

# Chapitre 4 — Construire les molécules — la modélisation de la liaison chimique (Lewis et VSEPR)

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Structure électronique des atomes et périodicité</b>	<b>1</b>
1.1	Les constituants de l'atome . . . . .	1
1.2	Nombres quantiques, orbitales atomiques et niveaux d'énergie . . . . .	2
1.3	Configurations électroniques, règles de remplissage . . . . .	5
1.4	Périodicité des propriétés . . . . .	9
<b>2</b>	<b>Les molécules en 2D. Le modèle de Lewis : la liaison covalente localisée</b>	<b>15</b>
2.1	Gilbert Lewis et le concept de covalence . . . . .	15
2.2	La règle de l'octet . . . . .	16
2.3	La méthode . . . . .	19
2.4	Les limites de la règle de l'octet . . . . .	21
2.5	Propriétés de la liaison covalente . . . . .	22
<b>3</b>	<b>Mésomérie et résonance : liaison covalente délocalisée</b>	<b>23</b>
3.1	Formules mésomères . . . . .	24
3.2	Notion de liaison délocalisée . . . . .	25
<b>4</b>	<b>Les molécules en 3D. Le modèle VSEPR</b>	<b>28</b>
4.1	Pourquoi dépasser le modèle de Lewis? Genèse de la théorie VSEPR . . . . .	28
4.2	Formulation VSEPR et géométrie de l'édifice . . . . .	28
4.3	Ecarts à la théorie . . . . .	29
4.4	Polarité des molécules . . . . .	30

# Chapitre 4 — Construire les molécules — la modélisation de la liaison chimique (Lewis et VSEPR)

## Objectifs :

- Comprendre comment les atomes s'assemblent pour former des molécules
- S'appropriier les outils de modélisation des liaisons covalentes : Lewis, règles du duet/octet.
- Prédire les géométries moléculaires à partir du modèle VSEPR.
- Analyser la polarité des liaisons et des molécules.

## 1 Structure électronique des atomes et périodicité

### 1.1 Les constituants de l'atome

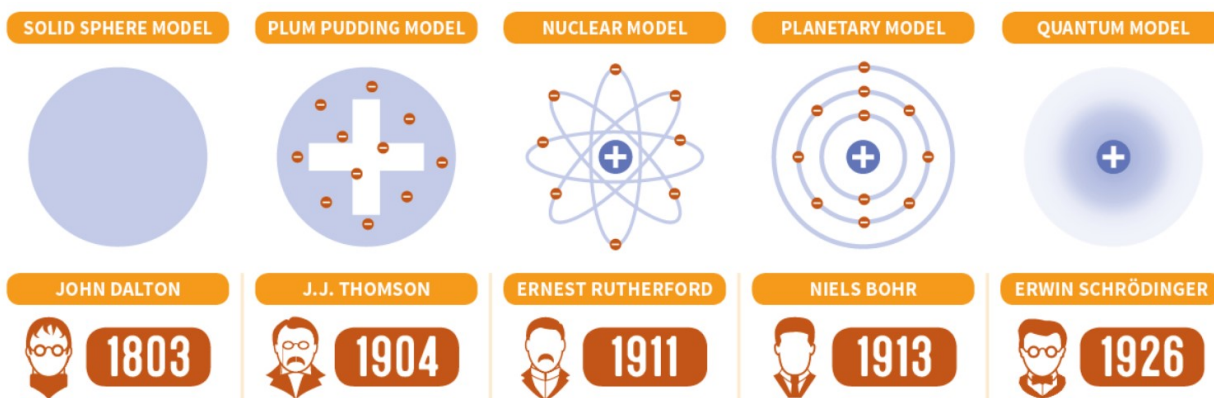


FIGURE 1 – Evolution des modèles de l'atome

#### 📌 À retenir

Un atome, est une entité électriquement neutre constituée :

- d'un noyau, noté  ${}^A_ZX$ , composé de A nucléons (Z protons et A-Z neutrons)
- d'électrons qui « gravitent » autour du noyau (Z électrons pour avoir la neutralité)

Z est appelé **numéro atomique**, il caractérise un élément, A est appelé **nombre de masse**. Des noyaux du même élément mais de nombres de masse différents sont appelés **isotopes**.

Le schéma à ci-dessus n'est pas à l'échelle : le noyau est 100 000 fois plus petit que l'atome. Si on grossissait un atome pour qu'il ait la taille de la Tour Eiffel (300 m) alors le noyau aurait un diamètre de 3 mm (une groseille) !

	Masse (en kg)	Charge (en coulomb noté C)
Électron	$m_e = 9,109\,382 \times 10^{-31}$	$-e = -1,602\,177 \times 10^{-19}$
Proton	$m_p = 1,672\,622 \times 10^{-27}$	$+e = +1,602\,177 \times 10^{-19}$
Neutron	$m_n = 1,674\,927 \times 10^{-27}$	0

TABLE 1 – Masses et charges des particules élémentaires

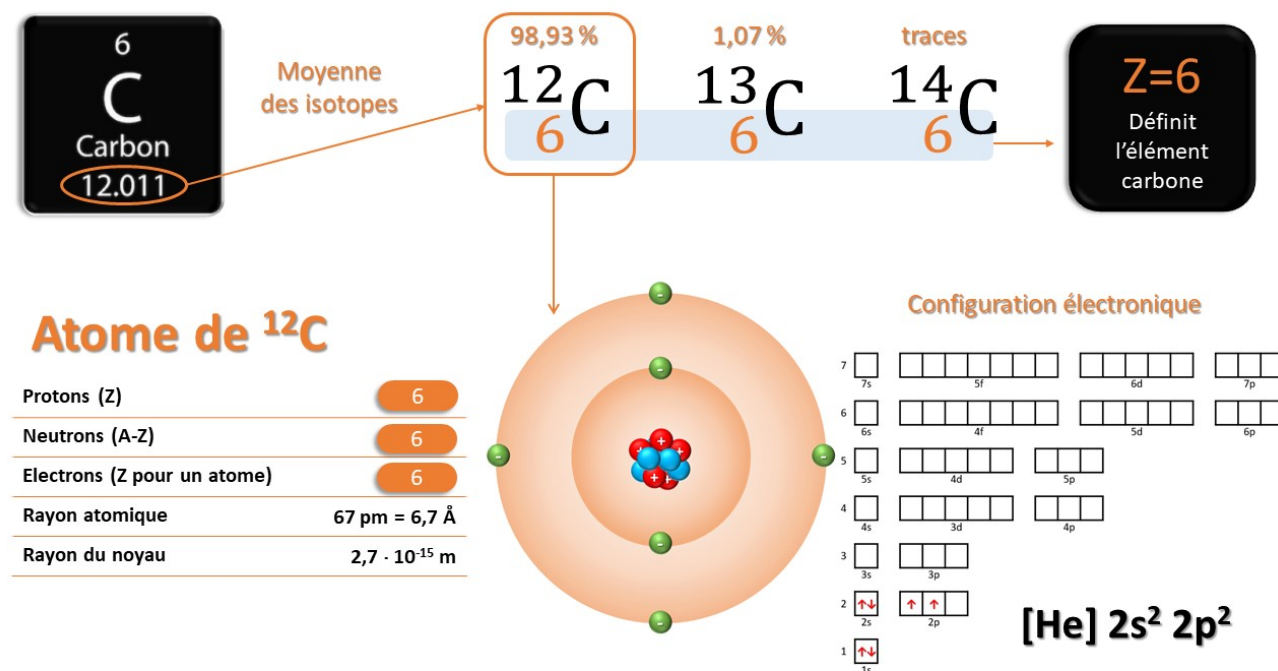


FIGURE 2 – Structure de l'atome de carbone 12

## 1.2 Nombres quantiques, orbitales atomiques et niveaux d'énergie

Qu'est-ce que la physique quantique ?

L'énergie véhiculée par un photon a pour valeur :

$$E_{\text{photon}} = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Avec :

- $\nu$  : fréquence du rayonnement (Hz) ;
- $\lambda$  : longueur d'onde (m) ;
- $c$  : célérité du rayonnement ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )
- $h$  : constante de Planck :  $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$

Cette équation le caractérise à la fois corpusculaire (le photon, *quantum* d'énergie) et ondulatoire (la longueur d'onde).

## Spectres des hydrogénoides, niveaux d'énergie

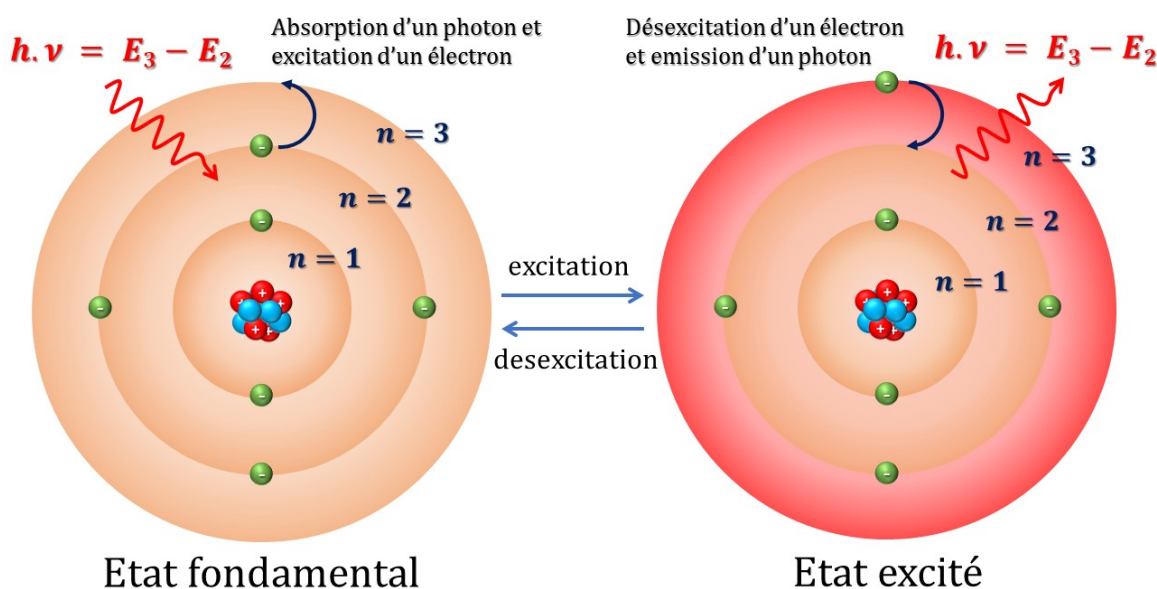
Le **nombre quantique principal**  $n \in \mathbb{N}^*$  est introduit pour indexer les orbites possibles. Il détermine leur énergie selon la formule :

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV}$$

où  $E_n$  est l'énergie de l'électron dans l'état  $n$ , exprimée en *électronvolts*, pour l'atome d'hydrogène.

### ⚠ Attention

La quantification de l'énergie dans la matière signifie qu'un photon ne peut être absorbé que si son énergie correspond **exactement** à la différence d'énergie entre deux niveaux.



Ici, on voit que l'absorption d'un photon provoque l'excitation d'un électron, qui passe du niveau  $E_2$  au niveau  $E_3$ . On dit que l'atome passe du niveau fondamental (le plus bas en énergie) à un niveau excité. Lorsque l'électron retourne au niveau  $E_2$ , cela se traduit par l'émission d'un photon, dont la fréquence correspond à la différence d'énergie  $E_3 - E_2$ .

## Atomes polyélectroniques, nombres quantiques

## Définition

En mécanique quantique, l'état d'un électron d'un atome peut être décrit à l'aide de quatre nombres dits quantiques et notés :  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  (ou simplement  $m$ ) et  $m_s$  :

- $n$  est appelé **nombre quantique principal**. C'est un nombre entier positif :

$$n \in \mathbb{N}^*$$

- $l$  est appelé **nombre quantique secondaire** ou azimutal. C'est un nombre entier positif ou nul, inférieur ou égal à  $n - 1$  :

$$l \in \mathbb{N} \quad \text{avec} \quad 0 \leq l \leq n - 1$$

- $m_l$  est appelé **nombre quantique magnétique**. C'est un entier relatif compris entre  $-l$  et  $+l$  :

$$m \in \mathbb{Z} \quad \text{avec} \quad -l \leq m \leq +l$$

- $m_s$  est appelé **nombre quantique magnétique de spin**. Pour un électron,  $m_s$  peut prendre deux valeurs seulement :

$$m_s = +\frac{1}{2} \quad \text{ou} \quad m_s = -\frac{1}{2}$$

	s (sharp) $l = 0$	p (principal) $l = 1$	d (diffuse) $l = 2$	f (fondamental) (puis alphabet) $l = 3$
$n = 4$	<div>0 4s</div>	<div>-1 0 +1 4p</div>	<div>-2 -1 0 +1 +2 4d</div>	<div>-3 -2 -1 0 +1 +2 +3 4f</div>
$n = 3$	<div>0 3s</div>	<div>-1 0 +1 3p</div>	<div>-2 -1 0 +1 +2 3d</div>	A l'intérieur des cases : valeurs de m
$n = 2$	<div>0 2s</div>	<div>-1 0 +1 2p</div>		
$n = 1$	<div>↑↓ 1s</div>			

↑ :  $m_s = +\frac{1}{2}$   
↓ :  $m_s = -\frac{1}{2}$

FIGURE 3 – Construction des orbitales atomiques à partir des nombres quantiques

L'électron peut être décrit par une fonction mathématique (appelée fonction d'onde) à laquelle est associée une énergie. Cette fonction d'onde, appelée dans ce cas **orbitale atomique**, indique la **probabilité de présence** de l'électron en fonction des coordonnées spatiales. A

chacune de ces orbitales est associé un niveau d'énergie des électrons correspondant. Les électrons dans des orbitales basses en énergie sont stables, difficiles à arracher.

### 📌 À retenir

L'énergie d'un électron ne peut prendre que certaines valeurs et les électrons sont donc organisés en couches électroniques (caractérisées par  $n$ ), elles mêmes divisées en sous couches (caractérisées par  $l$ ) correspondent à des niveaux d'énergie différents.

## 1.3 Configurations électroniques, règles de remplissage

### 📖 Définition

Établir la **configuration électronique** d'un atome, ou d'un ion monoatomique, dans un état donné consiste à indiquer la répartition, dans cet état, des électrons dans les différentes sous-couches ou les différentes orbitales atomiques,  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$ ,  $3s$ , etc.

Le nombre d'électrons est noté en exposant. Ainsi, la notation  $1s^2$  signifie que deux électrons occupent l'orbitale atomique  $1s$ . Pour un atome ou un ion monoatomique, il existe autant de configurations électroniques que d'états. On s'intéresse généralement à la configuration électronique d'un atome ou d'un ion monoatomique **dans son état fondamental**, état le plus stable.

### Règle de Klechkowski

Ordre de remplissage :

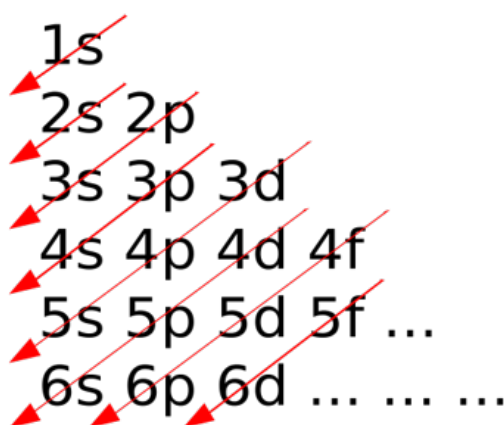
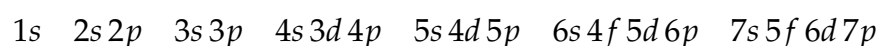


FIGURE 4 – Règle de Klechkowski : ordre de remplissage des OA

L'ordre de remplissage est donc (les orbitales ci-dessous suffisent à décrire tous les éléments) :



**À retenir**

Chaque nouvelle orbitale  $ns$  marque le début d'une nouvelle couche  $n$ .

**Attention****À distinguer absolument :**

- **Ordre de remplissage** : Les orbitales se remplissent selon la règle de Klechkowski. Exemple :  $4s$  est rempli avant  $3d$ .
- **Ordre d'énergie effective dans l'atome rempli** : Après remplissage, les **orbitales occupées** ne conservent pas toujours leur *ordre énergétique initial*.

**Exemples**

- Dans les métaux de transition (bloc d, voir section sur le tableau périodique) les couches  $(n - 1)d$  se retrouvent avec une énergie plus basse que  $ns$ . Par exemple dans le fer, l'orbitale  $3d$  est *plus basse en énergie* que  $4s$ .
- Dans les lanthanides et actinides (bloc f), les orbitales  $f$  se remplissent en même temps que les orbitales  $d$  et  $s$  voisines. Par ailleurs, les effets relativistes et de stabilisation font que l'ordre d'énergie peut fortement dévier de l'ordre de remplissage. Exemple : uranium (U) :  $[Rn] 5f^3 6d^1 7s^2$ .

**Principe d'exclusion de Pauli**

**Deux électrons ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques.** Ainsi, deux électrons peuvent occuper la même case quantique, mais dans ce cas leurs spins seront opposés. Si par exemple deux électrons occupent une sous-couche  $1s$  ils seront décrits par le quadruplet  $(1, 0, 0, +1/2)$  pour l'un et  $(1, 0, 0, -1/2)$  pour l'autre. Ils ont la même énergie, mais leurs nombres magnétiques de spin sont opposés ; on dit que leurs spins sont antiparallèles ou appariés. La représentation correspondante est la suivante



FIGURE 5 – Principe d'exclusion de Pauli

Ainsi, une sous-couche  $s$  peut contenir au plus deux électrons, une sous-couche  $p$  au plus six électrons, une sous-couche  $d$  au plus dix électrons, une sous-couche  $f$  au plus quatorze électrons. Une sous-couche qui contient le maximum d'électrons qu'il lui est permis de contenir est dite **saturée**.

**Règle de Hund**

Quand un niveau d'énergie est dégénéré et que le nombre d'électrons n'est pas suffisant pour saturer ce niveau, **l'état de plus basse énergie est obtenu en utilisant le maximum**

**d'orbitales atomiques** (diminution des interactions répulsive), les spins des électrons non appariés étant parallèles (somme des spins maximale). Par exemple, si une couche 3d contient 5 électrons, nous les placerons comme ceci :

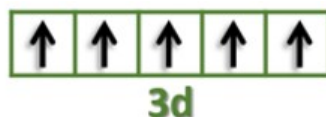


FIGURE 6 – Règle de Hund

### Un exemple : configuration électronique de l'atome d'oxygène

L'oxygène est l'élément de numéro atomique  $Z = 8$  : il possède donc 8 électrons à l'état neutre. On suit la règle de Klechkowski (ordre croissant de  $n + \ell$ ), en respectant les règles de :

- **Pauli** : pas plus de deux électrons par orbitale, de spins opposés.
- **Hund** : les orbitales d'une même sous-couche sont occupées une à une avant d'apparier les électrons.

On remplit alors progressivement jusqu'à  $Z = 8$  pour obtenir la configuration électronique :

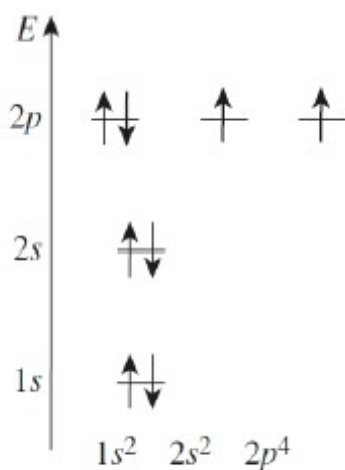
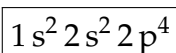


FIGURE 7 – Représentation graphique de la configuration électronique de l'atome d'oxygène

### Electrons de cœur. Electrons de valence

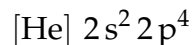
Pour l'atome d'oxygène les électrons 2s et 2p sont les **électrons de valence**. Le remplissage de 2p avec 4 électrons conduit à deux orbitales 2p contenant chacune un électron non apparié, et



une troisième contenant une paire (schéma précédent) : ceci préfigure la **bivalence chimique** de l'oxygène.

Les autres électrons ( $1s^2$ ) sont appelés **électrons de cœur** : ils occupent les sous-couches de plus basse énergie ; ce sont les électrons les plus liés au noyau.

Représentation simplifiée :



où  $[\text{He}]$  représente le noyau et les électrons de cœur ( $1s^2$ ).

### Définition

On distingue :

- Les **électrons de valence** : ce sont les électrons situés dans la couche électronique externe (ou couche de valence). **Ce sont eux qui participent aux liaisons chimiques et déterminent la réactivité de l'atome.**  
Pour déterminer la couche de valence : elle comprend les couches dont  $n$  est le plus élevée avec en plus **les sous-couches en cours de remplissage.**
- Les **électrons de cœur** : ce sont les électrons des couches internes ( $n$  plus petit), plus fortement liés au noyau. **Ils ne participent généralement pas à la chimie de l'atome.**

### Point Méthode

#### Comment écrire la configuration électronique ?

Étapes :

1. Écrire la configuration électronique complète de l'atome en suivant les règles de remplissage.
2. Identifier la **plus grande valeur de  $n$**  présente dans les sous-couches. Tous les électrons dans les orbitales précédentes sont écrits en abrégé par le symbole du gaz rare correspondant.
3. Pour les électrons restants (à partir de  $ns$ ) : ils ne sont pas forcément tous des électrons de valence ! (voir l'exemple du brome, ci-dessous). Les orbitales correspondantes peuvent être présentées de deux manières :
  - Dans l'ordre de remplissage.
  - Dans l'ordre croissant de  $n$ , puis de  $l$ . **Cette écriture est souvent préférée.**

— **Exemple 1** : l'atome de fer ( $\text{Fe}$ ,  $Z = 26$ )

Configuration électronique complète :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$

Notation abrégée :  $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$

— **Électrons de valence** :  $3d^6 4s^2$

— **Électrons de cœur** :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \Rightarrow [\text{Ar}]$

— **Exemple 2** : l'atome de brome ( $\text{Br}$ ,  $Z = 35$ )

Configuration électronique complète :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$

Notation abrégée :  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^5$

— **Électrons de valence** :  $4s^2 4p^5$

— **Électrons de cœur** :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} \Rightarrow [\text{Ar}] 3d^{10}$

### Quelques “coquetteries” chimiques

— le chrome ( $Z = 24$ ) ne possède pas la configuration attendue :



— le cuivre ( $Z = 29$ ) ne possède pas la configuration attendue :



#### À retenir

Ces exceptions s'expliquent par la stabilisation particulière des sous-couches totalement ou à demi-remplies.

## 1.4 Périodicité des propriétés

S'il on classe les éléments par masse atomique croissante (aujourd'hui numéro atomique  $Z$ ), les mêmes propriétés reviennent à intervalles réguliers (aspect, valence, formes stables des ions, etc.). Une loi mystérieuse semble être la cause de cette **périodicité des propriétés**. La résolution du problème s'est fait en deux étapes :

- **Elaboration du tableau périodique** : il s'agit d'une œuvre collective. Le russe Dimitri Mendeleev n'est que le 6<sup>e</sup> à proposer une classification périodique des éléments. Le premier est un français, Alexandre de Chancourtois : il propose en 1862 de classer les éléments suivant une spirale, la vis tellurique. La classification de Mendeleev s'est imposée car elle est la plus aboutie. En laissant des trous dans la classification, c'est-à-dire en supposant que des éléments étaient encore à découvrir, le chimiste russe en a prédit les propriétés avec une grande précision, prédictions qui se sont révélées exactes.
- **Interprétation quantique du tableau périodique**. Ce dernier n'était qu'une manière d'organiser les résultats expérimentaux, même s'il était doté d'un pouvoir prédictif. Mais la fameuse “loi mystérieuse” derrière la périodicité restait à trouver. Nous verrons que les règles de remplissage vues précédemment rendent tout cela limpide ...

### Structure du tableau

Les éléments y sont classés par numéro atomique  $Z$  croissant. Le tableau comporte 18 colonnes car on décide généralement de placer à part les lanthanides et actinides, pour des raisons de facilité de mise en page (si on plaçait ces deux familles dans le tableau il comporterait

32). Il comporte actuellement 7 lignes, appelées **périodes**, qui correspondent aux remplissages des couches, donc au numéro atomique  $n$  de la couche de valence. Pour l'instant on n'a pas encore synthétisé d'éléments de la période 8 (cela relève de la physique nucléaire) et ceux-ci sont donc hypothétiques. On retrouve ainsi dans la classification 4 blocs principaux, correspondant au remplissage des sous-couches :

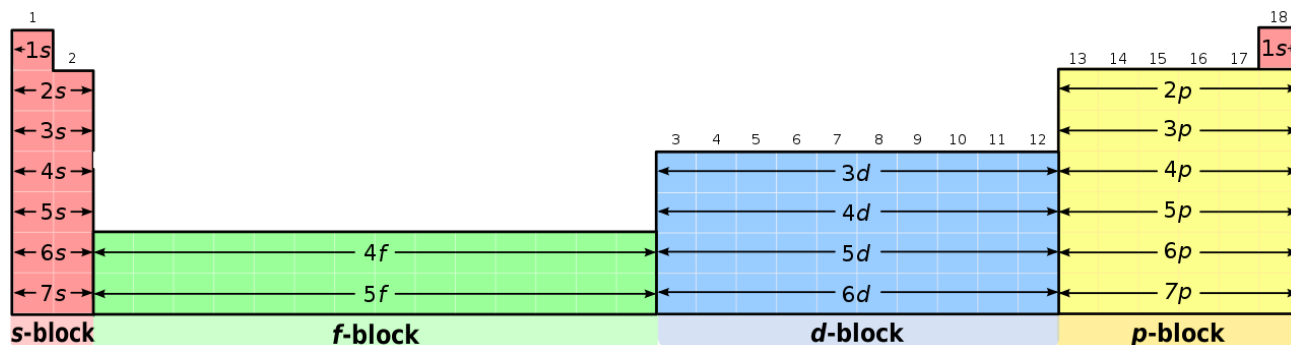


FIGURE 8 –

En observant la construction du tableau, on constate que des éléments appartenant à une même colonne possèdent le même nombre d'électrons de valence, ce qui signifie que leurs propriétés chimiques sont similaires.

### 📌 À retenir

Vous devez connaître les 3 premières lignes du tableau périodique. Moyen mnémotechnique :

2e période : « *Lili Bechaît Bien Chez Notre Oncle Ferdinand Nestor* »

3e période : « *Napoléon Mangea Allègrement Six Poulets Sans Claquer d'Argent* »

### 📖 Définition

Les atomes des éléments chimiques d'une même colonne ont la même configuration électronique de valence ; ces éléments constituent une **famille chimique** et ont des propriétés chimiques voisines.

Quelques familles à connaître :

#### — Première colonne (sauf hydrogène) : alcalins

La configuration électronique de valence des atomes correspondants s'écrit  $ns^1$ . Les corps simples correspondants sont dits *métaux alcalins*. L'unique électron de ces atomes peut facilement être arraché pour former un cation particulièrement stable, car de même structure que le gaz noble qui le précède. Les métaux alcalins sont donc de très réducteurs : ainsi, ils réagissent violemment avec l'eau à froid pour donner des hydroxydes MOH et un dégagement de dihydrogène.

#### — Deuxième colonne : alcalino-terreux

La configuration électronique de valence des atomes correspondants s'écrit  $ns^2$ . Les corps simples correspondants sont dits *métaux alcalino-terreux*. Ils peuvent facilement

perdre deux électrons pour former un cation isoélectronique des gaz nobles qui les précèdent. Ces métaux sont moins réducteurs que les alcalins.

— **Avant dernière colonne (colonne 17) : halogènes**

La configuration des atomes correspondants dans leur état fondamental s'écrit :  $ns^2 np^5$ . Les corps simples correspondants sont constitués de molécules diatomiques : dans les conditions ordinaires de température et de pression, le difluor  $F_2$  et le dichlore  $Cl_2$  sont gazeux, le dibrome  $Br_2$  est liquide et le diiode  $I_2$  est solide. Les halogènes captent facilement un électron pour donner un anion isoélectronique du gaz noble qui les suit : ces anions ont une stabilité particulière. Les dihalogènes sont de bons oxydants.

— **Dernière colonne (colonne 18) : gaz nobles, ou gaz rares**

Correspond aux éléments dont les atomes ont une configuration électronique à l'état fondamental de la forme  $ns^2 np^6$  (hormis l'hélium  $1s^2$ ). La saturation des sous-couches  $ns$  et  $np$  confère aux atomes de gaz nobles une stabilité particulière. Ces atomes présentent une grande inertie chimique : quel que soit leur état physique, les corps simples correspondants sont monoatomiques et ne réagissent pratiquement pas avec les autres espèces chimiques. Dans les conditions usuelles de température et de pression, ce sont des gaz.

### Evolution des propriétés atomiques : effet d'écran et charge nucléaire effective $Z^*$

Dans un atome donné, il y a des électrons qui sont proches du noyau, d'autres qui en sont plus éloignés. En fonction de leur éloignement, tous ne perçoivent pas la charge  $Z$  du noyau car les électrons les plus proches font écran et « masquent » en quelque sorte la charge du noyau. Les électrons les plus éloignés du noyau « voient » donc une charge moins importante et sont moins soumis à son attraction.

#### Définition

La **charge nucléaire effective**  $Z^*$  désigne la charge positive *nette* effectivement ressentie par un électron dans un atome. Elle prend en compte à la fois :

- la charge nucléaire réelle  $Z$ , c'est-à-dire le nombre de protons dans le noyau ;
- et l'effet d'**écranage** (ou **blindage**) dû à la présence des autres électrons.

Une approximation usuelle est donnée par la relation :

$$Z^* = Z - \sigma$$

où  $\sigma$  est un paramètre d'écranage, estimé empiriquement (règle de Slater, calculs quantiques).

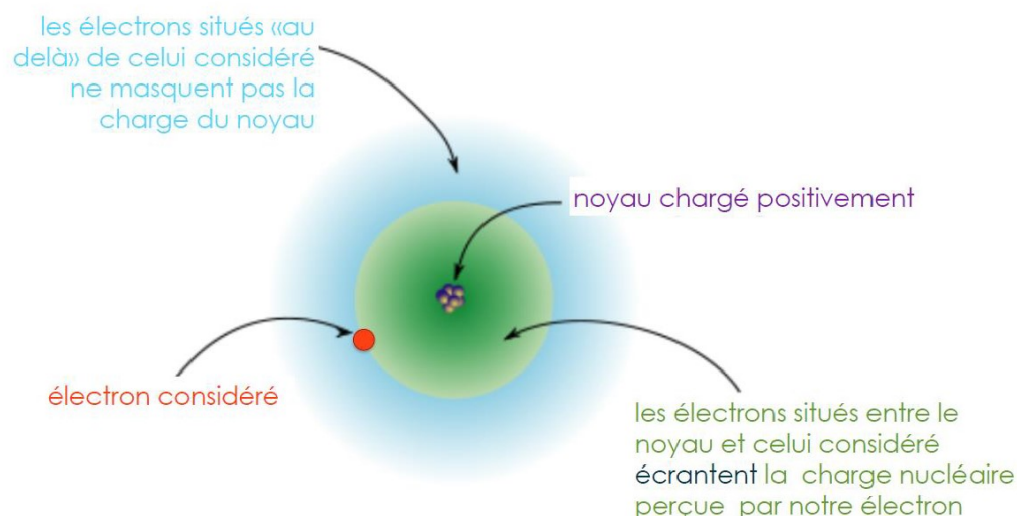


FIGURE 9 – Effet d'écran exercé par le nuage électronique

## Rayon atomique

### Définition

Le **rayon atomique** d'un élément est défini comme la moitié de la distance entre les centres de deux atomes voisins :

- dans un *solide métallique* (ex. : cuivre, aluminium) : on parle alors de *rayon métallique* ;
- dans une *molécule homonucléaire* (ex. :  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $S_8$ ) : on parle alors de *rayon covalent*.

Cette grandeur n'a pas de valeur absolue universelle : elle dépend du contexte structural et du type d'interaction considéré (liaison covalente, empilement cristallin...).

- Dans une même colonne, **le rayon atomique augmente de haut en bas** dans le tableau périodique. En se déplaçant vers le bas du tableau périodique, le nombre de couches électroniques augmentent. Les électrons se retrouvent donc de plus en plus loin du noyau, ce qui contribue à l'augmentation du rayon atomique.
- Dans une même période, **le rayon atomique diminue de gauche à droite** dans le tableau périodique. Lorsqu'on se déplace vers la droite, le numéro atomique augmente, ce qui signifie qu'un plus grand nombre de protons est présent dans le noyau :  $Z^*$  **augmente**. Ces charges positives exercent une force d'attraction plus grande sur les électrons situés sur les couches électroniques, ce qui les rapproche du noyau. Le rayon atomique est donc plus petit pour ces éléments.

## Electronégativité

L'électronégativité est un concept central en chimie : c'est elle qui permet de rendre compte de la réactivité des espèces chimiques.

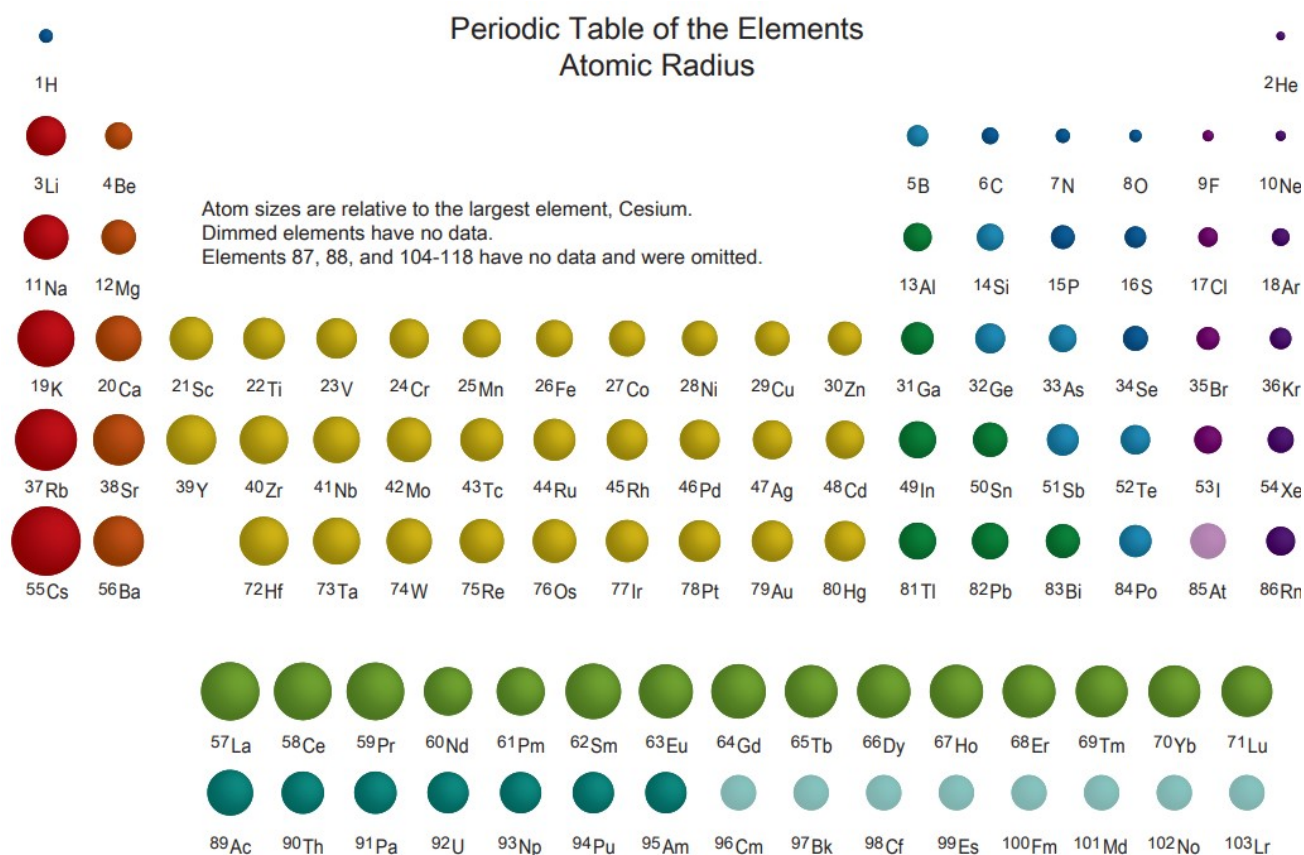


FIGURE 10 – Evolution du rayon atomique dans le tableau périodique

### Définition

L'électronégativité  $\chi$  est une **grandeur relative** (impossible de créer une échelle absolue!) qui traduit l'aptitude d'un atome A à attirer vers lui le doublet électronique qui l'associe à un autre atome B. Les liaisons seront polarisées si les électronégativités sont différentes

Par exemple, dans la molécule HCl, on observe des charges partielles, une charge négative sur le chlore, positive sur l'hydrogène. La liaison H-Cl est **polarisée** car le chlore est plus électronégatif que l'hydrogène.

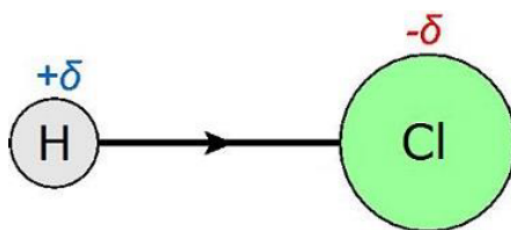


FIGURE 11 – Polarité de la molécule HCl

**L'échelle de Pauling** 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  $D_{AB}$ .

### ⚠ Attention

Les valeurs d'électronégativité sont à utiliser comme outils de comparaison. Elles ne doivent pas être interprétées comme des constantes physiques fondamentales, mais comme des indices empiriques utiles à la prévision de la polarisation des liaisons.

On peut ainsi observer l'évolution de l'électronégativité (ici de Pauling) dans le tableau périodique :

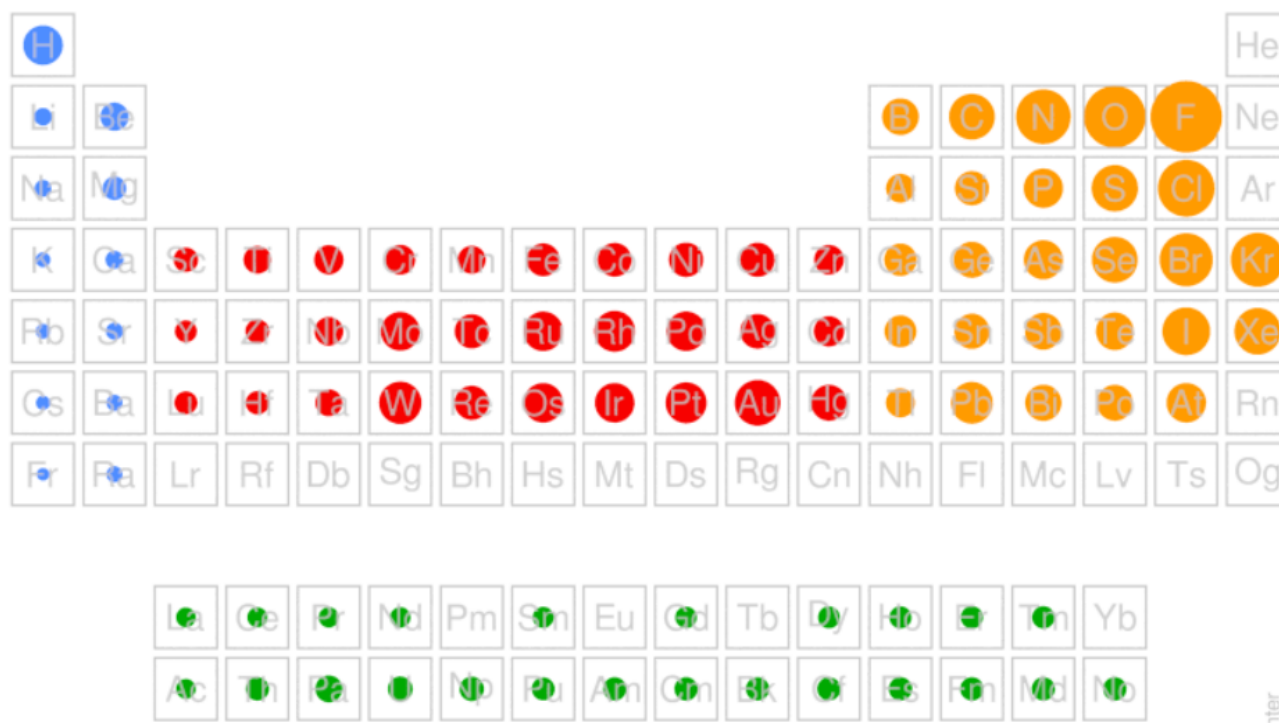


FIGURE 12 – Evolution de l'électronégativité dans le tableau périodique

- Dans une même colonne, **l'électronégativité augmente de bas en haut**. En effet, en descendant la colonne, le noyau atomique tend à « s'éloigner » des électrons de valence, qui sont davantage écrantés par les électrons de coeur.
- Dans une même période, **l'électronégativité augmente de gauche à droite** dans le tableau périodique. En effet, la charge électrique du noyau atomique augmente et interagit davantage avec les électrons de valence.

## Stabilisation des entités : formation d'ions et de molécules

### 📌 À retenir

La stabilité maximale sera atteinte lorsque les couches sont pleines et particulièrement lorsque la configuration électronique d'un gaz rare est obtenue (configuration électronique en  $np^6$ ).

Pour atteindre la configuration électronique d'un gaz rare, l'atome peut former un ion ou établir des liaisons covalentes.

### ❓ À vous de jouer

1. Etablir la formule de l'ion stable formé par l'atome de brome ( $Z = 35$ ), l'atome de potassium ( $Z=19$ ), le soufre ( $Z=16$ ). Comparer le rayon de l'atome et le rayon de l'ion formé.
2. Déterminer le nombre de liaisons que doivent former les atomes suivants pour obtenir la configuration la plus stable : l'atome de carbone ( $Z = 6$ ), l'atome d'oxygène ( $Z = 8$ ), l'atome de phosphore ( $Z=15$ ).

## 2 Les molécules en 2D. Le modèle de Lewis : la liaison covalente localisée

### 2.1 Gilbert Lewis et le concept de covalence

#### 📖 Définition

La **liaison covalente** résulte de l'appariement de deux électrons de valence entre deux atomes. Cette paire est appelée **doublet**.

En réalité il existe deux types de doublets :

- Les doublets liants : partagés par deux atomes et forment donc une liaison covalente.
- Les doublets libres (ou non liants) : localisés sur un atome, et disponibles pour engager des liaisons.

La constitution d'un doublet électronique de liaison entre deux atomes A et B peut en fait résulter de deux types d'association.

- **Covalence classique** : chaque atome apporte un ou plusieurs électrons à la liaison. Dans le cas de la liaison covalente simple, chaque atome apporte un électron :
- **Covalence par coordination** : l'un des atomes, le **donneur D**, fournit l'une de ses paires d'électrons déjà constituées et l'autre atome, l'**accepteur A**, met en jeu l'une de ses orbitales de valence libre (lacune). Ce type de liaison est appelé **liaison de coordination**.



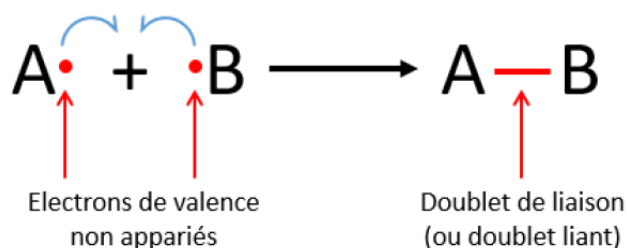


FIGURE 13 – Covalence classique : chacun apporte son électron

Une telle liaison est établie lors de la réaction entre le chlorure d'aluminium  $\text{AlCl}_3$  et l'ammoniac  $\text{NH}_3$  :

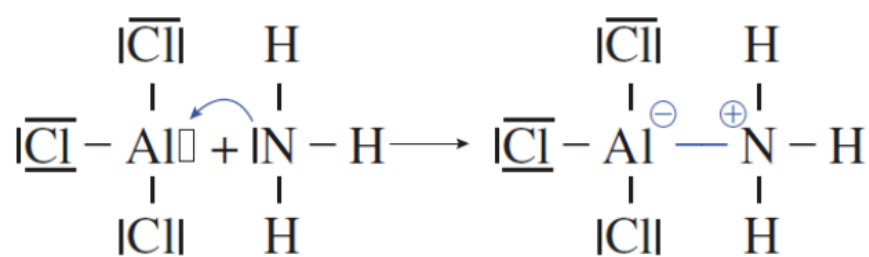


FIGURE 14 – Covalence par coordination : deux électrons sont apportés par l'un des deux atomes (base de Lewis), l'autre ayant une lacune électronique (acide de Lewis)

## 2.2 La règle de l'octet

- Le symbole de l'élément représente le noyau de l'atome et les électrons de cœur.
- Les doublets d'électrons de valence sont repérés par un tiret.
- Les électrons célibataires sont représentés par un point.

### Définition

**Règle de l'octet :** Les atomes des éléments du bloc p tendent à acquérir la configuration électronique du gaz noble de leur période, c'est-à-dire le gaz noble situé à la fin de leur ligne dans la classification périodique.

La configuration électronique des gaz nobles (sauf hélium) est de type  $ns^2 np^6$ , c'est à dire qu'ils sont entourés de quatre doublets, huit électrons. L'ensemble est appelé **octet** et confère à ces éléments leur stabilité chimique (minimisation de l'énergie électronique). Les atomes d'une molécule partagent autant de doublets d'électrons qu'il leur est nécessaire pour la réalisation de leur octet.

**i Remarque**

La description de la liaison chimique dans le bloc d et le bloc f nécessite des modèles plus poussés, vus en classe de deuxième année. On se limitera donc aux éléments du bloc s (règle du duet) et p.

**La règle de l'octet n'est applicable strictement que pour C, N, O, et F.**

**Exemple 1 : Atome d'oxygène ( $Z = 8$ )**

Configuration électronique de l'oxygène :  $[\text{He}] 2s^2 2p^4$

En suivant la règle de Hund, l'oxygène possède deux électrons célibataires et deux doublets non liants sur sa couche de valence, ce que l'on notera  $\cdot\ddot{\text{O}}\cdot$  ou parfois  $\cdot\ddot{\text{O}}\cdot$  (nous préférons généralement le tiret pour éviter la confusion).

La divalence de l'oxygène trouve alors son explication ! Pour réaliser son octet, l'atome doit engager deux liaisons covalentes pour gagner deux électrons, ce que l'on observe par exemple avec la molécule d'eau :  $\text{H} - \ddot{\text{O}} - \text{H}$

**Exemple 2 : Atome de carbone ( $Z = 6$ ) ... une autre coquetterie chimique !**

Configuration électronique du carbone  $[\text{He}] 2s^2 2p^2$  Autrement dit, sur la couche externe ( $n = 2$ ), le carbone possède :

- deux électrons appariés dans l'orbitale  $2s$  (un doublet),
- deux électrons non appariés dans deux orbitales  $2p$  (célibataires).

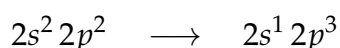
Si l'on interprète naïvement cette configuration, on pourrait en déduire que le carbone ne dispose que de *deux électrons disponibles pour former des liaisons covalentes* :



Pourtant, l'expérience montre qu'il réalise très classiquement *quatre liaisons covalentes* (ex. dans  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ , etc.). Comment expliquer cette contradiction apparente ?

**Interprétation moderne.** La clé réside dans la distinction entre l'atome isolé et l'atome engagé dans une molécule. Lorsqu'un atome entre dans une situation de liaison chimique, ses électrons de valence se réorganisent de manière à permettre une *meilleure recouvrement orbitalaire* avec ses partenaires.

Dans le cas du carbone, on admet qu'il peut effectuer une **promotion électronique** de type :



Un électron du doublet  $2s$  est « promu » vers l'orbitale  $2p$  vide. Cela donne alors *quatre électrons célibataires* susceptibles de s'apparier avec un partenaire, et donc de former *quatre liaisons covalentes*.



**Justification énergétique.** Cette promotion requiert un certain coût énergétique, mais ce coût est largement *compensé* par l'énergie libérée lors de la formation de quatre liaisons covalentes fortes. Le bilan énergétique global est favorable.

**Conséquence géométrique.** Les quatre orbitales (une  $s$  et trois  $p$ ) peuvent ensuite s'**hybrider** pour former des orbitales  $sp^3$ ,  $sp^2$  ou  $sp$ , selon la géométrie de la molécule. Cela permet d'expliquer les structures tétraédriques, planes ou linéaires du carbone dans ses différentes formes moléculaires.

1	2		13	14	15	16	17	18
H •								He:
Li •	•Be•		•B•	•C•	•N•	:O•	:F•	:Ne:
Na•	•Mg•		•Al•	•Si•	•P•	:S•	:Cl•	:Ar:
K •	•Ca•		•Ga•	•Ge•	•As•	:Se•	:Br•	:Kr:
Rb•	•Sr•		•In•	•Sn•	•Sb•	:Te•	:I•	:Xe:
Cs•	•Ba•		•Tl•	•Pb•	•Bi•	:Po•	:At•	:Rn:

FIGURE 15 – Forme de Lewis des atomes dans les blocs  $s$  et  $p$

#### Remarque

La périodicité des propriétés est rendue très visuelle par la représentation de Lewis : les atomes issus des éléments d'une même colonne ont des couches de valence identiques, donc des propriétés chimiques similaires.

#### À retenir

Vous devez connaître la représentation de Lewis et le nombre d'électrons de valence de : O ( $S$ ); N ( $P$ ); C ( $Si$ ); F(Cl, Br, I).

## 2.3 La méthode

**Objectif :** Représenter une molécule ou un ion polyatomique à l'aide du modèle de Lewis, en respectant les règles de l'octet, en identifiant les liaisons simples ou multiples, et en évaluant la stabilité de la structure proposée.

### ⚠ Attention

La théorie de Lewis ne permet pas de connaître l'enchaînement des atomes dans la molécule (son squelette). Elle doit normalement vous être donnée dans l'énoncé d'un exercice.

Si ce n'est pas le cas, pas de panique ! Il existe des moyens pour déterminer des enchaînements probables :

- Placer l'atome le moins électronégatif au centre (sauf l'hydrogène, toujours en périphérie).
- Choisir un atome central capable de former plusieurs liaisons. En général, les éléments du groupe 14 (carbone, silicium) sont de bons candidats.
- Respecter la valence usuelle des éléments :  
C : 4 ; N : 3 ; O : 2 ; F, Cl, Br, I : 1
- Les halogènes sont souvent terminaux.

### Étapes de construction d'une structure de Lewis :

- Déterminer le nombre total d'électrons de valence.**  
On additionne les électrons de valence de chaque atome selon sa colonne dans la classification périodique.  
*Remarque :* ajouter un électron par charge négative, en retirer un par charge positive.
- Choisir l'atome central, ou l'enchaînement,** si celui-ci n'est pas indiqué. (voir l'encadré précédent)
- Établir une structure squelette.**  
On relie les atomes par des liaisons simples (chaque liaison = 2 électrons). Le but est que tous les atomes soient connectés.
- Répartir les électrons restants pour compléter les octets.**  
On complète d'abord les doublets non liants des atomes périphériques, puis ceux de l'atome central s'il reste des électrons.  
*Attention :* les éléments à partir de la 3<sup>e</sup> période peuvent dépasser l'octet.
- Former des liaisons multiples si nécessaire.**  
Si l'atome central n'a pas d'octet complet, on convertit un ou plusieurs doublets non liants périphériques en liaisons supplémentaires (double ou triple).
- Calculer les charges formelles et évaluer la stabilité.**

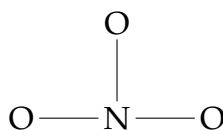
Pour chaque atome :

$$\text{Charge formelle} = \text{électrons de valence (isolé)} - \text{électrons non liants} - \frac{1}{2} \times \text{électrons liants}$$

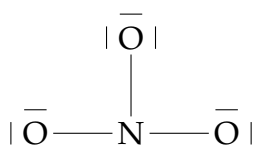
Une bonne structure minimise les charges formelles et les répartit selon l'électronégativité des atomes. La somme des charges formelles doit être égale à la charge de la molécule ou de l'ion.

**Exemple : Ion nitrate  $\text{NO}_3^-$**

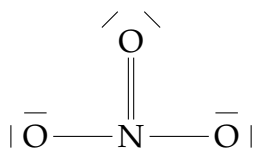
- Détermination du nombre total d'électrons de valence
  - N : 5 électrons de valence
  - O (x3) :  $3 \times 6 = 18$  électrons
  - Charge  $-1$  :  $+1$  électron
  - **Total** :  $5 + 18 + 1 = 24$  électrons soit 12 doublets à placer
- Proposition d'enchaînement des atomes : L'atome central est le N, moins électronégatif que l'oxygène.
- On suppose une structure  $\text{NO}_3^-$  où les trois O sont liés au N (en accord avec la valence 3 de l'azote) :



- Il reste 9 doublets à placer de manière à ce que chaque atome réalise son octet. La solution la plus simple est de d'abord les répartir en doublets non liants sur les O.



- On constate alors que le N n'a que 6 électrons. On transforme donc une liaison N-O en double liaison, un oxygène donnant un de ses doublets non liants :



- Détermination des charges formelles pour évaluer la validité de la structure obtenue.
  - **Azote (N) :**
    - Électrons de valence : 5
    - Doublets non liants : 0
    - Électrons engagés dans 4 liaisons (1 simple + 1 double + 1 simple)  $\Rightarrow$  8 électrons liants
    - Donc charge formelle :  $5 - 0 - \frac{8}{2} = +1$

— **Oxygène lié par double liaison (O=) :**

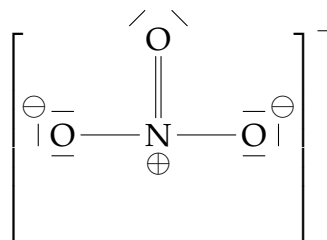
- Électrons de valence : 6
- Doublets non liants : 2 (4 électrons)
- Électrons liants : 4 (liaison double)
- Donc charge formelle :  $6 - 4 - \frac{4}{2} = 0$

— **Chaque oxygène lié par liaison simple (O-) :**

- Électrons de valence : 6
- Doublets non liants : 3 (6 électrons)
- Électrons liants : 2 (liaison simple)
- Donc charge formelle :  $6 - 6 - \frac{2}{2} = -1$

**Bilan :** la somme des charges formelles est  $+1 + (-1) + (-1) = -1$ , ce qui est cohérent avec la charge globale de l'ion nitrate  $\text{NO}_3^-$ .

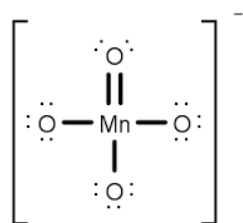
7. Il n'y a pas de structure permettant de réduire les charges formelles donc la structure de Lewis du nitrate est :



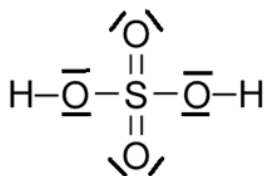
## 2.4 Les limites de la règle de l'octet

### Hypervalence

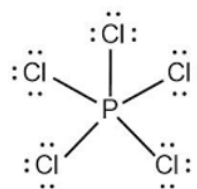
On dit qu'un atome est **hypervalent** lorsqu'il est entouré, dans une structure de Lewis, par plus de huit électrons de valence, c'est-à-dire qu'il **dépasse la règle de l'octet**. Cette situation se rencontre principalement pour des atomes de la **période 3 ou au-delà** (ex. : P, S, Cl, Br, I), capables d'accueillir plus de huit électrons dans leur couche de valence.



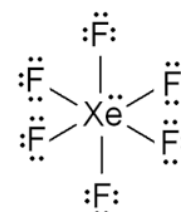
Ion permanganate  
Mn : 10 e<sup>-</sup>



Acide sulfurique  
S : 12 e<sup>-</sup>



Pentachlorure de phosphore  
P : 10 e<sup>-</sup>



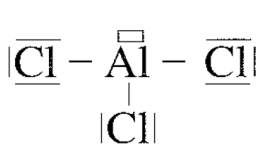
Hexafluorure de xénon  
Xe : 12 e<sup>-</sup>

FIGURE 16 – Quelques composés présentant de l'hypervalence

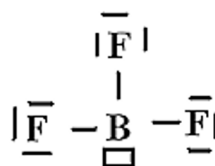
## Composés déficients en électrons (acides de Lewis)

Certains composés ne respectent pas la règle de l'octet car l'atome central est entouré de **moins de huit électrons de valence**. On parle alors d'**espèces électroniquement déficitaires**. Ces situations concernent principalement des composés des **éléments très électropositifs**, souvent du **groupe 13**, comme le B ou l'Al.

Les atomes correspondants possèdent peu d'électrons de valence, ce qui laisse des orbitales atomiques (cases quantiques) vides. On parle alors de lacune électronique symbolisée par  $\square$ .



Chlorure d'aluminium



Trifluorure de bore

FIGURE 17 – Acides de Lewis (composés présentant des lacunes électroniques)

Ces espèces sont **acides de Lewis** : elles cherchent à compléter leur octet en acceptant un doublet d'un autre atome ou molécule. Leur stabilité repose sur la formation de **liaisons covalentes supplémentaires** ou sur la **délocalisation partielle** des électrons dans des systèmes conjugués.

### ⚠ Attention

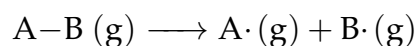
Ces structures ne doivent pas être confondues avec des erreurs de dessin : le B ou l'Al **ne peuvent pas compléter leur octet seuls**, mais peuvent former des **dimères** (ex. :  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ) pour compenser ce déficit électronique.

## 2.5 Propriétés de la liaison covalente

## Energie de liaison

### Définition

L'énergie de la liaison covalente A–B est l'énergie qu'il faut fournir pour dissocier à l'état gazeux la molécule A–B en atomes neutres :



L'énergie de liaison est une grandeur toujours positive car il faut fournir de l'énergie pour rompre une liaison covalente.

L'ordre de grandeur est de la centaine de  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $E(\text{O}-\text{O}) = 128 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \rightarrow E(\text{CO}) = 1080 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$\Rightarrow$  à retenir :  $E(\text{C}-\text{C}) = 345 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Cette grandeur est calculée expérimentalement à partir des enthalpies standards de réaction.

## Longueur de liaison

### Définition

La longueur de la liaison covalente A–B est égale à la distance entre les deux noyaux respectifs.

L'ordre de grandeur de la longueur de liaison est la centaine de pm.

$\Rightarrow$  à retenir :  $d(\text{C}-\text{C}) = 154 \text{ pm}$

## Paramètres influençant l'énergie et la longueur de liaison

### À vous de jouer

D'après les données suivantes, indiquer l'influence de la multiplicité de la liaison et de la taille des atomes sur l'énergie et la longueur des liaisons.

	C–C	C=C	C≡C	C–O	C=O	C≡O
$E (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	345	605	815	355	745	1080
$d (\text{pm})$	154	134	120	143	120	113

## 3 Mésonérie et résonance : liaison covalente délocalisée



### 3.1 Formules mésomères

Pour décrire la mésomérie, prenons l'exemple de la molécule d'ozone  $O_3$ . Les analyses expérimentales montrent que les 2 liaisons ont la même longueur (127 pm).

#### ? À vous de jouer

Proposer une formule de Lewis pour l'ozone. Attention ! La règle de l'octet doit être respectée. Cette formule est-elle compatible avec les faits expérimentaux ?

Dans cet exemple, nous avons écrit deux formules de Lewis telles que tous les atomes vérifient la règle de l'octet. Aucune de ces formules n'est correcte puisqu'on aurait une dissymétrie : deux liaisons oxygène-oxygène différentes, ce qui n'est pas conforme à l'expérience ... En réalité **chacune des deux formules contient une partie de la vérité** ! Donc pour bien représenter la molécule et traduire l'équivalence des deux liaisons, il faut utiliser les deux formules et écrire :



FIGURE 18 – Formules mésomères de l'ozone.

Ces deux formules sont appelées **formules mésomères**. Par convention, chaque formule est séparée de la suivante par une flèche à deux pointes. L'ensemble de ces formules mésomères est souvent représenté entre accolades ou entre crochets.

#### ! Attention

La flèche à deux pointes  $\leftrightarrow$  est réservée exclusivement à la mésomérie.

La structure réelle de la molécule est une sorte de moyenne entre ces deux formules formelles et fictives ; elle est appelée **hybride de résonance** entre les formules mésomères. Voici comment on pourrait également la représenter :

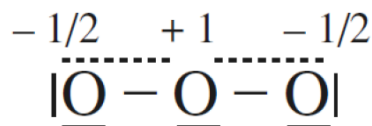


FIGURE 19 – Représentation de l'hybride de résonance de l'ozone. Les charges formelles correspondent à la moyenne des deux formes mésomères.

### 📌 À retenir

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, toutes participent partiellement à sa description.

Ces représentations sont alors appelées **formules mésomères**, ou **formules de résonance**.

La méthode de la mésomérie consiste à utiliser l'ensemble de ces formules mésomères pour décrire la structure électronique réelle, ou **hybride de résonance**, une moyenne pondérée des différentes formules mésomères.

## 3.2 Notion de liaison délocalisée

Pour comprendre cette notion de délocalisation (ou résonance) nous allons comparer la structure de deux molécules : le méthanal  $\text{H}_2\text{CO}$  et l'ion formiate  $\text{HCOO}^-$ .

### Méthanal

Voici les deux formules mésomères :

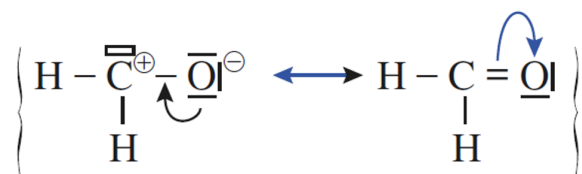


FIGURE 20 – Formes mésomères (non équivalentes) du méthanal

La seconde formule (pas de charge formelle) est celle qui contribue le plus à la description de la structure électronique réelle du méthanal. La première traduit la polarisation de la liaison CO. Ces deux formules diffèrent par le positionnement d'un doublet d'électrons. Cependant, ce doublet reste localisé au niveau du carbone et de l'oxygène, si bien que l'on peut représenter la molécule de méthanal comme suit :

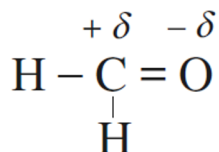


FIGURE 21 – Représentation du méthanal avec charges partielles (pas de résonance)

Dans ce cas il n'y a pas de délocalisation : le doublet  $\pi$  (voir plus bas pour la signification) reste localisé sur la liaison CO même s'il est attiré par l'oxygène.

## Ion formiate

On obtient alors les deux formules mésomères suivantes :

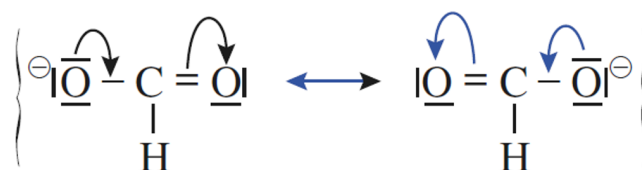


FIGURE 22 – Formes mésomères du formiate

Ces deux formes sont équivalentes. Elles diffèrent par le positionnement de deux doublets d'électrons au niveau de trois atomes : on dit que **les deux doublets sont délocalisés sur ces trois atomes** ou encore que **le doublet  $\pi$  de la double liaison est délocalisé**. On peut représenter l'ion formiate en utilisant un hybride de résonance :

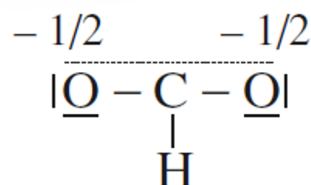


FIGURE 23 – Hybride de résonance du formiate

Ces résultats sont en accord avec la longueur des liaisons carbone-oxygène dans ces deux édifices : 120 pm pour la double liaison CO du méthanal et 127 pm pour les deux liaisons de l'ion formiate qui sont intermédiaires entre une simple liaison C-O (140 pm) et une double liaison C=O (120 pm).

## Benzène

Le benzène fournit également un bon exemple de délocalisation des électrons. Les deux formules mésomères associées sont appelées formules de Kékulé :

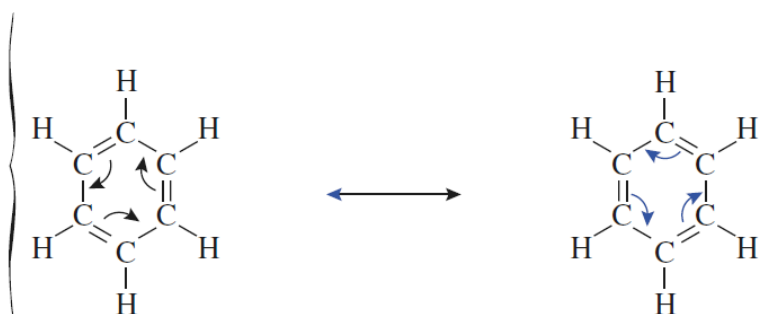


FIGURE 24 – Formules de Kékulé du benzène

On peut donc représenter la molécule de benzène par son hybride de résonance :

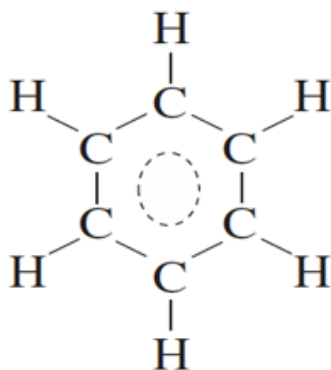
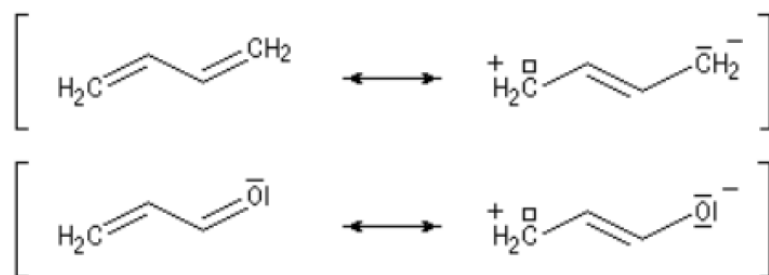


FIGURE 25 – Hybride de résonance du benzène

### Les systèmes conjugués

On appelle **système conjugué** un ensemble d'atomes ayant des orbitales atomiques pouvant se recouvrir latéralement (voir ci-dessous pour plus de précisions) et permettant de fortes interactions électroniques entre au moins trois atomes contigus. Nous distinguerons les 4 systèmes conjugués suivants :

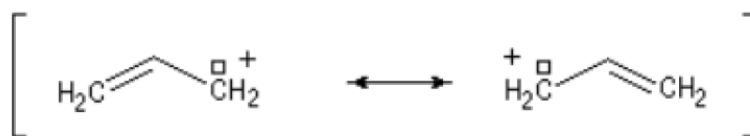
- **Système  $\pi - \sigma - \pi$**  : deux liaisons  $\pi$  conjuguées c'est-à-dire séparées par une liaison  $\sigma$ . A ce système appartiennent les diènes conjugués ou les  $\alpha$ -énones :

FIGURE 26 – Conjugaison  $\pi - \sigma - \pi$ 

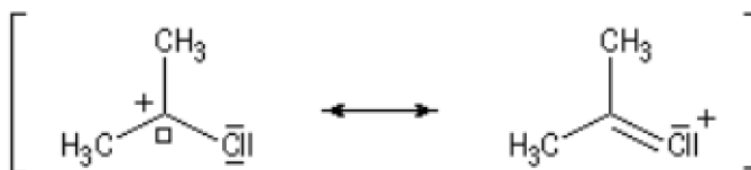
- **Système  $n - \sigma - \pi$**  : doublet non liant conjugué avec une liaison  $\pi$ . Cas des énols ou des énolates :

FIGURE 27 – Conjugaison  $n - \sigma - \pi$ 

- **Système  $\pi - \sigma - v$**  : une liaison  $\pi$  conjuguée avec une lacune électronique (notée  $v$ ). Cas du cation allyle :

FIGURE 28 – Conjugaison  $\pi - \sigma - v$ 

- **Système  $n - \sigma - v$**  : un doublet non liant conjugué avec une lacune électronique. Ici, le recouvrement des orbitales ne concerne que deux atomes, on ne peut plus vraiment parler de système conjugué à proprement parler :

FIGURE 29 – Conjugaison  $n - \sigma - v$ 

## 4 Les molécules en 3D. Le modèle VSEPR

### 4.1 Pourquoi dépasser le modèle de Lewis ? Genèse de la théorie VSEPR

Le modèle de Lewis est incapable de donner la **géométrie réelle d'une molécule dans l'espace**. La théorie dite **VSEPR** (Valence Shell Electron Pair Repulsion, en français Répulsion des Paires Électroniques des Couches de Valence) propose une méthode simple et systématique pour prédire la géométrie d'une molécule à partir de sa structure de Lewis. Les deux se fondent sur un principe simple : *les paires électroniques autour d'un atome central se repoussent mutuellement et s'organisent de manière à minimiser ces répulsions*. A la représentation électronique (Lewis) s'ajoute désormais une structure géométrique tridimensionnelle.

#### ⚠ Attention

La théorie VSEPR ne repose pas sur une base quantique rigoureuse : c'est un modèle empirique fondé sur des observations expérimentales et des principes de minimisation des interactions. Elle fournit une bonne première approximation, mais doit parfois être corrigée par des modèles plus élaborés (orbitales moléculaires, théorie de la liaison de valence...).

### 4.2 Formulation VSEPR et géométrie de l'édifice

La méthode permet de déterminer la géométrie d'une molécule construite autour d'un atome central A, porteur de paires non liantes E, et directement lié à des atomes ou des groupes

d'atomes X. La minimisation des répulsions électroniques, obtenue en écartant au maximum les doublets (liants et non liants) dans l'espace. Pour des raisons de symétrie, les doublets de la couche externe de l'atome central forment alors des figures géométriques inscrites dans un cercle ou dans une sphère. Les formes de base sont :

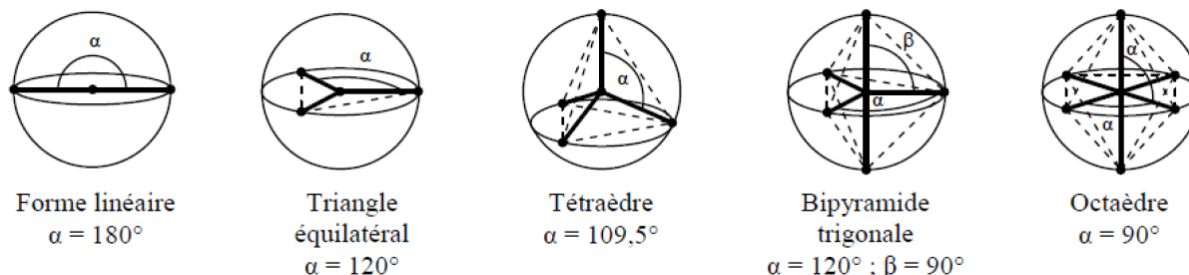


FIGURE 30 – Géométries de base autour d'un atome central

La formulation VSEPR du composé étudié s'exprime de la manière suivante :

$$AX_mE_n \quad \text{où} \quad \begin{cases} m : \text{nombre d'atomes ou groupes d'atomes X liés à l'atome central A} \\ \quad \text{(c'est le nombre de liaisons } \sigma) \\ n : \text{nombre d'entités non liantes (doublets libres notés E ou électrons} \\ \quad \text{non appariés)} \end{cases}$$

La somme  $m + n$  définit la géométrie de la molécule ou de l'ion polyatomique :

Valeur de $m + n$	Géométrie de l'édifice
2	Linéaire
3	Plane triangulaire
4	Tétraédrique
5	Bipyramidale à base triangulaire (ou trigonale)
6	Bipyramidale à base carrée (ou octaédrique)
7	Bipyramidale à base pentagonale

Quelques exemples :

### 4.3 Ecart à la théorie

#### Influence des doublets non liants

Dans la réalité, tous les doublets électroniques ne sont pas exactement équivalents. On observe expérimentalement des écarts aux formes idéales décrites précédemment.

**📌 À retenir**

Les répulsions électroniques sont de plus en plus importantes dans l'ordre suivant :  
 $X/X < X/E < E/E$

Par conséquent, la présence de doublets non-liants entraîne une ouverture des angles  $\widehat{EAE}$  et une fermeture des angles  $\widehat{XAX}$ .

**Influence des liaisons multiples****📌 À retenir**

Une liaison double est plus répulsive qu'une liaison simple.

**Influence de l'électronégativité****📌 À retenir**

Les liaisons avec des atomes plus électronégatifs sont plus répulsives : les angles adjacents augmentent.

**❓ À vous de jouer**

Expliquer que dans  $NH_3$ , l'angle  $HNH$  soit égal à  $107^\circ$  alors que dans  $PH_3$ , il vaut  $94^\circ$ .

**4.4 Polarité des molécules**

Certaines liaisons sont dites **polaires**. Par exemple, la liaison de la molécule  $HCl$  est polaire car les deux atomes d'électronégativités différentes. Des charges partielles apparaissent suite à l'attraction exercée par le chlore sur le doublet liant :

Une molécule possède un moment dipolaire  $\vec{p}$  si les barycentres des charges négatives et positives sont distincts :

Avec :

$$\vec{p} = q \cdot \vec{BA}$$

**⚠ Attention**

Pour interpréter le caractère polaire ou apolaire d'une molécule, **il est donc nécessaire de connaître sa géométrie**. Par exemple, la molécule  $H_2O$ , de géométrie coudée, est très polaire, alors que  $CO_2$ , linéaire ne l'est pas car les centres des charges positives et négatives sont confondus.

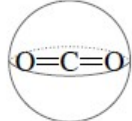
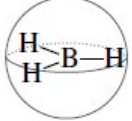
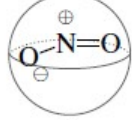
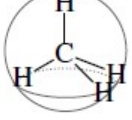
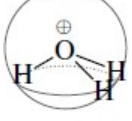
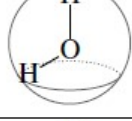
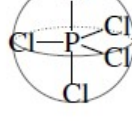
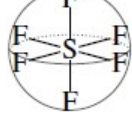
Nom	Formule moléculaire	Représentation de LEWIS	Formule de GILLESPIE	Représentation
dioxyde de carbone	CO <sub>2</sub>	$\langle \text{O}=\text{C}=\text{O} \rangle$	AX <sub>2</sub> E <sub>0</sub>	
trihydrure de bore	BH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{B}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	AX <sub>3</sub> E <sub>0</sub>	
dioxyde d'azote	NO <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \oplus \\ \text{N}=\text{O} \\   \\ \ominus \text{O} \end{array}$	AX <sub>2</sub> E <sub>1</sub>	
méthane	CH <sub>4</sub>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	AX <sub>4</sub> E <sub>0</sub>	
oxonium	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{O}^+-\text{H} \end{array}$	AX <sub>3</sub> E <sub>1</sub>	
eau	H <sub>2</sub> O	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{O}-\text{H} \end{array}$	AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	
pentachlorure de phosphore	PCl <sub>5</sub>	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{Cl}-\text{P}-\text{Cl} \\   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	AX <sub>5</sub> E <sub>0</sub>	
hexafluorure de soufre	SF <sub>6</sub>	$\begin{array}{c} \text{F} \\   \\ \text{F}-\text{S}-\text{F} \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	AX <sub>6</sub> E <sub>0</sub>	

FIGURE 31 – Géométries de molécules courantes



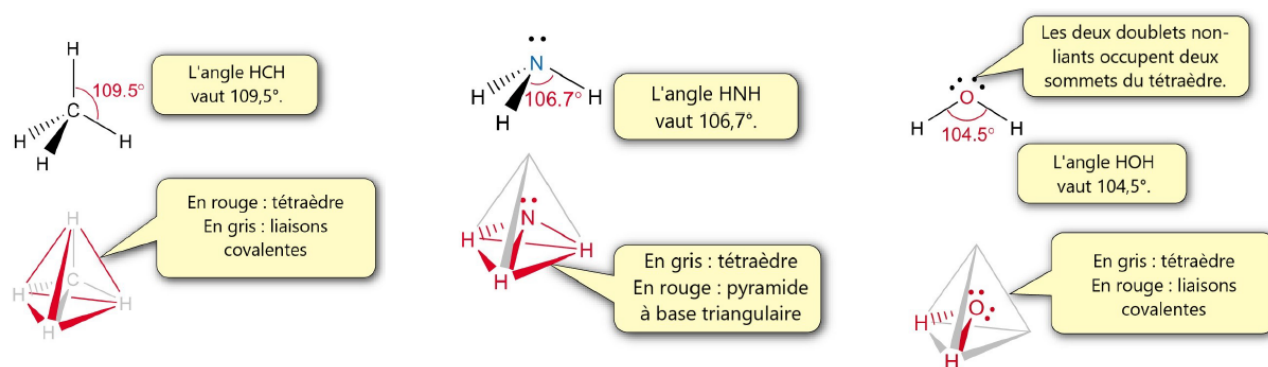


FIGURE 32 – Influence des doublets non liants sur les angles entre liaisons

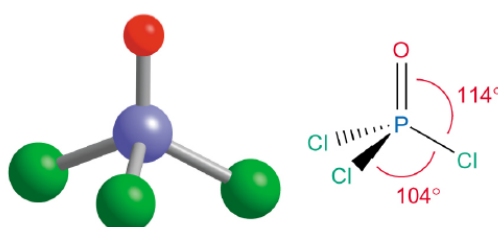


FIGURE 33 – Influence des liaisons multiples sur les angles entre liaisons

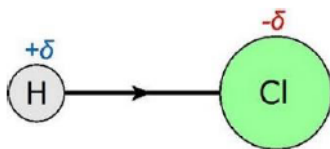


FIGURE 34 – La liaison H-Cl est polarisée car le chlore est plus électronégatif que l'hydrogène

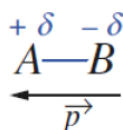


FIGURE 35 – Moment dipolaire

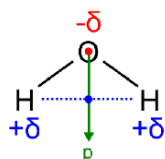


FIGURE 36 – La molécule d'eau est polaire (centres de charges séparés)



FIGURE 37 – CO2 est apolaire (centres de charges confondus au niveau de C)