

*UE1 : Chimie – Chimie physique*

# Chapitre 4 : Architecture moléculaire

Pierre-Alexis GAUCHARD

Agrégé de chimie, Docteur ès sciences

Année universitaire 2011/2012

Université Joseph Fourier de Grenoble - Tous droits réservés.

# Chapitre 4.

## Architecture moléculaire

**I. Modèle de Lewis de la liaison covalente**

**II. Mésonérie**

**III. Géométrie des molécules**

# I. Modèle de Lewis de la liaison covalente

**I.1) définitions**

**I.2) formation de la liaison covalente**

**I.3) règle de l'octet**

**I.4) limites de la règle de l'octet**

**I.5) charge, charges formelles et nombres d'oxydation**

**I.6) construction des représentations de Lewis**

**I.7) caractéristiques de la liaison covalente**

# I.1) définitions

Les édifices polyatomiques résultent d'interactions entre les électrons de valence des atomes qui se lient par liaisons chimiques.

Liaison chimique → ***redistribution électronique***

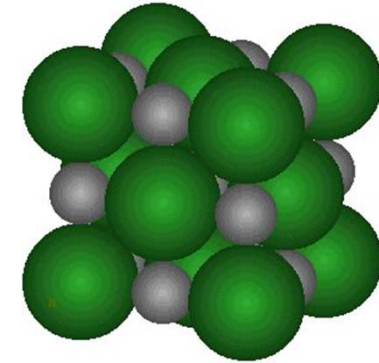
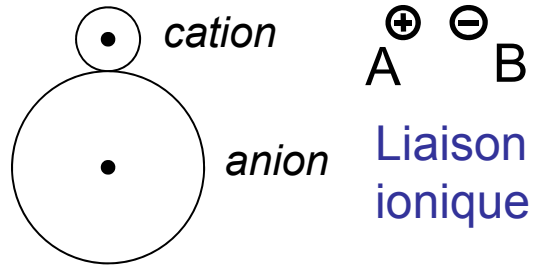
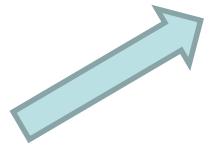
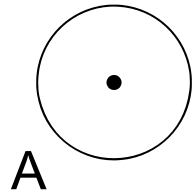
**Interactions fortes** (*une ou plusieurs centaines de kJ mol<sup>-1</sup>*)

Nous n'allons mentionner que 2 types de liaisons chimiques : la liaison ionique et la liaison covalente.

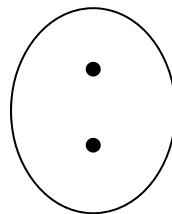
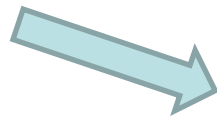
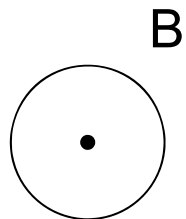
## I.1) définitions

la liaison ionique n'est pas une simple interaction électrostatique entre deux ions.

*Atomes isolés*



Formation d'un composé ionique (sel ionique)



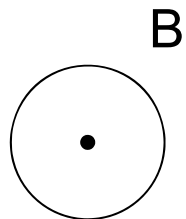
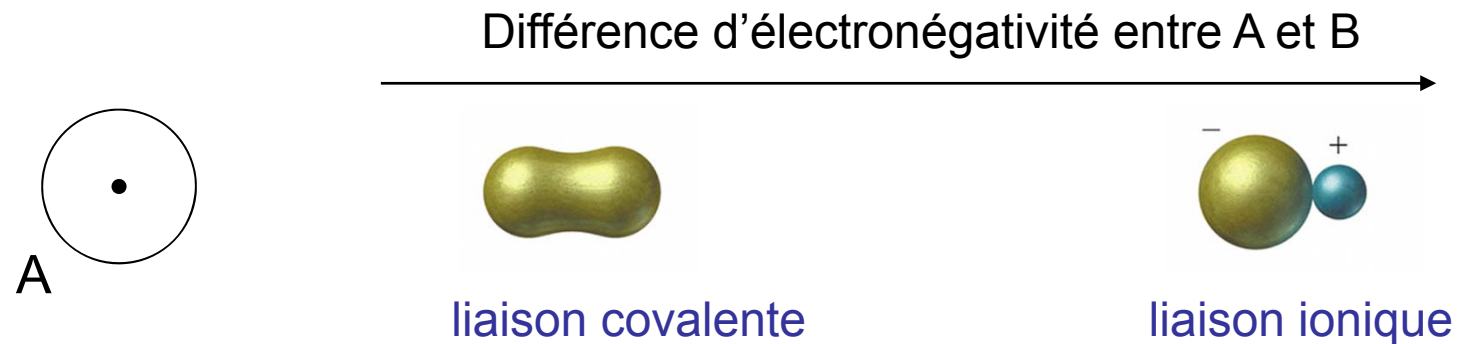
**liaison covalente : mise en commun  
de 2 électrons de valence**

Formation d'un composé moléculaire

Son champ d'action est limité aux atomes voisins.

## I.1) définitions

Liaison ionique ou liaison covalente?



La liaison ionique se rencontre entre éléments des blocs s et p dont la différence d'électronégativité est importante (supérieure à 1,6).

La liaison covalente se rencontre très généralement entre éléments du bloc p (parfois entre un élément du bloc p et un du bloc d, de manière anecdotique entre un élément du bloc p et un du bloc s).

**Par la suite, nous ne nous intéresserons plus qu'à la liaison covalente**

## I.2) formation de la liaison covalente

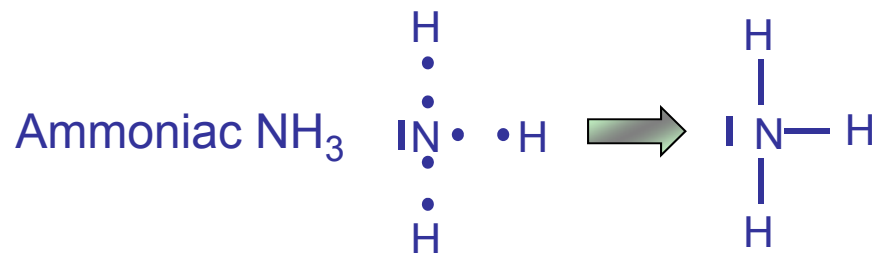
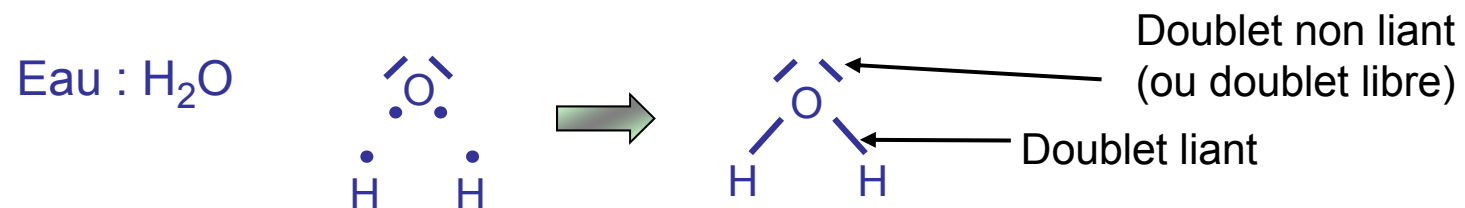
Rappel : représentation de Lewis de quelques atomes



## I.2) formation de la liaison covalente

### 2 cas possibles pour la mise en commun de 2 électrons de valence

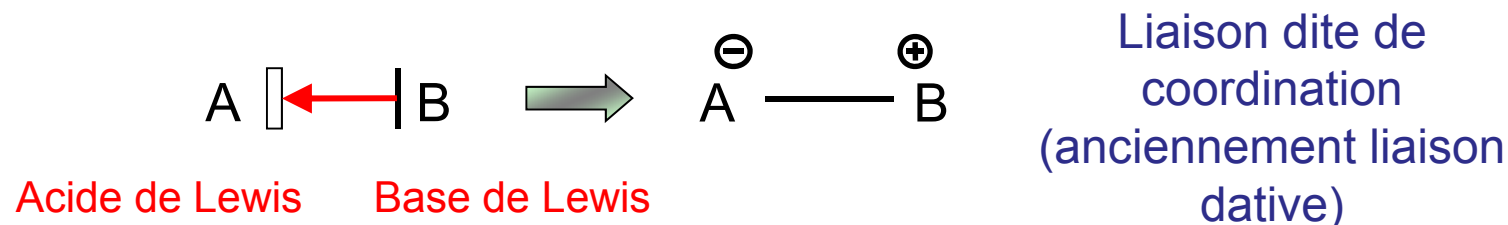
➤ Cas n°1 : chaque atome apporte 1 électron



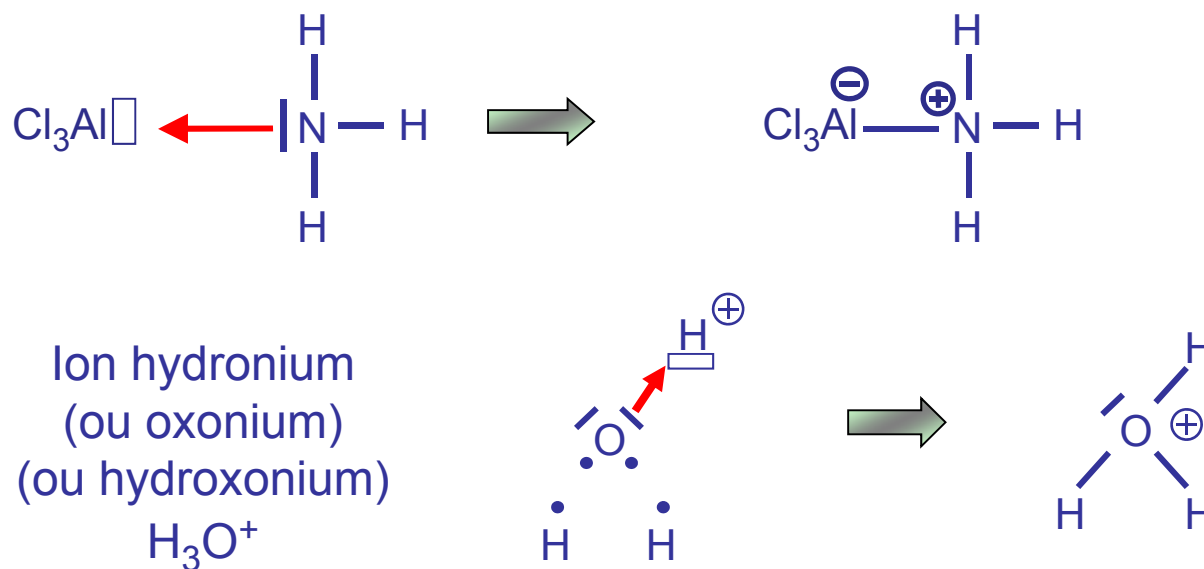


## I.2) formation de la liaison covalente

➤ Cas n°2 : les 2 électrons proviennent du même atome

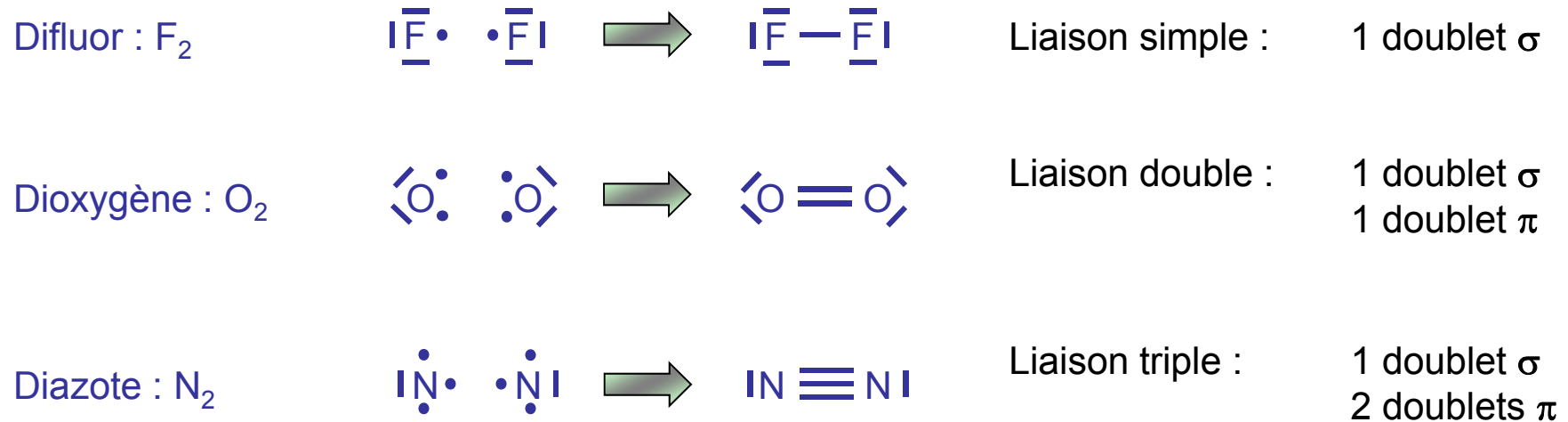


« mise en commun de 2 électrons » : l'acide de Lewis capte un électron alors que la base de Lewis cède un des 2 électrons de son ou de l'un de ses doublets non liants  
→ charge - sur l'élément A (ou disparition de la charge si l'élément A était chargé +)  
→ charge + sur l'élément B (ou disparition de la charge si l'élément B était chargé -)

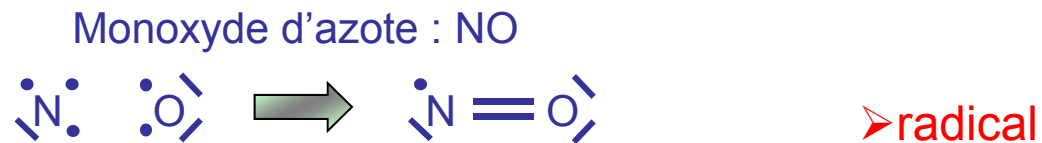


## I.2) formation de la liaison covalente

Les liaisons formées peuvent être simples ou multiples



Il se peut qu'il reste un électron célibataire



## I.2) formation de la liaison covalente

### Théorie des orbitales moléculaires ( OM )

Un électron est décrit par telle ou telle OM selon l'OA qui le décrit dans l'atome isolé.

Cas d'une molécule di-atomique A---B :

Interaction de 2 orbitales atomiques identiques (par exemple l'OA 2s de l'atome A et l'OA 2s de l'atome B) → formation de 2 OM

L'une de ces OM est dite liante, l'autre anti-liante.

*Rappel : les OA sont à relier à la probabilité de présence des électrons dans une région donnée de l'espace*

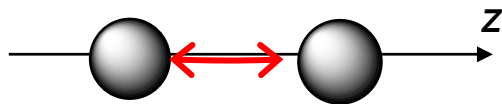
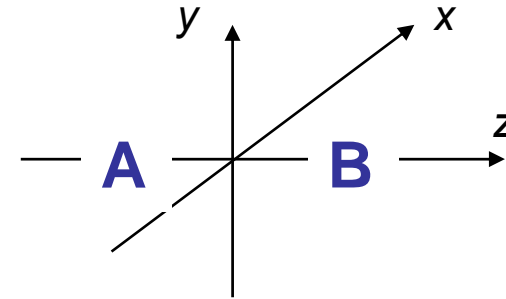
→ pour une OM liante, on a augmentation de la probabilité de présence d'un électron entre les deux noyaux (par rapport au cas atomes isolés)

→ 2 électrons qui vont être décrits par une OM liante sont responsables de la formation d'une liaison.

→ pour une OM anti-liante, on a diminution de la probabilité de présence d'un électron entre les deux noyaux (par rapport au cas atomes isolés)

→ 2 électrons qui vont être décrits par une OM anti-liante sont responsables de la destruction d'une liaison.

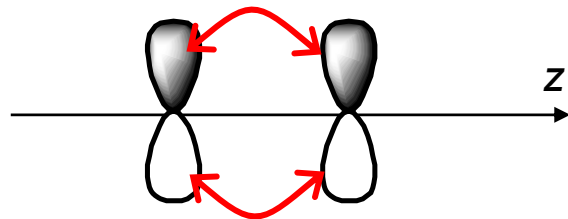
## I.2) formation de la liaison covalente



Interactions entre deux OA portées par l'axe de la molécule → interaction axial  $\sigma$

Les OM formées vont être des OM  $\sigma$

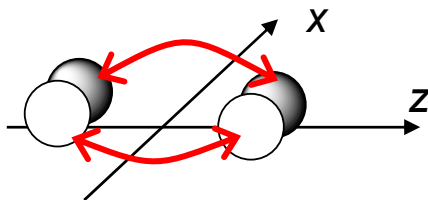
Les électrons décrits par ces OM des électrons  $\sigma$



Interactions entre deux OA non portées par l'axe de la molécule → interaction latéral  $\pi$

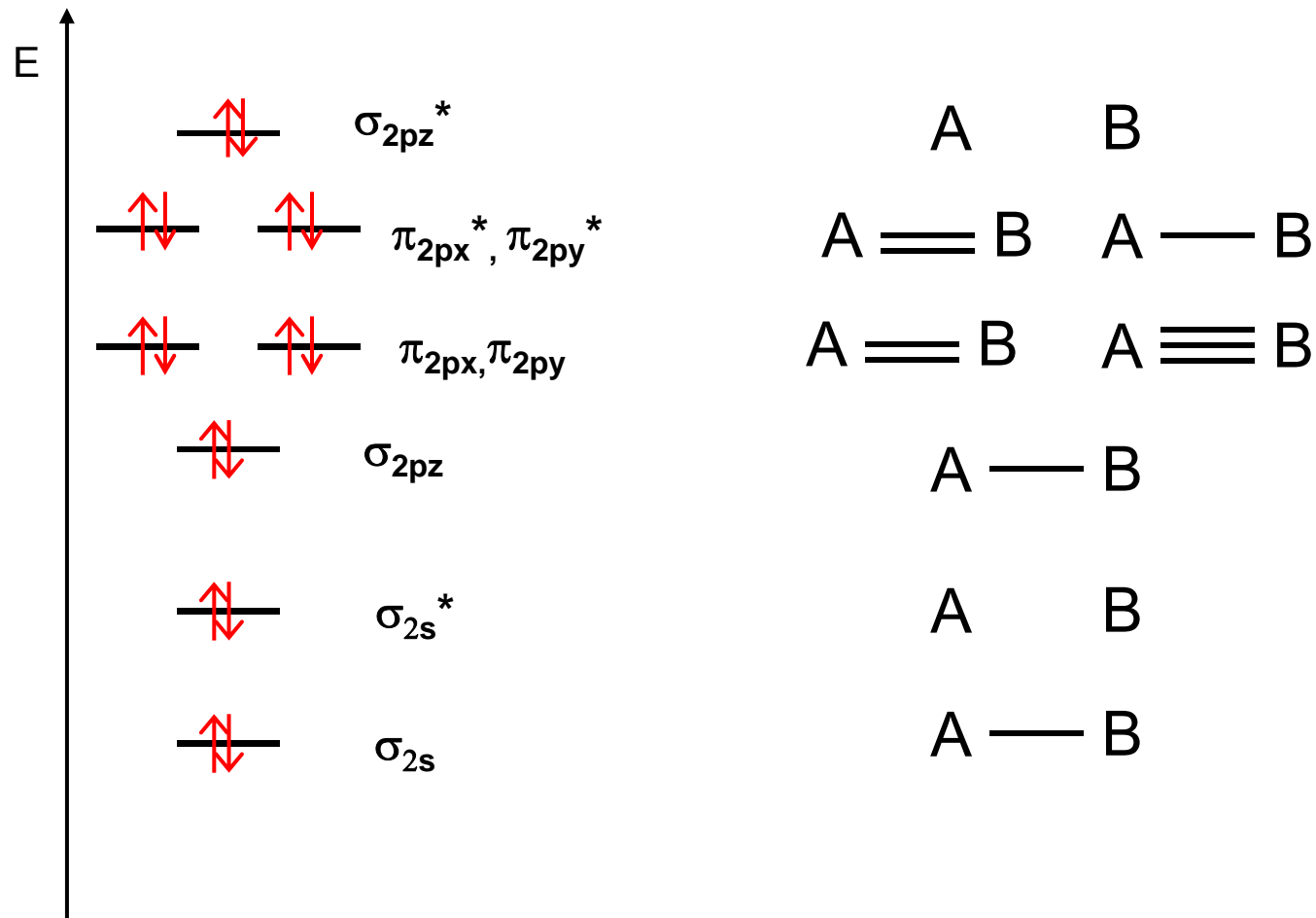
Les OM formées vont être des OM  $\pi$

Les électrons décrits par ces OM des électrons  $\pi$



## I.2) formation de la liaison covalente

Diagramme d'orbitales moléculaires



## I.3) Règle de l'octet

Gaz nobles → configuration de valence en  $ns^2np^6$   
→ 8 électrons de valence

Un atome va chercher à engager des liaisons covalentes de manière à « s'entourer de 8 électrons » afin de tendre vers la configuration électronique des gaz nobles.

8 électrons  $\Leftrightarrow$  4 doublets (liants ou non)  
8 électrons → règle de l'octet

**Règle de l'octet** : la stabilité maximale d'un édifice est obtenu si tous les atomes sont entourés de 4 doublets (*liants ou non*).

Conséquence : un atome dont le nombre d'électrons de valence  $N_v$  est supérieur ou égal à 4 tend à engager  $8 - N_v$  liaisons covalentes afin de respecter la règle de l'Octet.

He : gaz noble en  $1s^2$  → règle du duet, valable pour He et H  
→ l'hydrogène tend à posséder un doublet (liant ou non).

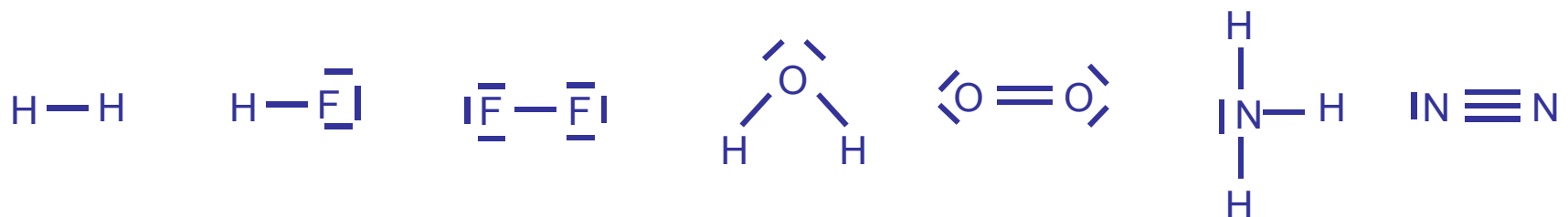
### I.3) Règle de l'octet

La règle de l'octet est très rapidement mise en défaut (cf. § II.3]) **mais les éléments de la seconde période (dont les atomes de carbone C, d'azote N, d'oxygène O et de fluor F) ne seront jamais entourés de plus de 8 électrons.**

Idem pour l'hydrogène H, qui ne sera jamais entouré de plus de 2 électrons.

Atome	H	C	N	O	F
Nb d'électrons de valence $N_v$	1	4	5	6	7
Nb de liaisons qu'il a tendance à former	1	4	3	2	1

F et H sont dits monovalents, O divalent, N trivalent et C tétravalent.

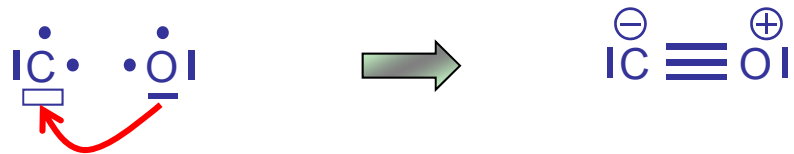


## I.3) Règle de l'octet

### Cas du carbone

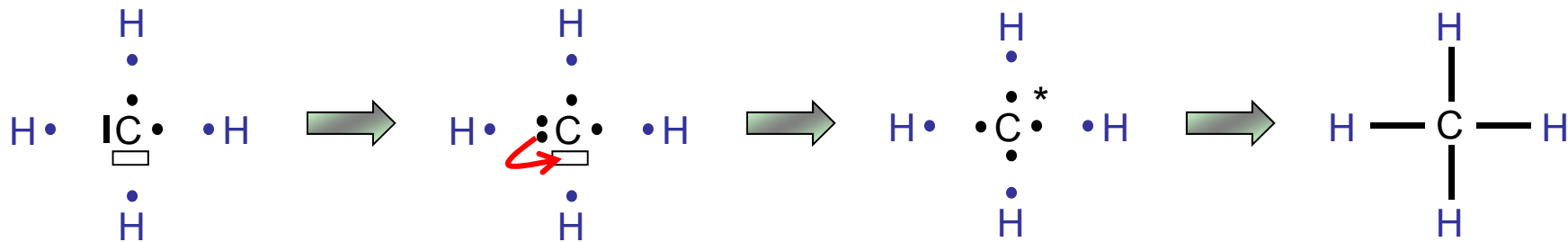
Formule de Lewis de l'atome (cf. chapitre 2) : 

➤ Monoxyde de carbone : CO



Carbone trivalent?  
Non, c'est un cas  
particulier

➤ Méthane : CH<sub>4</sub>

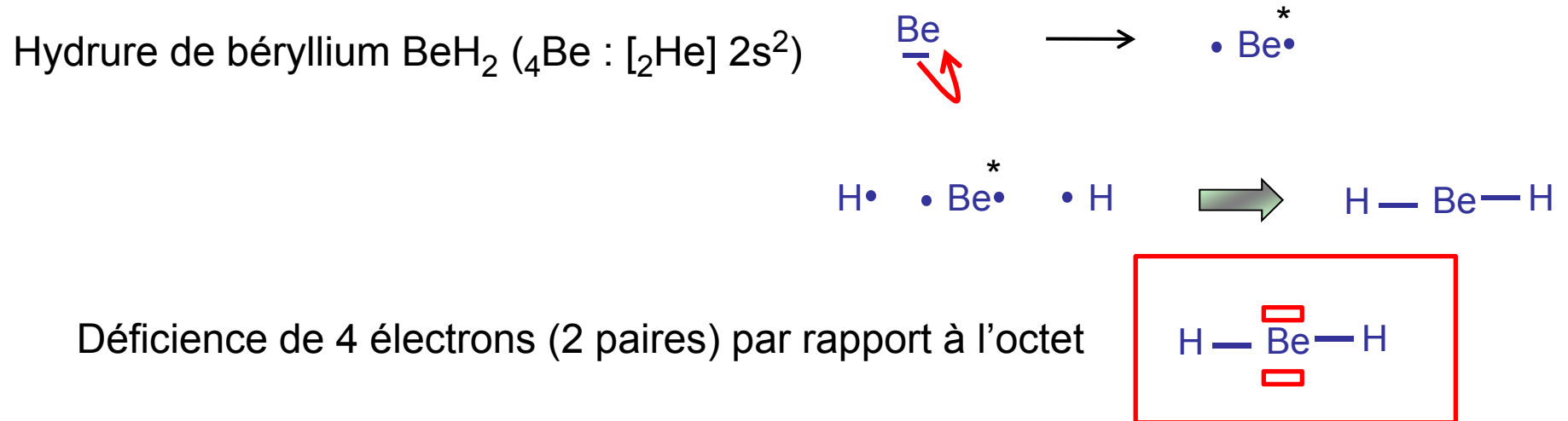


Un électron de 2s « passe » vers 2p



# I.4) Limites de la règle de l'octet

## i) Composés déficients en électrons.



Idem pour l'hydruure de bore ( ${}_5\text{B} : [{}_2\text{He}] 2s^2 2p^1$ )  
et le chlorure d'aluminium ( ${}_{13}\text{Al} : [{}_{10}\text{Ne}] 3s^2 3p^1$ )



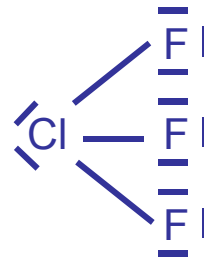
## I.4) Limites de la règle de l'octet

### ii) Composés hypervalents

Éléments de la 3<sup>e</sup> période et plus

**plus de 4 doublets possible**

Exemple : trifluorure de chlore



5 doublets pour le chlore.

Autres exemples :

Pentachlorure de phosphore, le P forme 5 liaisons avec 5 Cl.

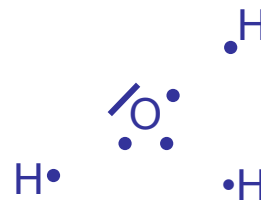
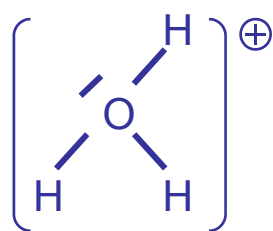
Hexafluorure de soufre : le S forme 6 liaisons avec 6 F.

# I.5) Charge, charges formelles et nombres d'oxydation

## i) Charge formelle

La charge formelle portée par un atome correspond à la différence d'électrons de valence entre l'atome isolé et l'atome lorsque l'édifice est formé, toutes les liaisons étant considérées comme purement covalentes.

La somme de toutes les charges formelles est égale à la charge de l'espèce.



Hydrogène :  
Atome isolé  
 $N_v = 1$  électron

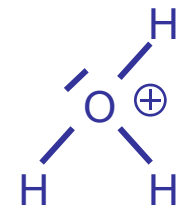
Dans l'édifice  
1 électron

⇒ Pas de charge

Oxygène :  
Atome isolé  
 $N_v = 6$  électrons

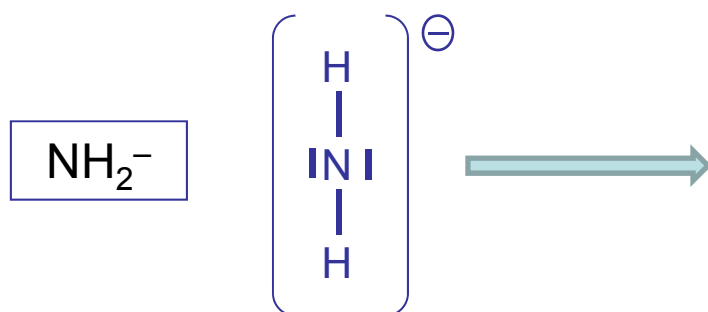
Dans l'édifice  
5 électrons

⇒ déficit d'1 e<sup>-</sup>  
⇒ Charge +



## I.5) Charge, charges formelles et nombres d'oxydation

### i) Charge formelle    Autres exemples



Hydrogène :

Atome isolé :  $N_v = 1$  électron

Dans l'édifice : 1 électron

**CF (H) = 0**

Azote :

Atome isolé :  $N_v = 5$  électrons

Dans l'édifice : 6 électrons

**CF (N) = - 1** (excès d'un e<sup>-</sup>)



Monoxyde de carbone : CO



**CF (C) = -1**

**CF (O) = + 1**

}     $\left. \begin{array}{l} \text{CF (C) = -1} \\ \text{CF (O) = + 1} \end{array} \right\}$

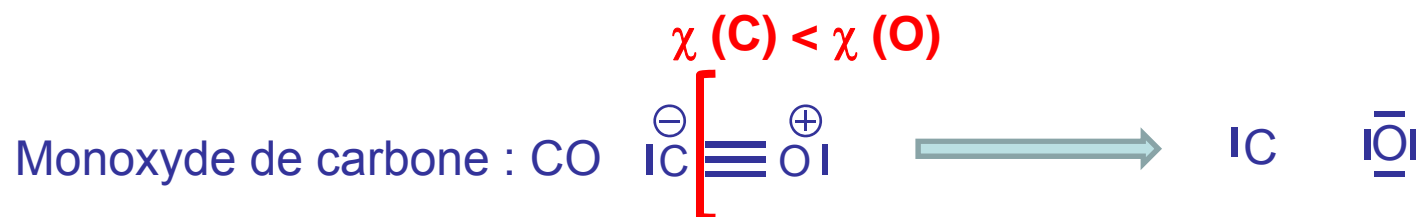
CO  $\rightarrow$  charge de l'espèce nulle

## I.5) Charge, charges formelles et nombres d'oxydation

### ii) Nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation (ou degré d'oxydation) d'un atome correspond à la différence d'électrons de valence entre l'atome isolé et l'atome lorsque l'édifice est formé, toutes les liaisons étant considérées comme purement ioniques.

La somme des nombres d'oxydation est égale à la charge de l'espèce.



Carbone :	Atome isolé $N_v = 4$ électrons	<i>Si liaisons ioniques</i> 2 électrons	$\text{no}(\text{C}) = + \text{II}$
-----------	------------------------------------	--	-------------------------------------

Oxygène :	Atome isolé $N_v = 6$ électrons	<i>Si liaisons ioniques</i> 8 électrons	$\text{no}(\text{O}) = - \text{II}$
-----------	------------------------------------	--	-------------------------------------

# I.6) Construction des représentations de Lewis

## 1<sup>ère</sup> méthode

Méthode systématique utilisant dans un ordre défini un certain nombre de règles.

Avantage : méthode systématique qui convient souvent mieux aux cas compliqués

Inconvénient : plus lente sur des cas simples

## 2<sup>nde</sup> méthode

en utilisant les formules de Lewis des atomes.

Avantage : plus rapide

Inconvénient : peut s'avérer délicate dès que l'on sort des cas simples

## I.6) Construction des représentations de Lewis

### i) 1<sup>ère</sup> méthode : méthode systématique

Illustration sur le cas de l'ion hydroxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

1 – Faire le bilan du nombre total d'électrons de valence Ne, en tenant compte de la charge de l'édifice s'il y a lieu.

- Retrancher 1 électron par charge (+).
- Ajouter 1 électron par charge (-).

Hydrogène :  $N_v = 1$  électron de valence / Oxygène :  $N_v = 6$  électrons de valence

$$3 \cdot 1 + 6 = 9.$$

1 charge (+)  $\Rightarrow$  moins 1 électron  $\Rightarrow$  8 électrons de valence pour l'édifice  $\text{H}_3\text{O}^+$

$$\text{Ne} = 8$$

2 – Déterminer le **nombre de doublets D**

=  $\frac{1}{2}$  nombre d'électrons Ne. Si le nombre de doublets n'est pas entier mais demi-entier, on a affaire à un radical (électron célibataire)

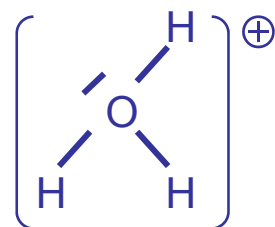
$$\text{Ne} = 8 \Rightarrow \text{D} = 4 \text{ doublets}$$

la structure ne possède pas  
d'électron célibataire

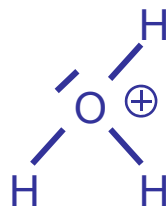
## I.6) Construction des représentations de Lewis

### i) 1<sup>ère</sup> méthode : méthode systématique

3 - Construire la structure en positionnant les doublets (liants - par simple, double ou triple liaison – ou non liants) en respectant au maximum la règle de l'octet et en plaçant l'éventuel électron célibataire.



4 – Positionner la ou les éventuelle(s) **charge(s) formelle(s)**.



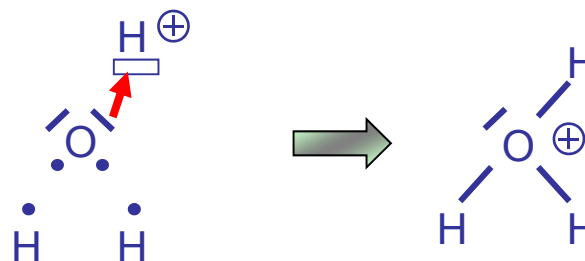


## I.6) Construction des représentations de Lewis

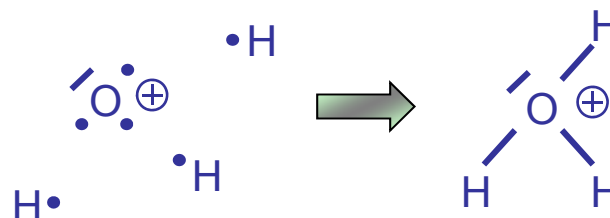
ii) 2<sup>nd</sup>e méthode : méthode utilisant les formules de Lewis des atomes

➤ Ion hydroxonium :  $\text{H}_3\text{O}^+$

Soit on considère  
que c'est un  
hydrogène qui au  
départ est chargé +



Soit on considère  
que c'est l'oxygène  
qui au départ est  
chargé +



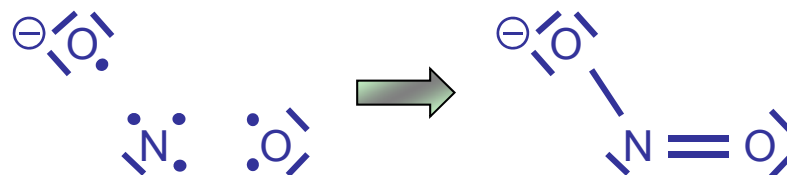
Mais c'est loin d'être toujours aussi simple et il faut souvent faire appel à des atomes excités et non dans leur état fondamental (cf. cas du méthane § I.3]).

## I.6) Construction des représentations de Lewis

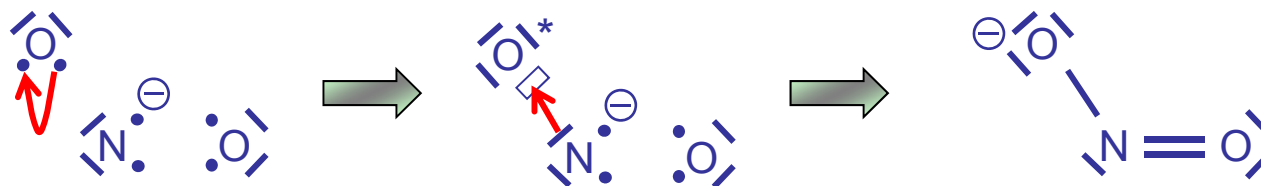
ii) 2<sup>nd</sup>e méthode : méthode utilisant les formules de Lewis des atomes

➤ Ion nitrite :  $\text{NO}_2^-$

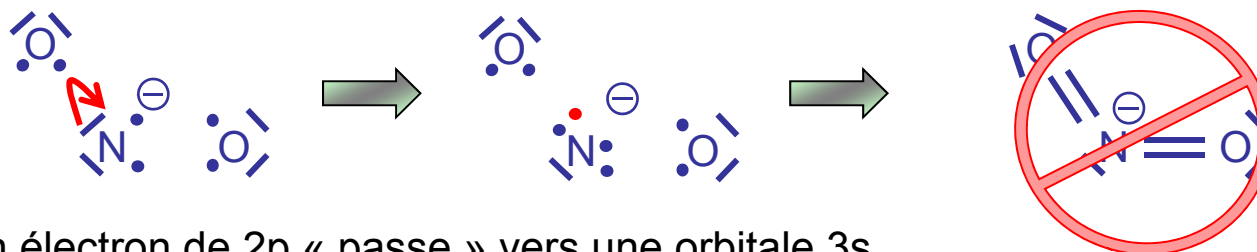
Soit on considère que  
c'est un oxygène qui  
au départ est chargé (-)



Soit on considère que  
c'est l'azote qui au  
départ est chargé (-)



Un électron de 2p « passe » vers une autre 2p



Un électron de 2p « passe » vers une orbitale 3s

## I.6) Construction des représentations de Lewis

### iii) Structure de l'ion nitrate $\text{NO}_3^-$ par les deux méthodes

#### Méthode 1

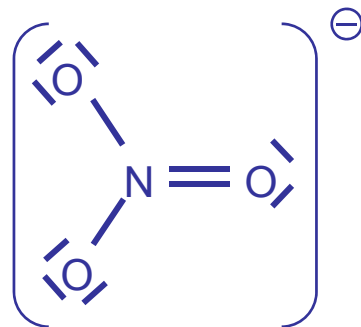
1 – **Électrons de valence et charge**

Oxygène :  $N_v = 6$  ; Azote :  $N_v = 5$   
 $3 \times 6 + 5 = 23$  électrons  
1 charge (-)  $\Rightarrow$  plus 1 électron  
 $\Rightarrow$  **24 électrons**

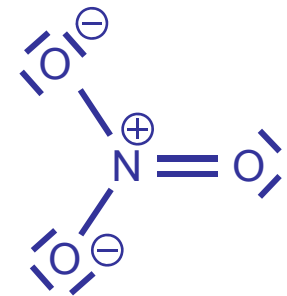
2 – **Doublets.**

24 électrons  $\Rightarrow$  **12 doublets**

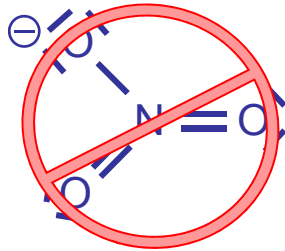
3 – **Structure.**



4 – **Charge(s) formelle(s).**



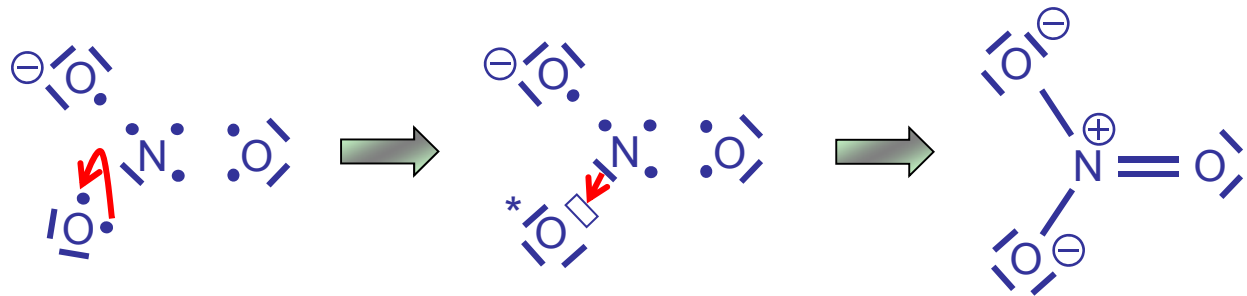
## I.6) Construction des représentations de Lewis



Règle de l'octet pas respectée avec un excès d'électrons sur l'azote → impossible

### Méthode 2

Si on considère que c'est un oxygène qui au départ est chargé (-)



Si on considère que c'est l'azote qui au départ est chargé (-) alors il est nécessaire d'écrire deux atomes d'oxygène dans un état excité. Au final on trouve bien la même structure.

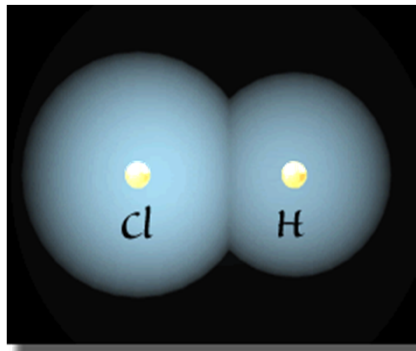
# I.7) Caractéristiques de la liaison covalente

## i) Énergie et longueur de liaison

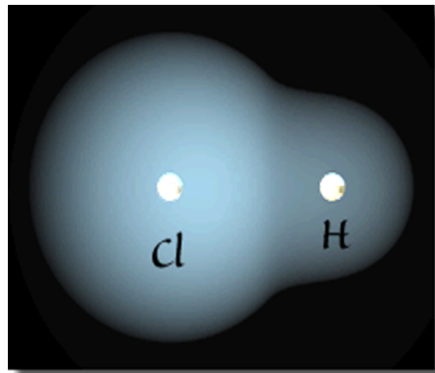
- Liaison forte : énergie de liaison (énergie qu'il faut fournir pour casser la liaison : plusieurs centaines de  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )  
345  $\text{kJ/mol}$  pour une liaison C—C, 356  $\text{kJ/mol}$  pour une liaison C—O
- Longueur d'une liaison covalente : de l'ordre de la centaine de picomètres ( $1\text{pm} = 10^{-12}\text{ m}$ ).  
154 pm pour une liaison C—C, 143 pm pour une liaison C—O
- Plus la liaison est forte est plus elle est courte.
- Pour deux éléments donnés, les liaisons multiples sont plus fortes et plus courtes que les liaisons simples.  
liaison C=C → longueur de 134pm ; énergie de liaison de 615  $\text{kJ/mol}$   
liaison C≡C → longueur de 120pm ; énergie de liaison de 812  $\text{kJ/mol}$

# I.7) caractéristiques de la liaison covalente

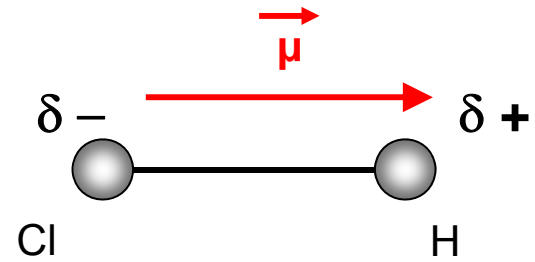
## ii) Liaisons polarisées



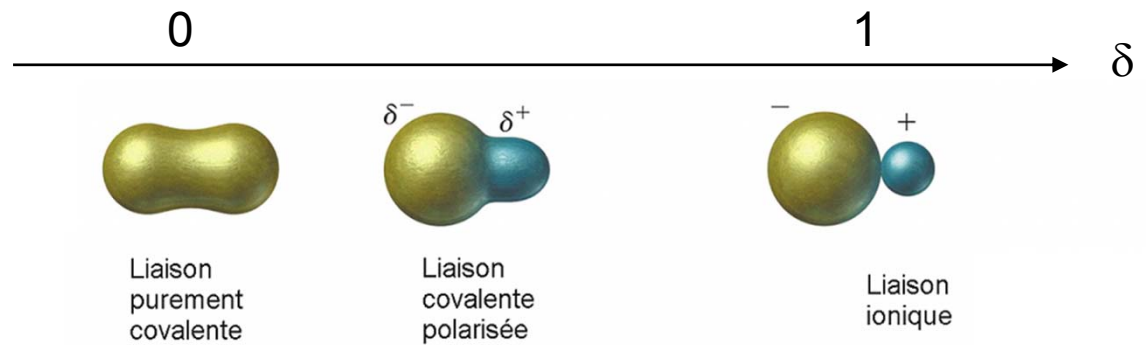
*densité électronique attendue*



*densité électronique réelle*



moment dipolaire du  $\delta^-$  vers  $\delta^+$



## II. Mésonérie

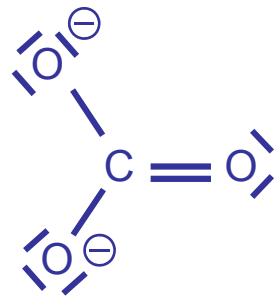
**II.1) position du problème**

**II.2) les règles de la mésonérie**

**II.3) hybride de résonance**

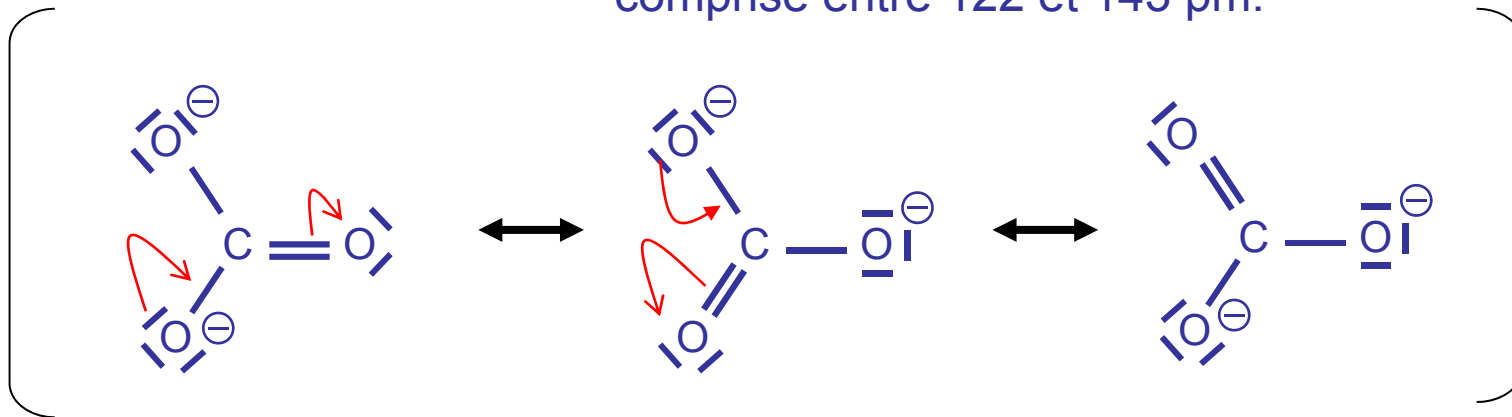
## II.1) Position du problème

Cas de l'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$



*Liaison C=O → longueur 122 pm*  
*Liaison C—O → longueur 143 pm*

Expérimentalement, on constate que les 3 liaisons carbone oxygène sont équivalentes et que leur longueur est comprise entre 122 et 143 pm.



3 formules mésomères

1 représentation ne reflète pas la réalité. L'ensemble des trois si.



## II.2) Les règles de la mésomérie

Lorsque pour un composé moléculaire, on peut écrire plusieurs représentations de Lewis correctes, le squelette restant intact (noyaux + doublets  $\sigma$  fixes), c'est que l'on passe de l'une à l'autre de ces représentations par délocalisation de doublets non liants et/ou de doublets  $\pi$  de liaisons multiples. Aucune de ces représentations ne décrit correctement la structure électronique réelle de cet édifice mais toutes participent à sa description.

Les différentes représentations sont appelées **formules mésomères** (ou formules de résonance).

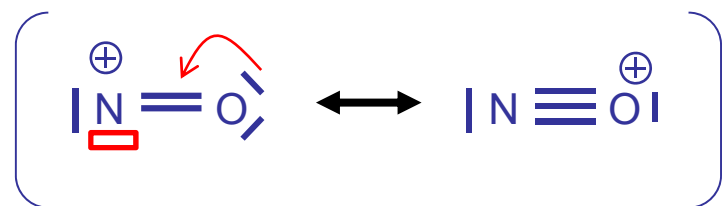
Le « poids statistique » (la représentativité) d'une formule mésomère est plus grande si, **dans l'ordre** :

- La règle de l'octet est respectée (pas de défaut d'électrons par rapport à cette règle).
- La formule fait apparaître un minimum de charges formelles.
- Les charges formelles négatives sont portées par les atomes les plus électronégatifs, les positives par les atomes les moins électronégatifs.

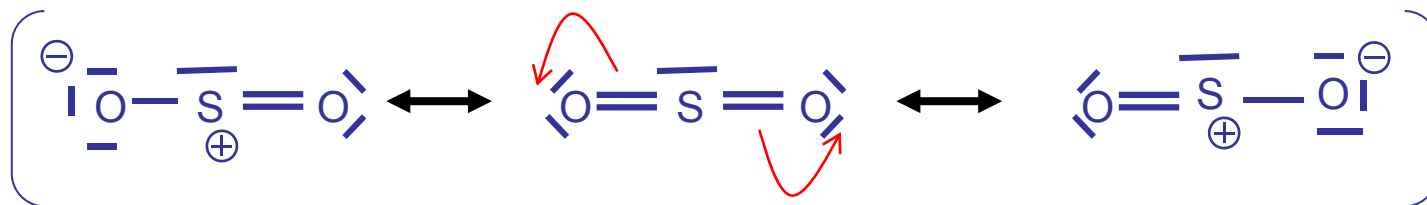
## II.2) Les règles de la mésomérie

Le « poids statistique » (représentativité) d'une formule est plus grande si, **dans l'ordre** :

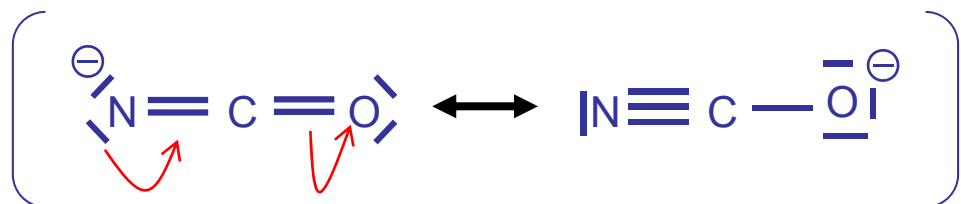
- La règle de l'octet est au maximum respectée (pas de défaut d'électrons par rapport à cette règle).
- La formule fait apparaître un minimum de charges formelles.
- Les charges formelles négatives sont portées par les atomes les plus électronégatifs, les positives par les atomes les moins électronégatifs.



La formule mésomère la plus représentative (la plus probable) pour  $\text{NO}^+$  est celle de droite



La formule mésomère la plus représentative pour  $\text{SO}_2$  est celle du milieu



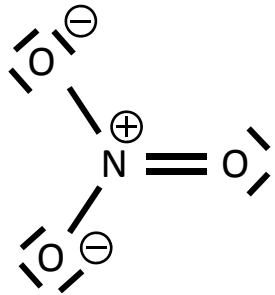
La formule mésomère la plus représentative pour  $\text{OCN}^-$  est celle de droite

## II.2) Les règles de la mésomérie

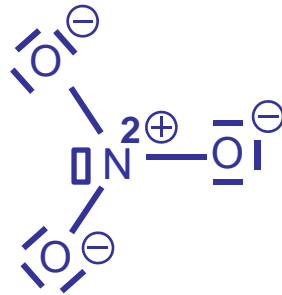
Le « poids statistique » (représentativité) d'une formule est plus grande si, **dans l'ordre** :

- La règle de l'octet est au maximum respectée (pas de défaut d'électrons par rapport à cette règle).
- La formule fait apparaître un minimum de charges formelles.
- Les charges formelles négatives sont portées par les atomes les plus électronégatifs, les positives par les atomes les moins électronégatifs.

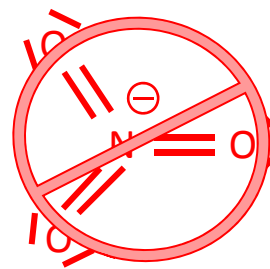
### Ion nitrate $\text{NO}_3^-$



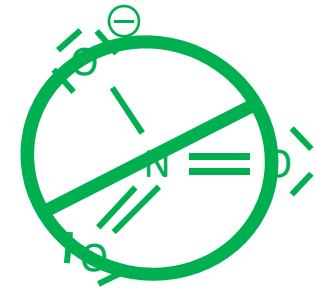
Représentation la plus probable



Représentativité négligeable

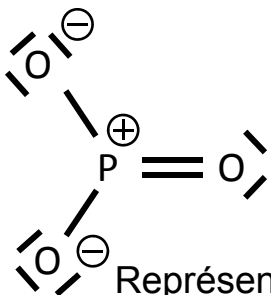


Représentation interdite

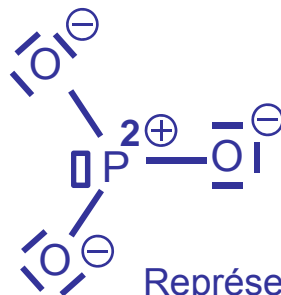


Représentation interdite

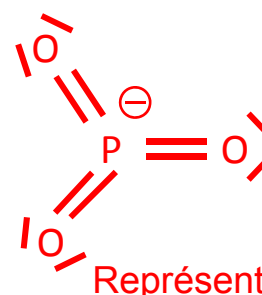
### Ion phosphate $\text{PO}_3^-$



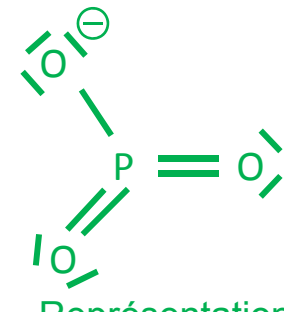
Représentativité très faible



Représentativité négligeable



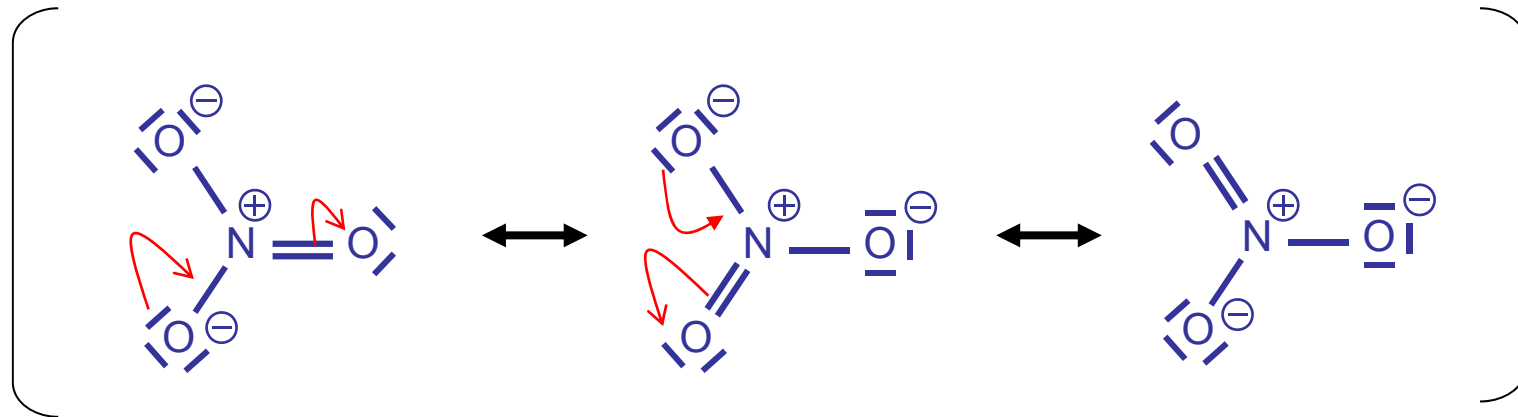
Représentativité faible



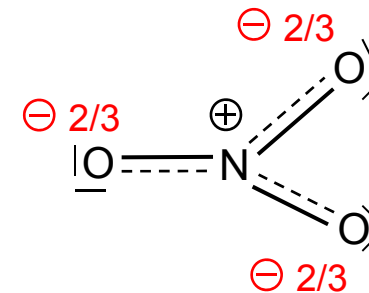
Représentation la plus probable

## II.3) Hybride de résonance

i) Exemple de l'ion nitrate

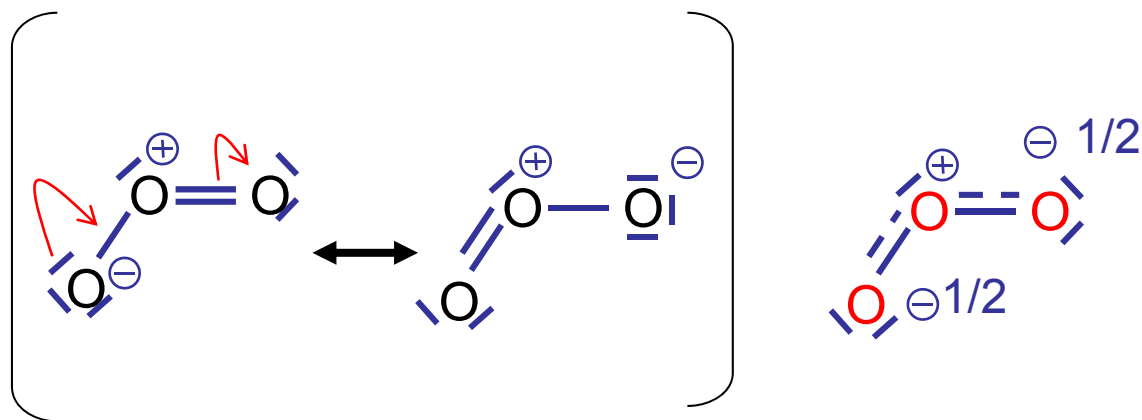
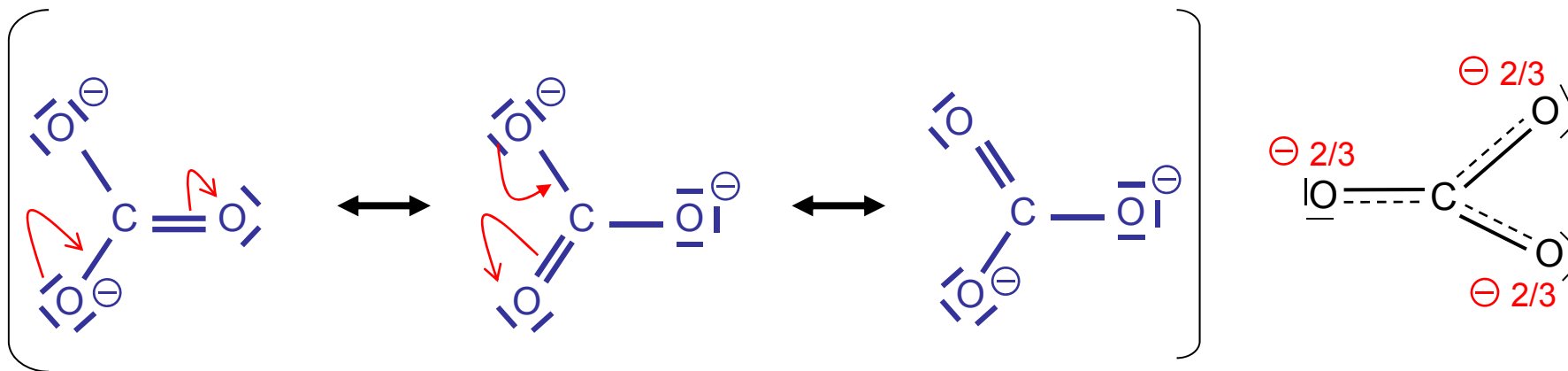


**Hybride de résonance** : moyenne pondérée des différentes formules mésomères les plus représentatives (nécessairement de même poids statistique).



## II.3) Hybride de résonance

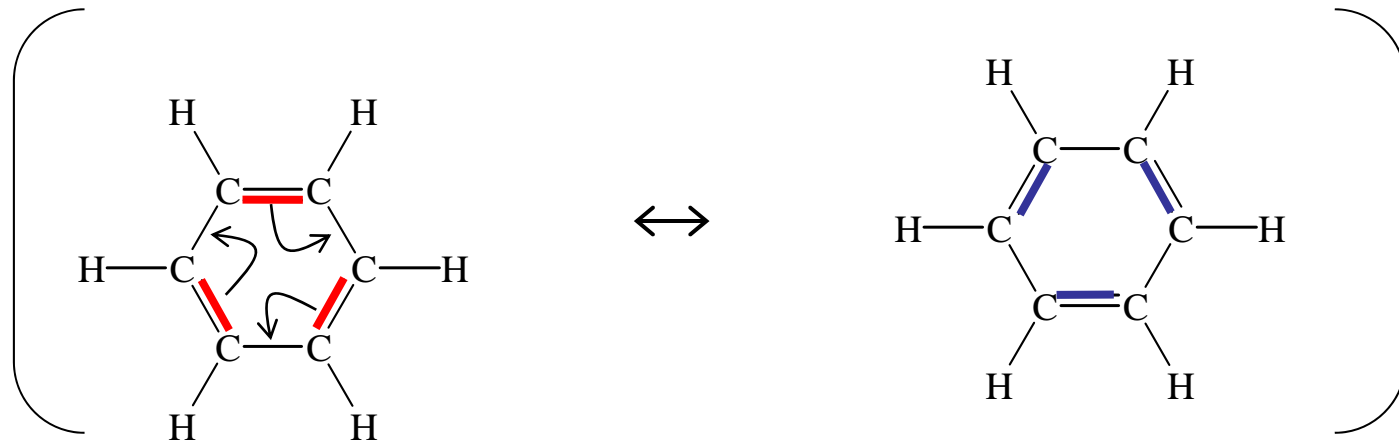
### ii) Autres exemples



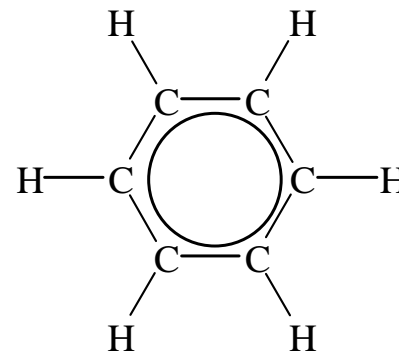
## II.3) Hybride de résonance

### ii) Autres exemples

Cas du benzène :  $C_6H_6$ , 6 liaisons carbone carbone équivalentes, liaisons intermédiaires entre double et simple liaison C-C



Représentation usuelle  
du benzène par son  
hybride de résonance :



# III. Géométrie des molécules

III.1) théorie VSEPR

III.2) Figures de répulsion

III.3) Les différentes géométries selon les figures de répulsion

III.4) Moment dipolaire permanent d'une molécule

# III.1) Théorie VSEPR

Théorie VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) ou de Gillespie  
→ Renseigne sur la géométrie spatiale de l'espèce

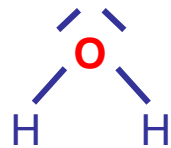
La géométrie d'une molécule autour d'un atome donné sera celle pour laquelle les répulsions entre les doublets seront minimales.

Formalisme  $AX_nE_p$  :

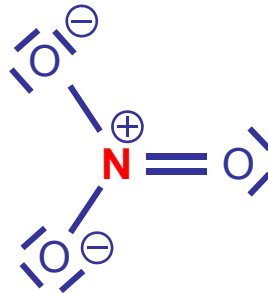
A : atome central

n : nombre de directions dues aux liaisons

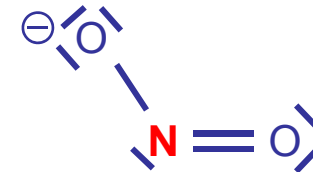
p : nombre de doublets non liant sur l'atome A



$AX_2E_2$



$AX_3E_0$  ou  $AX_3$



$AX_2E_1$  ou  $AX_2E$

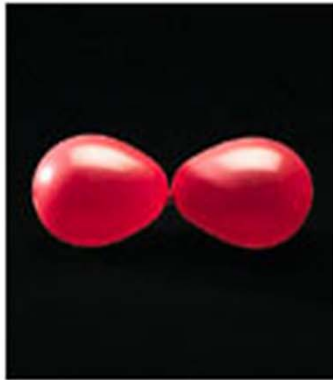


# III.2) Figures de répulsion

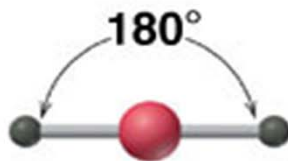


*Ou géométrie globale de l'entité.* Elle est imposée par le nombre de directions prises par les doublets autour de l'atome A.

2 directions  
( $n+p = 2$ )



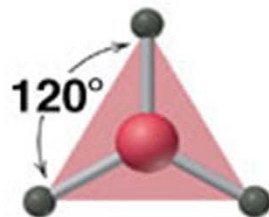
Linéaire



3 directions  
( $n+p = 3$ )



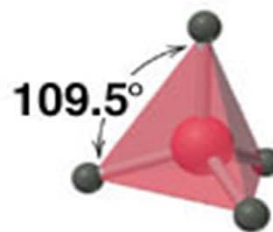
Trigonal (ou triangle plan)



4 directions  
( $n+p = 4$ )



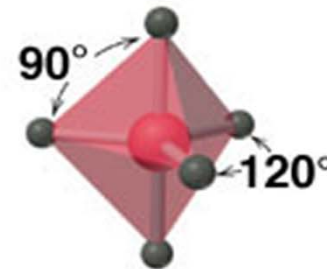
Tétraédrique



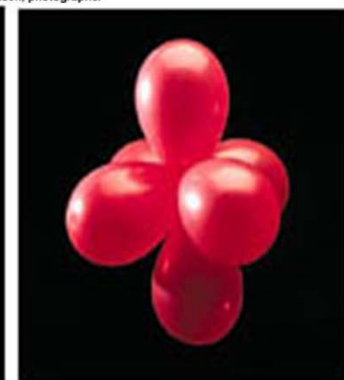
5 directions  
( $n+p = 5$ )



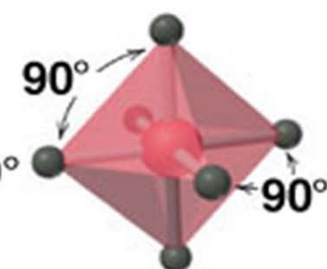
Bipyramide trigonale (... à base triangulaire)



6 directions  
( $n+p = 6$ )



Octaédrique



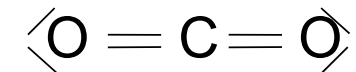
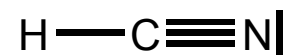
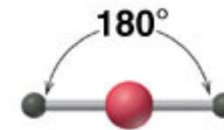
© McGraw-Hill Higher Education/Stephen Frisch, photographer

# III.3) Les différentes géométries selon les figures de répulsion

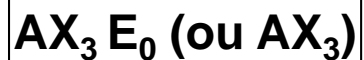
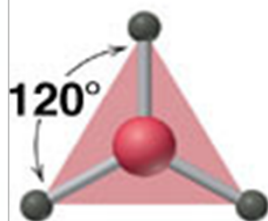
Figure de répulsion  
linéaire ( $n+p = 2$ )



$AX_2E_0$  (ou  $AX_2$ )  
Géométrie linéaire  
 $\alpha = 180^\circ$



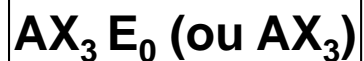
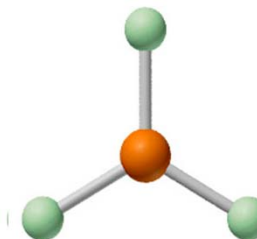
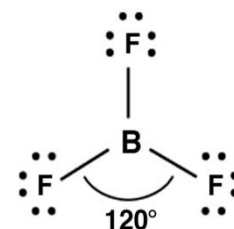
### III.3) Les différentes géométries selon les figures de répulsion



Fluorure de bore

Géométrie trigonale

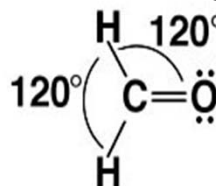
$$\alpha = 120^\circ$$



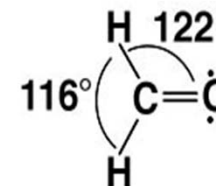
Formaldéhyde (méthanal)

Géométrie trigonale

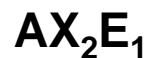
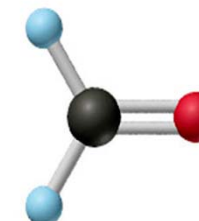
$$\alpha \approx 120^\circ$$



*théorique*



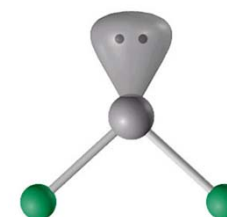
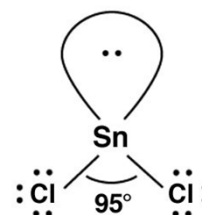
*réel*



Chlorure d'étain

Géométrie  
coudée

$$\alpha < 120^\circ$$



Un doublet non liant « occupe » plus de place qu'une simple liaison ou qu'une double liaison.

### III.3) Les différentes géométries selon les figures de répulsion



Tétraèdre

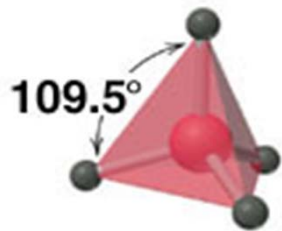
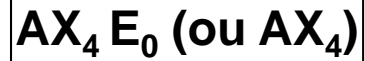


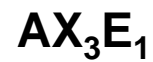
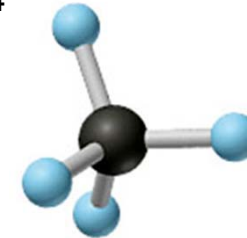
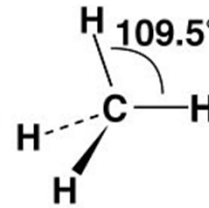
Figure de répulsion  
tétraédrique ( $n+p = 4$ )



Géométrie tétraédrique

$$\alpha = 109,5^\circ$$

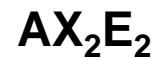
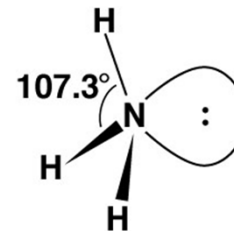
Méthane : CH<sub>4</sub>



Géométrie :  
pyramide trigonale

$$\alpha < 109^\circ$$

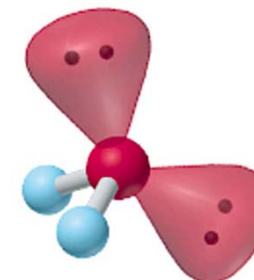
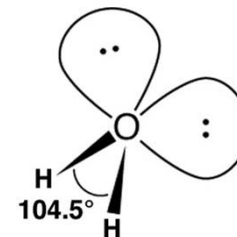
Ammoniac : NH<sub>3</sub>



Géométrie  
coudée

$$\alpha < 109^\circ$$

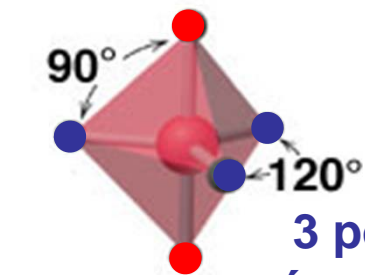
Eau : H<sub>2</sub>O



### III.3) Les différentes géométries selon les figures de répulsion

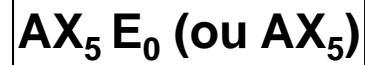


Figure de répulsion  
bipyramide trigonale  
( $n+p = 5$ )

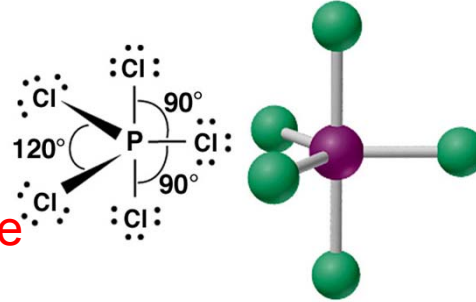


2 positions  
axiales

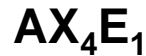
3 positions  
équatoriales



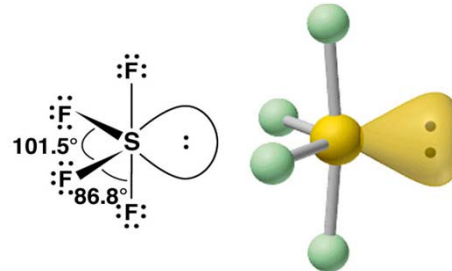
Géométrie : bipyramide  
trigonale



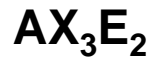
pentachlorure  
de phosphore  
 $PCl_5$



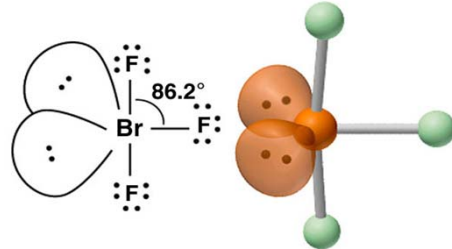
Géométrie : forme  
« balançoire »



tétrafluorure  
de soufre  
 $SF_4$



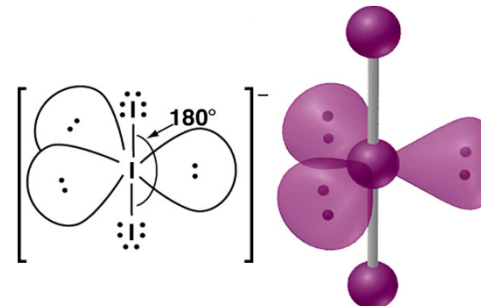
Géométrie  
en « T »



trifluorure  
de brome  
 $BrF_3$



Géométrie  
linéaire



ion triiodure  
 $I_3^-$

### III.3) Les différentes géométries selon les figures de répulsion

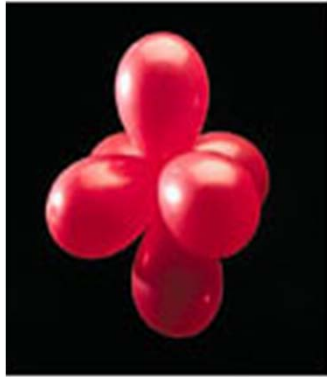
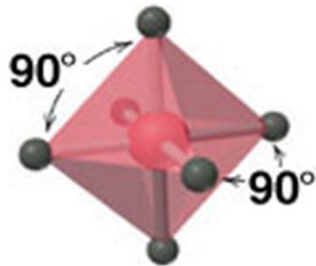


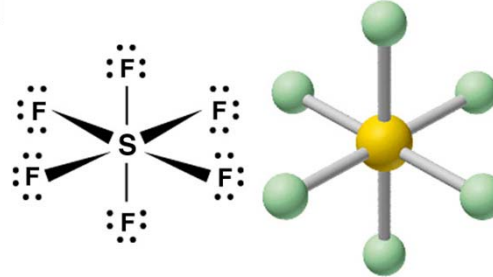
Figure de répulsion octaédrique ( $n+p = 6$ )



**AX<sub>6</sub>E<sub>0</sub> (ou AX<sub>6</sub>)**

Géométrie octaédrique  
 $\alpha = 90^\circ$

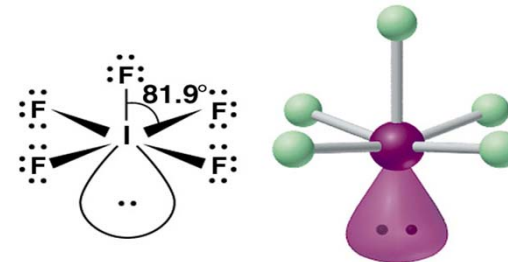
Hexafluorure de soufre : SF<sub>6</sub>



**AX<sub>5</sub>E<sub>1</sub>**

Géométrie : pyramide à base carrée  
 $\alpha \approx 90^\circ$

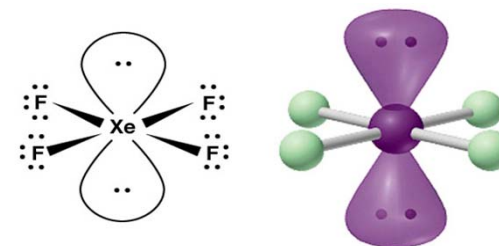
Pentafluorure d'iode : IF<sub>5</sub>



**AX<sub>4</sub>E<sub>2</sub>**

Géométrie plan carré  
 $\alpha = 90^\circ$

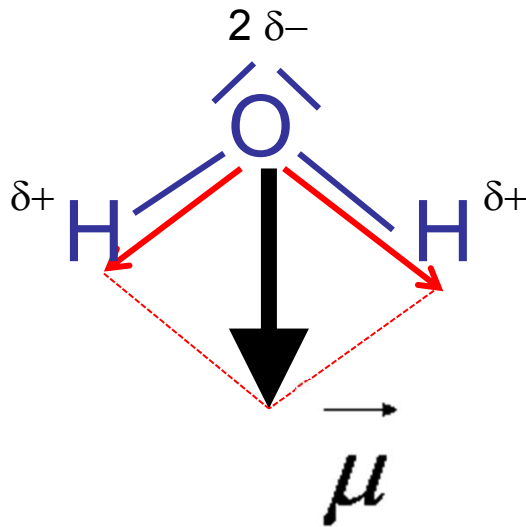
Tétrafluorure de xénon : XeF<sub>4</sub>



## III.4) Moment dipolaire permanent d'une molécule

Le moment dipolaire d'une molécule est égal à la somme vectorielle des moments dipolaires de chaque liaison.

On distingue les molécules polaires des molécules apolaires.



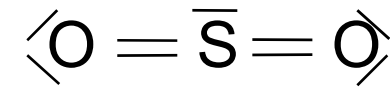
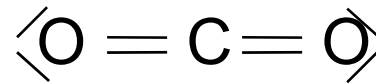
H<sub>2</sub>O : type AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub>  
Molécule coudée

H<sub>2</sub>O : polaire

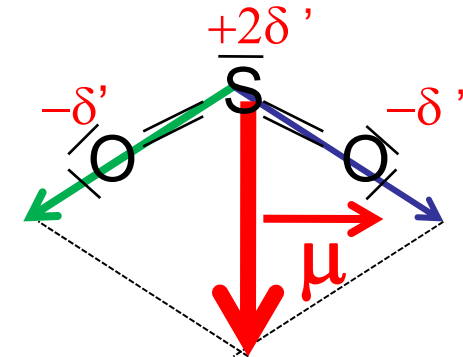
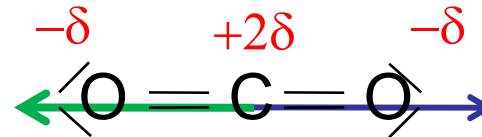
### III.4) Moment dipolaire permanent d'une molécule

Exemples : CO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>.

Formule de Lewis sans se soucier de la géométrie



Formule de Lewis prenant en compte la géométrie  
(CO<sub>2</sub> est de type AX<sub>2</sub>E<sub>0</sub>,  
SO<sub>2</sub> de type AX<sub>2</sub>E<sub>1</sub>)



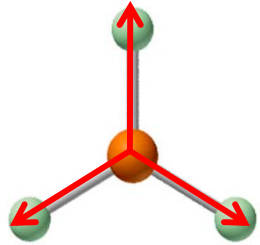
Polarité des liaisons  
Résultante vectorielle...

Résultante nulle  
CO<sub>2</sub> apolaire

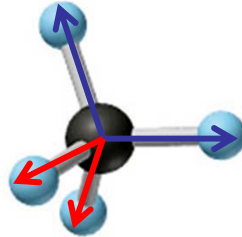
Résultante non nulle  
SO<sub>2</sub> polaire



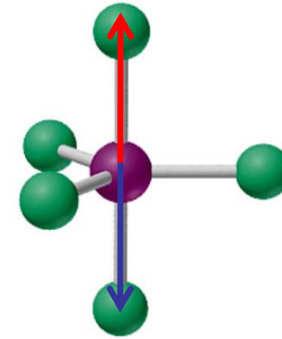
### III.4) Moment dipolaire permanent d'une molécule



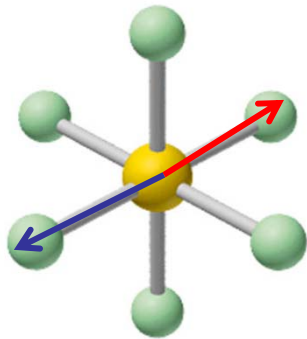
Résultante nulle



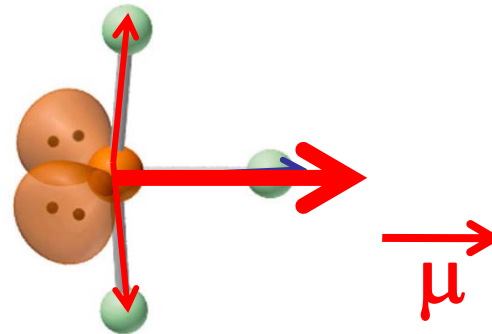
Résultante nulle



Résultante nulle



Résultante nulle



# CQFR

- I) I1) partie informative
- I) I2) à I6) **fondamental**
- I) I7) connaître les ordres de grandeur ; comprendre le concept de liaison polarisée

- II) **Très important**

VSEPR → savoir retrouver sur un exemple la géométrie.

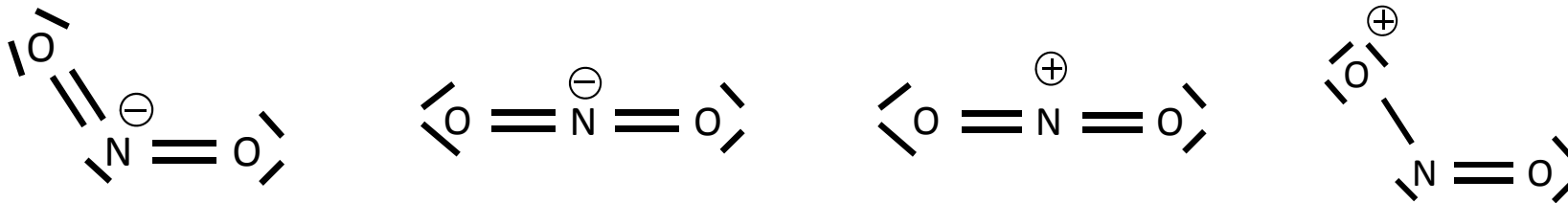
Ne pas apprendre les exemples!!

- III) Connaître les angles des figures de répulsion et savoir interpréter la diminution de la valeur d'un angle du fait de la présence d'un ou des doublets non liants.
- Savoir déterminer si une molécule est polaire ou non.

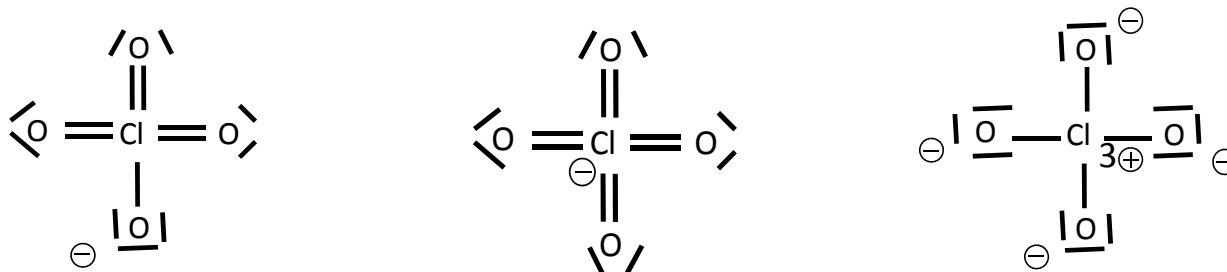
# Exercices

Pour ces 3 questions, on précise que le phosphore P, le soufre S et le chlore Cl sont dans la 3<sup>ème</sup> période de la classification périodique alors que C, N, O et F sont dans la deuxième. Les nombres d'électrons de valence des éléments à l'état atomique sont donnés :  $Nv(H)=1$ ;  $Nv(C)=4$ ;  $Nv(N)=Nv(P)=5$ ;  $Nv(O)=Nv(S)=6$ ;  $Nv(F)=Nv(Cl)=7$ .

**Question 1.** Parmi les représentations de Lewis de  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{NO}_2^+$  suivantes, quelles sont celles qui sont incorrectes ? Indiquer pourquoi.



**Question 2.** Les 3 représentations de l'ion  $\text{ClO}_4^-$  suivantes sont-elles toutes correctes? Si oui discuter de la représentativité statistique de ces 3 représentations.



**Question 3.** Pour l'ensemble des molécules  $\underline{\text{N}}\text{H}_3$ ,  $\underline{\text{P}}\text{Cl}_5$ ,  $\text{H}_2\underline{\text{O}}$ ,  $\underline{\text{C}}\text{H}_4$ ,  $\underline{\text{C}}\text{O}_2$ ,  $\underline{\text{S}}\text{O}_2$  et  $\underline{\text{S}}\text{F}_6$ , donner la représentation de Lewis (l'atome central est souligné), donner la géométrie de l'entité autour de l'atome central, préciser si l'entité possède un moment dipolaire.

# Exercices

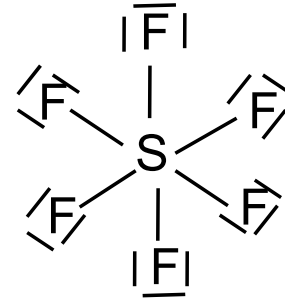
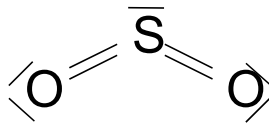
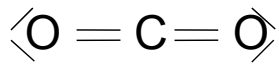
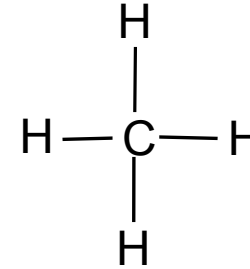
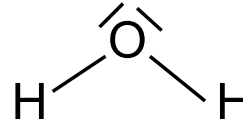
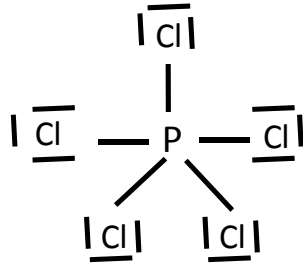
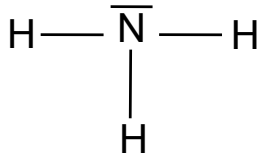
**Question 1.** Seule la troisième est correcte. Dans la première, l'azote N ne respecte pas la règle de l'octet par excès d'électrons or l'azote est dans la 2<sup>ème</sup> période de la classification périodique : impossible. Dans la seconde, la charge formelle négative sur l'azote est fautive : un calcul de CF montre qu'elle doit être positive, d'où la troisième formule, correcte. Dans la 4<sup>ème</sup> formule, la charge formelle positive sur l'oxygène est fautive : un calcul de CF montre qu'elle doit être négative.

**Question 2.** Les 3 représentations sont correctes (pas de problème avec la règle de l'octet car le chlore est dans la 3<sup>ème</sup> période de la classification périodique ; aucune charge formelle incorrecte ou oubliée). Ce sont donc 3 formules mésomères. La plus probable est celle de gauche, la moins probable celle de droite.

**Question 3.** Cf. diapositive suivante

Pour les molécules non planes, le dessin ne tient pas compte de la géométrie. On demande la représentation de Lewis, sous-entendue la plus probable.

# Exercices



- $\text{NH}_3$  :  $\text{AX}_3\text{E}_1$ , géométrie pyramidale à base triangulaire, molécule polaire.
- $\text{PCl}_5$  :  $\text{AX}_5\text{E}_0$ , géométrie bipyramide trigonale, molécule apolaire.
- $\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{AX}_2\text{E}_2$ , géométrie coudée, molécule polaire.
- $\text{CH}_4$  :  $\text{AX}_4\text{E}_0$ , géométrie tétraédrique, molécule apolaire.
- $\text{CO}_2$  :  $\text{AX}_2\text{E}_0$ , géométrie linéaire, molécule apolaire.
- $\text{SO}_2$  :  $\text{AX}_2\text{E}_1$ , géométrie coudée, molécule polaire.
- $\text{SF}_6$  :  $\text{AX}_6\text{E}_0$ , géométrie octaédrique, molécule apolaire.

# Mentions légales

L'ensemble de cette œuvre relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle, littéraire et artistique ou toute autre loi applicable.

Tous les droits de reproduction, adaptation, transformation, transcription ou traduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Cette œuvre est interdite à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'université Joseph Fourier (UJF) Grenoble 1 et ses affiliés.

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits à l'Université Joseph Fourier (UJF) Grenoble 1, et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.