

Constitution et cohésion de la matière – Chapitre 2 : Edifices polyatomiques : le modèle de la liaison covalente de Lewis

I. La liaison covalente et le modèle de Lewis

1. Notion de liaison chimique
2. Électrons engagés dans une liaison : les électrons de valence – Schéma de Lewis des atomes
3. Théorie de Lewis de la liaison covalente localisée
4. Méthode systématique pour dessiner la représentation de Lewis des édifices polyatomiques
5. Nombre de charges formelles
6. Exemples de représentation d'édifice neutre possédant des charges formelles

II. Représentations de Lewis ne respectant pas la règle de l'octet

1. Composés déficients en électrons
2. Composés hypervalents
3. Cas des éléments du bloc *d* dits éléments de transition (hors programme)

III. Géométrie des édifices polyatomiques : méthode VSEPR de Gillespie

1. Principe de la méthode et nomenclature de Gillespie
2. Figures de répulsion
3. Nomenclature de Gillespie et géométrie de la molécule
4. Représentation de Cram
5. Modification des angles de liaison
6. Limite de la méthode VSEPR

IV. Ionicité et polarité

1. Pourcentage d'ionicité, moment dipolaire d'une liaison
2. Moment dipolaire des édifices polyatomiques
3. Modèle de la liaison ionique – stoechiométrie d'un solide ionique

Extrait du programme de seconde

Notions	Capacités exigibles
Vers des entités plus stables chimiquement Molécules. Modèle de Lewis de la liaison de valence, schéma de Lewis, doublets liants et non-liants. Approche de l'énergie de liaison	Décrire et exploiter le schéma de Lewis d'une molécule pour justifier la stabilisation de cette entité, en référence aux gaz nobles, par rapport aux atomes isolés ($Z \leq 18$). Associer qualitativement l'énergie d'une liaison entre deux atomes à l'énergie nécessaire pour rompre cette liaison
Du macroscopique au microscopique, de l'espèce chimique à l'entité Espèces moléculaires, espèces ioniques, électroneutralité de la matière au niveau macroscopique. Entités chimiques : molécules, atomes, ions.	Définir une espèce chimique comme une collection d'un nombre très élevé d'entités identiques. Exploiter l'électroneutralité de la matière pour associer des espèces ioniques et citer des formules de composés ioniques. Utiliser le terme adapté parmi molécule, atome, anion et cation pour qualifier une entité chimique à partir d'une formule chimique donnée.

Extrait du programme de spécialité de Première

Notions	Capacités exigibles
<p>De la structure à la polarité d'une entité</p> <p>Schéma de Lewis d'une molécule, d'un ion mono ou polyatomique.</p> <p>Lacune électronique.</p> <p>Géométrie des entités.</p> <p>Électronégativité des atomes, évolution dans le tableau périodique.</p> <p>Polarisation d'une liaison covalente, polarité d'une entité moléculaire.</p>	<p>Établir le schéma de Lewis de molécules et d'ions mono ou polyatomiques, à partir du tableau périodique : O₂, H₂, N₂, H₂O, CO₂, NH₃, CH₄, HCl, H⁺, H₃O⁺, Na⁺, NH₄⁺, Cl⁻, HO⁻, O²⁻.</p> <p>Interpréter la géométrie d'une entité à partir de son schéma de Lewis.</p> <p>Déterminer le caractère polaire d'une liaison à partir de la donnée de l'électronégativité des atomes.</p> <p>Déterminer le caractère polaire ou apolaire d'une entité moléculaire à partir de sa géométrie et de la polarité de ses liaisons.</p>

Extrait du programme de BCPST 1

Notions	Capacités exigibles
<p>Modèles de la liaison covalente</p> <p>Modèle de Lewis de la liaison covalente localisée.</p> <p>Longueur et énergie de la liaison covalente.</p> <p>Représentation de Lewis d'une molécule ou d'un ion polyatomique. Hypervalence.</p>	<p>Citer les ordres de grandeur de longueurs et d'énergies de liaisons covalentes.</p> <p>Établir une ou des représentations de Lewis pertinentes pour une molécule ou un ion polyatomique.</p>
<p>Géométrie et polarité des entités chimiques</p> <p>Géométrie d'une molécule ou d'un ion polyatomique; modèle VSEPR. Représentation de Cram.</p> <p>Liaison polarisée, moment dipolaire, entité polaire.</p> <p>Pourcentage d'ionicité d'une liaison, limites du modèle de la liaison covalente localisée et du modèle de la liaison ionique.</p>	<p>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.</p> <p>Interpréter des écarts entre les prévisions du modèle VSEPR et des données structurales.</p> <p>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.</p> <p>Déduire de l'électroneutralité de la matière la stœchiométrie d'un solide ionique.</p>

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Savoirs	Savoir-faire
<p>Formation d'une liaison chimique : longueur de liaison et énergie de liaison.</p> <p>Définition de la liaison covalente de Lewis.</p> <p>Règle de stabilité : duet et octet.</p> <p>Représentation de Lewis.</p> <p>Nombre d'électrons de valence apparent, nombre de charges formelles.</p> <p>Représentation de Lewis ne respectant pas la règle de l'octet.</p> <p>Méthode VSEPR et nomenclature de Gillespie.</p> <p>Moment dipolaire d'une liaison et des molécules.</p> <p>Pourcentage d'ionicité d'une liaison, limites du modèle de la liaison covalente localisée et du modèle de la liaison ionique.</p>	<p>Savoir trouver les représentations de Lewis de molécules par une méthode systématique.</p> <p>Savoir placer les charges formelles sur des molécules neutres ou des ions.</p> <p>Savoir repérer les représentations de Lewis ne respectant pas la règle de l'octet, en particulier les composés hypervalents.</p> <p>Savoir trouver la géométrie d'une molécule à l'aide de la méthode VSEPR et savoir justifier les modifications des angles de liaisons.</p> <p>Savoir déterminer si une molécule est polaire ou non et représenter le moment dipolaire.</p> <p>Déduire de l'électroneutralité de la matière la stœchiométrie d'un solide ionique.</p>

Ordres de grandeur à connaître

Ordre de grandeur des énergies de liaison des liaisons covalentes : 100 kJ.mol^{-1}

Ordre de grandeur des longueurs de liaison covalentes : 100 pm

Ordre de grandeur des moments dipolaires des liaisons polarisées : 10^{-30} C.m , 1 D

Édifices polyatomiques dont il faut connaître la formule brute par cœur et la formule de Lewis à retrouver très rapidement (voir à connaître par cœur pour les plus simples)

Dioxygène : O_2 , Dihydrogène : H_2 , Diazote : N_2 , Dioxyde de carbone : CO_2 , Méthane : CH_4 ,

Eau : H_2O , Proton : H^+ , ion oxonium : H_3O^+ , ion hydroxyde : HO^-

Acide chlorhydrique : HCl , ion chlorure : Cl^-

Acide sulfurique : H_2SO_4 , ion hydrogénosulfate : HSO_4^- , ion sulfate : SO_4^{2-}

Acide nitrique : HNO_3 , ion nitrate : NO_3^-

Acide phosphorique : H_3PO_4 , ion dihydrogéphosphate : H_2PO_4^- , ion hydrogéphosphate : HPO_4^{2-} , ion phosphate : PO_4^{3-}

Ion hydrogénocarbonate : HCO_3^- , ion carbonate : CO_3^{2-}

Ion ammonium : NH_4^+ , ammoniac : NH_3

Extraits de rapports de jury du concours AGRO-VETO

- Dans une représentation de Lewis, tous les doublets associés aux électrons de valence doivent apparaître.
- La théorie VSEPR est moyennement maîtrisée, en particulier la nomenclature AX_nE_p . De très nombreux candidats répondent que la molécule de CO_2 est plane, ce qui est certes vrai (la molécule ne comptant que trois atomes) mais n'est pas suffisant pour décrire sa géométrie.
- L'énoncé d'une formule du type AX_3E_1 ne saurait satisfaire les examinateurs qui attendent une description, fût-ce en un mot, de la géométrie qui en découle.
- Le caractère vectoriel du moment dipolaire de liaison est connu de la plupart des candidats. Le jury rappelle qu'un moment dipolaire électrique est par convention orienté de la charge négative vers la charge positive.

Introduction

Les molécules sont constituées d'un assemblage d'atomes. Pour les décrire, on peut utiliser un modèle quantique d'orbitales moléculaires (extension de la notion d'orbitale atomique) qui permet une très bonne précision sur les prévisions concernant les propriétés physico-chimiques des molécules. Mais ce modèle repose sur de lourds calculs mathématiques.

Cependant vous avez toujours utilisé un modèle simple pour décrire les molécules : le modèle de la liaison covalente de Lewis. Ce modèle permet de manière très simple après avoir identifier les électrons de valence des atomes (à l'aide des notions quantiques vues dans le chapitre précédent) de prévoir les interactions (modélisées par des liaisons chimiques) entre les atomes au sein d'une molécule. Ce modèle prédictif est aussi très performant et repose sur des outils mathématiques très simples. Pour les molécules contenant que des atomes des blocs *s* et *p* ce modèle est amplement suffisant.

I. La liaison covalente et le modèle de Lewis

1. Notion de liaison chimique

Dans la nature, les atomes se rencontrent très rarement à l'état isolé. Ils tendent à se regrouper pour constituer des édifices polyatomiques qui mettent en jeu un nombre déterminé d'atomes, nombre dont rend compte la formule chimique.

a. Origine d'une liaison chimique

Qu'est-ce-qu'une liaison chimique ?

Pourquoi se forme-t-elle ?

a. Liaison covalente de Lewis, longueur de liaison et énergie de liaison

On peut représenter l'énergie potentielle, E_p d'un système constitué de deux atomes *A* et *B* en fonction de leur distance *d* (courbe de Morse).

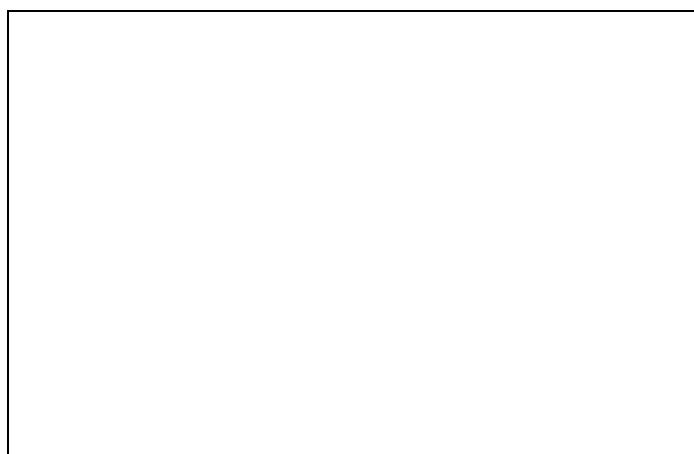


Figure 1 : courbe d'énergie potentielle d'un système constitué de deux atomes

Analyse de la courbe

- L'origine de E_p (valeur nulle de E_p) correspond à celle des atomes infiniment éloignés et n'interagissant pas.
- Quand on rapproche les atomes, l'interaction électrostatique stabilisante (attractive) entre les deux atomes augmente : $E_p \searrow$
- Quand la distance entre des deux atomes devient trop faible, les atomes subissent une interaction déstabilisante (répulsive) entre les noyaux : $E_p \nearrow$
- L'énergie potentielle minimale correspond à une position où le système est stable et la liaison *A* – *B* est formée (il y a un échange possible des électrons entre *A* et *B*).

Définitions**Propriété**

2. Électrons engagés dans une liaison : les électrons de valence – Schéma de Lewis des atomes

a. Électrons de valence et modèle de Lewis

Lewis n'a pas basé son modèle sur le modèle quantique des configurations électroniques (puisque il ne le connaissait pas) mais sur le nombre de liaison que les atomes peuvent former. Cependant il se trouve que le nombre de liaison que peut former un atome est directement lié à son nombre d'électrons de valence (noté n_v par la suite).

Propriété

Seuls les électrons de valence peuvent être engagés dans une liaison covalente.

b. Schéma de Lewis des atomes

Le schéma de Lewis d'un atome est une représentation symbolique où sont indiqués les électrons de valence, autour du symbole de l'atome.

Ces électrons, dans le cas des atomes des blocs s et p des trois premières lignes de la classification périodique, sont **répartis équitablement** dans les quatre orbitales atomiques de valence. (On ne respecte donc plus la configuration électronique de l'atome seul).

Des exemples sont présentés ci-dessous avec les conventions suivantes :

- Un point pour un électron célibataire
- Un trait pour un doublet d'électrons
- Un rectangle pour une lacune électronique (orbitale vide)

Atome	N° atomique	Configuration électronique	n_v	Schéma de Lewis
B	$Z = 5$	$1s^2 2s^2 2p^1$	3	• 
C	$Z = 6$	$1s^2 2s^2 2p^2$	4	• 
N	$Z = 7$	$1s^2 2s^2 2p^3$	5	• 
O	$Z = 8$	$1s^2 2s^2 2p^4$	6	• 
Cl	$Z = 17$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	7	• 

c. Valence usuelle d'un atome**Définition****Propriété****3. Théorie de Lewis de la liaison covalente localisée**

Dans le modèle de la liaison de Lewis les électrons sont représentés de manière localisée. Nous savons pourtant qu'en toute rigueur nous ne pouvons pas les localiser : le modèle de Lewis ne fait que les localiser à l'endroit où ils ont la probabilité la plus grande d'être présent : c'est-à-dire entre les deux atomes que la liaison relie.

a. Règle de stabilité générale

Rappelons que la plupart des ions (pour les trois premières périodes de la classification) se forment de manière à obtenir la configuration électronique du gaz noble le plus proche. On retiendra :

- Les ions chlorure Cl^- ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$: même configuration que l'argon) : de manière générale les halogènes gagnent un électron très facilement.
- Les ions sodium Na^+ ($1s^2 2s^2 2p^6$: même configuration que le néon) : de manière générale les alcalins perdent un électron très facilement.
- Les ions magnésium Mg^{2+} ($1s^2 2s^2 2p^6$: même configuration que le néon) : de manière générale les alcalino-terreux perdent deux électrons très facilement.

Le facteur de stabilité est l'obtention d'une sous-couche de valence pleine, et c'est ce même facteur de stabilité qui permet de justifier le nombre de liaison effectuée par un atome.

Règle de stabilité générale :

Les atomes d'un édifice polyatomique tendent à partager entre eux des doublets d'électrons afin de s'entourer du nombre d'électrons correspondant à la configuration électronique du gaz noble qui le suit (sous couche de valence pleine).

b. Application au cas des atomes des trois premières périodes : règles du duet et de l'octet

Règle du « duet » : l'hydrogène s'entoure de 2 électrons (duet)

Il ne pourra donc s'entourer que d'un seul doublet.

Règle de l'octet : les atomes (appartenant aux périodes 2 et 3 de la classification périodique) d'une molécule partagent entre eux des doublets d'électrons afin de s'entourer de 8 électrons (octet)

Ils pourront donc s'entourer de 4 doublets liants ou non liants en tout.

Ainsi la valence maximale que peut atteindre un atome est de quatre : tétravalent. Mais attention il y aura des exceptions à partir de la troisième période.

c. Représentation de Lewis d'un édifice polyatomique

La représentation de Lewis usuelle d'un édifice polyatomique (moléculaire ou ionique) contient tous les électrons de valence de manière à respecter la règle de l'octet pour tous les atomes (autant que possible).

d. Méthode dans les cas des édifices polyatomiques simples

Pour les molécules simples, il suffit de mettre en commun les électrons célibataires des atomes de manière à leur faire respecter l'octet.

Voici des exemples classiques :



Exercice
d'application
1

Eau : H_2O	Dioxygène : O_2	Diazote : N_2	Dioxyde de carbone : CO_2

4. Méthode systématique pour dessiner la représentation de Lewis des édifices polyatomiques

Il existe cependant une méthode systématique à utiliser impérativement pour toutes molécules plus compliquées et les espèces ioniques.

On considère un édifice polyatomique contenant k atomes (X_1, \dots, X_k) aux nombres d'électrons de valence $n_v(X_i)$ et un nombre de charge algébrique z .



Exercice
d'application 1

Méthode systématique :

1. Calculer le nombre d'électrons de valence total N_v de l'espèce considérée et en déduire le nombre de doublets D présents dans la représentation de Lewis.

Si $z < 0$: il y a un électron en plus par rapport aux électrons de valence des atomes.

Si $z > 0$: il y a un électron en moins par rapport aux électrons de valence des atomes.

2. Construire le squelette de la molécule : représenter les liaisons simples entre les atomes.
3. Compléter avec des doublets non liants de manière à respecter l'octet pour l'ensemble des atomes dans la mesure du possible.

S'il manque des électrons pour satisfaire à la règle de l'octet, il faut envisager des liaisons multiples (appelées aussi insaturation) en utilisant les doublets restants (encore non placés).

L'existence d'un cycle dans une molécule est aussi une insaturation. On vous précisera toujours si une molécule fait apparaître un cycle.

Édifice polyatomique	D	Squelette	Nb d'insaturation	Représentation de Lewis complète
Chlorure d'hydrogène : HCl				
Dioxygène : O ₂				
Diazote : N ₂				
Dioxyde de carbone : CO ₂				
Acide cyanhydrique : HCN				
Méthanal (formaldéhyde) : HCHO				

5. Nombre de charge formelle

Nous n'avons pris comme exemple qu'uniquement des molécules neutres, mais qu'en est-il des ions ? Où place-t-on la charge ? De plus nous connaissons des molécules globalement neutres qui possèdent des charges sur certains de leur atome : c'est le cas de la forme zwitterionique d'un acide aminé. Il faut donc introduire la notion de nombre de charge formelle.

Calcul du nombre de charge formelle

Le nombre de charge formelle z_F portée par un atome est la différence entre le nombre d'électrons de valence n_v de l'atome pris seul et le nombre d'électrons de valence de l'atome au sein de la molécule, appelé nombre d'électrons apparents n_a :

Pour compter le nombre d'électron de valence apparent, on considère que :

Propriété

La somme des nombres de charge formelle des atomes de l'édifice est égale à la charge totale de l'édifice.



Attention il ne faut pas confondre le décompte du nombre d'électrons autour d'un noyau (8 quand la règle de l'octet est vérifié : tous les doublets comptent pour 2) et le nombre d'électrons de valence apparent (les doublets liants ne comptent que pour 1).



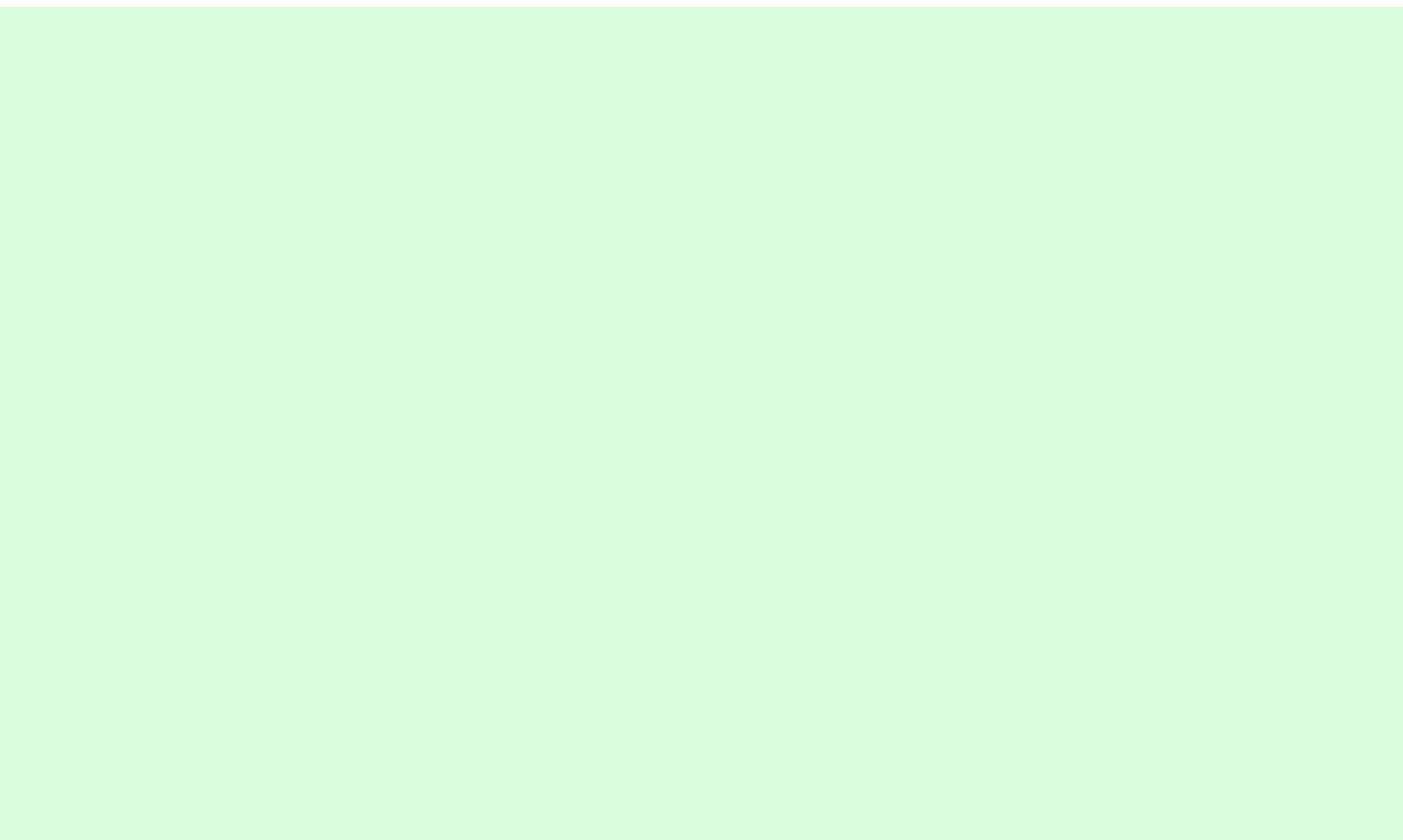
Exercice d'application 2

Édifice polyatomique	Représentation de Lewis incomplète	Calcul des nombres de charge formelle	Représentation de Lewis complète
Ion chlorure : Cl^-			
Ion hydroxyde : HO^-			
Ion oxonium : H_3O^+			
Ion ammonium			
Forme zwitterionique d'un acide aminé			

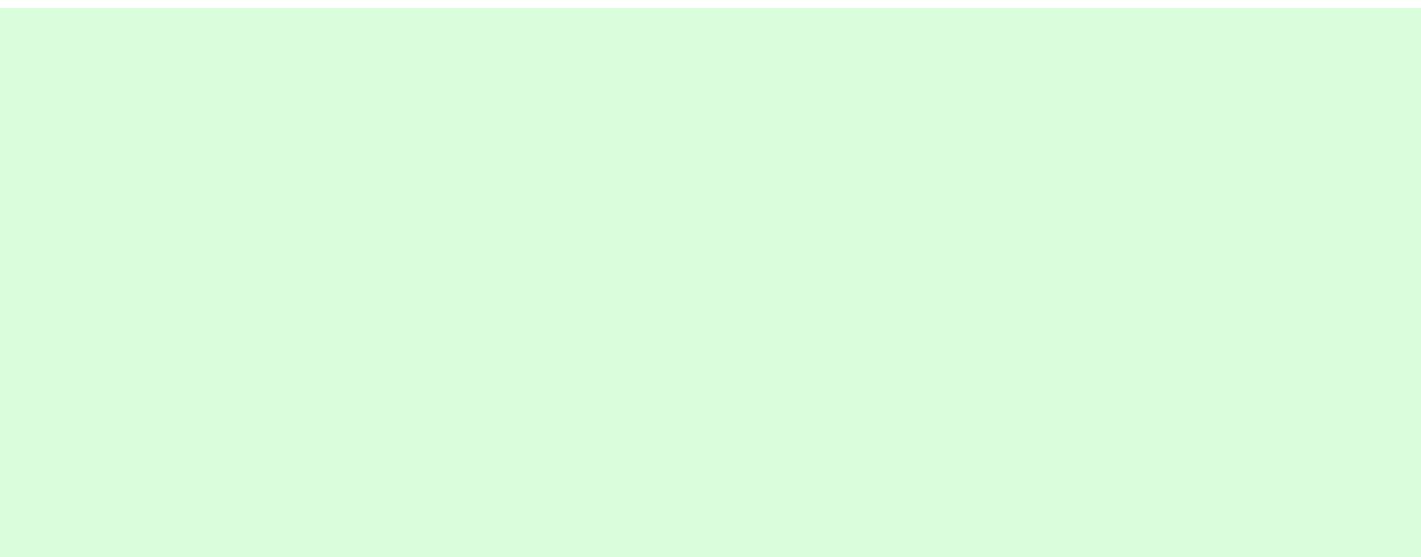
Charges formelles à connaître par cœur :

6. Exemple de représentation d'édifice neutre possédant des charges formelles

Exemple 1 : acide nitrique HNO_3



Exemple 2 : oxyde de diazote N_2O



Lorsque plusieurs formules de Lewis sont possibles, on ajoute trois étapes à la méthode de base pour trouver la plus représentative de la molécule.

4. On calcule les charges formelles pour chaque représentation
5. La plus représentative sera celle faisant apparaître le moins de charge formelle
6. S'il reste encore plusieurs représentations, la plus représentative sera celle faisant apparaître les charges négatives (positives) sur les atomes les plus (moins) électronégatifs.



Exercice d'application 2

II. Représentations de Lewis ne respectant pas la règle de l'octet

1. Composés déficients en électrons

a. Les radicaux



Exercice
d'application 3

Définition

Une espèce chimique possédant un électron célibataire est appelé radical.

Exemple : monoxyde d'azote NO

Propriété

Les radicaux sont des espèces très peu stables et donc très réactives. Deux espèces radicalaires auront tendance à réagir entre elles.

Exemple : réaction de dimérisation du monoxyde d'azote



b. Composés présentant au moins une lacune électronique

Des lacunes électroniques peuvent apparaître pour les éléments des colonnes 1, 2 et 13. Il n'y a pas suffisamment d'électrons de valence pour atteindre l'octet.

Exemples :

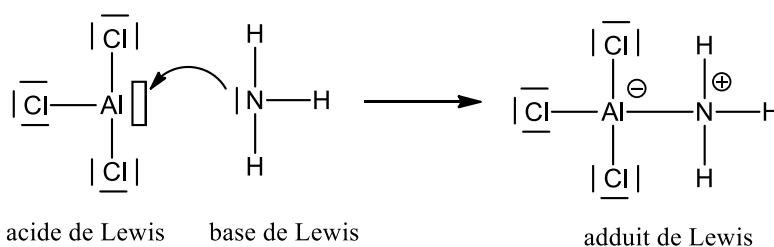
Entité moléculaire	Formule brute	Représentation de Lewis
Hydrure de sodium	NaH	
Hydrure de beryllium	BeH ₂	
Hydrure de bore	BH ₃	
Chlorure d'aluminium	AlCl ₃	

Propriété

Ce sont des espèces capables de capter un doublet d'électron. On les appelle **acide de Lewis**. Ils peuvent réagir avec des espèces possédant un doublet non liant qu'on appelle **bas de Lewis**.

Exemple de réaction acide-base selon Lewis :

Remarque : un acide de Brönsted est en fait une espèce capable de libérer l'acide de Lewis H⁺.



2. Composés hypervalents

Propriété :

Cette hypervalence est possible grâce à la présence des orbitales *d* vacantes proche en énergie des orbitales atomiques de valence de ces éléments. Elles peuvent donc être remplies pour faire de nouvelles liaisons.

Exemples d'application :

Chimie du phosphore : $\bullet\overline{\text{P}}\bullet$

- **Trichlorure de phosphore :** PCl_3



Exercice d'application 4

- **Pentachlorure de phosphore :** PCl_5 (sachant qu'il n'y a pas de liaison Cl – Cl)

- **Ion phosphate :** PO_4^{3-}

Chimie du soufre : $\bullet\overline{\text{S}}\mid$

- **Hydrure de soufre :** H_2S

- **Dioxyde de soufre :** SO_2 (sachant qu'il n'y a pas de liaison O – O)

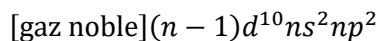
- **Ion sulfate :** SO_4^{2-} (sachant qu'il n'y a pas de liaison O – O)



Vous ne devez pas mettre de l'hypervalence partout ! Elle n'a lieu qu'à partir des éléments de la 3^{ème} période et uniquement si elle est **nécessaire** pour construire la représentation de Lewis **ou** si sa présence permet d'obtenir une représentation plus stable (hypervalence **préférable**) en diminuant le nombre de charges formelles.

3. Cas des éléments du bloc *d* dits éléments de transition (hors programme)

A partir de la 4^{ème} période, les éléments de transition apparaissent dans la classification. Leur sous-couche de valence peut contenir jusqu'à 18 électrons :



Il existe donc une extension à la règle de l'octet pour les éléments de transition : la règle des 18 électrons.

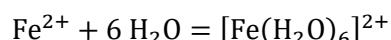
Règle des 18 électrons :

Les métaux de transition vont engager des liaisons de façon à tenter d'acquérir l'environnement électronique du gaz noble qui les suit : il cherche à s'entourer de 18 électrons.

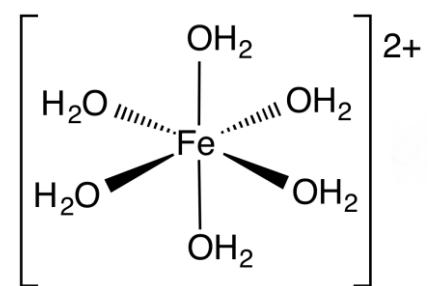
La chimie des éléments de transition est une chimie à part. Le modèle de la liaison covalente de Lewis ne permet plus de justifier toutes les propriétés des entités moléculaires faisant intervenir des éléments de transition. Il faut utiliser le modèle des orbitales moléculaires, on ne parle plus de liaison covalente mais de liaison de coordination ou de coordiné.

Un métal de transition peut créer des liaisons de coordination avec des molécules appelées ligands, pour former un complexe noté entre crochets. L'entité nouvellement créée garde relativement intact la structure des molécules qui se sont fixées. Les notations utilisées permettent de le mettre en évidence

Exemple :



L'ion Fe^{2+} possède 6 électrons de valence ($[\text{Ar}](3d)^6(4s)^0$) et chaque molécule d'eau va mettre en commun un doublet non liant, soit 2 électrons par molécule d'eau. Ainsi $6 + 6 \times 2 = 18$ électrons seront mis en commun pour former le complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Il est possible de représenter une structure du complexe proche d'une représentation de Lewis mais tous les doublets ne sont pas indiquer et les charges ne sont pas localisées.



C'est une chimie qui permet d'expliquer de nombreux phénomènes biologiques.

Par exemple, l'hémoglobine permet de transporter le dioxygène car c'est une protéine complexant un ion fer II qui atteint les 18 électrons après fixation d'une molécule de dioxygène. La protéine est fixée sur l'ion fer via des liaisons de coordination et le dioxygène se fixe de la même manière. L'environnement électronique autour du fer est modifié par la fixation du dioxygène, ce qui modifie la géométrie du complexe : le fer « s'enfonce » dans l'hème lors de la fixation du dioxygène.

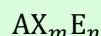
III. Géométrie des édifices polyatomiques : méthode VSEPR de Gillespie

1. Principe de la méthode et Nomenclature de Gillespie

La méthode VSEPR (Valence Shell Electronic Pair Repulsions) est basée sur la répulsion des paires électroniques de la couche de valence et a été mise en place par Gillespie. Il a établi des règles qui prévoient l'orientation des liaisons autour d'un atome central appelé A porteur de doublet non liants notés E et lié à des atomes ou groupes d'atomes notés X .

Nomenclature de Gillespie

On considère un atome central, noté toujours A , portant n doublets non liants ou électrons célibataires et lié directement avec m atomes ou groupes d'atomes. L'atome central est dit, en nomenclature de Gillespie, de type :



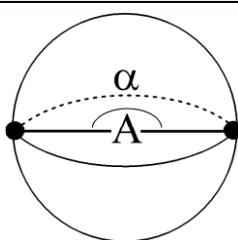
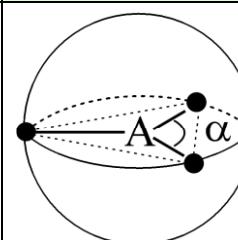
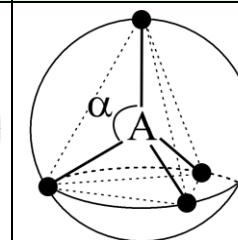
La méthode VSEPR fait abstraction (dans un premier modèle) de la nature des liaisons, de A et des atomes ou groupes d'atomes X . Elle considère que la géométrie de la molécule ne dépend que du nombre de liaisons effectives (simple, double ou triple) et du nombre de doublets non liants, c'est-à-dire des nombres m et n .

Cette méthode prévoit l'orientation des m liaisons aux atomes ou groupes d'atomes X et des n doublets non liants E autour de l'atome central A . Elle est basée sur la répulsion des doublets d'électrons de la couche de valence avec les hypothèses suivantes :

- Les m ensembles d'électrons liants (égaux au nombre de liaisons effectives) et les n doublets non liants se trouvent statistiquement à la même distance de l'atome central : comme s'ils se plaçaient à la surface d'une sphère dont l'atome A occuperait le centre.
- Ces $m + n$ groupes répulsifs se localisent, dans des positions qui minimisent les répulsions électroniques : ils sont éloignés le plus possible les uns des autres. On peut ainsi définir une figure dite de répulsion.

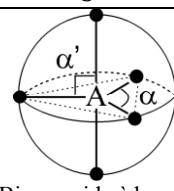
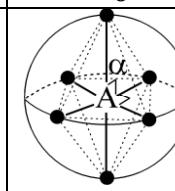
2. Figures de répulsion

Voici, en fonction du nombre $m + n$, les polyèdres les plus stables, autour de l'atome central, définissant la figure de répulsion et mettant en évidence un angle α caractéristique de la figure (appelé angle de valence dans le cas où il correspond à un angle entre deux liaisons).

$m + n$	2	3	4
Figure de répulsion	 Segment : $\alpha = 180^\circ$	 Triangle équilatéral : $\alpha = 120^\circ$	 Tétraèdre régulier : $\alpha = 109,5^\circ$

Remarques :

- Tous les sommets des polyèdres segment, triangle équilatéral, tétraèdre et octaèdre sont rigoureusement équivalents,
- Il existe d'autres géométries pour $m + n > 4$, elles sont hors programme :

5	6
 Bipyramide à base triangulaire : $\alpha = 120^\circ$ et $\alpha' = 90^\circ$	 Octaèdre : $\alpha = 90^\circ$

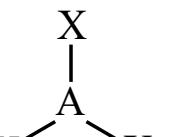
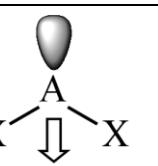
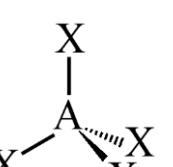
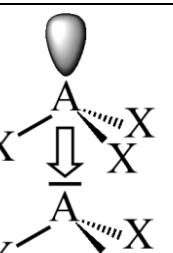
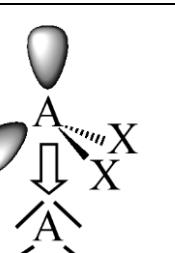
3. Nomenclature de Gillespie et géométrie de la molécule

- $m + n$ définit la figure de répulsion
 - n définit la géométrie de la molécule (géométrie des liaisons effectives).



Voici, les différents types de géométrie pour $m + n = 2$ à 4, représentés à l'aide de la projection de Cram (les doublets non liants sont représentés par une orbitale).

Exercices d'application 5 et 6

$m + n$	E_0	E_1	E_2	E_3
2	$X-A-X$ $AX_2 E_0$: linéaire			
3	 $AX_3 E_0$: triangulaire ou trigonale	 $AX_2 E_1$: coudée		
4	 $AX_4 E_0$: tétraédrique ou tétragonale	 $AX_3 E_1$: pyramidale à base triangulaire	 $AX_2 E_2$: coudée	

4. Représentation de Cram

Certains modes de représentation permettent de rendre compte de la géométrie tridimensionnelle de la molécule tout en les représentant dans un plan. La représentation de Cram en est un exemple.

Conventions de la représentation de Cram

C'est Donald James Cram (chimiste américain, 1919-2001) qui a introduit une méthode de représentation utile notamment pour figurer la géométrie tétraédrique dans un plan.

5. Modification des angles de liaison

Amélioration du modèle

La géométrie réelle des molécules, est souvent déformée par rapport au polyèdre déterminé par la méthode VSEPR : les angles de valence sont modifiés car les répulsions entre doublets dépendent de la nature des doublets. On retiendra les règles suivantes :



Exercices
d'entraînement
12, 13 et 14

6. Limite de la méthode VSEPR

La description des molécules et des ions dans le modèle de Lewis et la prévision de leur géométrie par la méthode VSEPR permet d'interpréter un très grand nombre de propriétés physicochimiques. Cependant, comme avec tout modèle, certaines propriétés ne peuvent pas s'interpréter. Par exemple, expérimentalement l'éthène C_2H_4 est une molécule plane. L'application de la méthode VSEPR à l'atome de carbone C^1 , de type AX_3E_0 , permet d'affirmer que les atomes C^1 , C^2 , H^1 et H^2 sont dans un plan P_1 . L'application de la méthode VSEPR à l'atome de carbone C^2 , de type AX_3E_0 permet d'affirmer que les atomes C^1 , C^2 , H^3 et H^4 sont dans un plan P_2 . La méthode VSEPR permet de prévoir l'existence de ces deux plans, mais pas la réalité, c'est-à-dire qu'ils sont confondus (figure 2). La méthode VSEPR rencontre ici une limite. Le modèle des orbitales moléculaires, plus élaboré, permet d'expliquer cette planéité, mais nécessite l'utilisation d'outils mathématiques plus compliqués.

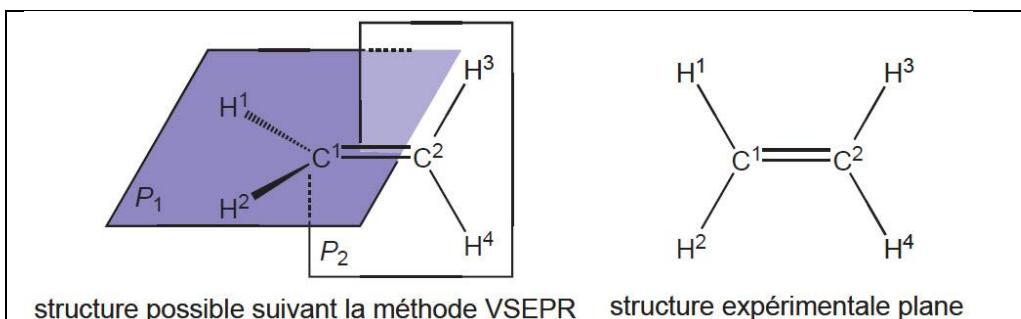


Figure 2 : La méthode VSEPR ne permet pas d'expliquer la planéité de la molécule d'éthène

IV. Ionicité et polarité

1. Pourcentage d'ionicité, moment dipolaire d'une liaison

a. Ionicité d'une liaison

Si les deux **atomes** liés sont **identiques** alors le doublet liant est partagé équitablement, la liaison est dite **purement covalente**.

En revanche, pour toute liaison entre deux **atomes A et B d'électronégativité différente** (en posant $\chi(A) < \chi(B)$), il y a un transfert d'électron partiel de l'atome le moins électronégatif vers l'atome le plus électronégatif. **La liaison prend un caractère ionique partiel**. Le doublet liant n'est plus symétrique :

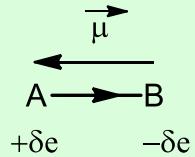
δ définit le **pourcentage d'ionicité** noté I_{AB} de la liaison :

- Si $\delta = 0$, la liaison est purement covalente, le pourcentage d'ionicité vaut $I_{AB} = \delta = 0$, soit 0 % : valable pour les molécules diatomiques $A - A$.
- Si $\delta = 1$, la liaison est purement ionique, le pourcentage d'ionicité vaut $I_{AB} = \delta = 1$, soit 100 % : modèle utilisé quand la différence d'électronégativité est très importante (cf. IV.3.).
- Si $0 < \delta < 1$, la liaison présente un caractère ionique partiel, le pourcentage d'ionicité vaut $I_{AB} = \delta$

b. Moment dipolaire d'une liaison entre deux atomes différents

Dans le cas d'une liaison entre A et B d'électronégativité différente avec $\chi(A) < \chi(B)$) :

La liaison est dite **polarisée** : la séparation des charges est modélisée par un **dipôle électrostatique**, caractérisé par un **vecteur moment dipolaire** $\vec{\mu}$ colinéaire à la liaison, orienté du pôle - vers le pôle + du dipôle.



Remarque : le pourcentage ionique $I_{AB} = \delta$ de la liaison $A - B$, se détermine en comparant le moment dipolaire expérimental $\|\vec{\mu}\|_{\text{exp}}$ au moment dipolaire théorique obtenu dans le cadre d'une liaison purement ionique $\|\vec{\mu}\|_{\text{ionique}}$:

$$I_{AB} = \frac{\|\vec{\mu}\|_{\text{exp}}}{\|\vec{\mu}\|_{\text{ionique}}} = \frac{\delta e \times \ell_{AB}}{e \times \ell_{AB}} = \delta$$



Exercice d'application 7

2. Moment dipolaire des édifices polyatomiques

a. Moment dipolaire d'une molécule

Soit une molécule AX_m , chaque liaison $A - X_i$ est caractérisée par un moment dipolaire $\vec{\mu}_i$, on définit le vecteur moment dipolaire de la molécule $\vec{\mu}_{\text{molécule}}$.

Cette formule est une approximation car on ne tient pas compte des doublets non liants.

b. Exemples de molécules polaires et apolaires

Définition : molécule apolaire

Une molécule apolaire ne possède pas de moment dipolaire : $\sum_{i=1}^m \vec{\mu}_i = \vec{0}$.

Les barycentres des charges positives et négatives sont confondus.

Exemple : borane BH_3

Définition : molécule polaire

Une molécule polaire possède un moment dipolaire non nul : $\sum_{i=1}^m \vec{\mu}_i \neq \vec{0}$.

Les barycentres des charges positives et négatives ne sont pas confondus.

Exemple : eau H_2O

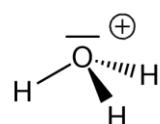


Exercice d'application 8

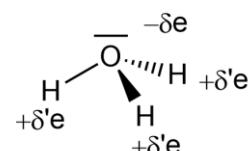
c. Cas des édifices polyatomiques ioniques

Les édifices polyatomiques ioniques présentent également un vecteur moment dipolaire permanent. En effet, la charge partielle portée par chaque atome d'un ion polyatomique résulte de la charge totale de l'espèce et de la polarisation éventuelle des liaisons. Prenons pour exemple l'ion H_3O^+ à l'état gazeux, l'atome d'oxygène porte la charge formelle +, cependant ce cation possède un moment dipolaire permanent lié à l'existence d'une charge partielle négative sur l'atome d'oxygène et d'une charge partielle positive sur chaque atome d'hydrogène, la somme des charges partielles donnant la charge positive de l'ion.

Modélisation sans tenir compte de la polarité des liaisons :



Modélisation en tenant compte de la polarité des liaisons :



Avec : $3\delta' - \delta = +1$

Figure 3 : Moment dipolaire de l'ion oxonium

3. Modèle de la liaison ionique – stœchiométrie d'un solide ionique

a. Modèle de la liaison ionique

Si la différence d'électronégativité entre deux atomes est très importante, l'atome le moins électronégatif donne un électron à l'atome le plus électronégatif. Ainsi on ne peut plus parler de liaison covalente, qui implique le partage d'un doublet liant, mais on parle de liaison ionique :

l'atome le plus électronégatif porte une charge égale à $-e$, il possède un électron de plus que son nombre d'électron de valence, l'atome le moins électronégatif porte une charge égale à $+e$.

Ceci est un modèle car toutes les liaisons présentent un degré de covalence et un degré d'ionicité non nul.

C'est ce modèle qui est utilisé lorsque l'on décrit les solides du type NaCl, dits solides ioniques, constitués d'ions Na^+ et Cl^- en interaction électrostatique.



Contrairement à la liaison covalente, la liaison ionique n'est pas dirigée ni localisée. Dans un solide ionique, les anions et les cations s'attirent mutuellement dans toutes les directions de l'espace. Il n'y a pas de paires d'atomes liés.

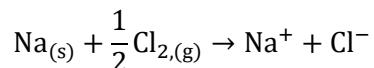
Même si le chlorure de sodium s'écrit NaCl , cela ne signifie pas que des molécules de NaCl séparées les unes des autres existent.

b. Définition et stœchiométrie d'un solide ionique

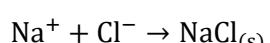
Définition :

Remarque : par convention on utilise le modèle ionique pour des différences d'électronégativité supérieure à 1,7, typiquement entre une espèce atomique métallique (très faible électronégativité) et une espèce atomique non métallique. Le métal donne des électrons au non-métal.

Par exemple le chlorure de sodium (NaCl) peut se former par réaction entre le sodium Na réagit avec le dichlore (Cl_2) :



Les ions se combinent pour former un solide dit ionique :



Principe d'électroneutralité

Cas des solides ioniques à deux ions :

Soit un cation $A^{+\alpha}$ de charge notée $z(A^{+\alpha})$ associé à un anion $B^{-\beta}$ de charge notée $z(B^{-\beta})$ au sein d'un solide ionique noté A_xB_y . Les valeurs de x et de y , indique la proportion d'entités $A^{+\alpha}$ et $B^{-\beta}$ au sein du solide, **appelée aussi stœchiométrie du solide**.

Le principe d'électroneutralité impose :

Remarques :

- Le relation de l'exemple est valable pour n constituants d'un solide ionique :

Ex. : $A_xB_yC_w$ donne

$$x \times z(A) + y \times z(B) + w \times z(C) = 0$$

Mais dans ce cas, plusieurs solutions sont envisageables et la structure réelle ne correspond pas toujours aux entiers les plus petits, les valeurs de x , y , z , etc. peuvent même ne pas être entières.

- Dans certains solides ioniques à deux constituants, la stœchiométrie des entités n'est pas entière (on parle de solides non stœchiométriques). Le cas le plus classique est l'oxyde de fer FeO dont la formule est en fait $Fe_{1-x}O$. Cette absence de stœchiométrie entière vient du fait que cet oxyde de fer possède une proportion importante d'ion fer(III) Fe^{3+} parmi les ions fer(II) Fe^{2+} , et qu'il faut, pour respecter l'électroneutralité du solide, moins d'ions fer que d'ions oxyde O^{2-} . Il faudrait noter le solide : $Fe_v^{II}Fe_w^{III}O$.

**Exercice d'application 9**