non liants et/ou d'électrons célibataires portés par l'atome **A** : 
- **q**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

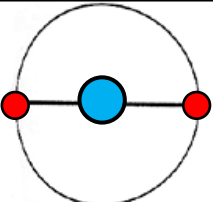
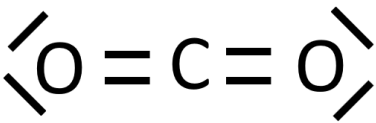
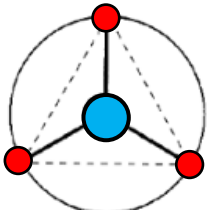
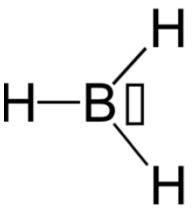
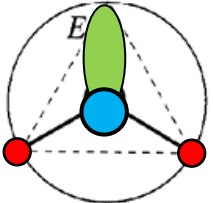
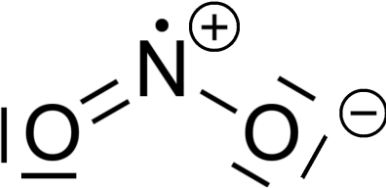
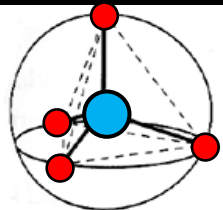
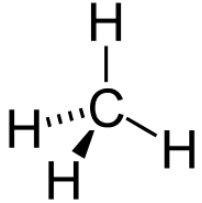
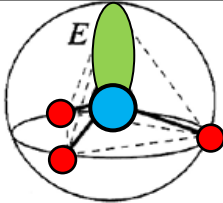
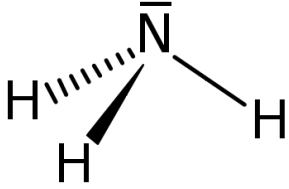
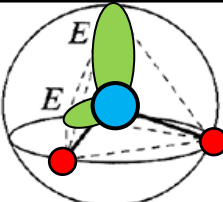
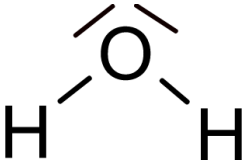
III- Géométrie des édifices polyatomiques et conséquences

1) Méthode VSEPR ou théorie de Gillespie

b) Géométries courantes

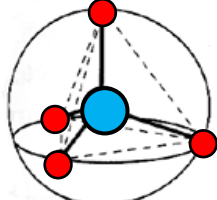
- Les atomes sont dits de **géométrie de type** AX_pE_q avec :
- **A** l'atome central autour duquel on souhaite déterminer la géométrie : ●
 - **X** les atomes et/ou groupes d'atomes directement liés à **A** : ●
 - **p** le nombre d'atomes et/ou groupes d'atomes **X** ;
 - **E** les doublets non liants 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 géométrie VSEPR de l'atome A	Représentation spatiale	Nom de la géométrie autour de l'atome A et valeur des angles	Exemples de molécules ou d'ions polyatomiques	
$p + q = 2$	AX_2E_0		<u>Linéaire</u> $XAX = 180^\circ$	
$p + q = 3$ Les extrémités des trois doublets forment un TRIANGLE (= figure de répulsion, en pointillés)	AX_3E_0		<u>Triangulaire</u> $XAX = 120^\circ$	BH_3 : 
	AX_2E_1		<u>Coudée</u> $XAX < 120^\circ$	

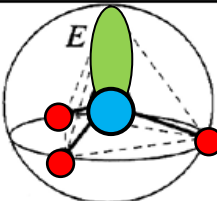
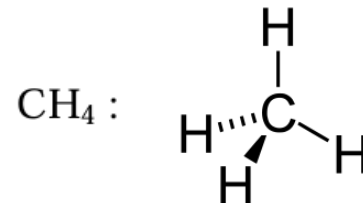
Type de géométrie VSEPR de l'atome A	Représentation spatiale	Nom de la géométrie autour de l'atome A et valeur des angles	Exemples de molécules ou d'ions polyatomiques
p + q = 2 AX₂E₀		<u>Linéaire</u> XAX = 180 °	
p + q = 3 Les extrémités des trois doublets forment un TRIANGLE (= figure de répulsion, en pointillés)	AX₃E₀ 	<u>Triangulaire</u> XAX = 120 °	BH ₃ : 
	AX₂E₁ 	<u>Coudée</u> XAX < 120 °	
p + q = 4 Les extrémités des quatre doublets forment un TETRAEDRE (= figure de répulsion, en pointillés)	AX₄E₀ 	<u>Tétraédrique</u> XAX = 109,5 °	CH ₄ : 
	AX₃E₁ 	<u>Pyramidale à base triangulaire</u> XAX < 109,5 °	NH ₃ : 
	AX₂E₂ 	<u>Coudée</u> XAX < 109,5 °	H ₂ O : 

$$p + q = 4$$

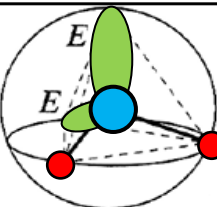
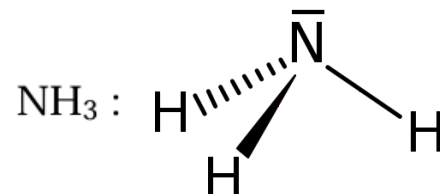
Les extrémités
des quatre
doublets
forment un
TETRAEDRE
(= figure de
répulsion, en
pointillés)



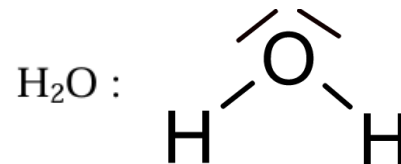
Tétraédrique
 $XAX = 109,5^\circ$



Pyramidale à
base triangulaire
 $XAX < 109,5^\circ$



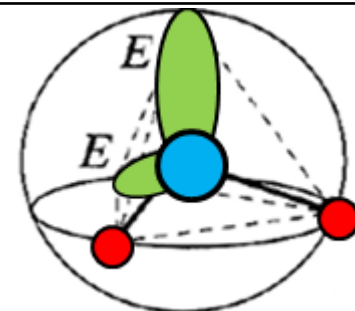
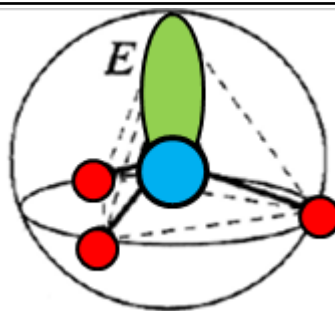
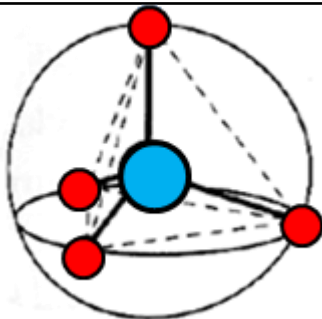
Coudée
 $XAX < 109,5^\circ$



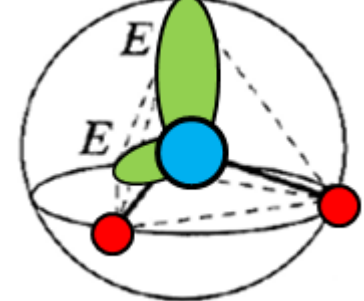
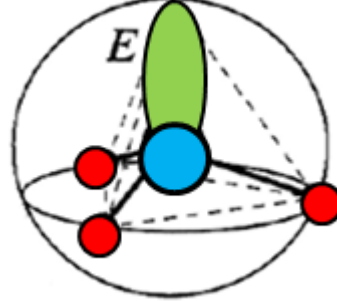
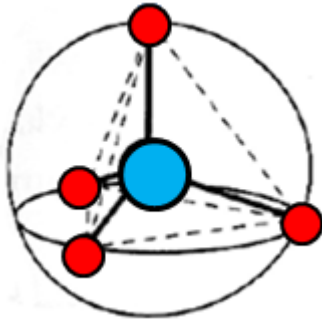
2) Déformations angulaires

a) Influence des doublets non liants E :

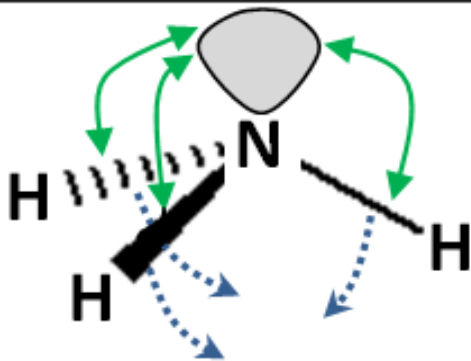
Composé	CH ₄ (0 doublet non liant)	NH ₃ (1 doublet non liant)	H ₂ O (2 doublets non liants)
Angle XAX	109,5 °	107,3 °	104,5 °



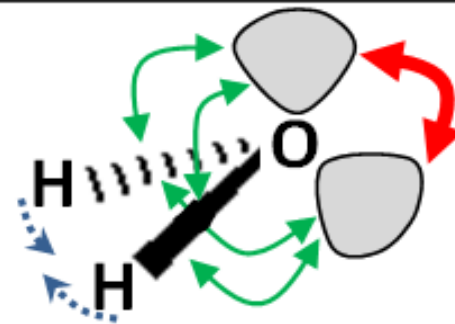
Composé	CH_4 (0 doublet non liant)	NH_3 (1 doublet non liant)	H_2O (2 doublets non liants)
Angle XAX	109,5 °	107,3 °	104,5 °



Conséquence : la **densité électronique** d'un DNL **est plus forte** que celle d'un DL donc **un DNL est plus REPULSIF** qu'un DL.

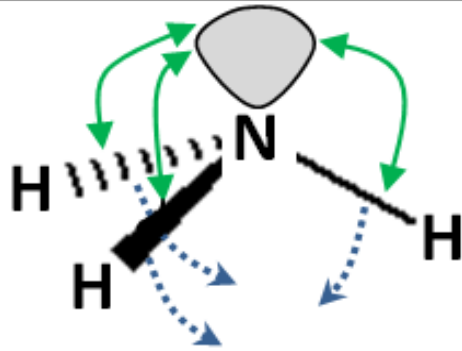


La **présence d'un DNL force les DL à se rapprocher** plus qu'ils ne le feraient dans une structure de type AX_4E_0 , d'où une **diminution de l'angle XAX**.

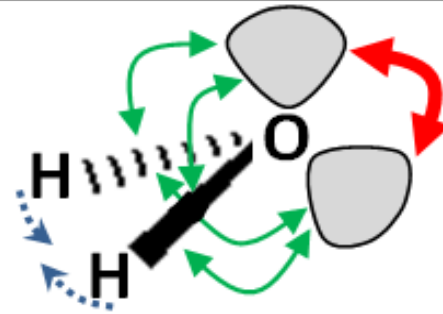


La **diminution de l'angle XAX** par rapport à une structure de type AX_4E_0 **est encore plus forte** car il y a **deux DNL** sur l'atome central.

Conséquence : la **densité électronique** d'un **DNL** **est plus forte** que celle d'un **DL** donc **un DNL est plus REPULSIF** qu'un **DL**.



La présence d'un DNL force les DL à se rapprocher plus qu'ils ne le feraient dans une structure de type AX_4E_0 , d'où une **diminution de l'angle XAX**.

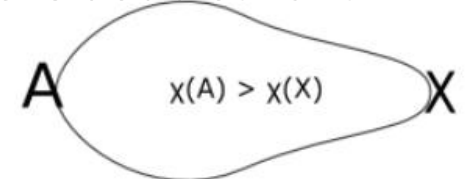
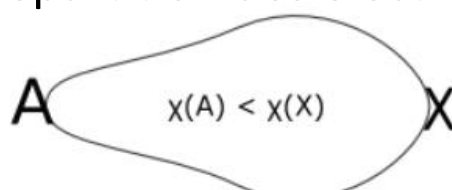
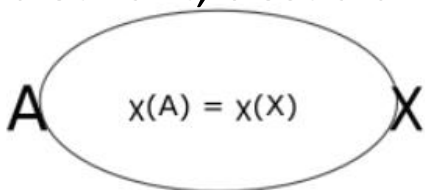


La **diminution de l'angle XAX** par rapport à une structure de type AX_4E_0 **est encore plus forte** car il y a **deux DNL** sur l'atome central.

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

Composé	NH_3 ($\chi_N = 3,04$; $\chi_H = 2,20$)	NF_3 ($\chi_N = 3,04$; $\chi_F = 3,98$)
Angle	107,3 °	102,1 °

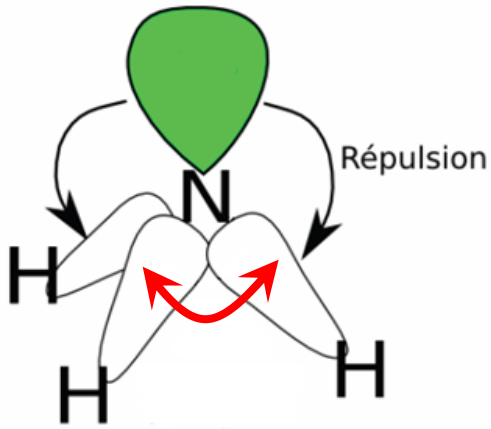
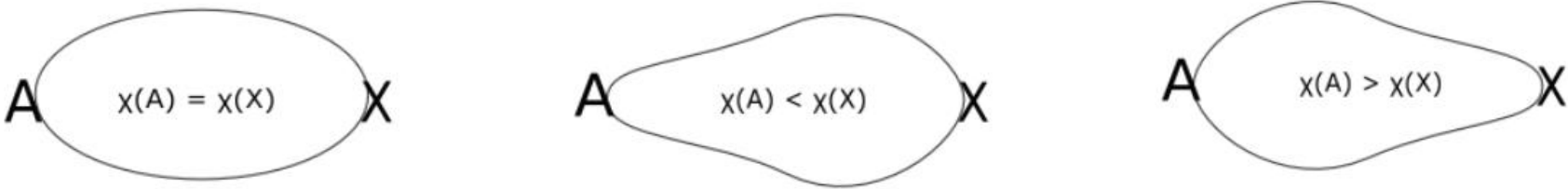
Rappel : La différence d'électronégativité entre **A** et **X** influe sur la forme du doublet liant, c'est à dire sur la répartition des électrons dans le doublet liant :



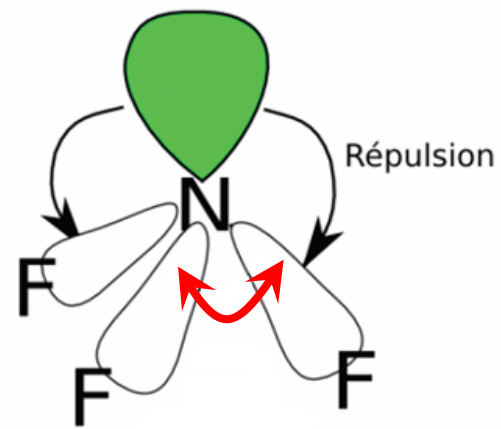
b) Influence de la différence d'électronégativité entre A et X :

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

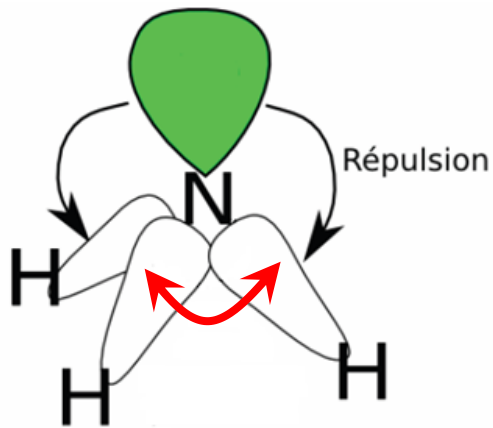
Rappel : La différence d'électronégativité entre A et X influe sur la forme du doublet liant, c'est à dire sur la répartition des électrons dans le doublet liant :



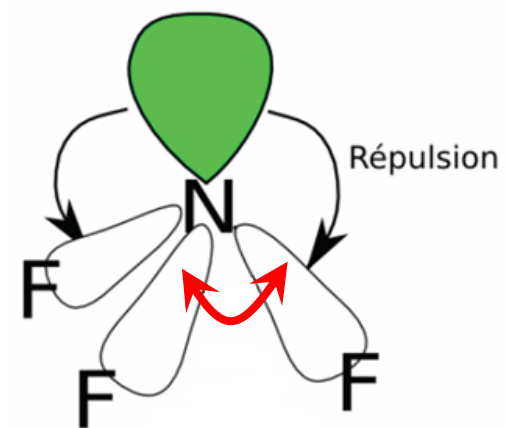
La **forte densité électronique** au **voisinage de N** empêche un fort rapprochement des DL.



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 ($1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)

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 :

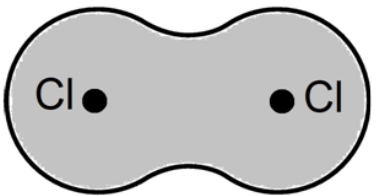
$$q = \delta \times e$$

δ $\times$ e
 $\swarrow$ $\searrow$
 C

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

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

1^{er} cas : Cl₂

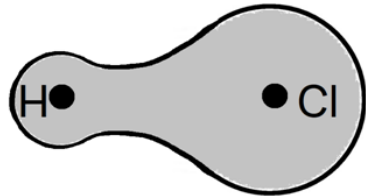


- MÊME ou TRES FAIBLE ≠ d’électronégativité (< 0,4) :

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

➡ Liaison **purement COVALENTE.**

2^{ème} cas : HCl



- FAIBLE ≠ d’électronégativité (entre 0,4 et 1,7) :

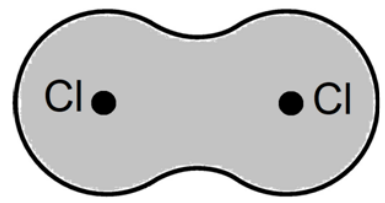
$0 < \delta < 1$ et $0 < q < e$ Les électrons de la liaison se répartissent de manière **dissymétrique.**

➡ Liaison **COVALENTE à caractère IONIQUE.**

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

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

1^{er} cas : Cl₂

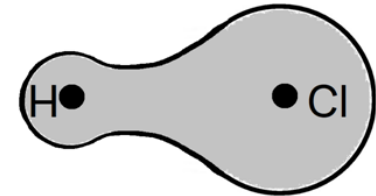


- MÊME ou TRES FAIBLE ≠ d'électronégativité (< 0,4) :

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

➔ Liaison purement COVALENTE.

2^{ème} cas : HCl



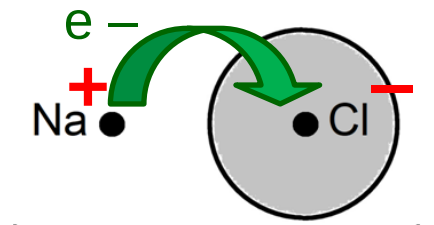
($\chi_H = 2,2$; $\chi_{Cl} = 3,2$)

- FAIBLE ≠ d'électronégativité (entre 0,4 et 1,7) :

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

➔ Liaison COVALENTE à caractère IONIQUE.

3^{ème} cas : NaCl



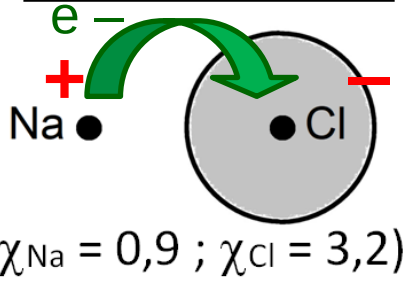
($\chi_{Na} = 0,9$; $\chi_{Cl} = 3,2$)

- GRANDE ≠ d'électronégativité (> 1,7):

$\delta = 1$ 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



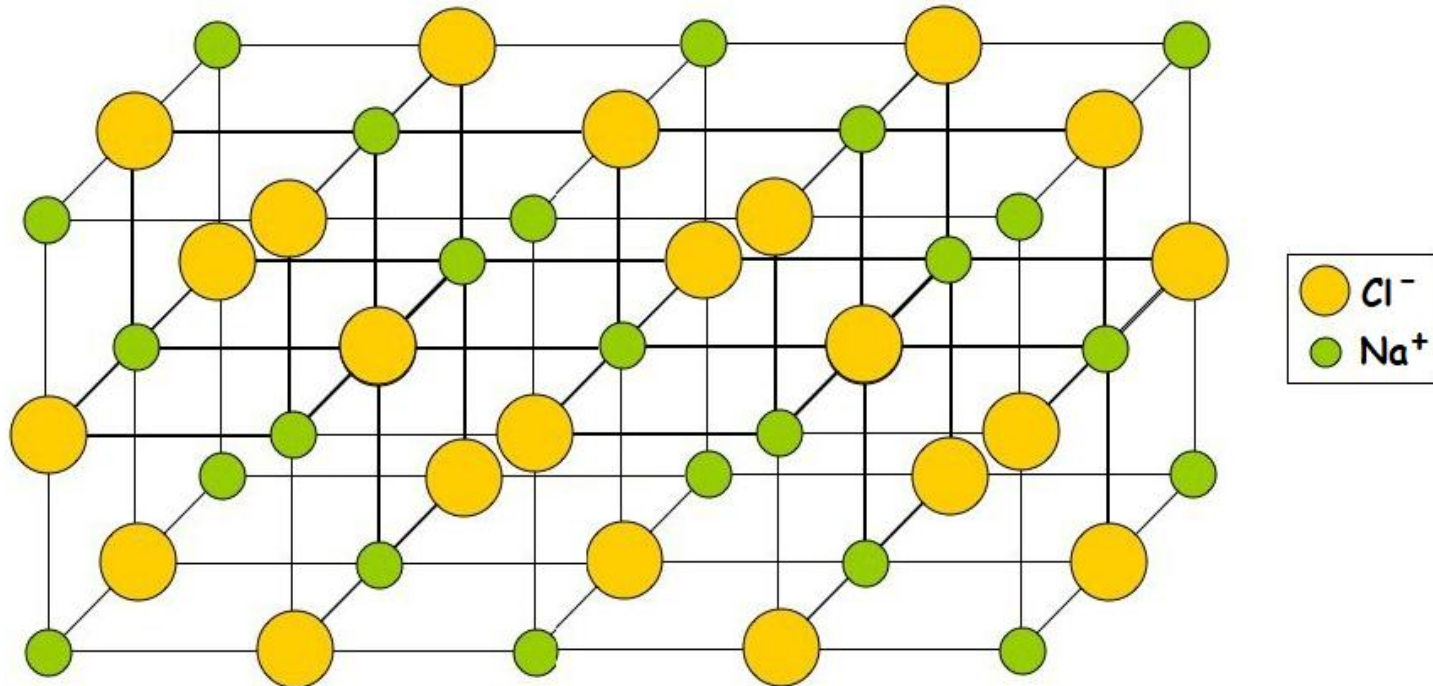
• GRANDE $\neq$ d'électronégativité ($> 1,7$):

$\delta = 1$ 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 : **$(\text{Al})_2(\text{SO}_4)_3$**

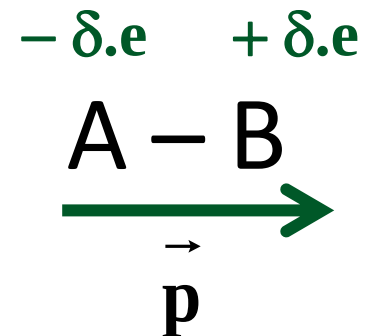
3) Polarité des molécules

a) Moment dipolaire d'une liaison:

≠ d'électronégativité → 1 pôle positif et 1 pôle négatif dans la liaison → **liaison POLARISEE**

☛ 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 :

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

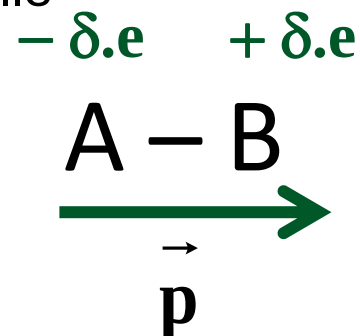


a) Moment dipolaire d'une liaison:

☛ 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 :

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



- ♦ q = valeur absolue de la charge partielle des atomes A et B (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.

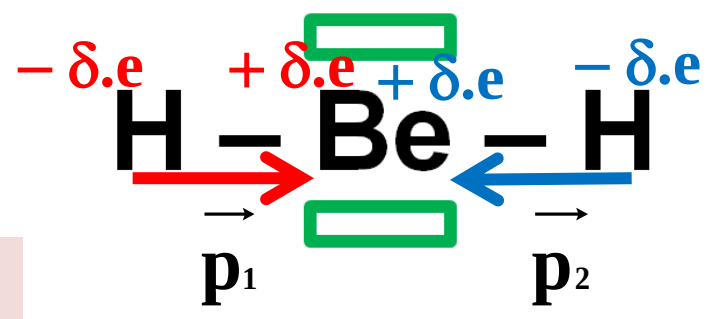
⇒ Exemple : l'hydrure de béryllium **H₂Be** et l'eau **H₂O** sont deux molécules constituées de 2 atomes d'hydrogène rattachés à un atome central (le béryllium ou l'oxygène). Pour autant, l'une de ces molécules est polaire, l'autre apolaire. Justifier.

Données : Electronégativité : $\chi(\text{Be}) = 1,6$; $\chi(\text{H}) = 2,2$; $\chi(\text{O}) = 3,4$

Dans **H₂Be**, le béryllium a un environnement de type **AX₂E₀**, 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 H_2Be et l'eau H_2O 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 : Electronegativité : $\chi(\text{Be}) = 1,6$; $\chi(\text{H}) = 2,2$; $\chi(\text{O}) = 3,4$

Dans H_2Be , le béryllium a un environnement de type AX_2E_0 , 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 H_2O , 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

