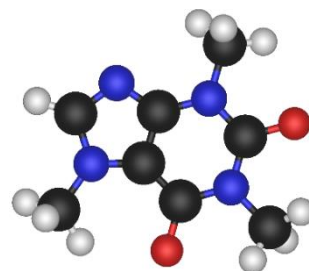


## Formation des molécules : Lewis, Mésonérie et VSEPR

Parmi les différentes familles de la classification périodique, celle des gaz nobles se singularise par une réactivité chimique quasi-nulle. L'origine de cette inertie chimique est attribuée à la saturation de la couche externe à 2 électrons pour l'hélium et à 8 électrons pour les autres.

Les autres éléments dont la couche externe n'est pas saturée ne présentent pas cette inertie et se combinent entre eux pour acquérir une structure plus stable. Lors de ces combinaisons ils perdent, gagnent ou mettent en commun des électrons. Trois types de liaisons chimiques résultent de ces associations : la liaison ionique qui assure la cohésion des solides ioniques comme NaCl, la liaison métallique qui assure la cohésion des solides métalliques comme le cuivre et la liaison covalente qui assure la cohésion au sein des molécules. Nous allons principalement nous intéresser à cette liaison dans la suite du chapitre.



# I. La classification périodique : l'organisation des atomes

## 1. Les atomes vers des entités plus stables

### a. Généralités sur l'atome

a. Définir le terme d'atome.

b. Comment nomme-t-on le nombre de protons ? le nombre de nucléons ? Rappeler le symbole du noyau d'un élément chimique X.

Le symbole d'un élément chimique est :

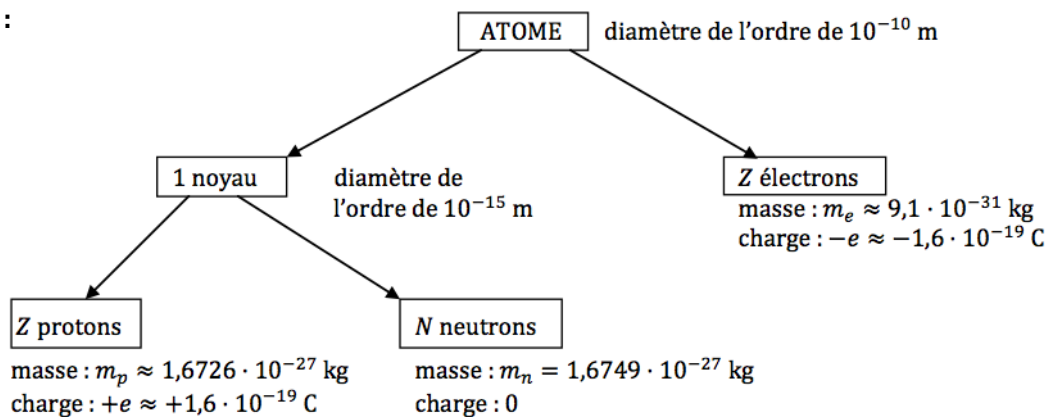
c. Déterminer le nombre de protons, neutrons et électrons dans l'atome d'aluminium  ${}_{13}^{27}\text{Al}$ . Même question pour l'ion aluminium  $\text{Al}^{3+}$ .

→ Quelques ordres de grandeur :

Particule	Masse en kg	Charge en C {Coulomb}
<b>Electron</b>	$9,1094 \times 10^{-31}$	$-e = -1,602 \times 10^{-19}$
<b>Proton</b>	$1,6726 \times 10^{-27}$	$+e = +1,602 \times 10^{-19}$
<b>Neutron</b>	$1,6749 \times 10^{-27}$	0

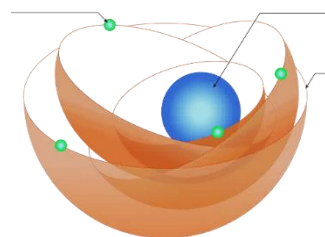
Entité	Rayon en m
<b>Atome</b>	$\approx 10^{-10} = 1 \text{ \AA}$
<b>Noyau</b>	$\approx 10^{-15} = 1 \text{ fm}$

→ Bilan :



## b. Configuration électronique de l'atome

Chaque électron d'un atome a une énergie mesurable par rapport à celle d'un électron isolé. La matière cherche toujours à minimiser son énergie = **être la plus stable possible**.



### Remarques :

- Ces couches et sous-couches correspondent à différents niveaux d'énergie dont l'énergie augmente en s'éloignant du centre de l'atome.
- Lorsqu'une orbitale est occupée par **2 électrons**, on dit qu'ils sont **appariés**, si il est **tout seul** dans l'orbitale, l'électron est dit **célibataire**.

La **sous-couche s** contient au maximum \_\_\_\_\_.

La **sous couche p** contient au maximum \_\_\_\_\_.

d. Ecrire la configuration électronique du soufre S de numéro atomique  $Z = 16$ . Expliquer chaque terme.

e. Après avoir écrit la configuration électronique du carbone ( $Z = 6$ ) et du magnésium ( $Z = 12$ ), déterminer leur nombre d'électrons de valence.

## 2. Construction de la classification périodique

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Numéro atomique →	1																	2
Masse molaire →	H 1,008																	He 4,003
	3	4											5	6	7	8	9	10
	Li 6,941	Be 9,012											B 10,81	C 12,01	N 14,01	O 16,00	F 19,00	Ne 20,18
	11	12											13	14	15	16	17	18
	Na 22,99	Mg 24,31											Al 26,98	Si 28,09	P 30,97	S 32,07	Cl 35,45	Ar 39,95
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
	K 39,10	Ca 40,08	Sc 44,96	Ti 47,87	V 50,94	Cr 52,00	Mn 54,94	Fe 55,85	Co 58,93	Ni 58,69	Cu 63,55	Zn 65,41	Ga 69,72	Ge 72,64	As 74,92	Se 78,96	Br 79,90	Kr 83,80
	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
	Rb 85,47	Sr 87,62	Y 88,91	Zr 91,22	Nb 92,91	Mo 95,94	Tc (98)	Ru 101,1	Rh 102,9	Pd 106,4	Ag 107,9	Cd 112,4	In 114,8	Sn 118,7	Sb 121,8	Te 127,6	I 126,9	Xe 131,3
	55	56	57-	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
	Cs 132,9	Ba 137,3		Hf 178,5	Ta 180,9	W 183,8	Re 186,2	Os 190,2	Ir 192,2	Pt 195,1	Au 197,0	Hg 200,6	Tl 204,4	Pb 207,2	Bi 209,0	Po (209)	At (210)	Rn (222)
	87	88	89-	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
	Fr (223)	Ra (226)		Rf (261)	Db (262)	Sg (266)	Bh (264)	Hs (277)	Mt (268)	Ds (281)	Rg (272)	Cn (285)	Uut (289)	Uuq (289)	Uup (289)	Uuh (289)	Uus (289)	Uuo (289)

Série des lanthanides														
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La 138,9	Ce 140,1	Pr 140,9	Nd 144,2	Pm (145)	Sm 150,4	Eu 152,0	Gd 157,3	Tb 158,9	Dy 162,5	Ho 164,9	Er 167,3	Tm 168,9	Yb 173,0	Lu 175,0

Série des actinides														
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac (227)	Th 232,0	Pa 231,0	U 238,0	Np (237)	Pu (244)	Am (243)	Cm (247)	Bk (247)	Cf (251)	Es (252)	Fm (257)	Md (258)	No (259)	Lr (262)

f. Décrire la classification périodique.

Dans la classification périodique,

Chaque période ne possède pas le même nombre d'élément chimique. Cela s'explique par le remplissage des couches électroniques. (Voir programme de 2<sup>ème</sup> année)

g. Ci-dessous vous retrouverez les trois premières lignes de la classification périodique. Souligner leurs couches de valence. A partir de leur observation, établir les règles de construction de la classification.

n°1	n°2	n°3...12	n°13	n°14	n°15	n°16	n°17	n°18
${}^1_1\text{H}$ 1s <sup>1</sup>								${}^4_2\text{He}$ 1s <sup>2</sup>
${}^7_3\text{Li}$ 1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup>	${}^9_4\text{Be}$ 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>		${}^{11}_5\text{B}$ 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	${}^{12}_6\text{C}$ 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	${}^{14}_7\text{N}$ 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	${}^{16}_8\text{O}$ 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	${}^{19}_9\text{F}$ 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	${}^{20}_{10}\text{Ne}$ 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>
${}^{23}_{11}\text{Na}$ 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>1</sup>	${}^{24}_{12}\text{Mg}$ 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup>		${}^{27}_{13}\text{Al}$ 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	${}^{28}_{14}\text{Si}$ 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	${}^{31}_{15}\text{P}$ 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	${}^{32}_{16}\text{S}$ 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	${}^{35}_{17}\text{Cl}$ 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	${}^{40}_{18}\text{Ar}$ 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>

➤ **Les 3 premières périodes :**

Il existe des moyens mnémotechniques pour retenir les périodes 2 et 3 de la classification périodique.

Lithium : **Li**, Béryllium : **Be**, Bore : **B**, Carbone : **C**, Azote : **N**, Oxygène : **O**, Fluor : **F** et Néon : **Ne**

➔ **L**ili **B**echa **B**ien **C**hez **N**otre **O**ncle **F**ernand **N**estor.

Sodium : **Na**, Magnésium : **Mg**, Aluminium : **Al**, Silicium : **Si**, Phosphore : **P**, Soufre : **S**, Chlore : **Cl** et Argon : **Ar**.

➔ **N**apoléon **M**angea **A**llégrement **S**ix **P**oulets **S**ans **C**laquer d'**A**rgent. 

La n-ième période (=ligne) commence \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

Comme ces électrons sont responsables de la réactivité chimique des éléments, cela explique que les atomes d'une même colonne possèdent \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_.

Il est intéressant de faire apparaître **quatre blocs d'orbitales** dans la classification périodique en fonction de la nature des électrons de valence.

h. A l'aide de 4 couleurs différentes, entourer les 4 blocs dans la classification p 5.

i. Compléter les phrases suivantes :

- **le bloc** \_\_\_\_\_ correspond au remplissage des **sous-couches s** (colonnes \_\_\_\_\_).
- **le bloc** \_\_\_\_\_ à celui des **sous-couches p** (colonnes \_\_\_\_\_). (L'hélium He (1s<sup>2</sup>) appartient au bloc s)
- **le bloc** \_\_\_\_\_ à celui des **sous-couches d** (colonnes \_\_\_\_\_).
- **le bloc** \_\_\_\_\_ à celui des **sous-couches f** (\_\_\_\_\_).

La configuration électronique d'un atome à l'état fondamental permet de déterminer sa position dans la classification périodique.

j. Retrouver la position des éléments suivants : aluminium Al (Z = 13) et sodium Na (Z = 11).

- k. Retrouver le numéro atomique et les éléments correspondants aux positions suivantes : 3<sup>ème</sup> ligne et 2<sup>ème</sup> colonne ; 2<sup>ème</sup> ligne et 14<sup>ème</sup> colonne.

### 3. Evolution de quelques propriétés utiles

#### a. Electronégativité

➤ **Définition :**

Il y a donc plusieurs définitions mathématiques. Nous ne retiendrons que l'échelle de Pauling qui est la plus utilisée par les chimistes.

Linus PAULING avait remarqué que les liaisons A-B sont plus solides que la valeur attendue à partir d'une moyenne des liaisons A-A et B-B. L'échelle proposée utilise des données sur **les énergies de liaison**. L'énergie de liaison AB est l'énergie à fournir à l'état gazeux pour rompre la liaison AB, elle est notée  $D_{AB}$ .

Dans l'échelle de Pauling, la différence d'électronégativité entre les atomes A et B suit la relation :

où  $k$  est une constante et  $D_{XY}$  est l'énergie de la liaison X-Y.

➤ **Evolution dans la classification périodique**

H 2,20																				He
Li 0,98	Be 1,57	Electronégativités suivant Pauling												B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98	Ne	
Na 0,93	Mg 1,31													Al 1,61	Si 1,93	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16	Ar	
K 0,82	Ca 1,00	Sc 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe 1,83	Co 1,88	Ni 1,91	Cu 1,90	Zn 1,65	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96	Kr			
Rb 0,82	Sr 0,95	Y 1,22	Zr 1,33	Nb 1,64	Mo 2,16	Tc 1,92	Ru 2,18	Rh 2,28	Pd 2,20	Ag 1,93	Cd 1,69	In 1,78	Sn 1,80	Sb 2,05	Te 2,09	I 2,66	Xe			

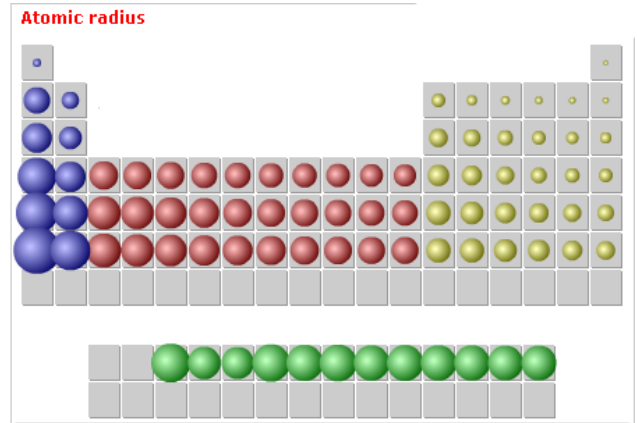
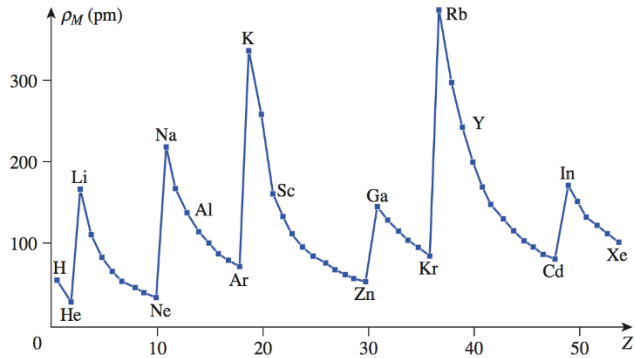
- l. Comment évolue l'électronégativité au sein d'une période ? d'une colonne ?

Quelle que soit l'échelle utilisée :

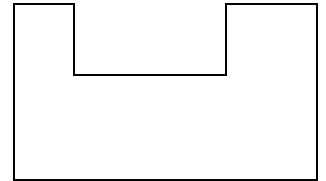
- m. En déduire l'élément le plus électronégatif de la classification ? l'élément le moins électronégatif ?

## b. Rayon atomique

**Le rayon atomique** est la distance la plus probable entre le noyau et les électrons de valence de l'atome.



n. A partir des deux documents ci-dessus, proposer une évolution du rayon atomique dans la classification périodique.



## c. Pouvoir polarisant et polarisabilité



o. Quelle caractéristique doit présenter une entité chimique pour avoir un fort pouvoir polarisant ? une forte polarisabilité ?

#### d. Vers plus de stabilité : ions et molécules

Les gaz nobles (He, Ar, Ne, ...) possèdent une stabilité énergétique remarquable → aucune réaction chimique.

Leur configuration électronique de valence est du type : \_\_\_\_\_ à couches pleines avec \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_. Dans le cas de l'hélium : \_\_\_\_\_ à couche pleine avec \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_.

**Règle de stabilité :**

Pour obtenir une configuration électronique **stable**, les atomes forment des **ions** ou des **molécules**.

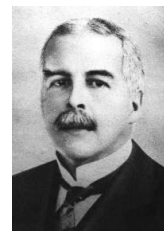


## II. Liaison covalente localisée : modèle de Lewis

### 1. Caractères généraux de la liaison covalente

#### a. Définition

La première explication raisonnée de la liaison chimique dans les composés moléculaires a été proposée par G. LEWIS en 1916. Avant que la mécanique quantique n'apporte des réponses théoriques satisfaisantes aux problèmes d'interactions entre atomes voisins, il imagina le concept de liaison covalente.



a. Définir le modèle de la liaison covalente dans le modèle de Lewis.

**Notations** : Flèches de mouvement électronique

- Flèche « harpon » à une pointe =
- Flèche double =

Notations de Lewis :

	Symbole d'un <b>doublet non liant</b> sur l'atome A
	Symbole d'un <b>électron célibataire</b> sur l'atome A
	Symbole d'une lacune électronique sur l'atome A = <b>OA vide</b>

**Acide de Lewis** : accepteur de doublet ; le composé possède une lacune électronique (déficit de 2 e<sup>-</sup> par rapport à l'octet).

**Base de Lewis** : donneur de doublet ; le composé possède un doublet non liant.

b. Il existe 2 façons de former une liaison covalente à partir de deux atomes. Faire un schéma de ces 2 méthodes.

La constitution d'une paire électronique entre deux atomes A et B peut résulter de deux types d'association différents :

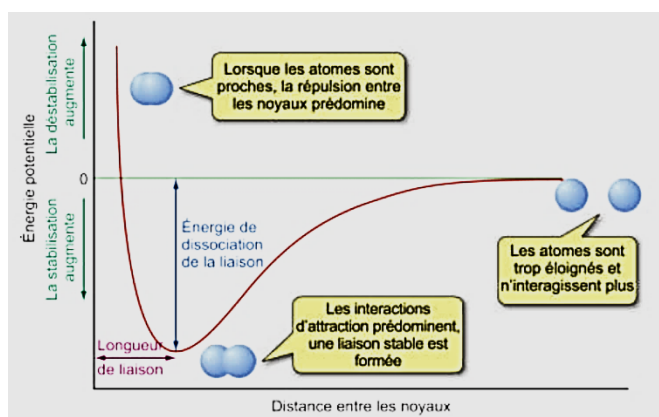


Dans les deux types de liaison, une fois la liaison A – B formée, il devient impossible de retrouver l'origine des électrons de la paire qui la constitue : **principe d'indiscernabilité**.

c. Compléter les phrases et donner un exemple.

Une liaison covalente peut être :

- De multiplicité 1 : liaison
- De multiplicité 2 : liaison
- De multiplicité 3 : liaison



## b. Longueur de liaison

d. Définir la longueur d'une liaison covalente.

Données expérimentales :

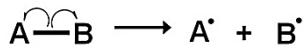
Liaison	C - C	C = C	C $\equiv$ C	C - N	C - F	C - Cl
Longueur en pm	154	134	121	147	135	177

e. Déterminer l'ordre de grandeur de la longueur d'une liaison covalente.

Ordre de grandeur :

## c. Energie de liaison

**L'énergie de liaison** est l'énergie minimale qu'il faut fournir à une liaison A-B en phase gazeuse pour la casser de manière homolytique {à T = 0 K et P = 1 bar} :



Données  
expérimentales :

Liaison	C - C	C = C	C $\equiv$ C	C - N	C - F	C - Cl
Energie de liaison en kJ/mol	346	602	835	305	439	327

f. Déterminer un ordre de grandeur de l'énergie d'une liaison covalente.

Ordre de grandeur :

g. Déterminer le lien entre la multiplicité de la liaison et l'énergie de celle-ci.

Pour prévoir le nombre de liaisons covalentes susceptibles d'être formées par un atome, G. Lewis a énoncé une règle de l'octet.

## 2. Règle de l'octet

h. Rappeler la configuration électronique de valence des gaz nobles.

Les autres éléments chimiques tendent à se rapprocher de la configuration électronique des gaz nobles en formant des liaisons chimiques avec d'autres éléments.

i. Énoncer la règle de l'octet.

**Remarque** : pour les atomes de numéro atomique  $Z \leq 6$ , la structure électronique recherchée est **un duet d'électron** pour ressembler à l'hélium He ( $1s^2$ ) : c'est **la règle du duet**.

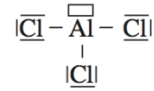
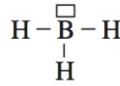
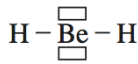
Cette règle permet de déterminer la valence d'un atome, c'est-à-dire le nombre de liaisons covalentes auxquelles peut participer cet atome.

j. En utilisant la configuration électronique des atomes, déterminer le nombre de liaison et doublets non liant des atomes suivants : Fluor  $Z = 9$  ; Oxygène  $Z = 8$  ; Azote  $Z = 7$  et Carbone  $Z = 6$ .

### 3. Ecart à la règle de l'octet

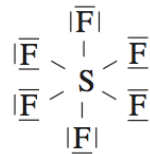
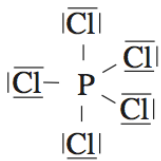
➤ **Composés déficitaires en électrons :**

k. Les composés suivants respectent-ils la règle de l'octet ? Dénumérer le nombre d'électrons qui les entourent.



➤ **Composés hypervalents**

l. Les composés suivants respectent-ils la règle de l'octet ? Dénumérer le nombre d'électrons qui les entourent.



➤ **Généralisation :**

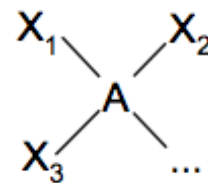
Un atome de la **1<sup>ère</sup> période** ne peut pas s'entourer de plus de **2 e<sup>-</sup>**.

Un atome de la **2<sup>ème</sup> période** ne peut pas s'entourer de plus de **8 e<sup>-</sup>**.

Un atome appartenant aux **périodes 3, 4, 5, 6, 7** PEUT {mais pas systématiquement} s'entourer de **plus de 8 e<sup>-</sup>** sans dépasser 18 e<sup>-</sup> (dû à la présence d'OA de type nd pour  $n \geq 3$ ), il est alors **hypervalent**.

## 4. Détermination d'une formule de Lewis

**La représentation de Lewis** est un schéma plan, visualisant la répartition des électrons de valence des différents atomes dans l'édifice considéré ; c'est donc un mode de **description bidimensionnelle**, parfois abusivement désignée sous le nom de structure de Lewis. Elle ne représente **pas la disposition spatiale** des atomes de l'édifice.



Cette fiche propose une méthode permettant d'obtenir la représentation de Lewis d'une molécule (ou ion moléculaire) à atome central, c'est-à-dire possédant :

- un atome central, noté A ;
- un ou plusieurs atome(s) périphérique(s) notés  $X_i$ , liés à A et non liés entre eux.

Dans un premier temps et en l'absence d'indication, considérez toujours qu'on a une molécule à atome central.

**Méthode :** Exemple l'ozone  $O_3$

➤ **1<sup>ère</sup> étape : dénombrer les doublets à placer**

$$\text{nombre de doublets} = \frac{\text{nombre d'e}^- \text{ de valence}}{2}$$

➤ **2<sup>ème</sup> étape : écrire la structure avec des liaisons simples entre A et  $X_i$**

➤ **3<sup>ème</sup> étape : placer les doublets restants provisoirement en tant que doublets non liants :**

- d'abord sur les atomes périphériques  $X_i$  pour compléter leur octet ;
- s'il en reste, sur l'atome central A.

➤ **4<sup>ème</sup> étape : si nécessaire, constituer des liaisons multiples**

Si malgré cela 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 que l'on avait mis provisoirement sur les atomes périphériques, de façon à compléter l'octet de A tout en préservant l'octet des atomes  $X_i$ .

➤ **5<sup>ème</sup> étape : attribuer à chaque atome sa charge formelle**

$$\text{charge formelle de l'atome} = \text{nombre d'e}^- \text{ valence} - \text{nombre d'e}^- \text{ entourant l'atome}$$

Pour cela, attribuer formellement 2 électrons par doublet non liant et 1 pour chaque doublet liant.

*N.B. Bien vérifier que la somme algébrique des charges formelles de tous les atomes est égale à la charge de l'espèce.*

➤ **6<sup>ème</sup> étape : déterminer les meilleures formules mésomères**

Si plusieurs formules sont possibles, il faut favoriser les critères suivants :

- les charges formelles négatives doivent être placées sur les atomes les plus électronégatifs et les charges formelles positives sur les atomes les moins électronégatifs.
- les formules avec extension de valence = hypervalence {si autorisée} et peu de charges formelles sont à privilégier.



LA REGLE DE **L'OCTET** (= 8 électrons) EST **OBLIGATOIRE** POUR LES ATOMES DE 2<sup>nd</sup> PERIODE. **HYPERVALENCE INTERDITE.**

m. Déterminer le nombre d'électrons de valence des atomes suivants :

$H : Z = 1 ; N : Z = 7 ; O : Z = 8 ; Al : Z = 13 ; Cl : Z = 17$  et  $P : Z = 15$ .

*n. Déterminer la structure de Lewis des molécules suivantes en appliquant la méthode précédente.*

<b>Formule</b>	<b>Nombre de doublets</b>	<b>Formule de Lewis</b>	<b>Remarque</b>
HOCl			
AlCl <sub>3</sub>			
H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>			
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>			
NO			

### III. Liaison covalente délocalisée : mésomérie et résonance

#### 1. Insuffisance du modèle de Lewis

a. Prenons l'exemple de la molécule d'ozone  $O_3$ . Déterminer les structures de Lewis possibles pour cette molécule.

Or des mesures expérimentales ont montré que cette molécule est coudée et que ses deux liaisons O-O sont identiques avec  $d_{O-O} = 128$  pm. Sachant qu'une liaison simple O-O classique mesure 147 pm et une double O=O mesure 121 pm.

Ainsi, aucune des deux représentations précédentes ne décrit correctement la molécule d'ozone.

b. Proposer une explication à cette unique mesure de longueur de liaison.

#### 2. Principe de la mésomérie et notations

Lorsque plusieurs représentations de Lewis peuvent être écrites pour un édifice polyatomique et que celles-ci **ne diffèrent que par la répartition des électrons** autour des noyaux, aucune de ces représentations ne décrit correctement la structure électronique réelle de cet édifice mais toutes participent à sa description. Ces représentations sont alors appelées **formules mésomères, formules limites ou encore formules de résonance**.

**La structure électronique réelle de l'édifice est une moyenne pondérée des différentes formules mésomères.**

**Notations :**

- flèche  $\leftrightarrow$  entre deux formules mésomères successives ;
- ensemble des formules représentée entre crochets [ ] ou accolades { } ;
- on indique par des flèches  $\rightarrow$  ou  $\curvearrowright$  les déplacements des électrons d'une formule à l'autre.

c. Etablir les formes mésomères de l'ion  $NO_2^-$ .

d. Quels sont les enchainements d'atomes conduisant à une délocalisation électronique ?

**Vocabulaire :**

- les **liaisons simples** sont aussi appelées liaisons sigma  $\sigma$  ;
- une **liaison double** est constituée d'une liaison simple  $\sigma$  et d'une deuxième liaison appelée liaison  $\pi$  ;
- une **liaison triple** est constituée d'une liaison  $\sigma$  et de deux liaisons  $\pi$ .


**Méthode :**

- ① Compléter la formule de Lewis de la molécule en ajoutant tous les doublets non liants et les lacunes électroniques.
- ② Repérer l'un des cinq schémas de délocalisation.
- ③ Effectuer le (ou les) déplacement(s) électronique(s) correspondants et écrire les nouvelles formules mésomères.
- (④) Repérer éventuellement d'autres schémas de délocalisation et en déduire de nouvelles formules mésomères.
- (⑤) Ne garder éventuellement que les formules mésomères n'ayant pas trop de charges formelles.
- ⑥ Vérifier que sont présents :
  - toutes les flèches de déplacement électronique
  - les flèches entre deux formules mésomères successives
  - les crochets [ ] au début et à la fin de la série de formules.

e. Appliquer cette méthode à l'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$



### 3. Contribution d'une forme mésomère

Toutes les formes mésomères ne contribuent pas de manière équivalente à la moyenne pondérée.

f. *Ecrire les formes mésomères des molécules ci-dessous et en déduire la plus contributive.*

Méthanal CH <sub>2</sub> O	Celles dont les atomes vérifient la règle de l'octet {surtout ceux de la 2 <sup>ème</sup> période}.
Trioxyde de soufre SO <sub>3</sub>	Celles qui présentent le moins de charges formelles {hypervalence pour les éléments de 3 <sup>ème</sup> période}.
Méthanamide HNCHO	Celles pour lesquelles les charges formelles négatives sont attribuées aux atomes les plus électronégatifs.

## IV. Prévision de la géométrie : Théorie VSEPR

### 1. Règle des répulsions minimales

**VSEPR : Valence Shell Electron Pair Repulsion** = répulsion entre paires d'e- de valence.  
Théorie de Ronald James Gillespie (né en 1924).



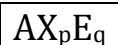
a. *Enoncer la règle des répulsions minimales.*

Il est donc possible de prévoir la géométrie **autour d'un atome central**.

➤ **Approximations :**

- Toutes les paires d'électrons liantes et libres se trouvent statistiquement à la même distance du noyau : sphère dont le noyau occuperait le centre.
- Une liaison multiple se comporte comme une liaison simple.

Dans ces conditions, **la formulation V.S.E.P.R.** du composé au niveau de **l'atome central A** s'exprime ainsi par une formule du type :



Où p indique le nombre d'**atomes X** auxquels est lié l'atome central A  
q celui des **entités non liantes E** (doublets libres ou électron célibataire) qu'il possède.

b. *Déterminer la dénomination VSEPR des molécules suivantes :  $CO_2$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $O_3$ ,  $CH_4$ ,  $H_3O^+$  et  $H_2O$ .*

•  $CO_2$

•  $CO_3^{2-}$

•  $H_3O^+$

•  $O_3$

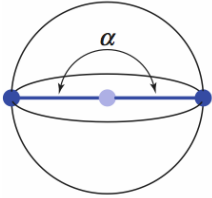
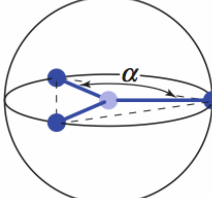
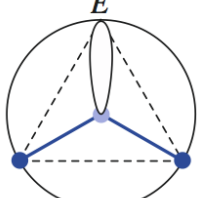
•  $H_2O$

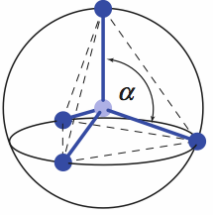
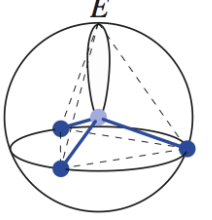
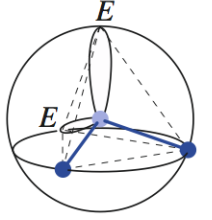
•  $CH_4$

## 2. Géométries possibles

### a. Cas généraux

c. Représenter un exemple pour chaque géométrie.

Nomenclature VSEPR	$AX_2$	$AX_3$	$AX_2E_1$
$p + q$	2	3	3
Répartition des doublets autour de l'atome central			
Géométrie	Linéaire $\alpha = 180^\circ$	Triangulaire $\alpha = 120^\circ$	Coudée
Exemple			

$AX_4$	$AX_3E_1$	$AX_2E_2$
4	4	4
		
Tétraédrique $\alpha = 109,5^\circ$	Pyramidale	Coudée

## b. Affinement de la géométrie

### ➤ Molécules présentant des liaisons multiples :

- d. Donner la représentation de Lewis du méthanal  $\text{CH}_2\text{O}$  :  
Déterminer sa géométrie prévue par la théorie VSEPR.

Expérimentalement, on constate que l'angle  $\widehat{\text{HCH}}$  mesure  $\alpha = 116^\circ$ .

- e. Quel devrait être la valeur de cet angle ? Proposer une explication.

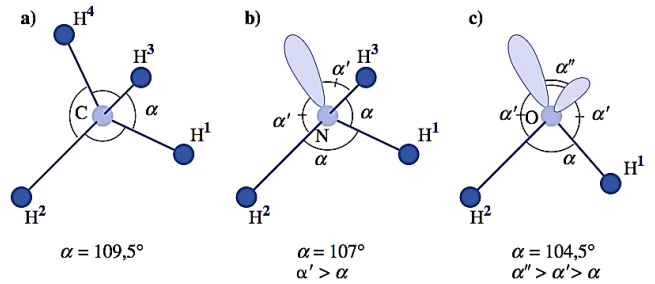
### ➤ Influence des doublets libres :

Mesures expérimentales d'angles :

Pour  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$  :  $p+q = 4$

➔ Géométrie tétraédrique

- f. Proposer une explication au fait que les angles soient différents dans ces molécules.



### Généralisation :

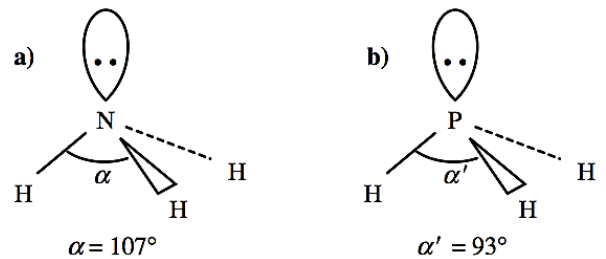
### ➤ Influence de l'électronégativité :

Mesures expérimentales d'angles :

Pour  $\text{NH}_3$  et  $\text{PH}_3$  :  $p+q = 4$

➔ Géométrie tétraédrique

- g. Proposer une explication pour la différence entre les angles de  $\text{NH}_3$  et  $\text{PH}_3$ .



### 3. Détermination d'une géométrie par VSEPR

**Méthode :**

- ① Ecrire la formule de Lewis de l'édifice.
- ② Appliquer la notation  $AX_pE_q$  à l'édifice en précisant si nécessaire l'atome central considéré.
- ③ Déterminer, à l'aide de la somme  $p + q$ , la nature du polyèdre correspondant aux doublets autour de l'atome central.
- ④ Déterminer la géométrie de l'édifice en ne considérant que les atomes.
- ⑤ Représenter l'édifice dans l'espace.
- ⑥ Préciser la valeur des angles de valence en prenant en compte, si besoin est, les affinements de géométrie.

*h. Appliquer cette méthode aux exemples suivants.*

## V. Polarité des édifices polyatomiques

### 1. Notion de moment dipolaire

#### a. Polarisation des liaisons

Lorsque des atomes A et B liés par liaison covalente simple ou multiple présentent des électronégativités différentes, les électrons de la liaison tendent à se rapprocher de l'atome le plus électronégatif. On dit alors que la liaison est polarisée.

- a. Représenter une liaison simple A—B telle que  $\chi(A) < \chi(B)$  et faire apparaître le moment dipolaire et les charges partielles.

Tout se passe comme s'il y avait un **transfert électronique partiel** de A, qui prend alors une **charge partielle  $q_A = +\delta e$** , vers l'atome B qui prend la **charge partielle  $q_B = -\delta e$** . La liaison prend alors un **caractère ionique partiel**.

- b. Pour quelle valeur de  $\delta$  la liaison est-elle purement covalente ? purement ionique ?

La séparation des charges engendre un **moment dipolaire  $\vec{p}$** , colinéaire à la liaison, orienté **du pôle - vers le pôle +** du dipôle :  $\vec{p} = q \cdot \overrightarrow{BA}$

L'expression de sa norme est:  $\|\vec{p}\| = q \cdot d_{AB}$  en Coulomb C x m. On préférera le **Debye D** :  $1,00 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

Le **pourcentage ionique  $I_{AB}$**  de la liaison A—B,  $I_{AB} = \delta$ , se détermine en comparant le moment dipolaire expérimental  $p_{exp}$  au moment dipolaire théorique  $p_i$  obtenu dans le cadre d'une liaison purement ionique:

$$I_{AB} = \delta = \frac{p_{exp}}{p_i}$$

A—B	$\ \vec{p}\ $ en D	$d_{AB}$ en pm	Charge partielle en C $\delta e = p/d_{A-B}$	$\delta = I_{AB}$ en %
H—F	1,82	92	$6,59 \cdot 10^{-20}$	41
H—Cl	1,08	127	$2,83 \cdot 10^{-20}$	18
H—Br	0,79	142	$1,85 \cdot 10^{-20}$	12
H—I	0,38	161	$7,86 \cdot 10^{-21}$	5

- c. Faire un lien entre les différentes grandeurs puis relier à l'électronégativité des atomes.

#### b. Moment dipolaire

En 1<sup>ère</sup> approximation, **le moment dipolaire d'une molécule** s'exprime par la somme des moments individuels de toutes les liaisons:

$$\vec{p}(AX_m) = \sum_{i=1}^m \vec{p}_i$$

## 2. Molécules polaires ou apolaires

Le moment dipolaire global peut être nul ou non selon la géométrie de la molécule.

Les molécules qui possèdent un moment dipolaire non nul sont dites **polaires**.

Les molécules qui n'en possèdent pas sont dites **apolaires**.

*d. Déterminer si la molécule d'ammoniac  $\text{NH}_3$  est polaire ou non.*

*e. Déterminer si la molécule de  $\text{CF}_4$  est polaire ou non.*

Une autre méthode pour déterminer si une molécule est polaire ou apolaire est de déterminer le barycentre des charges positives et celui des charges négatives.

*f. Avec cette méthode, comment discerner les molécules polaires et apolaires ?*

*g. En rendre compte dans une molécule de  $\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{CO}_3^{2-}$ .*