

Structure électronique et géométrique des molécules :

Structure élec => formule de Lewis

Géométrie => VSEPR

I) Formule de Lewis d'un atome, ou molécule, ou ion :

1) Formule de Lewis d'un atome :

${}_Z X$ => configuration électronique de l'atome dans son état fondamental.

Seuls les e⁻ de valence interviennent dans la réactivité chimique.

=> La formule de Lewis d'un atome permet de représenter les électrons de valence autour de l'atome.

Notations : - représente 2 e⁻ appariés

soit dans un double non liant \bar{X}

soit dans une liaison covalente $X-Y$

. un seul électron (seul dans son orbitale) $[\uparrow]$

[] lacune électronique ou orbitale vide.

B : Z=5, $1s^2 2s^2 2p^1$ | \dot{B}

$[\uparrow\downarrow] [\uparrow][] []$ dans son état fondamental

dans un état excité : [] $[\uparrow][\uparrow][\uparrow]$ B trivalent

Un atome dans son état fondamental n'a pas forcément la même configuration électronique que l'atome au sein d'une molécule.

C : Z=5, $1s^2 2s^2 2p^2$ $[\uparrow\downarrow] [\uparrow][\uparrow][]$ => $[\uparrow] [\uparrow][\uparrow][\uparrow]$ C trivalent

ex : N : $1s^2 2s^2 2p^3$ $[\uparrow\downarrow] [\uparrow][\uparrow][\uparrow]$ trivalent N

O : $1s^2 2s^2 2p^4$ $[\uparrow\downarrow] [\uparrow\downarrow][\uparrow][\uparrow]$ divalent O

2) Règle de l'octet :

Les liaisons covalentes vont résulter de la mise en commune d'électrons de telle sorte que chaque atome se rapproche de la configuration électronique du gaz rare le plus proche.

Attention : La règle de l'octet ne tiens pas compte de la présence des orbitales d. (à partir de n = 3 <=> 3^{ème} période => exceptions possibles).

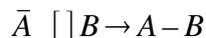
1ère manière de former une LC :

Mise en commun d'électrons.

A. . B => mise en commun => $A-B$

2ème manière de former une LC :

Un atome partage un doublet non-liant avec un autre atome (qui doit posséder une orbitale vid) = liaison dative.



Apparitions de charges formelles

3) Formule de Lewis d'une molécule ou ion :

But : Représenter tous les électrons de valence sur une molécule.

- doubles non liants
- liaisons covalentes
- charges formelles portées par les atomes
- les électrons célibataires
- les lacunes électroniques.

En général, on connaît l'enchaînement des atomes.

On retiendra :

- C tétravalent
- N trivalent
- O divalent

On ne représente que les électrons de valence des orbitales s et p.

On cherche la formule de Lewis telle que les atomes satisfont à la règle de l'octet.

Règle de l'octet toujours satisfaite pour les atomes de la 2^{ème} période, celle du duet pour la 1^{ère} et exceptions pour la 3^{ème}.

Remarque : Pour les métaux de transition, on ne donne que la configuration électronique.

Méthode pour établir une formule de Lewis.

- Donner la formule de Lewis de chaque atome.
- Prévoir des réarrangements électroniques (mélange des OA ou présence d'orbitales d)
- Formation de liaisons covalente
 - Mise en commun d'électrons
 - Liaison datives

Exo : HBr – HBrO – HBrO₂ – HBrO₃ – HBrO₄

Règles pour établir une formule de Lewis :

- Règle de l'octet satisfaite (du duet pour n = 1 pas + de 8e⁻ pour n = 2. Pour n = 3, exceptions.
- on minimise le plus possible les charges formelles.
- les charges formelles doivent être le plus possible en accord avec l'électronégativité des éléments (attention aux exceptions.

4) Limites à la règle de l'octet

- A partir de $n = 3$, les sous-couches d sont proches en énergie et susceptibles d'accueillir des électrons => on peut donc avoir plus de 8 électrons autour d'un élément.
=> **Phénomène d'hypervalence.**

Exemple : PCl₅, le Phosphore est hypervalent.

- Lorsqu'un élément porte une lacune électronique, on peut avoir moins de 8 électrons.

II) Formules mésomères :

1) Cas où plusieurs formules de Lewis sont possibles :

ex : SO₂ (refaire le cours) 3 façon différentes.

L'ensemble des formules de Lewis possibles (avec le même enchaînement d'atomes correspond aux formes **mésomères** de la molécule.

Passage d'une forme mésomère à l'autre :

- déplacement des électrons sur la molécule

$\bar{A} - X \rightarrow A = X$ possible seulement si X possède une orbitale vide.

$A = X \rightarrow \bar{A} - X$

$\dot{A} - \bar{X} \rightarrow A = \dot{X}$

2) Conséquences sur la molécule :

- La molécule réelle est un mélange de toutes les formes mésomères.
- Chaque forme mésomère a un poids statistique d'autant plus élevé que la forme mésomère est probable.
- Plus il y a de forme mésomères probables, plus la molécule est stable. (**délocalisation des électrons**)

Dans le cas de SO₂, sont équivalentes et intermédiaires entre S – O (plus long) et S = O (plus court).

Ex : CO₃²⁻ C atome central.

III) Géométrie des molécules : Théorie VSEPR :

Valence Shell Electron Pair Repulsion. (Gillepsie 1965)

Théorie basée sur les répulsions entre les paires d'électrons de la couche de valence.

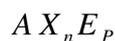
1) Principe de la méthode :

La géométrie d'une molécule autour d'un atome central noté A est déterminée par la structure électronique autour de A.

Avec la formule de Lewis :

- On compte le nombre de substituant / voisin X_n
- On compte le nombre de doubles non-liants portés par A noté E_p

On écrit la molécule sous forme :

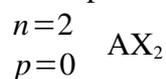


La molécule adopte, autour de A, la géométrie qui minimise les répulsions électrostatiques.

- X et \overline{DNL} se placent le plus loin possible les uns des autres.

2) Géométries possibles :

- $n + p = 2$



$X-A-X$ **Molécule linéaire**

- $n + p = 3$

3) Modification des angles de valence :

a) Influence des doublets non liants :

Les DNL prennent plus de place que les doublets liants (électrons d'une LC). ->

=> **Un doublet non liant repousse les LC => diminution de l'angle de valence** (ex H₂O)

b) Influence de l'électronégativité :

- **de l'atome central A**

=> augmentation des angles de valence

- **de l'atome X**

=> Diminution des angles de valence

c) Influence de la nature de la liaison :

LC simple	double	triple	e ⁻ célibataire	DNL
$X-A$	$X=A$	$X\equiv A$.	-
- répulsif				+ répulsif