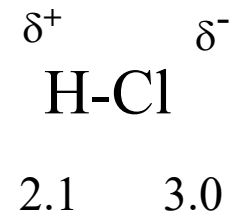
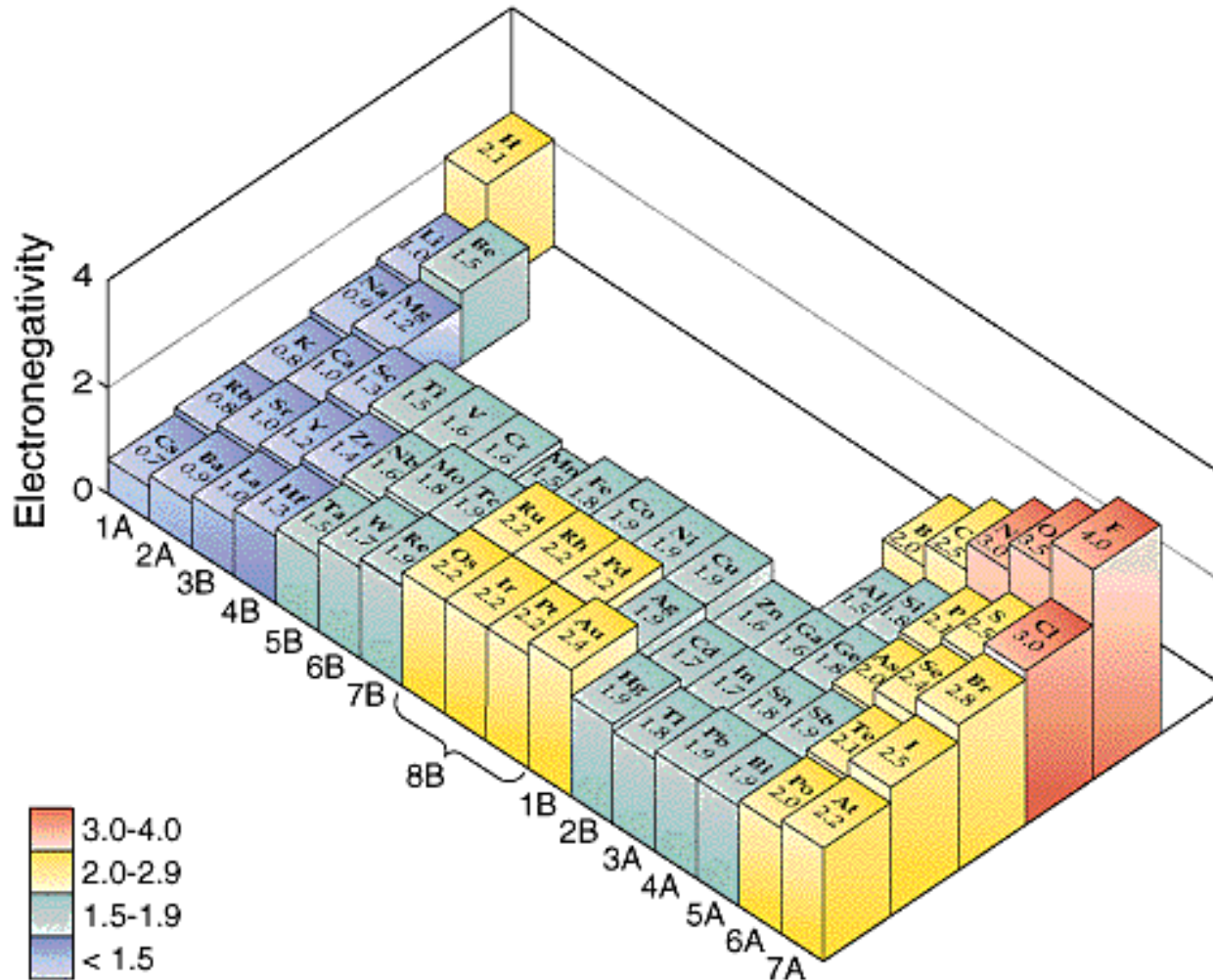
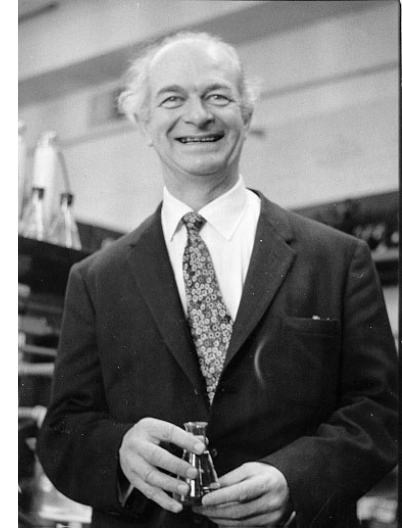




# Electronégativité

Traduit le pouvoir **électroattracteur** d'un atome lorsqu'il est engagé dans une liaison. **Echelle arbitraire** proposée par Pauling allant de 0 à 4.



# Electronégativité et énergie d'ionisation

Atomes isolés

Energie d'ionisation faible

molécule

Electronégativité faible

molécule

Fort caractère métallique

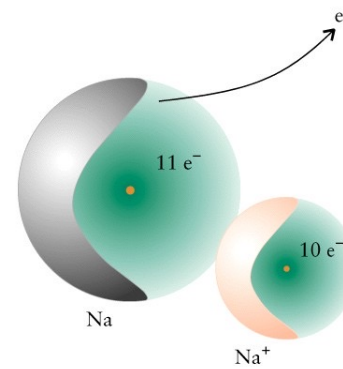
molécule

Fort pouvoir réducteur



Electronégativité: 0.93

Energie d'ionisation: 494 kJ/mol



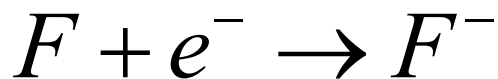
Tendance à donner des électrons

Energie d'ionisation élevée

Electronégativité élevée

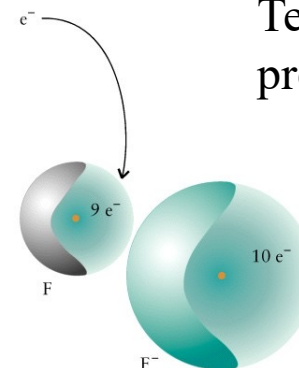
Caractère Non métallique

Fort pouvoir oxydant



Electronégativité: 4.0

Energie d'ionisation: 1680 kJ/mol



Tendance à prendre des électrons

# Caractère métallique

Plus le caractère métallique est élevé plus la conductivité électrique et thermique est grande

	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIB	VIIIB	VIIIB	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	H	non-métaux																He
2	Li	Be	métaux										B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
* lanthanides			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
** actinides			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Les métalloïdes : sont les éléments de chaque côté de la ligne en escalier. Ils possèdent certaines propriétés des métaux et des non-métaux. Les éléments suivants sont considérés comme des métalloïdes (B, Al, Si, Ge, As, Sb, Bi.....).

# Résumé

Forte attraction des électrons  
de valence par le noyau

F

Rayon atomique petit

Energie d'ionisation grande

Affinité électronique grande  
(valeur absolue)

Électronégativité grande

Faible caractère métallique

Oxydant

Faible attraction des électrons  
de valence par le noyau

Cs, Fr

Rayon atomique grand

Energie d'ionisation faible

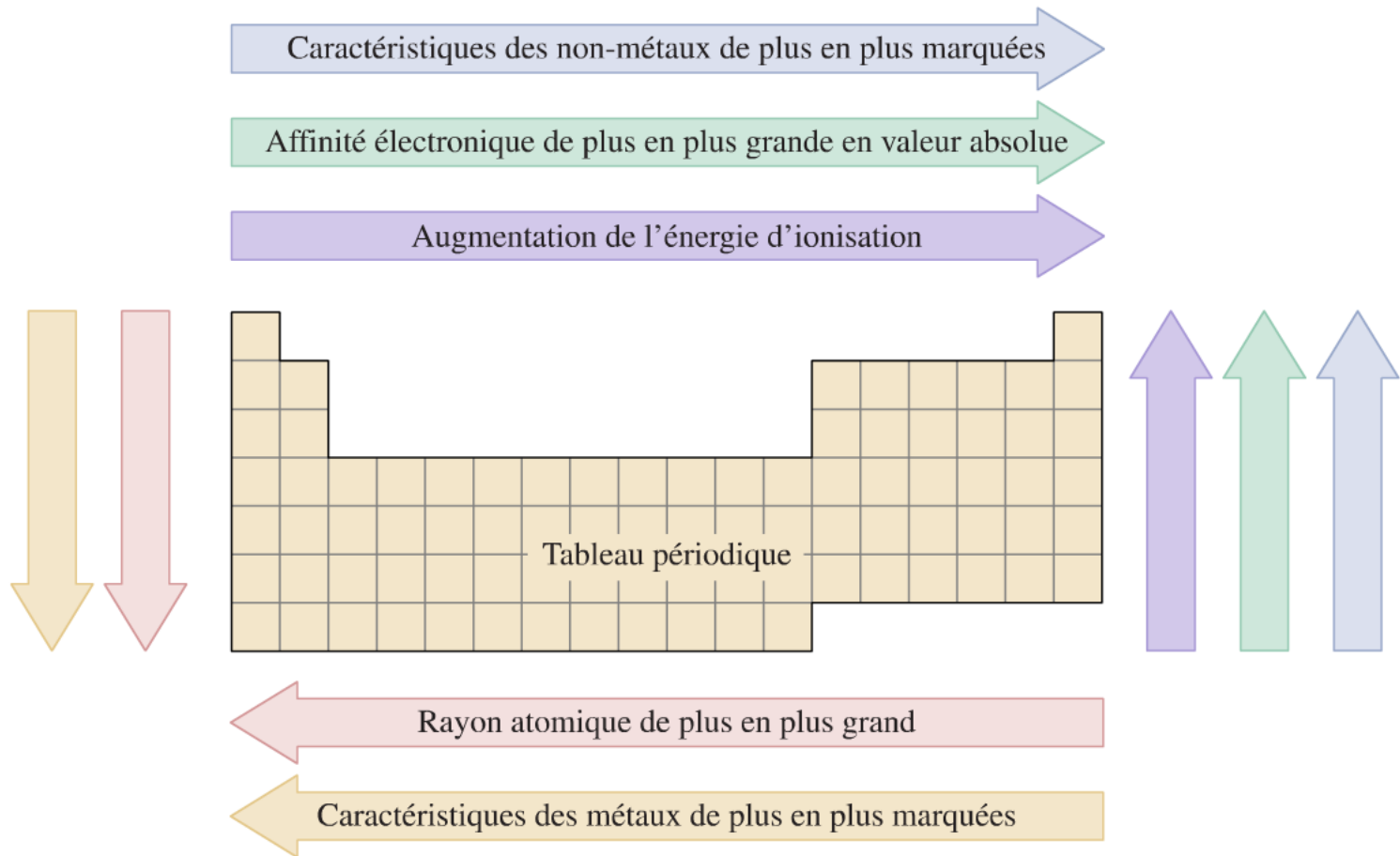
Affinité électronique faible  
(valeur absolue)

Électronégativité faible

Fort caractère métallique

Réducteur

# Récapitulatif des tendances périodiques



## 1. Introduction

Qu'est qu'une liaison chimique?

Les différents types de liaison chimique (ionique, covalente, métallique)

## 2. Représentation de Lewis (classique)

règle de l'octet

exemples

limites de validité

## 3. Représentation géométrique (3D) des molécules: théorie RPEV (VSEPR)

## 4: Approche quantique

Hybridation

Orbitales moléculaires (hors cours)

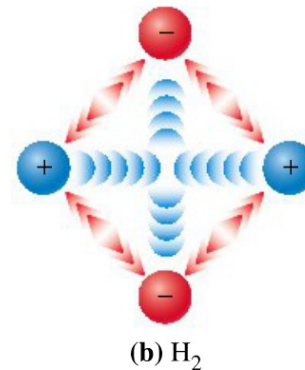
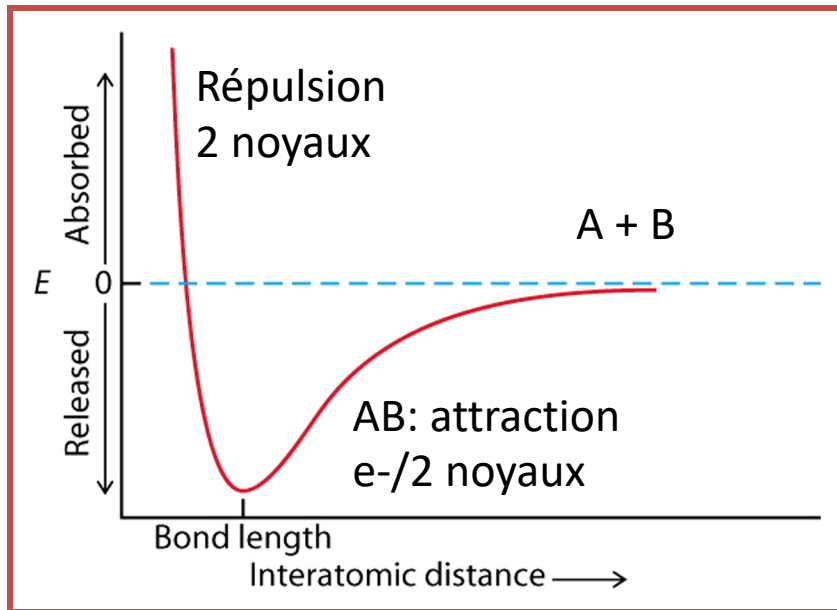
## 5. Liaisons intermoléculaires (hors cours)

# Introduction

## Liaison chimique

➔ Forces électriques assurant la cohésion des molécules, résulte du **partage** des électrons entre atomes

Une liaison chimique se forme si l'arrangement des atomes résultant a une énergie plus faible que la somme des énergies des atomes séparés. Elle correspond toujours à un minimum **énergétique**.



Attraction:  
noyaux /électrons

Répulsion:  
noyaux/noyaux  
électrons /électrons

- ➔ Formation de liaison : dégagement d'énergie
- ➔ Pour  $d =$  longueur de liaison minimum énergétique, situation la plus stable

*Courbe d'énergie potentielle en fonction de la longueur de liaison*

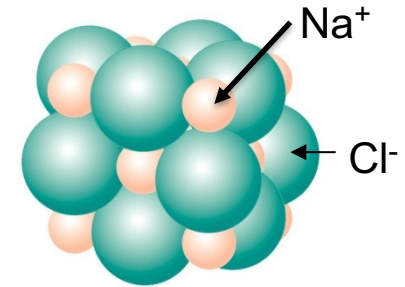
Energie=0: par convention, énergie des atomes non liés

# Types de Liaisons (différence d'électronégativité)

## Liaison ionique (Liaison à caractère ionique)

Liaison entre **deux ions** de signe opposé.  
Passage d'électrons de l'atome chargé positivement vers l'atome chargé négativement.

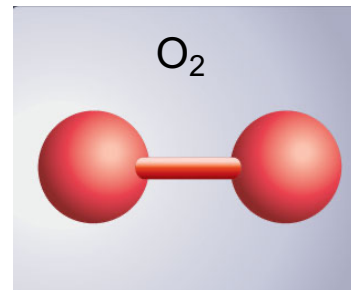
**GRANDE DIFFERENCE D'ELECTRONEGATIVITE ( $\Delta EN > 1.7$ )**



## Liaison covalente

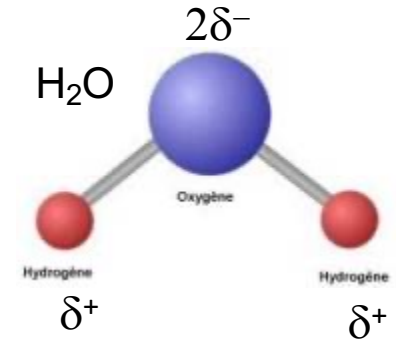
Partage d'électrons entre 2 atomes

Deux atomes d'électronégativité semblable :  
**liaison covalente non polaire: O<sub>2</sub>**



non polaire

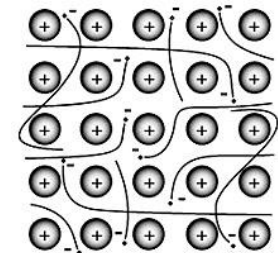
Deux atomes d'électronégativités différentes :  
**liaison covalente polaire: H<sub>2</sub>O**



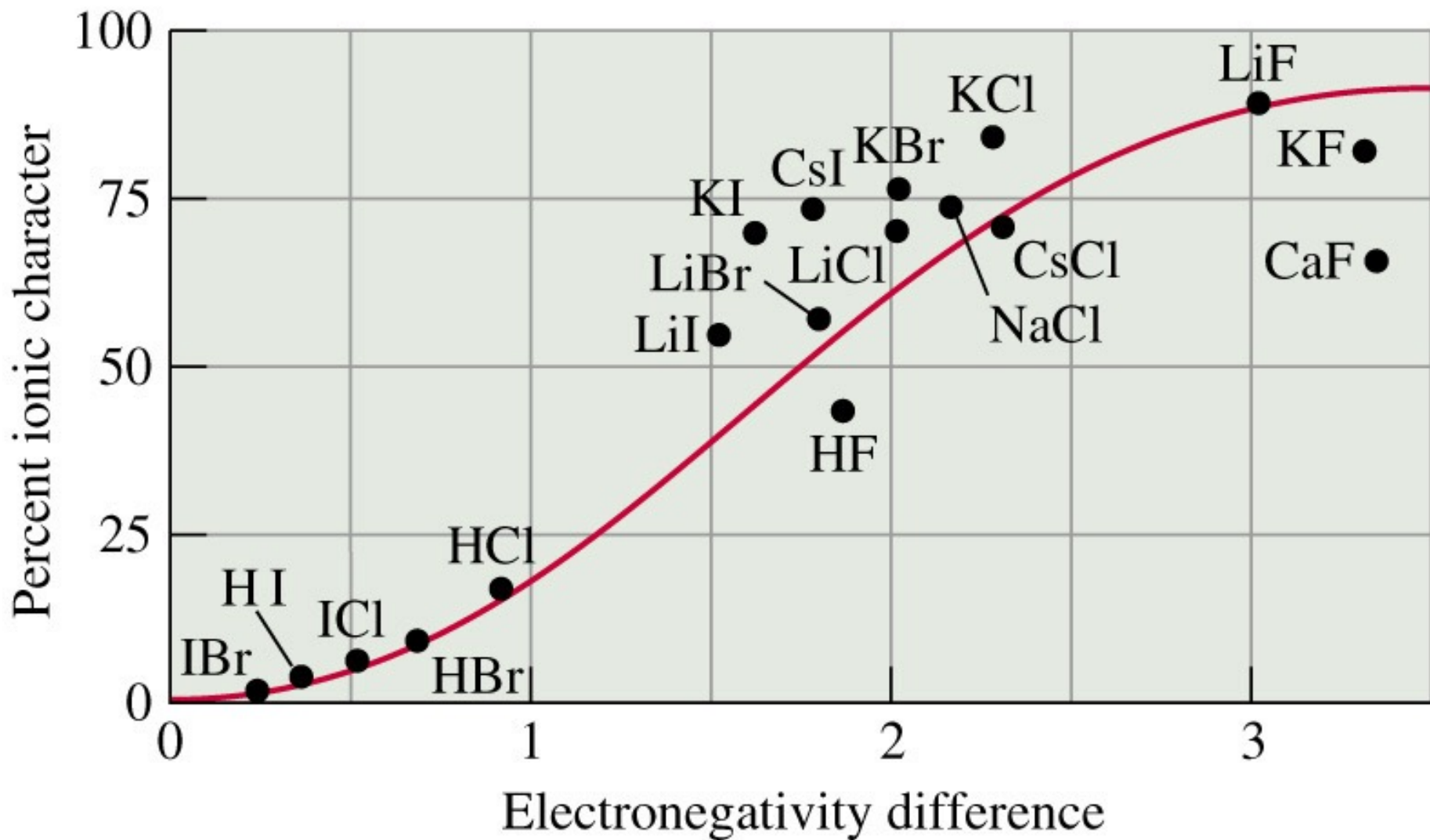
polaire

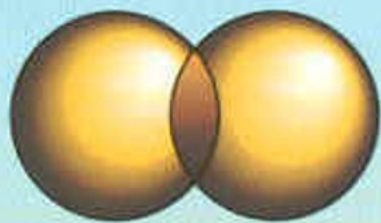
## Liaison métallique

Partage d'électrons de valence entre tous les atomes dans un métal (electronégativité faible):  
électrons libres qui permettent la conductivité électrique.



# Caractère ionique et électronégativité

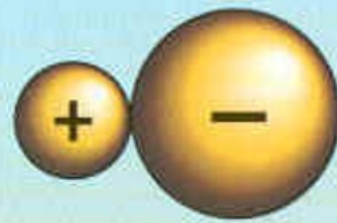
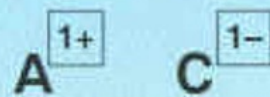
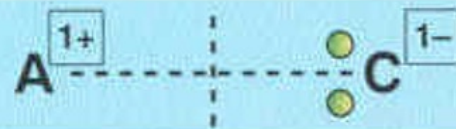




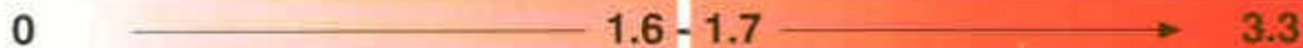
$$\Delta EN = 0$$



$$0 < \Delta EN < \sim 1.7$$



$$\Delta EN > \sim 1.7$$



	$\Delta EN$
$F_2$	0
$N_2$	0
$S_8$	0
$H_2$	0

	$\Delta EN$	$\mu/10^{-30} \text{ C.m}$
$H_2O$	1.4	6.1
$CO_2$	1.0	0.0
$NH_3$	0.9	4.9
$CH_4$	0.4	0.0

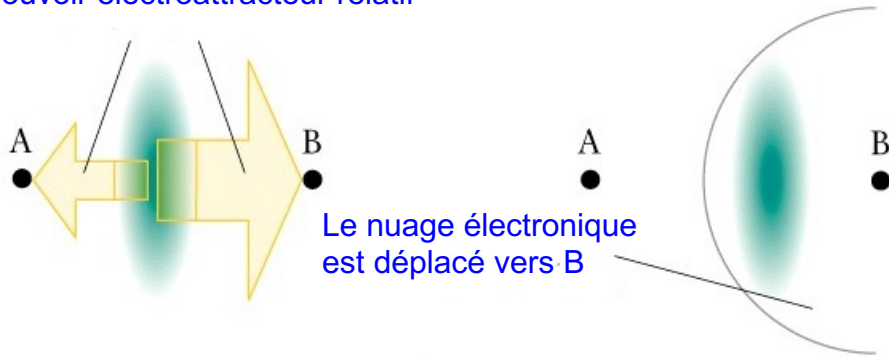
	$\Delta EN$
$CsCl$	2.3
$NaCl$	2.1
$CaCl_2$	2.0
$MgF_2$	2.8

# Liaison covalente

## Liaisons polaires et non polaires

La force électroattractrice d'un atome engagé dans une liaison est quantifiée par son **électronégativité**. L'atome ayant la plus grande électronégativité a tendance à tirer les électrons liants vers lui. La densité électronique est donc déplacée du milieu de la liaison vers l'atome le plus électronégatif.

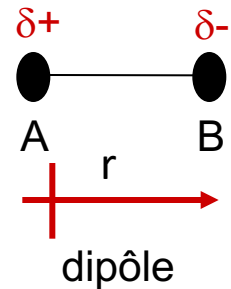
Pouvoir électroattracteur relatif



$\delta+$  = atome le moins électronégatif

$\delta-$  = atome le plus électronégatif

**charge partielle**

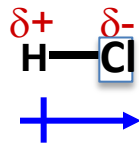


### Exemples



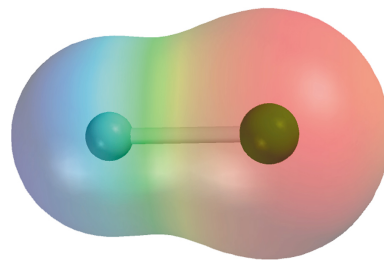
$\Delta EN = 0$

Liaison non polaire



$\Delta EN = 3.16 - 2.2 = 0.96$

Liaison polaire



Moment dipolaire HCl  
 $\mu = r \delta$  [C m] = 1.05 Debye  
1D =  $3.34 \cdot 10^{-30}$  Cm

\*convention (chimie)  
dipôle orienté du + vers le -

# Théorie de Lewis

## Les fondements de la théorie de Lewis

- ▶ Les électrons, en particulier les **électrons de valence**, jouent un rôle fondamental dans les liaisons chimiques
- ▶ Combinaison **métaux – non métaux** → les électrons de valence passent généralement des atomes des métaux aux atomes des non métaux. Il se forme des cations et des anions, combinés par des **liaisons ioniques**.
- ▶ Combinaison **non métaux – non métaux** → les atomes liés partagent un ou plusieurs doublets d'électrons de valence : **liaisons covalentes**.
- ▶ Lorsqu'ils perdent, reçoivent ou partagent des électrons au cours de la formation de liaisons, les atomes acquièrent généralement la configuration électronique d'un gaz noble (octet ou duet).



Gilbert N. Lewis

1 -1 -1 H 1,01 Hydrogène	(2c)	2 IIA
3 -1 Li 6,94 Lithium	4 -2 Be 9,01 Béryllium	

→ prennent la configuration électronique de l'hélium ( $1s^2$ )

Règle du duet  
(doublet)

Autres éléments (sauf métaux de transition)

→ Prennent la configuration électronique des autres gaz nobles  $ns^2np^6$

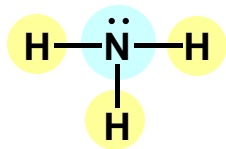
Règle de l'octet

# Représentation de Lewis (liaisons covalentes)

## Méthodologie

1. Dénombrer les **électrons de valence** de tous les atomes de la molécule ou de l'ion.
2. Dessiner le **squelette** de la molécule en reliant les atomes les uns aux autres par une paire d'électrons; l'atome le moins électronégatif occupe **la place centrale**. (H, F sont toujours des atomes périphériques)
3. Compléter les **octets** des atomes liés à l'atome central.
4. Placer les électrons restants sur l'atome central.
5. Si le nombre d'électrons disponibles est insuffisant, introduire des **liaisons multiples** et attribuer les charges de l'ion.

## Exemple



● ► **Atome périphérique** : lié seulement à un autre atome

● ► **Atome central** : lié à au moins deux autres atomes de la structure

# EXEMPLE 1: la molécule d'azote N<sub>2</sub>

Électrons utilisés/ électrons disponibles

1. Dénombrer les électrons de valence  
de tous les atomes de la molécule: 2 x 5 = 10

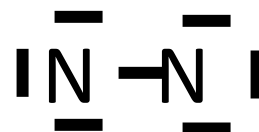
0 10

2. Dessiner le squelette de la molécule  
en reliant les atomes les uns aux autres;



2 8

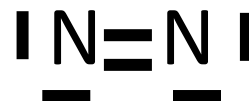
3. Compléter les octets des atomes



14 -4

4. Si le nombre d' électrons disponibles  
est insuffisant, introduire des liaisons multiples.

Double liaison



12 -2

Triple liaison



10 0

Molécule très stable (inerte), symétrique, 2 doublets d'électrons libres

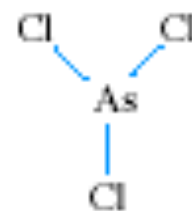
# EXEMPLE 2: $\text{AsCl}_3$

Tableau périodique des éléments montrant l'élément Arsenic (As) en évidence. Le tableau est divisé en groupes et périodes, avec des numéros atomiques et des symboles chimiques indiqués. Un encadré jaune sur le carbone (C) indique ses propriétés atomiques. Une flèche bleue pointe vers l'arsenic (As) dans le tableau.

5 électrons de valence pour As

1. Dénombrer les électrons de valence de tous les atomes de la molécule:  $5 + (7 \times 3) = 26$

2. Dessiner le squelette de la molécule en reliant les atomes les uns aux autres;



26 électrons de valence

3. Compléter les octets des atomes périphériques



24 électrons utilisés  
2 à placer  
sur l'atome central

4. Placer les électrons restants sur l'atome central

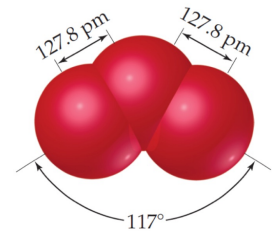
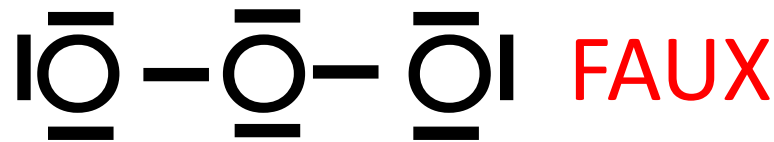


5. Si le nombre d'électrons disponibles est insuffisant, introduire des liaisons multiples.  
Pas nécessaire

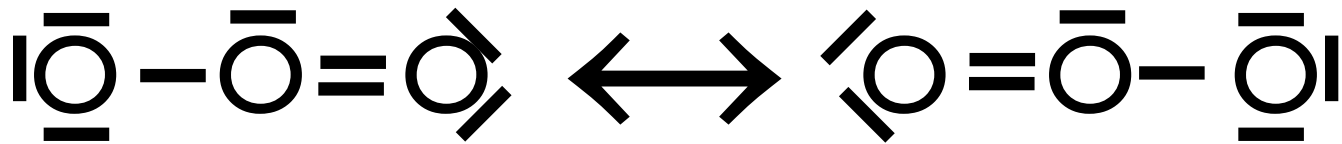
Pas applicable pour cette molécule

## Structure de résonance: exemple l'ozone

Structure de Lewis de O<sub>3</sub> (ozone)  
3x6=18 e<sup>-</sup> de valence



20 électrons pour compléter les octets  
18 disponibles: 1 liaison double



Résonance: plusieurs structures de Lewis équivalentes nécessaires à sa représentation  
(les 2 liaisons ont un caractère intermédiaire entre une liaison simple et double: force, longueur)

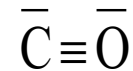
# Charge formelle d'un atome dans la structure de Lewis

$$CF = \left[ \begin{array}{l} \text{nombre d'électrons de valence} \\ \text{dans l'atome libre} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{l} \text{nombre d'électrons} \\ \text{des paires libres} \end{array} \right] - \frac{1}{2} \left[ \begin{array}{l} \text{nombre d'électrons de} \\ \text{liaisons} \end{array} \right]$$

Exemple: Charges formelles du C et O pour le monoxyde de carbone (CO)

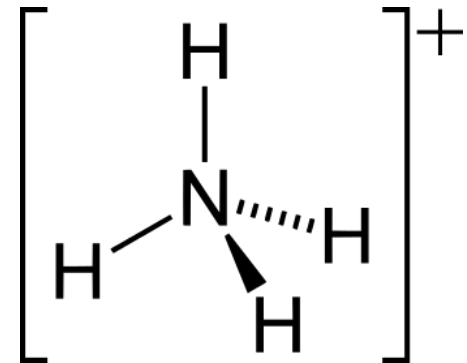
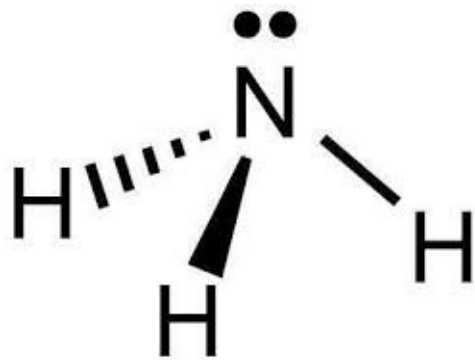
$$CF(C) = 4 - 2 - \frac{1}{2}(6) = -1$$

$$CF(O) = 6 - 2 - \frac{1}{2}(6) = +1$$



Une structure de Lewis est énergétiquement favorisée si elle présente les charges formelles les plus petites. La somme des charges formelles totale équivaut à la charge réelle de la molécule. Ce critère permet de choisir la structure de Lewis la plus plausible.

# Liaison dative



Charge formelle N: 0

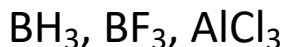
Charge formelle N: +1

# Représentation de Lewis (limites de validité)

Description empirique. Couplée avec la théorie (VSEPR), elle permet une représentation géométrique de la forme de la molécule une estimation de sa polarité et de sa réactivité chimique

1. La règle de l'octet (ou doublet (H, He, Li, Be)) ne s'applique pas à tous les éléments/molécules

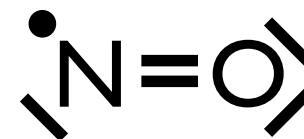
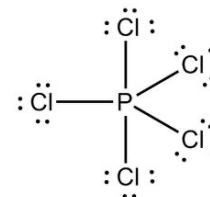
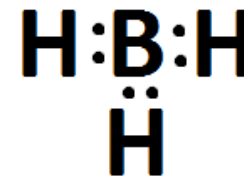
- Hypovalence (généralement B, Al)



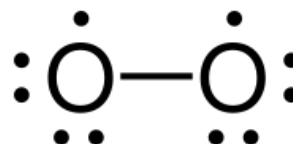
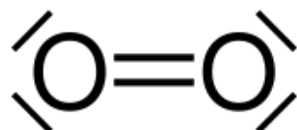
- Hypervalence:  $\text{SF}_6$ ,  $\text{PCl}_5$  et métaux de transition (utilisation des orbitales d)

- Les molécules comportant un nombre impair d'électrons de valence (impossible d'avoir un octet complet pour chaque atome)

Les radicaux comme NO (11 électrons de valence)



2. Certaines propriétés comme le paramagnétisme doivent être décrites à partir d'une représentation plus précise des électrons dans les couches de valence (notion du spin)



$\text{O}_2$  est un biradical

## Question

Est-ce que chaque atome respecte la loi de l'octet dans la molécule SF<sub>4</sub>

Oui

Non

# Informations importantes données par la structure de Lewis pour déterminer la géométrie moléculaire

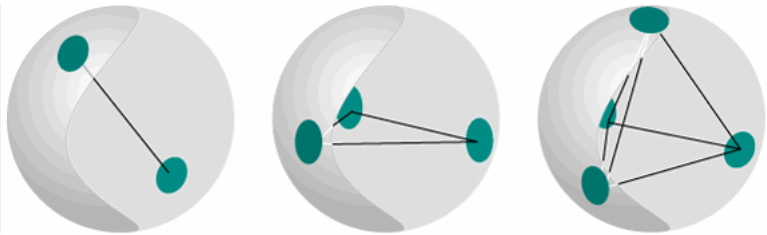
1. Identification de paires d'électrons libres
2. Identification de liaisons multiples
3. Détection de structures de résonance

# Structure des molécules

➔ L'arrangement des électrons sur les atomes contrôle la structure tridimensionnelle des molécules.

## Le modèle RPEV (le modèle de la Répulsion des Paires d'Electrons de Valence)

Lorsque l'on considère un atome, les paires d'électrons liantes et non liantes se placent de telle sorte à **minimiser leur énergie de répulsion**. La forme de la molécule est donc déterminée par la position des atomes liés à l'atome central considéré.



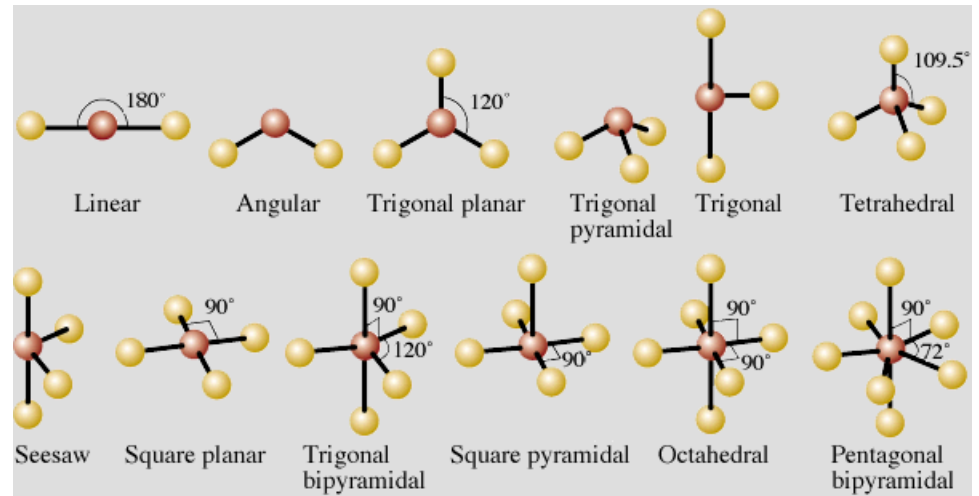
En vert : régions occupées par les fortes concentrations en électrons autour d'un atome central.



A : atome central

n : nombre d'atomes liés à l'atome central

m : nombre de doublets libres de l'atome central



## Géométrie de molécules simples

# Géométrie de molécules-1

- Molécule du type **AX<sub>2</sub>** : L'énergie de répulsion est minimale entre deux paires électroniques lorsqu'elles se situent à 180°. La géométrie de l'ensemble est linéaire.

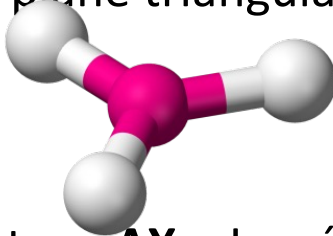
AX<sub>2</sub>



Linéaire ( $\alpha=180^\circ$ )  
Hybridation sp (BeF<sub>2</sub>)

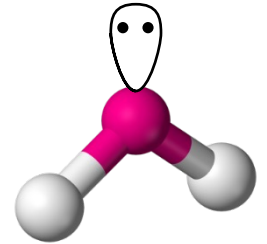
- Molécule du type **AX<sub>3</sub>** : L'énergie de répulsion est minimale entre trois paires électroniques lorsqu'elles se situent à 120° dans un même plan. La géométrie de l'ensemble est plane triangulaire.

AX<sub>3</sub>



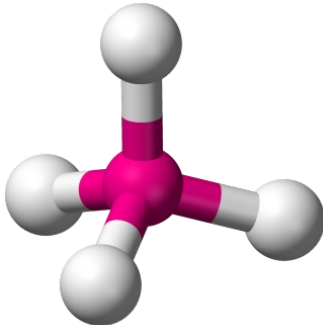
Plane triangulaire ( $\alpha=120^\circ$ )  
Hybridation sp<sup>2</sup> (BF<sub>3</sub>)

AX<sub>2</sub>E



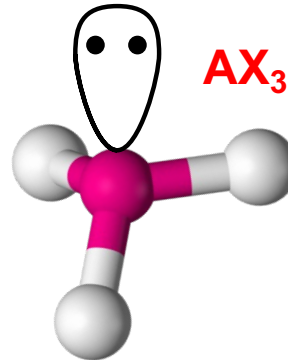
- Molécule du type **AX<sub>4</sub>** : La géométrie de l'ensemble de quatre paires électroniques de liaison est le tétraèdre régulier, la molécule est tétraédrique avec l'angle théorique de 109°28'.

AX<sub>4</sub>



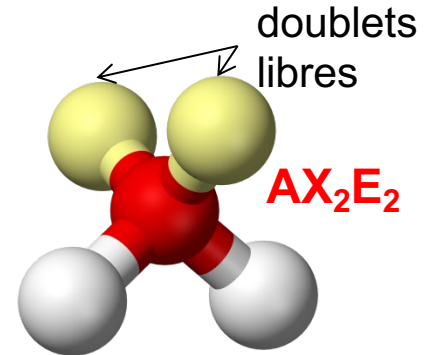
Tétraédrique ( $\alpha=109^\circ28'$ )  
Hybridation sp<sup>3</sup> (CH<sub>4</sub>)

AX<sub>3</sub>E



doublets  
libres

AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub>

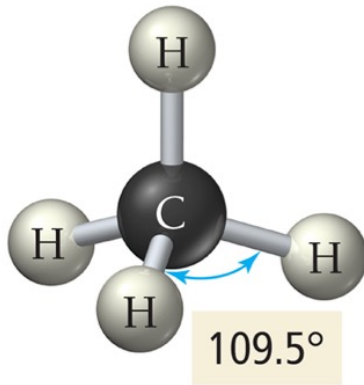


# Molécules de type $AX_nE_m$ ( $n+m = 4$ )

Les paires d'électrons non liants participent aussi à la **description électronique** (géométrie de répulsion) d'une molécule, mais sont ignorées lorsque l'on décrit sa géométrie moléculaire.

$AX_4$

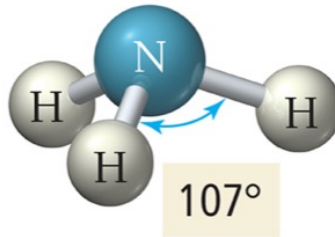
No lone pairs



$CH_4$

$AX_3E$

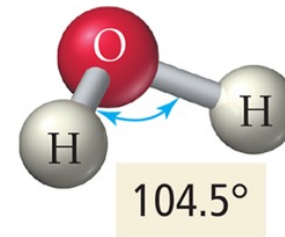
One lone pair



$NH_3$

$AX_2E_2$

Two lone pairs

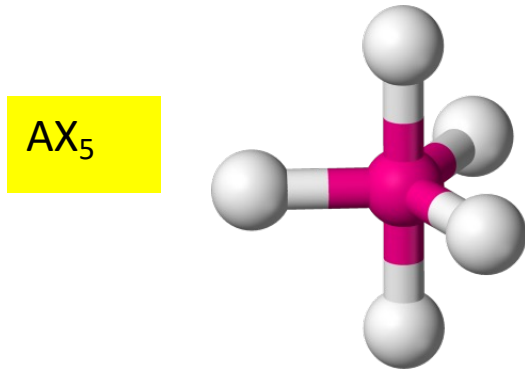


$H_2O$

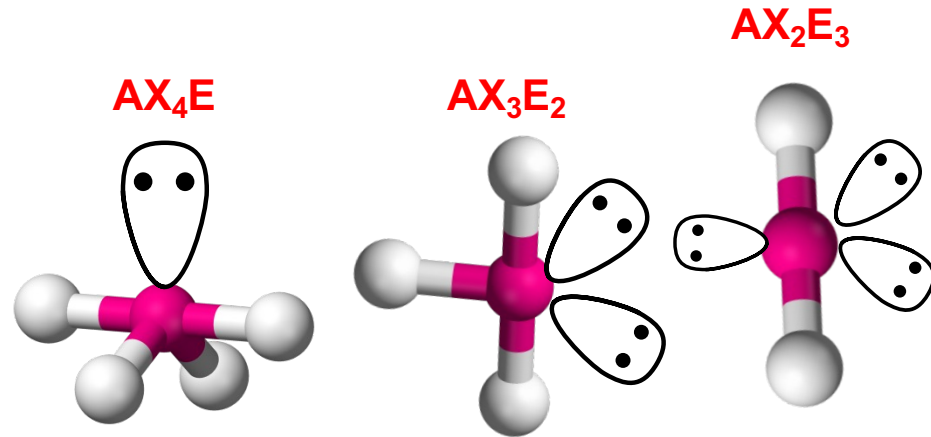
Les doublets non-liants sont moins localisés dans l'espace que les doublets liants et exercent une répulsion plus forte (angles dans la molécule plus petits)

# Géométrie de molécules-2

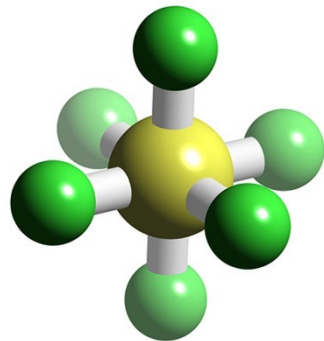
- Molécule du type **AX<sub>5</sub>** : La géométrie de l'ensemble est une bipyramide à base triangle équilatéral avec deux types d'angle : 120° et 90°. Les cinq directions ne jouant pas le même rôle, on distingue les positions axiales des positions équatoriales.



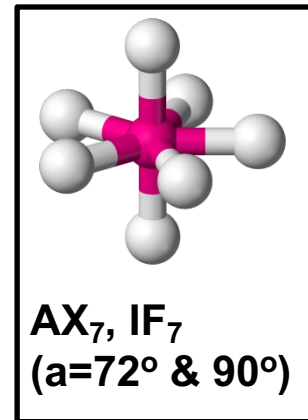
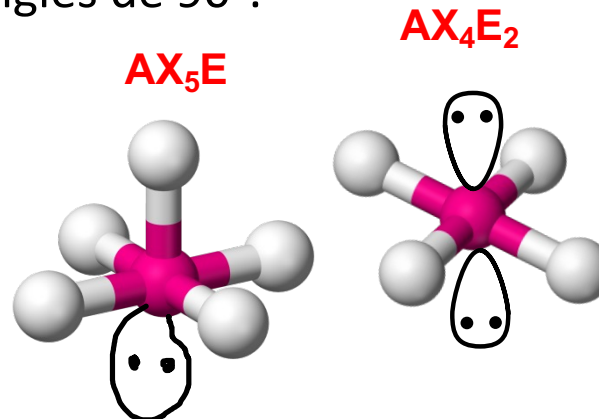
Bipyramidale  
( $\alpha_1=120^\circ$ ;  $\alpha_2=90^\circ$ )  
Hybridation  $sp^3d$   
(PF<sub>5</sub>)



- Molécule du type **AX<sub>6</sub>** : La géométrie de l'ensemble est celle d'un octaèdre régulier les directions font entre elles des angles de 90°.



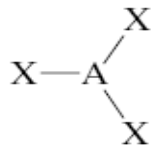
Octaédrique  
( $a=90^\circ$ )  
Hybridation  $sp^3d^2$  (SF<sub>6</sub>)



# Structures du type $AX_n$ et $AX_nE_m$

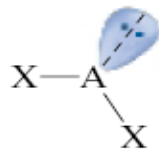
(X : nombre d'atomes liés; E : doublets libres)

$AX_2$



$AX_3$

triangulaire  
plane



$AX_2E$

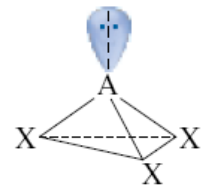
angulaire



$AX_4$

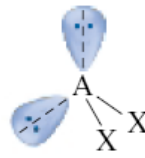
tétraédrique

$AX_3E$



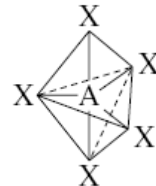
pyramidale à  
base triangulaire

$AX_2E_2$



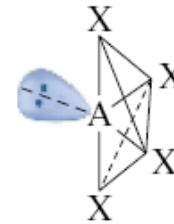
angulaire

$AX_5$



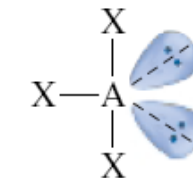
bipyramidale à  
base triangulaire

$AX_4E$



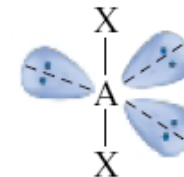
à bascule

$AX_3E_2$



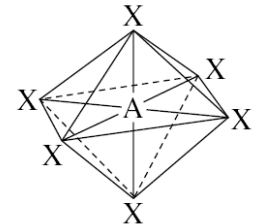
en forme de T

$AX_2E_3$



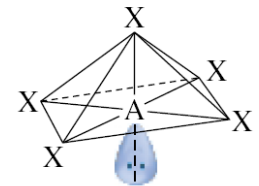
linéaire

$AX_6$



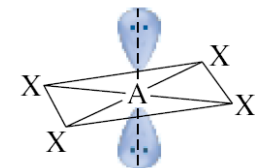
octaédrique

$AX_5E$



pyramidale  
à base carrée

$AX_4E_2$



plane carrée

# Tableau récapitulatif\_1

VSEPR code	Géométrie de répulsion	Géométrie moléculaire	Exemple
$AX_1$	linéaire	linéaire	HF
$AX_2$	linéaire	linéaire	$BeCl_2$
$AX_3$	triangulaire (plane)	triangulaire (plane)	$BH_3$
$AX_2E_1$	Triangulaire (plane)	coudée	$O_3$
$AX_4$	tétraèdre	tétraèdre	$CH_4$
$AX_3E_1$	tétraèdre	Pyramide à base triangulaire	$NH_3$
$AX_2E_2$	tétraèdre	coudée	$H_2O$

## Tableau récapitulatif\_2

VSEPR code	Géométrie de répulsion	Géométrie moléculaire	Exemple
$AX_5$	Bipyramide à base triangulaire	Bipyramide à base triangulaire	$PCl_5$
$AX_4E1$	Bipyramide à base triangulaire	à bascule	$SF_4$
$AX_3E2$	Bipyramide à base triangulaire	En forme de T	$BrF_3$
$AX_2E3$	Bipyramide à base triangulaire	linéaire	$XeF_2$
$AX_6$	octaèdre	octaèdre	$SF_6$
$AX_5E_1$	octaèdre	Pyramide à base carrée	$BrF_5$
$AX_4E_2$	octaèdre	(plane) carrée	$XeF_4$

# Le moment dipolaire



moment dipolaire:  $\mu = \delta \cdot l$

$\delta$  : charge électrique partielle résultant de la polarisation

$l$  : longueur de la liaison

Pour HCl  $\mu=1,02$  D

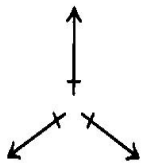
1 D (**Debye**) =  $3,36 \times 10^{-30}$  C · m

# La polarité des molécules

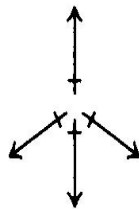
## Non-polarité des molécules symétriques

Même si les liaisons individuelles sont polaires: la somme vectorielle des moments dipolaires individuels est nulle.

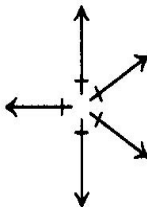
$\text{BF}_3$   
Triangle plan



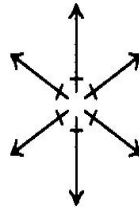
$\text{CCl}_4$   
Tétraèdre



$\text{PCl}_5$   
Bipyramide  
à base triangulaire



$\text{SF}_6$   
Octaèdre



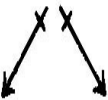
## Polarité des molécules asymétriques

Une géométrie asymétrique conduit (si les liaisons individuelles sont polaires) à une molécule polaire

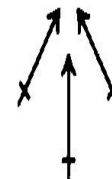
$\text{BrF}_3$   
En forme de T



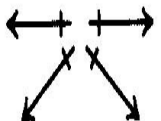
$\text{OF}_2$   
Structure coudée



$\text{NH}_3$   
Pyramide  
à base triangulaire



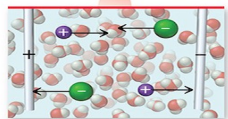
$\text{SF}_4$   
En forme de bascule



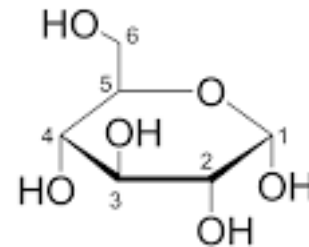
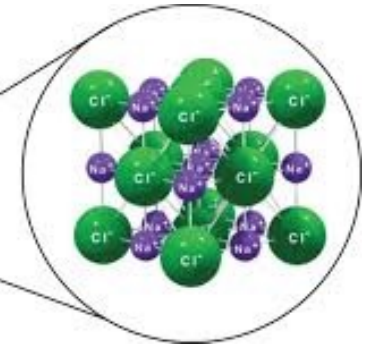
# Propriétés des composés ioniques

- ➔ Arrangements d'anions et de cations assemblés en **réseaux réguliers** pour donner le système d'énergie minimale.
- ➔ Energie de liaison forte, Points de fusion élevés.
- ➔ Solubles dans l'eau.  
Insolubles dans les solvants organiques.  
**Conduisent l'électricité** en solution aqueuse.

Expérience : conductibilité électrique des solutions



NaCl(aq)

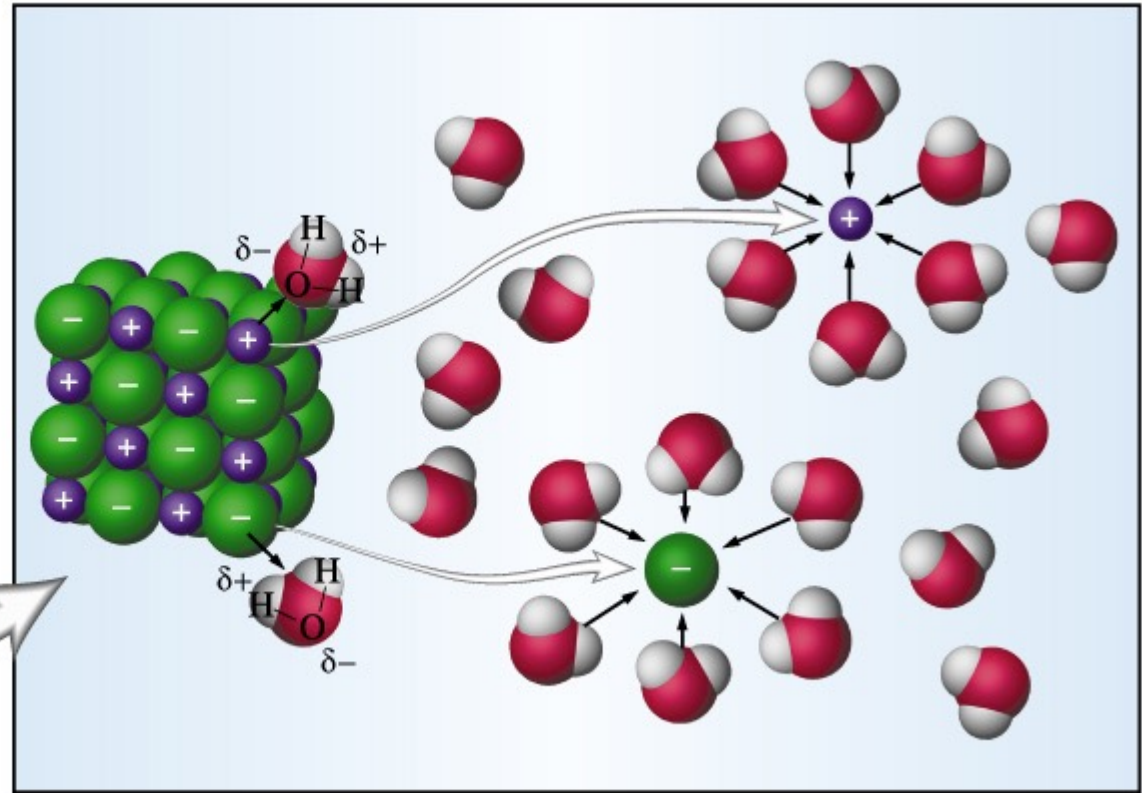


Glucose  
Polaire mais non ionique

Dans les fils, les électrons conduisent le courant. En solution, les électrons sont absents et les porteurs de charge sont les cations et les anions.  
Le sucre ne forme pas d'ions, donc le courant est nul.



Ex. NaCl dans l'eau

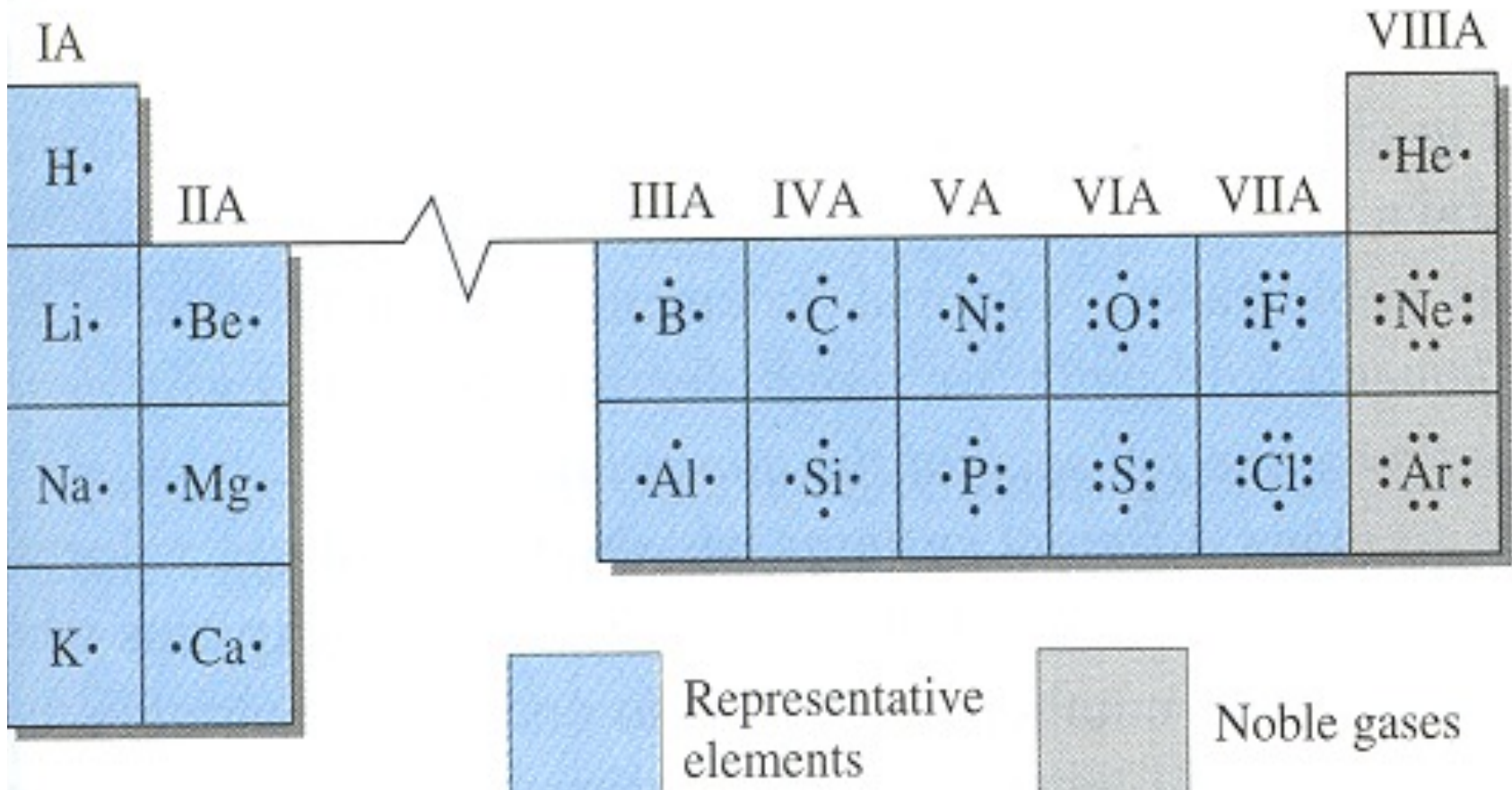


- NaCl solide ne conduit pas l'électricité, pas de charges mobiles
- Dans l'eau, NaCl (s) est en équilibre avec  $\text{Na}^+(\text{aq})$  et  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  qui sont des charges mobiles et qui se déplacent avec le champ électrique

# Représentation de Lewis pour les éléments

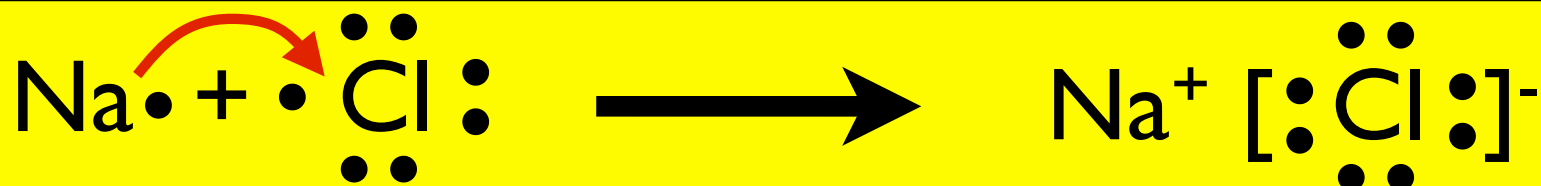
On représente la couche externe, de manière simplifiée, par des points symbolisant les **électrons de valence**. (Les éléments d'une même colonne ont la même structure de Lewis)

On inscrit les quatre premiers électrons de manière isolée, puis on groupe les électrons additionnels en **doublets**.



# Structure de Lewis: Liaison ionique

Grande différence d'électronégativité ( $\Delta EN$ ): passage d'un électron de l'atome le moins électronégatif au plus électronégatif



Electronégativité

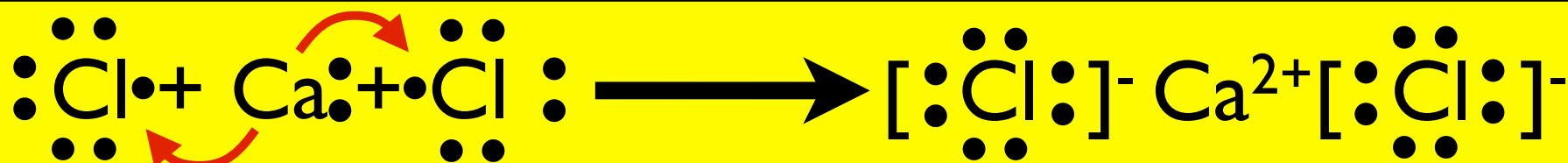
Na: 0.93

Cl: 3.16

$\Delta EN = 2.23$

Na<sup>+</sup> : configuration électronique de Ne

Cl<sup>-</sup> : configuration électronique de Ar



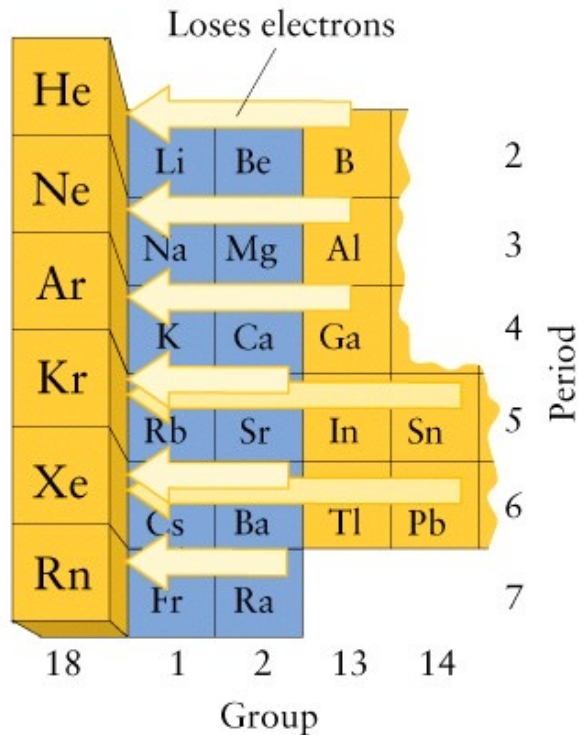
Electronégativité

Ca: 1.0

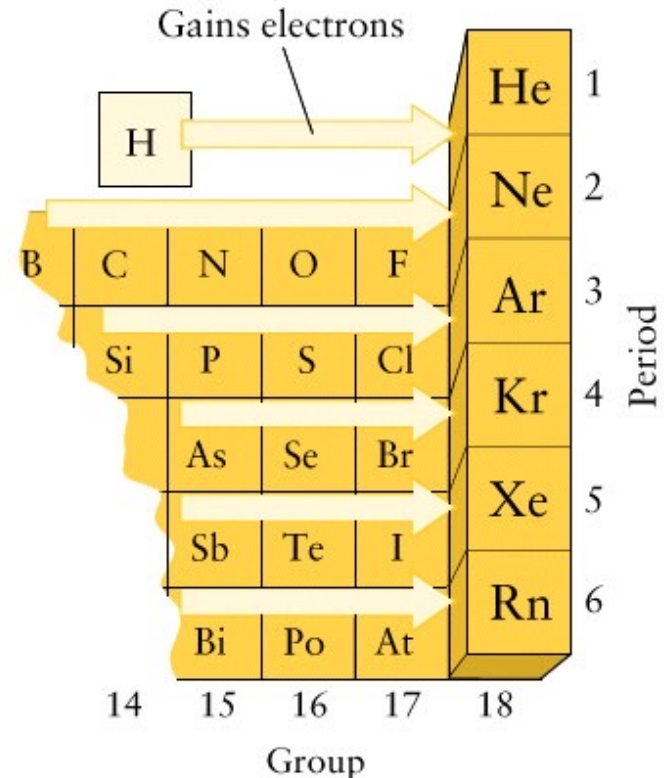
Cl: 3.16

$\Delta EN = 2.16$

# Structure de Lewis: Liaison ionique



Lorsque les atomes des **métaux** des groupes principaux forment **un cation**, ils perdent les électrons de valence s et p pour atteindre la configuration électronique des gaz nobles qui les précèdent.



Lorsque les atomes des **éléments du bloc p** gagnent de électrons et forment **un anion**, ils le font jusqu'à atteindre la configuration électronique des gaz nobles qui les suivent.

# Question

Soit la molécule  $O_3$  (ozone)

Déterminer la géométrie de répulsion et la géométrie moléculaire

**Géométrie de répulsion**    **Géométrie moléculaire**

- |                  |          |
|------------------|----------|
| 1) Trigonal plan | linéaire |
| 2) Trigonal plan | coudé    |
| 3) Linéaire      | linéaire |
| 4) Linéaire      | coudé    |

# Question

Soit la molécule  $\text{ClF}_3$  (trifluorure de chlore)

Déterminer la géométrie de répulsion et la géométrie moléculaire

## Géométrie de répulsion

- 1) Tétraèdre
- 2) Tétraèdre
- 3) Traiangulaire
- 4) Bipyramide à base triangulaire

## Géométrie moléculaire

- tétraèdre
- triangulaire
- triangulaire
- forme T