

- Description des molécules et des ions polyatomiques -

Notions et contenus	Capacités exigibles
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'ionicité 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. - Dédurre de l'électroneutralité de la matière la stœchiométrie d'un solide ionique.

Parmi les différentes familles de la classification périodique, celle des **gaz nobles** se distingue des autres car tous les éléments qui la constituent présentent une **réactivité chimique quasi-nulle sous leur forme atomique**. L'origine de cette inertie chimique est attribuée à la saturation des sous-couches de valence à 2 électrons ($1s^2$) pour l'Hélium et à 8 électrons pour les autres ($ns^2 np^6$).

Les autres éléments de la classification périodique ne présentent pas de sous-couche de valence de ce type et on constate alors qu'ils sont très réactifs sous leur forme atomique. **Pour gagner en stabilité**, deux chemins leur sont offerts :

→ perdre ou gagner un ou plusieurs électrons et ainsi **devenir un ion isoélectronique du gaz noble le plus proche** (voir chapitre de Chimie 01) ;

→ **s'associer à au moins un autre atome au sein d'une molécule** (charge globale nulle) **ou d'un ion polyatomique** (charge globale non nulle) ; c'est ce qui sera détaillé dans ce chapitre.

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

.....

Selon le nombre d'électrons de valence partagés entre les 2 atomes, on rencontre trois types de liaisons covalentes dans les édifices polyatomiques :

Nombre d'électrons de valence partagés	Type de liaison covalente	Symbolisation
2		
4		
6		



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** _____.

2) Règles de stabilité

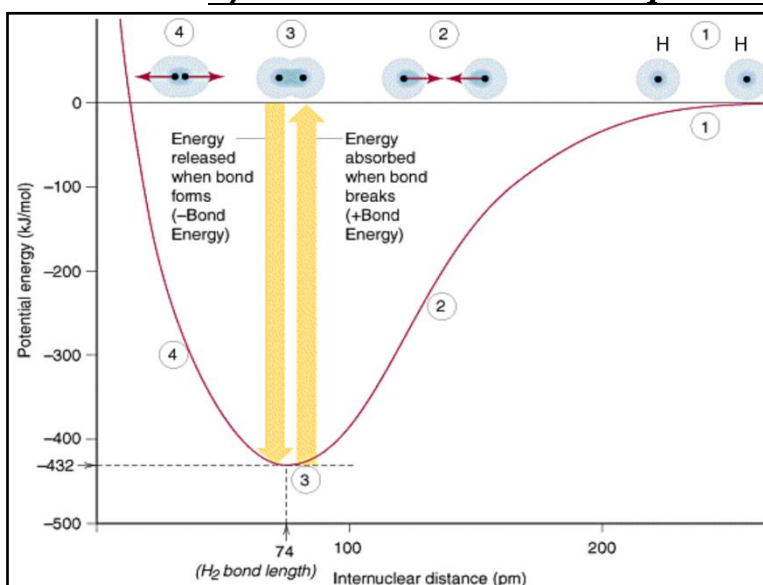
La mise en commun d'électrons de valence entre deux atomes fait que chacun « voit » autour de lui ses propres électrons de valence ainsi que ceux partagés par son voisin : le nombre d'électrons de valence vu par chaque atome est ainsi artificiellement augmenté jusqu'à saturer soit la sous-couche « 1s », soit les sous-couches « ns » et « np ».

On constate alors que dans les molécules ou dans les ions polyatomiques, **le nombre de doublets (liants + non liants) autour d'un atome lui permet d'avoir autour de lui autant d'électrons que le gaz noble QUI LE SUIV** : ce nombre dépend donc de l'emplacement de l'élément chimique dans la classification périodique.

✓ Règle du duet :

✓ Règle de l'octet :

3) Grandeurs caractéristiques de la liaison



Lorsque deux atomes A et B établissent une liaison covalente, ils sont contraints de s'approcher l'un de l'autre ...

- 1 Atomes A et B infiniment éloignés ;
- 2 Lors de l'approche, le nuage électronique de chaque atome est attiré par le noyau positif de son voisin, ce qui facilite l'approche et stabilise le système (énergie qui diminue) ;
- 3 Distance pour laquelle le système est le plus stable (énergie minimale) ;
- 4 Si les atomes A et B s'approchent trop, la répulsion électrique des deux noyaux, négligeable jusqu'à présent, devient trop importante et déstabilise le système (énergie qui augmente).

Longueur de liaison d_{AB}

Ordre de grandeur :

Evolution :

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 ≡ C	120	812
C - N	147	305	C = N	126	615	C ≡ N	116	890
C - O	143	356	C = O	120	743	C ≡ O	113	1076
C - F	135	439	C - Cl	177	327	C - Br	194	276
N - N	145	159	N = N	125	418	N ≡ 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

Energie de liaison D_{AB}

Ordre de grandeur :

Evolution :



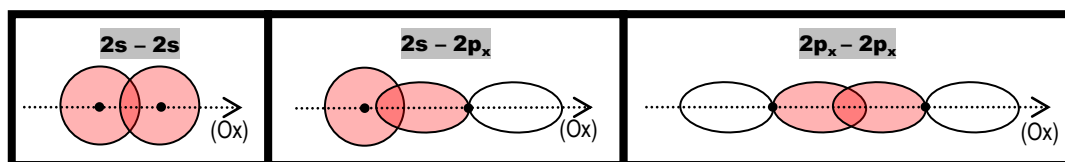
Pourquoi l'énergie d'une liaison covalente double C = C est-elle inférieure au double de l'énergie d'une liaison covalente simple C – C ?

Pour répondre à cette question, il faut passer par un **modèle quantique de la liaison covalente**. Selon ce modèle, un doublet liant correspond à l'association de 2 électrons de valence (1 par atome) ; or, dans la théorie quantique, chaque électron est décrit par une orbitale atomique, donc **l'association de 2 électrons de valence est décrite par la combinaison de 2 orbitales atomiques** de valence (une par atome) ce qui conduit à la formation d'orbitales moléculaires (OM). Mais certaines règles s'imposent pour former ces OM :

-
-

Revenons au cas de la **liaison Carbone/Carbone**. Dans son état fondamental, la configuration électronique de l'atome isolé de carbone est $[C] = 1s^2 2s^2 2p^2$. Les orbitales atomiques contenant les électrons de valence sont donc l'orbitale atomique **2s** et les trois orbitales atomiques **2p** ($2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$).

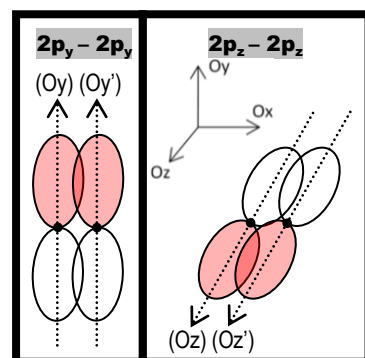
On a représenté ci-dessous les différentes combinaisons possibles pour ces orbitales atomiques de valence quand deux atomes de carbone se font face (chaque petit point noir représente le noyau d'un atome de carbone).



• Liaison de type σ :



Pour ce type de liaison, la **probabilité de présence des électrons est importante ENTRE les 2 noyaux**.



• Liaison de type π :



Pour ce type de liaison, la **probabilité de présence des électrons est faible ENTRE les 2 noyaux** ; en revanche, elle est **importante DE PART ET D'AUTRE de l'axe internucléaire**.

Une liaison covalente SIMPLE est une liaison σ

Une liaison covalente DOUBLE est l'association d'une liaison σ et d'une liaison π

☞ - L'énergie des liaisons C–C et C=C vaut 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.

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



La présence d'une liaison π (plus fragile) dans la liaison covalente double C=C justifie la réactivité de cette liaison en chimie organique, notamment la possibilité de rupture de cette liaison ...

4) Représentation de Lewis

La représentation de Lewis d'une molécule ou d'un ion polyatomique est une représentation en deux dimensions qui permet de **visualiser la répartition des éléments chimiques, la nature des liaisons (simples ou multiples) et la position des doublets non liants** dans l'édifice.



Point METHODE pour établir 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.

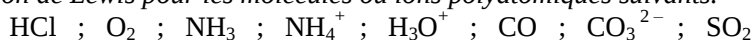
7 - Indiquer quand c'est nécessaire les *charges formelles** pour chaque atome.

* 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

➤ - Proposer une représentation de Lewis pour les molécules ou ions polyatomiques suivants.



5) Limites de la règle de l'octet

L'énoncé de la règle de l'octet se limite aux éléments de la 2^{ème} et de la 3^{ème} période de la classification périodique. En réalité, **cette règle s'applique très souvent aux éléments C, N, O et F mais pas toujours pour les autres éléments ...**

a/ Composés déficitaires en électrons :

⇒ Exemple : l'hydruure de béryllium BeH₂ :

☛ Conclusion : Les éléments des
peuvent s'entourer de que 4 doublets d'électrons.

b) Composés hypervalents :

⇒ Exemple : le pentachlorure de phosphore PCl₅ :

☛ Conclusion : A partir de la, certains éléments peuvent s'entourer de que 4 doublets d'électrons. On dit qu'ils sont

c) Les radicaux :

⇒ Exemple : le monoxyde d'azote NO.



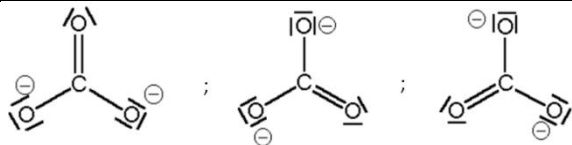
Point METHODE : Dessiner une structure avec un nombre de doublets **arrondi à l'entier supérieur** puis **retirer un électron d'un des doublets non liants**

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

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 ?

✗ - On rappelle les longueurs de liaisons suivantes : $d(C=O) = 120 \text{ pm}$; $d(C-O) = 143 \text{ pm}$. Comment interpréter la longueur de la liaison carbone/oxygène dans l'ion carbonate ?

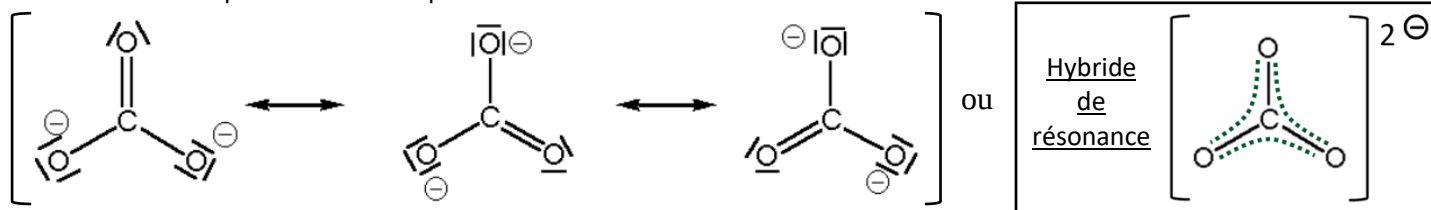
➤ Définition :

On appelle 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**.

Une seule forme mésomère ne permet pas de décrire correctement l'édifice : c'est l'ensemble des formes mésomères qu'il faut prendre en compte simultanément, comme si l'édifice réel en était une moyenne.

Pour traduire que **l'ensemble de ces représentations ne décrit qu'un seul composé** :

- chaque forme mésomère est séparée de l'autre par une flèche à double pointe ;
- on indique comment on passe d'une forme à une autre par une flèche courbe traduisant le déplacement de doublets ;
- l'ensemble des représentations est placé entre deux crochets.



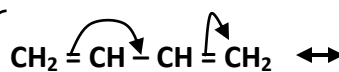
♦ L'existence de formes mésomères traduit l'aptitude des électrons à pouvoir se délocaliser d'un endroit à un autre de l'édifice polyatomique : c'est pourquoi on parle de « **liaisons covalentes délocalisées** ».

♦ On montre que **PLUS un édifice présente DE FORMES MESOMERES et PLUS il est STABLE ...**

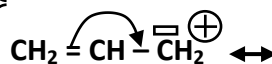


Quels sont les enchaînements qui peuvent donner lieu à une délocalisation électronique ?

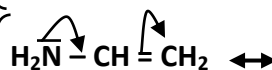
❶ Liaison multiple (π) – Liaison simple (σ) – Liaison multiple (π)



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



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



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

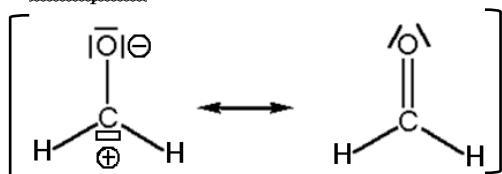


2) Représentativité d'une forme mésomère

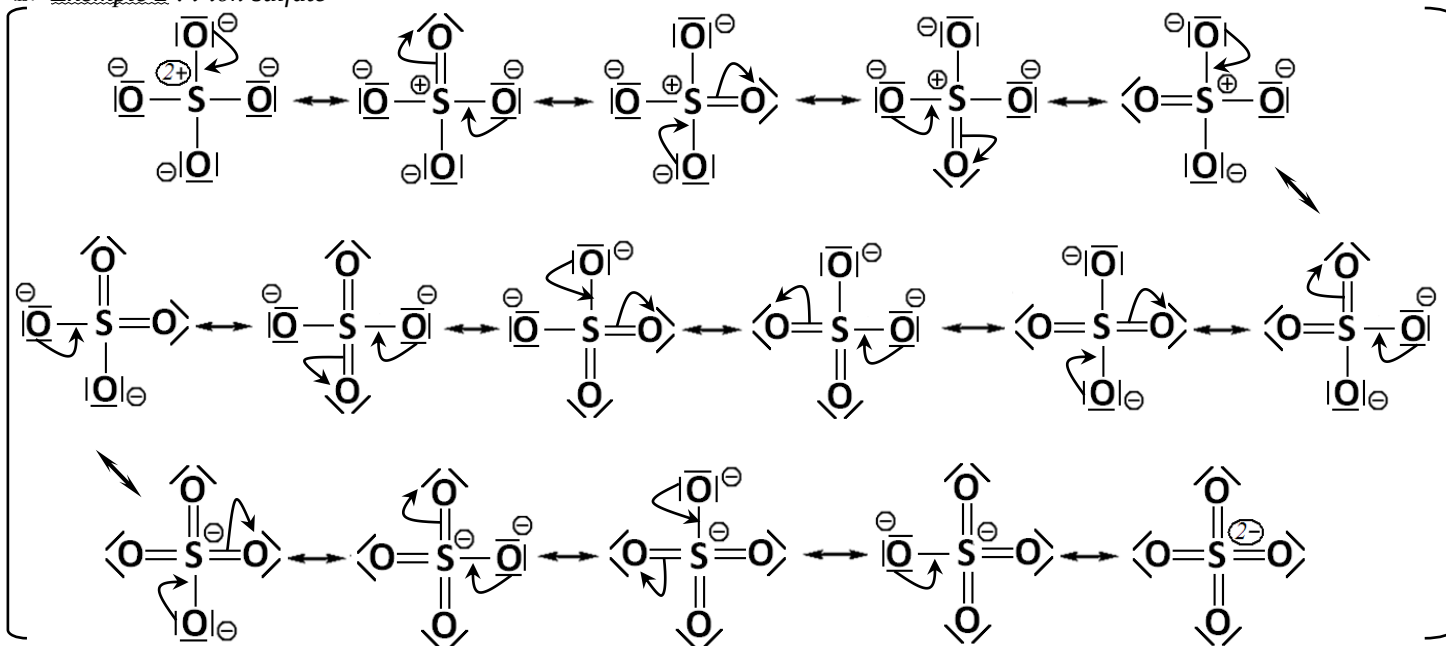
☛ Certaines formes mésomères sont plus proches de la réalité que d'autres. Ce sont celles qui :

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

☞ - Exemple 1 : le méthanal



☞ - Exemple 2 : l'ion sulfate



A : charges formelles ; B : charges formelles ; C-D-E : charges formelles

➔ ont plus de poids que

..... est plus électronégatif que : s'il y a des charges, c'est qui doit porter une charge négative et une charge positive.

➔ Les formes les plus représentatives sont donc les formes

Les 4 liaisons Soufre/Oxygène ont :

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 rajouter une **notion spatiale** aux représentations de Lewis.

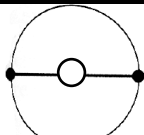
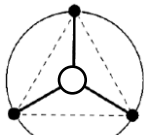
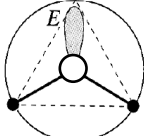
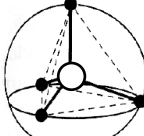
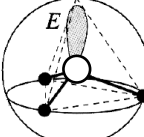
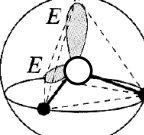
☛ **VSEPR = Valence Shell Electron of Pair Repulsion**

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

b/ Géométries courantes :

Les atomes d'une molécule ou d'un ion polyatomique 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		CO_2 :
$p + q = 3$ Les extrémités des trois doublets forment un TRIANGLE (= figure de répulsion, en pointillés)	AX_3E_0		BH_3 :
	AX_2E_1		NO_2 :
$p + q = 4$ Les extrémités des quatre doublets forment un TETRAEDRE (= figure de répulsion, en pointillés)	AX_4E_0		CH_4 :
	AX_3E_1		NH_3 :
	AX_2E_2		H_2O :

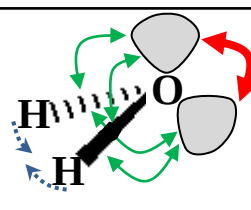
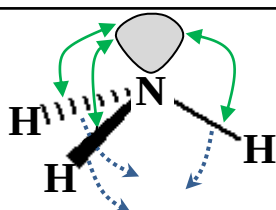
2) Déformations angulaires

a/ Influence des doublets non liants E :

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 °

Rappel : un **doublet liant** est constitué de 2 électrons évoluant dans une **grande zone** entre les deux atomes liés ; en revanche, un **doublet non liant** est constitué de 2 électrons évoluant dans une **petite zone**, proche de l'atome portant ce doublet d'électrons.

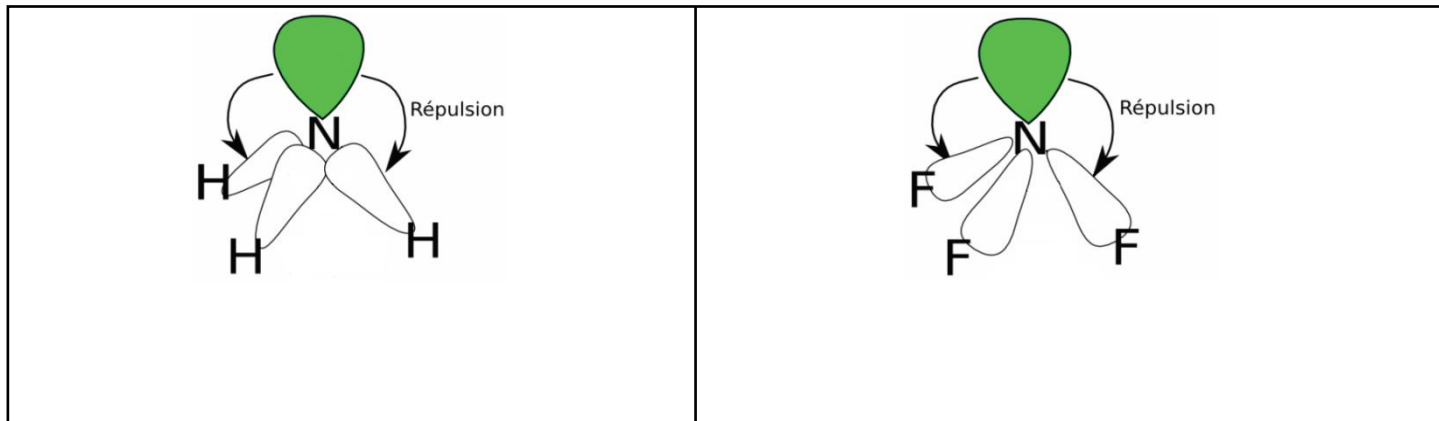
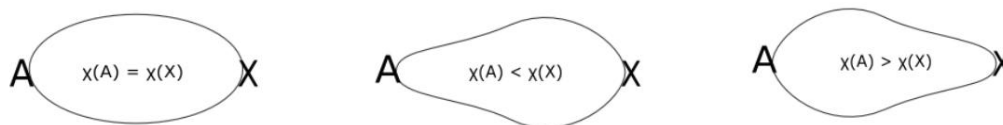
Conséquence :



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 XAX	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 :



IV- Répartition des électrons d'une liaison

1) De la liaison covalente à la liaison ionique

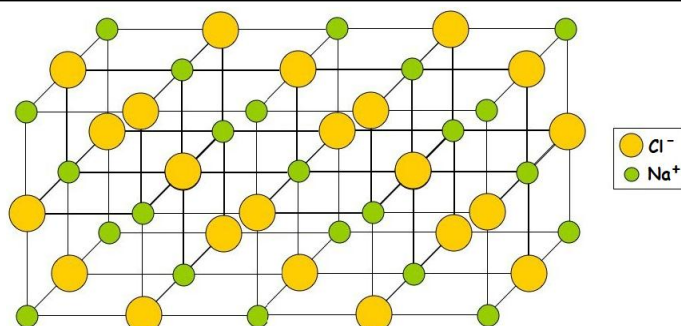
Lorsqu'une liaison covalente s'établit entre **deux atomes**, il apparaît sur l'atome le plus électronégatif une **charge PARTIELLE négative** « $-q$ » et sur l'atome le moins électronégatif une **charge PARTIELLE positive** « $+q$ » telles que :

➔ Zone où évoluent les ELECTRONS MIS EN COMMUN lors de la création d'une liaison :

1^{er} cas : Cl_2 	Si les deux atomes ont la MÊME électronégativité ou une TRES FAIBLE DIFFERENCE d'électronégativité ($\Delta\chi < 0,4$) Les électrons de la liaison se répartissent de manière symétrique ou quasi-symétrique : ➔
2^{ème} cas : HCl ($\chi_{\text{H}} = 2,2$; $\chi_{\text{Cl}} = 3,2$)	Si les deux atomes ont une FAIBLE DIFFERENCE d'électronégativité ($0,4 \leq \Delta\chi < 1,7$) : Les électrons de la liaison se répartissent de manière dissymétrique . ➔
3^{ème} cas : NaCl ($\chi_{\text{Na}} = 0,9$; $\chi_{\text{Cl}} = 3,2$)	Si les deux atomes ont une GRANDE DIFFERENCE d'électronégativité ($\Delta\chi \geq 1,7$) : L'atome le électronégatif cède complètement un ou plusieurs électron(s) à l'atome le électronégatif et chacun devient un ion (ici, et). ➔

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 **ELECTRIQUEMENT 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^{-} :

Al^{3+} et SO_4^{2-} :

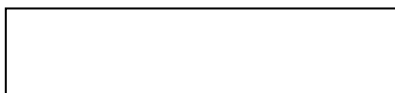
2) Molécules polaires et apolaires

a/ Moment dipolaire d'une liaison :

☛ Dans le cas d'une **liaison covalente entre deux atomes d'électronégativité différente**, la **répartition dissymétrique du nuage électronique** fait apparaître un pôle positif et un pôle négatif : **on dit que cette liaison est POLARISÉE**.

Cette répartition dissymétrique du nuage électronique de la liaison **est modélisable par un dipôle électrique** à qui on associe une grandeur vectorielle appelée « **MOMENT DIPOLAIRE** », noté $\vec{p}$ (parfois aussi $\vec{\mu}$) :

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



- ♦ **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) avec **1D = 3,3.10⁻³⁰ C.m**

b/ Moment dipolaire d'une molécule ou d'un ion polyatomique :

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

- ♦ Une molécule possédant un **moment dipolaire NUL** est dite ;
- ♦ Une molécule possédant un **moment dipolaire NON NUL** est dite ;



Point METHODE : pour déterminer si une entité est polaire ou apolaire, il faut procéder en respectant les étapes suivantes :

- 1- Etablir la représentation de Lewis de l'entité ;
- 2- En déduire la géométrie VSEPR autour de chaque atome ;
- 3- Dessiner une représentation tridimensionnelle de l'entité ;
- 4- Repérer les liaisons polarisées et dessiner les moments dipolaires de chacune de ces liaisons sur le schéma précédent ;
- 5- Construire la somme vectorielle des moments dipolaires de liaison et conclure !

☞ - 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). Pourtant, l'une de ces molécules est polaire, l'autre apolaire. Justifier.

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