

# Géométrie des molécules

## Structures des représentations de Lewis

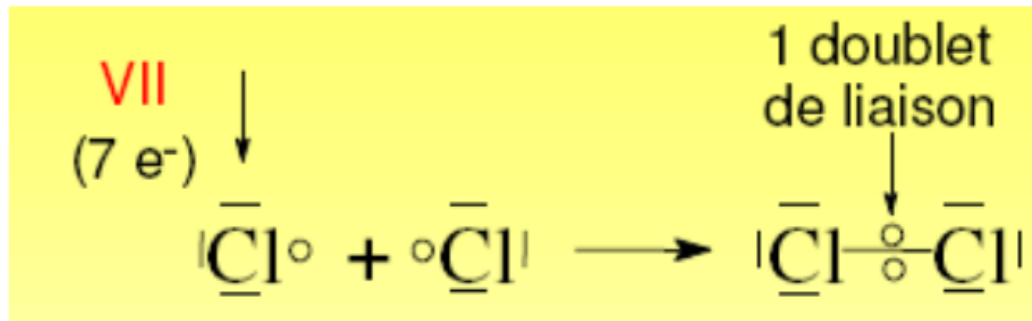
La règle de l'octet entraîne l'existence de liaisons **simples, doubles ou triples**.

On utilise l'électronégativité pour calculer les **charges formelles**.

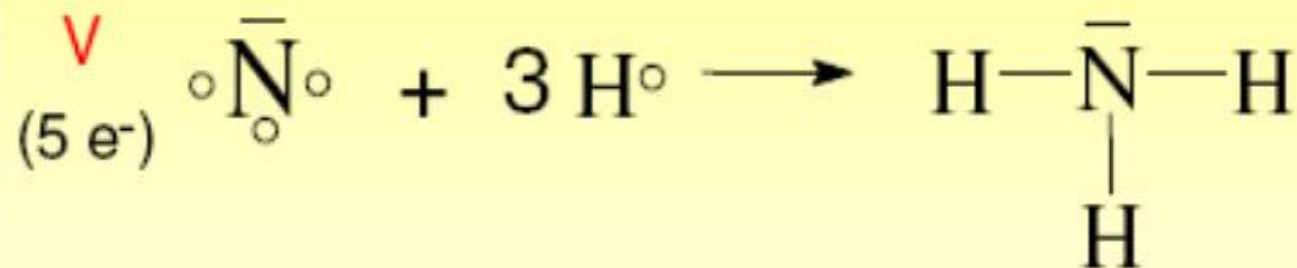
En repérant la colonne de chaque atome on connaît ses électrons de Valence. Concernant les ions  $n+$  ou  $n-$ , on retranche ou on ajoute  $n$  électrons. On connaît ainsi le nombre de doublets.

### a/Exemples

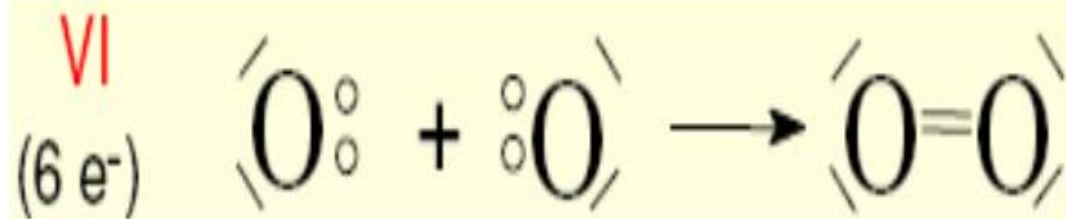
*Exemple 1 : Cl<sub>2</sub>*



Exemple 2 : NH<sub>3</sub>

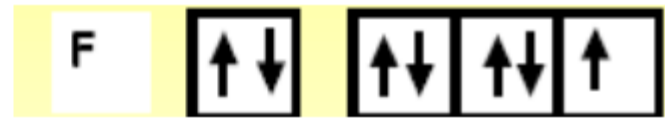
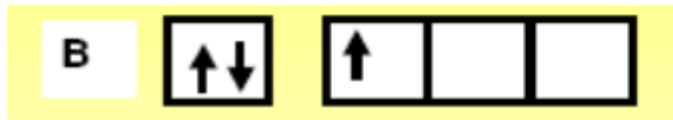


Exemple 3 : O<sub>2</sub>

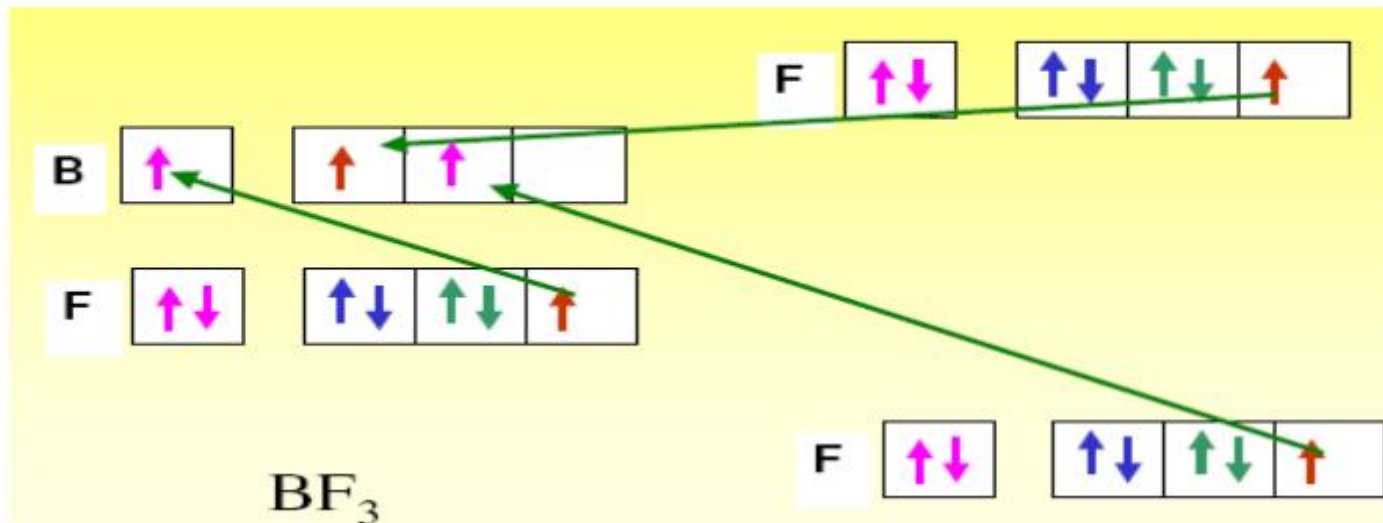


# Constructions du modèle de Lewis Moléculaire

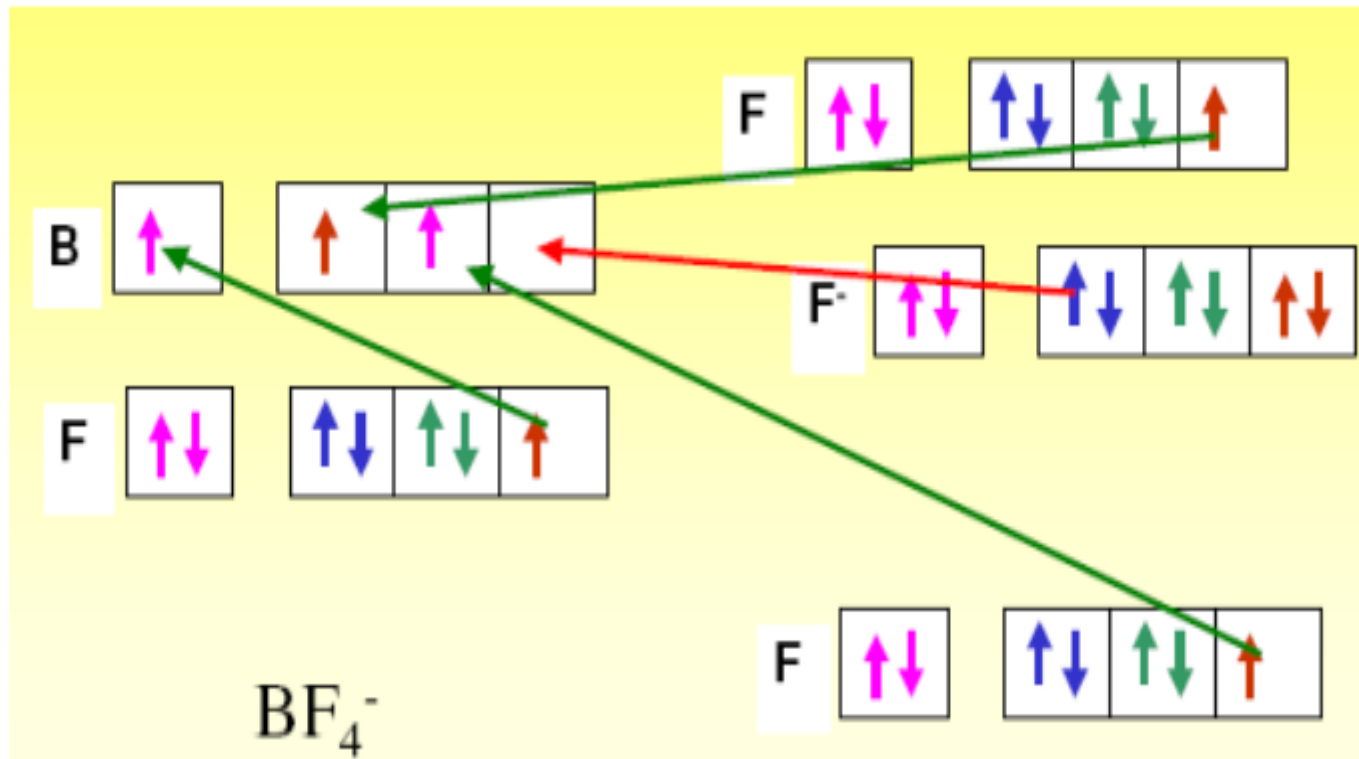
A partir du Bore et de fluor, on construit le trifluore de Bore et le tétrafluore du bore



Trifluore de bore



## Tétrafluore de bore



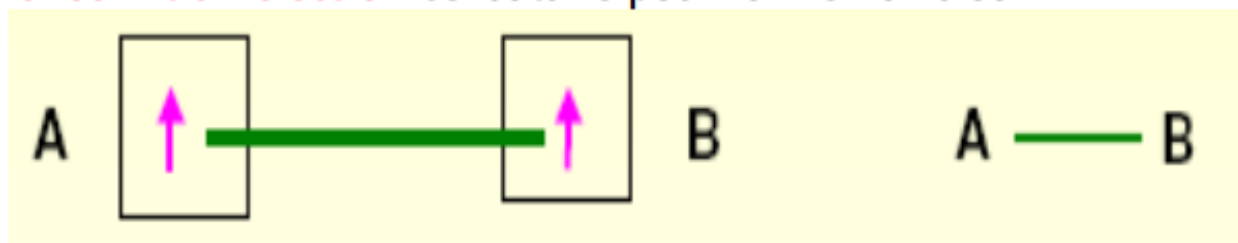
Concernant le tétrafluore de bore, la règle de l'octet n'est pas respectée. On peut donc approcher un ion fluorure à proximité afin que se forme une liaison dative entre eux.

## La liaison de covalence normale

Un atome lorsqu'il est lié tend à s'entourer de **8 électrons** car c'est une structure électronique **stable**.

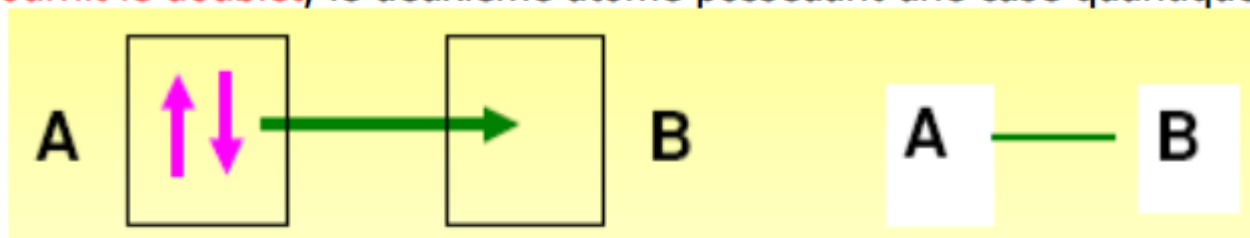
On rappelle la structure d'un gaz noble :  $ns^2np^6$

Chaque atome fournit un électron célibataire pour former la liaison.



La liaison de covalence dative (ou liaison de coordination ou liaison de coordinance)

Un atome fournit le doublet, le deuxième atome possédant une case quantique vide.



## Nombre d'oxydation

On considère la **différence d'électronégativité** des deux éléments liés. On considère que tous les électrons de la liaison vont sur **l'atome le plus électronégatif**.

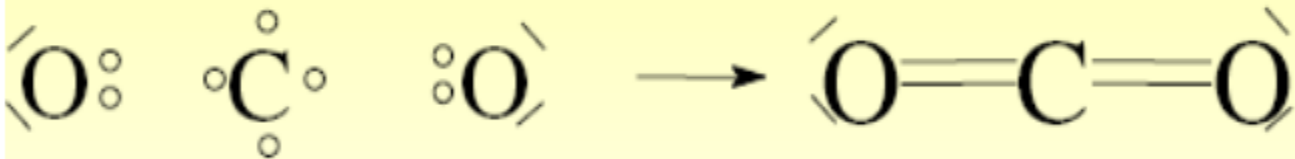
*Dans l'exemple,  $BF_3$  est décrit comme  $B^{3+}$  et 3  $F^-$ . Le nombre d'oxydation de B est donc de +3 et celui de F est donc de -1.*

*Exemple : schéma de Lewis pour le  $CO_2$*

Carbone C :  $\Rightarrow$  4 électrons de Valence

Oxygène O :  $\Rightarrow$  6 électrons de Valence



$1C + 2O \Rightarrow$  16 électrons de Valence soit 8 **doublets**

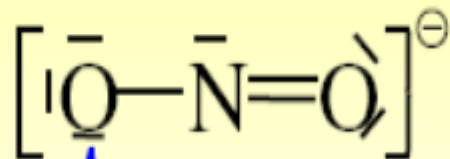


La règle de l'octet est satisfaite pour chaque atome. Le n.o. de C est de +4, le n.o. de O est de -2.

# Charge formelle

Considérons l'ion  $\text{NO}_2^-$

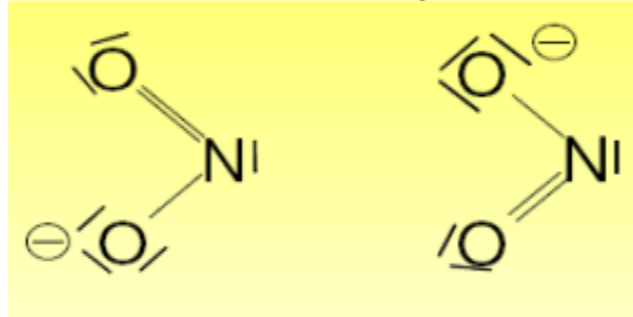
O  il a donc 6 électrons de Valence. N  il a donc 5 électrons de Valence. On ajoute une charge négative c'est à dire un électrons supplémentaire afin d'avoir 18 électrons ce qui correspond à 9 doublets.



CHARGE "FORMELLE" = -1

# Les hybrides de résonance

Prenons le cas de  $\text{NO}_2^-$  dont on voit ici les deux hybrides de résonance.



Il arrive que pour une molécule ou un ion, on ne puisse **pas concevoir une seule structure** électronique comme ici pour  $\text{NO}_2^-$ . On dit parfois que la molécule ou l'ion existe sous différentes formes (en chimie organique on parle de mésomérie).

On peut alors se demander quelle est la bonne description de la molécule, laquelle de ces formes on peut/ doit considérer comme bonne.

Avant cela, il faut savoir comment l'on passe d'une forme à l'autre.

Ces diverses formes ont été obtenues en **associant les électrons** de deux éléments A et B de **diverses façons** (on place les électrons tantot plus près de A tantot plus près de B). Des **déplacements de doublets** peuvent permettre le passage d'une forme à l'autre



## Quelques règles de base

Il faut envisager que le déplacement d'électrons va **modifier le schéma de Lewis** et les liaisons entre atomes.

Ces déplacements ne doivent **JAMAIS** détruire la molécule. Pour cette raison certains déplacements seront **interdits**.

Une liaison correspondant à la mise en commun d'un doublet d'électrons doit par définition « **contenir** » **au moins 2 électrons**.

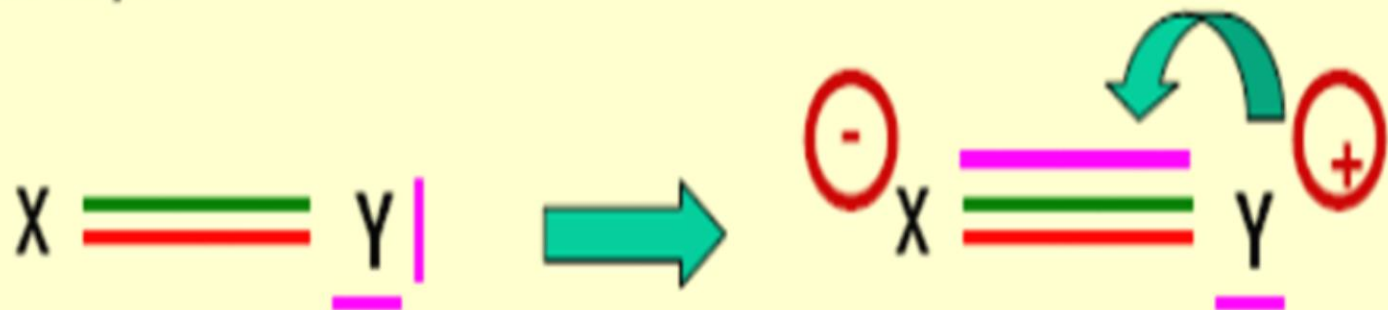
Seuls des **doublets libres** E ou des doublets de **liaisons multiples** peuvent se déplacer librement sans casser totalement une liaison et donc la molécule.

Un doublet de liaison simple ne pourra se déplacer (sans que la liaison ne casse) que si un autre doublet vient **simultanément le remplacer**.

Lors du déplacement des doublets électroniques :

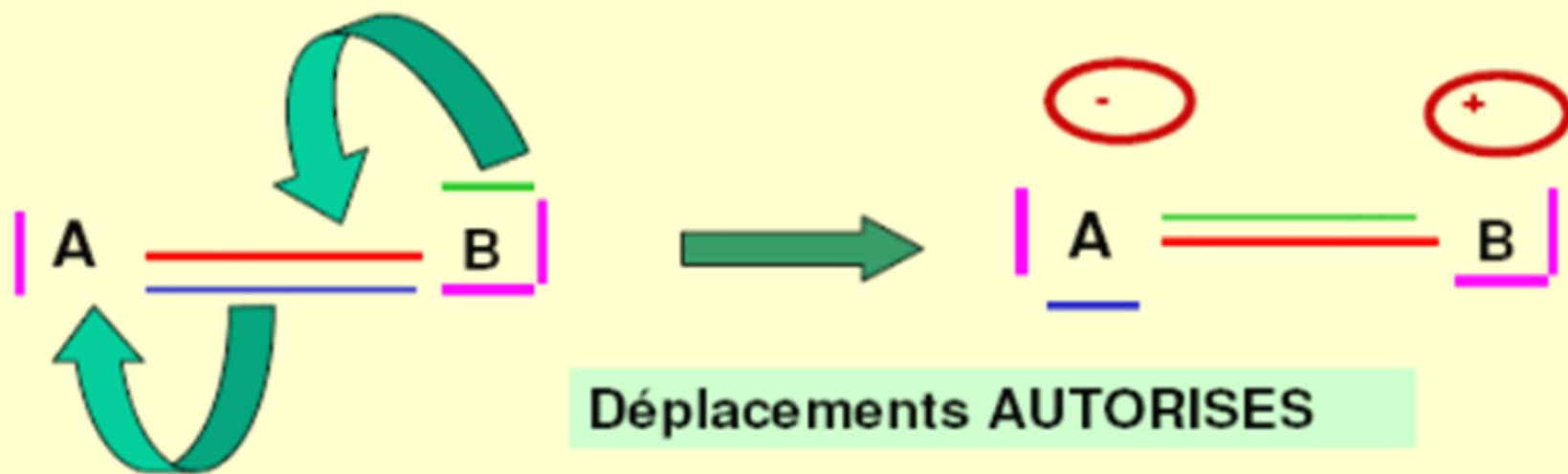
- La multiplicité des liaisons est bien entendue modifiée
- Les charges formelles se modifient simultanément

## Exemple



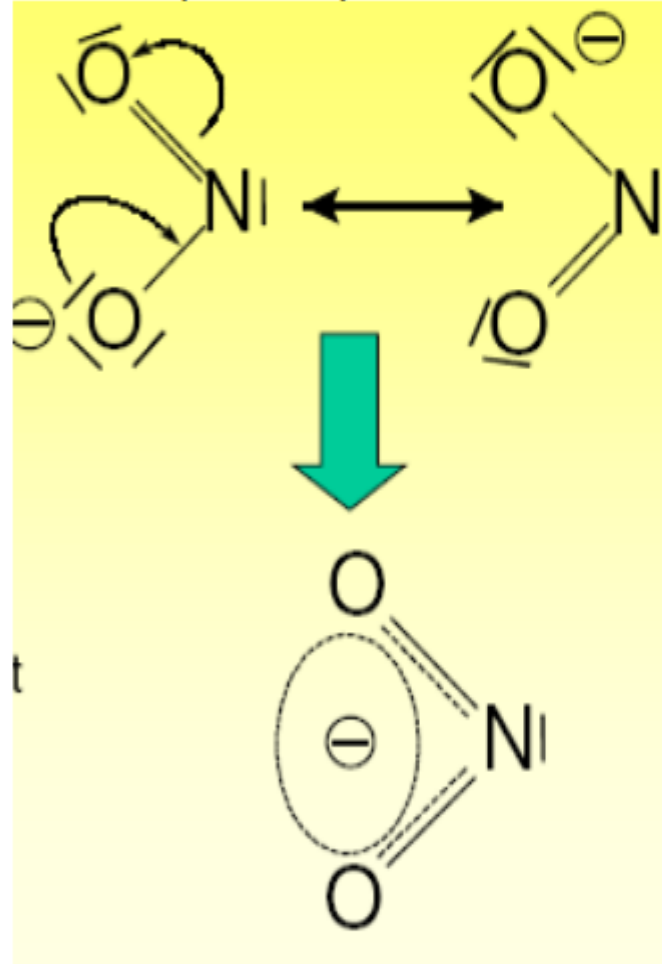
Relevé des modifications :

- Un des doublets libres de Y « disparaît »
- La liaison double devient triple
- Y « perd » un électron ( $6e^- \Rightarrow 5e^-$ )
- X « gagne » un électron ( $2e^- \Rightarrow 3e^-$ )



# L'Hybride

La structure réelle est mieux décrite par un hybride.



## Exceptions à la règle de l'octet

La règle est respectée en général pour les éléments des deux premières périodes. Au delà, il existe des exceptions et on ne respecte pas toujours cette règle.

*Exemples :*

*$PCl_5 \Rightarrow 10$  électrons*

*$SF_6 \Rightarrow 12$  électrons*

## Géométrie des molécules (Théorie GILLESPIE)

C'est en 1957 que, le chimiste canadien R.J Gillespie a développé une théorie apte à prévoir la géométrie, appelée VSEPR pour Valence Shell Electrons Pair Répulsion, ou répulsion des paires d'électrons de la couche de valence.

Cela concerne les molécules triatomiques formées d'un atome central A liée à m atomes X et n atomes E



## Théorie VSEPR

La règle de base est la suivante : les  $m$  et  $n$  paires électroniques entourant l'atome  $A$  se comportent chacune comme une **charge négative** susceptible de se déplacer à la **surface d'une sphère de centre  $A$** .

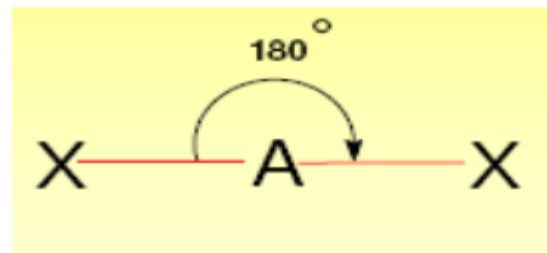
Ces charges adoptent la **position qui minimise leurs répulsions**, donc qui les **éloigne au maximum** les unes des autres.

### $AX_2$ (exemple : $BeCl_2$ )

Dans la molécule de  $BeCl_2$ , l'atome central  $Be$  est entouré de 2 paires électroniques de liaison et ne possèdent pas de paire non liante.

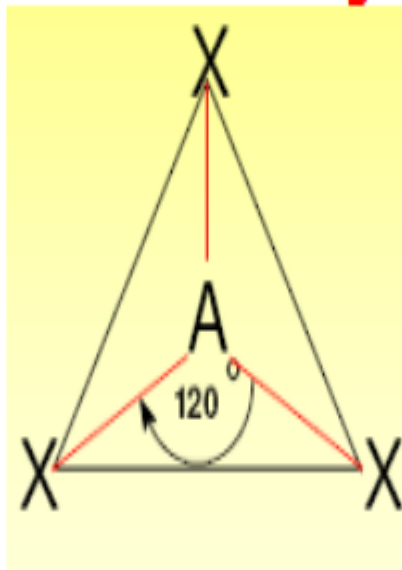
C'est une molécule de type  $AX_2$ . La géométrie adoptée est celle qui éloigne au maximum les deux doublets liants soit un angle de  **$180^\circ$** .

La molécule est donc **linéaire**.



AX<sub>3</sub> (exemple BCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>)

Pour AX<sub>3</sub>, la géométrie adoptée par la molécule est celle éloignant les 3 paires de liaison.  
Les 4 atomes sont coplanaires avec des angles de Valence de 120°.  
La molécule est plane, trigonale ou formant un **triangle équilatéral**.

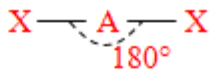
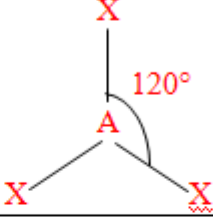
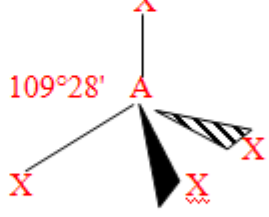
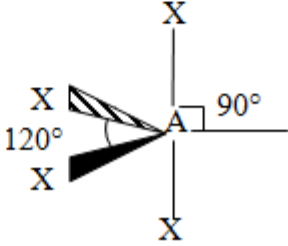
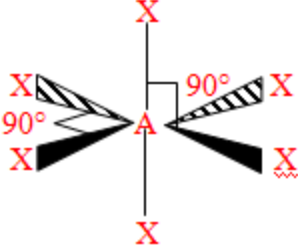




	<b>Forme</b>	<b>Angle</b>	<b>Exemple</b>
$AX_2$ ou $AXE$	Linéaire	$180^\circ$	$CO_2$
$AX_3$ ou $AX_2E$	Plane en triangle	$120^\circ$	$NO_2$ ou $NO_3^-$
$AX_4$ ou $AX_3E$ ou $AX_2E_2...$	Tétraèdre	$109^\circ 28'$	$CH_4$
$AX_5...$	Bipyramide trigonale	$120^\circ/90^\circ$	$PCl_5$
$AX_6$	Octaèdre	$90^\circ$	$SF_6$

## Cas des molécules de types AX<sub>n</sub> (2 ≤ n ≤ 6)

**Règle 1 :** A cause de la répulsion électrostatique entre les paires électroniques et pour obtenir le système le plus stable possible, la distance entre deux paires doit être maximale.

n	Formule	Forme	Géométrie	Exemple
2	AX <sub>2</sub>	Linéaire		BeCl <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , HgCl <sub>2</sub> , BeF <sub>2</sub> , MgF <sub>2</sub>
3	AX <sub>3</sub>	Triangulaire		BCl <sub>3</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , COF <sub>2</sub> , GaI <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> , BF <sub>3</sub> , COCl <sub>2</sub>
4	AX <sub>4</sub>	Tétraédrique		CH <sub>4</sub> , Ni(CO) <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , PBr <sub>4</sub> <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CHCl <sub>3</sub> , BeF <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , POCl <sub>3</sub> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
5	AX <sub>5</sub>	Bipyramide triangulaire (à base triangulaire)		PCl <sub>5</sub> , PF <sub>5</sub> , PF <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>
6	AX <sub>6</sub>	Octaédrique		SF <sub>6</sub> , SeF <sub>6</sub> , TeF <sub>6</sub> , PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>

## Cas des molécules de types $AX_nE_m$ ( $n + m \leq 6$ )

**Règle 2 :** *Effet de la paire libre sur l'angle de liaison*

Une paire libre ou non liante (E) occupe plus d'espace (plus répulsif) autour de l'atome qu'une paire liante (X) et fait diminuer l'angle de liaison entre les ligands (X).



$n + m$	Forme de base	m	Formule	Forme	Géométrie	Exemple
3	Triangulaire	1	$AX_2E_1$	Forme en V		$SnCl_2$ , $SO_2$ , $NO_2^-$
4	Tétraédrique	1	$AX_3E_1$	Pyramide trigonale		$NH_3$ , $H_3O^+$ , $PF_3$ , $SOCl_2$ , $SO_3^{2-}$ , $ClO_3^-$
		2	$AX_2E_2$	Forme en V		$H_2O$ , $SCl_2$ , $NH_2^-$ , $ClO_2^-$ , $O(CH_3)_2$

5	Bipyramide à base triangulaire	1	$AX_4E_1$	Bipyramide triangulaire avec un sommet vide		$SeF_4, TeCl_4,$ $SF_4, [IO_2F_2]^-$ $XeCl_2F_2$
		2	$AX_3E_2$	Forme en T		$BrF_3, ClF_3$
		3	$AX_2E_3$	Linéaire		$XeF_2,$ $[ICl_2]^- I_3^-,$ $[BrICl]^-$
6	Octaédrique	1	$AX_5E_1$	Pyramide à base carrée		$BrF_5, IF_5,$ $[SbF_5]_2^-,$ $XeOF_4$
		2	$AX_4E_2$	Plan carré		$ICl_4^-, XeF_4,$ $BrF_4^-$

# **La Liaison ionique**

## ***Définition***

**Une liaison ionique résulte d'une attraction entre ions formés par transfert d'électrons entre atomes d'électronégativités très différentes ( $\Delta c > 2$ ) de l'atome le moins électronégatif vers l'atome le plus électronégatif.**

## ***synthèse***

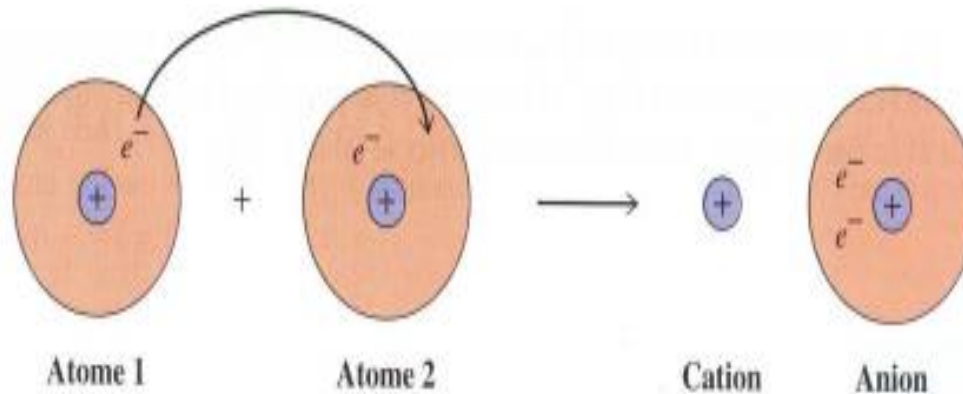
Dans la molécule  $H_2$ , l'attraction entre les deux noyaux est assurée par une paire d'électrons situés entre eux. Cette paire d'électrons est responsable de la liaison entre les deux noyaux.

Dans le cristal  $NaCl$ , la liaison est assurée par des interactions électrostatiques entre les ions et non plus par une paire d'électrons liants comme dans  $H_2$ ,  $Cl_2$  ...

La liaison chimique peut revêtir deux aspects contrastés:

Une liaison assurée par la mise en commun d'une paire d'électrons liants: LIAISON COVALENTE si les électrons sont attirés par la même électronégativité par chacun des atomes, LIAISON COVALENTE POLARISÉE, s'il existe une différence d'électronégativité inférieure ou égale à 1,5 entre les atomes.

Une liaison assurée par l'attraction électrostatique entre ions de signes opposés : LIAISON IONIQUE.

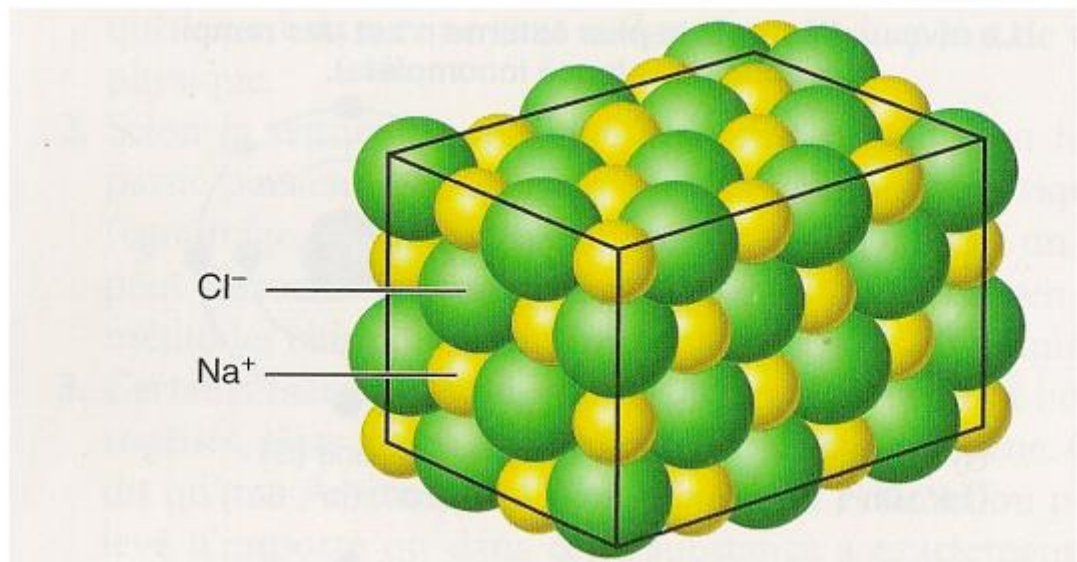
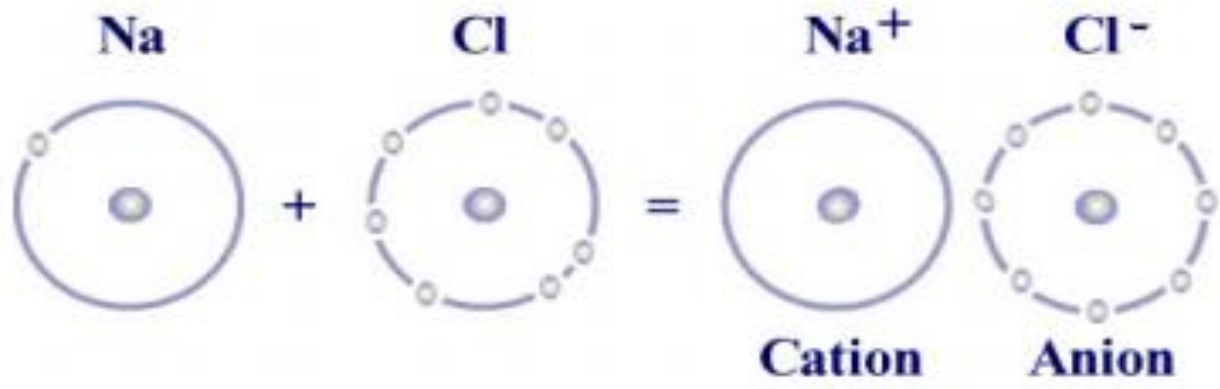


Lorsque le lien entre deux atomes, conduit à un transfert d'électron(s) d'un premier atome vers un deuxième atome, on parle de **liaison ionique** ou d'**électrovalence**.

Dans un composé ionique, c'est-à-dire un composé qui contient des ions, les cations et les anions restent à proximité les uns des autres, car ils sont de charges électriques opposées et s'attirent les uns, les autres. On parle alors d'attraction électrostatique.

- Lorsque la différence d'électronégativité est supérieure à 2, les forces en présence s'exerçant sur les électrons de l'élément le moins électronégatif sont suffisantes pour lui arracher définitivement un ou plusieurs électrons. Il ne s'agit donc plus d'une mise en commun, mais d'un don.
- Les charges seront donc complètes, l'élément le moins électronégatif perd un ou plusieurs électrons et devient donc un ion positif (cation) et l'élément le plus électronégatif reçoit un ou plusieurs électrons et devient donc un ion négatif (anion).
- Les interactions entre ces éléments sont alors des interactions d'ordre électrostatique (Force de Coulomb).
- Il n'y a pas de mise en commun d'électrons. Un atome (généralement un alcalin) cède son électron  $s_1$  à l'autre atome. Exemple: le sel de cuisine NaCl





## Représentation avec une molécule de NaCl

1. Représentation sous forme du modèle de Lewis des éléments composant la molécule



2. Calcul de la différence d'électronégativité

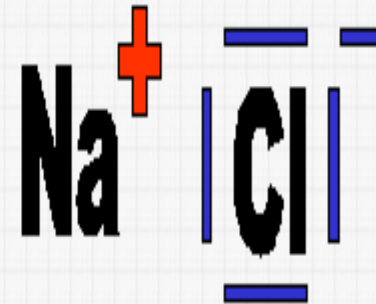
Na ( $c = 0,9$ ) et Cl ( $c = 3$ )

$$\rightarrow (3 - 0,9) = 2,1$$

$$\rightarrow \Delta c = 2,1 > 2$$

$\rightarrow$  ionique

3. La différence d'électronégativité est telle que l'élément le moins électronégatif cède un de ses électrons à l'élément le plus électronégatif. Le premier devient positif (+ 1 proton et le deuxième devient négatif (+ 1 électron).

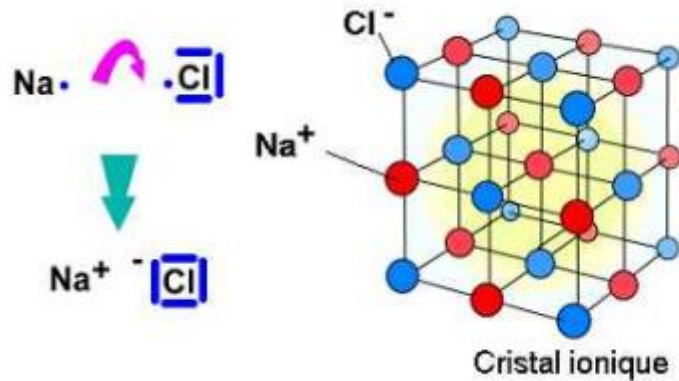


Le sodium a cédé son électron  $3s^1$  au chlore. Il devient  $\text{Na}^+$  et possède la configuration  $2s^2 2p^6$  (octet). Quand au chlore, sa configuration électronique était  $3s^2 3p^5$ , en acceptant l'électron de Na, il devient  $\text{Cl}^-$  et acquiert la configuration  $3s^2 3p^6$  (octet). « Octet » (L'atome s'entoure de huit électrons de valence). Ce sont les forces coulombiennes qui assurent la cohésion du cristal.

Exemple :

le chlorure de sodium, composant principal du sel de cuisine Le chlorure de sodium est un composé ionique formé de:

- cations sodium  $\text{Na}^+$
- anions chlorure  $\text{Cl}^-$



Le chlorure de sodium est un solide cristallin où les ions sodium (boules 13) sont entourés par les anions chlorure (boules 14) et vice-versa. Les cations sont donc entourés d'anions et vice-versa.

ci-dessous donne d'autres exemples de cristaux ioniques.

Common Name	Name	Formula	Ions Involved
Calcite	Calcium carbonate	$\text{CaCO}_3$	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{CO}_3^{2-}$
Fluorite	Calcium fluoride	$\text{CaF}_2$	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{F}^-$
Gypsum	Calcium sulfate dihydrate	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{SO}_4^{2-}$
Hematite	Iron(III) oxide	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}^{3+}$ , $\text{O}^{2-}$
Orpiment	Arsenic sulfide	$\text{As}_2\text{S}_3$	$\text{As}^{3+}$ , $\text{S}^{2-}$



## Déterminer la formule brute d'un composé ionique à partir d'ions monoatomiques

les molécules sont toujours électriquement neutres, c'est-à-dire que le nombre total de charges positives dans une molécule est égale au nombre total de charges négatives.

Même si, dans un solide ionique, il n'est pas possible de déterminer quel cation est associé à quel anion, en se basant sur ce principe de la neutralité électrique, nous pouvons déterminer la formule brute du composé ionique.

La **formule brute** d'un composé ionique correspond au **rapport le plus petit** entre le nombre de cations et le nombre d'anions donnant une molécule **neutre**.

Dans la **formule brute des composés ioniques**,

- les charges des ions n'apparaissent pas
- on écrit d'abord le symbole du cation, puis celui de l'anion.

**Exemple:** Le chlorure de baryum est composé des ions  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Cl}^{-}$ .

Pour obtenir la neutralité électrique :

A) Calculer le ppcm des charges : Ici ppcm = 2 ±

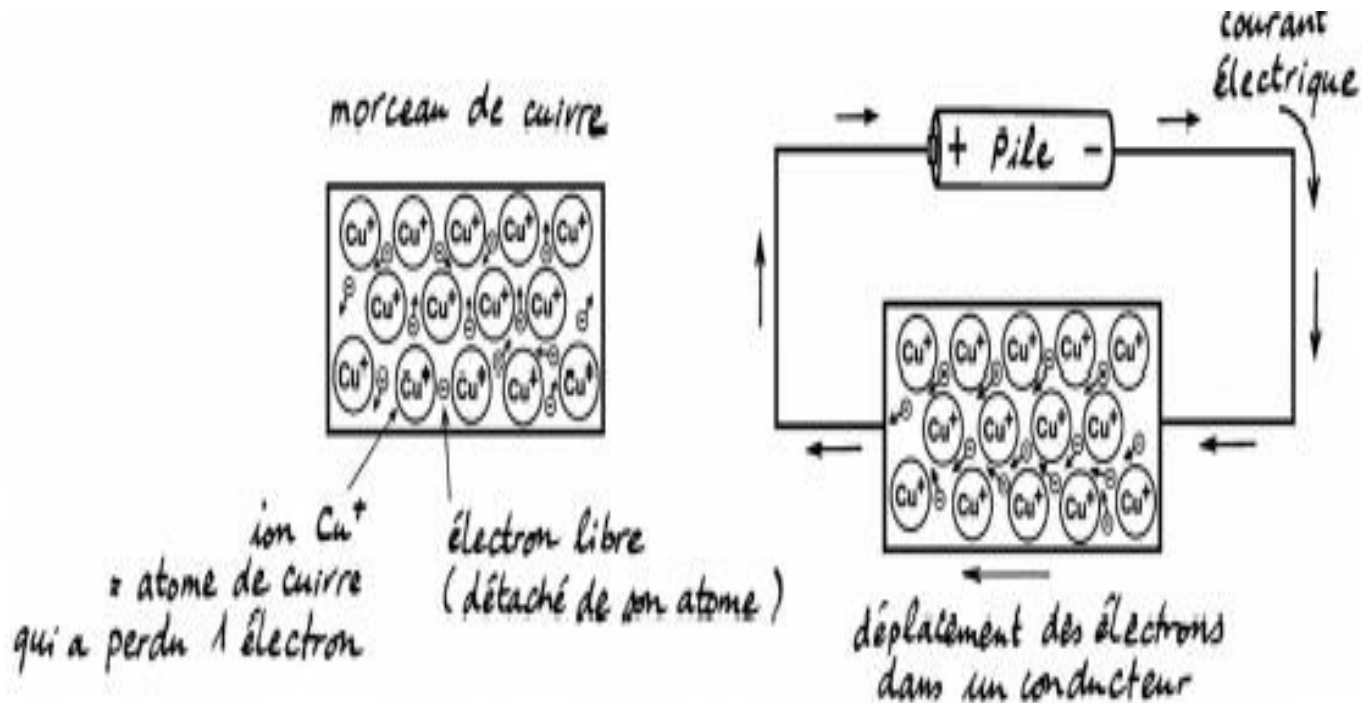
B) Il y a donc 2 charges positives dans la molécule = 1 cation  $\text{Ba}^{2+}$  Il y a donc 2 charges négatives dans la molécule = 2 anions  $\text{Cl}^{-}$

C) On obtient donc la formule brute :  $\text{BaCl}_2$

# La liaison métallique

# La liaison métallique

Les métaux, à gauche du tableau périodique ont tendance à se débarrasser de leurs électrons périphériques peu nombreux afin de trouver une couche pleine en dessous. Mais comme aucun atome n'accepte ces électrons, ils peuvent se "promener" librement entre les atomes. Ce sont des électrons libres. C'est pour cela que les métaux conduisent si bien l'électricité.



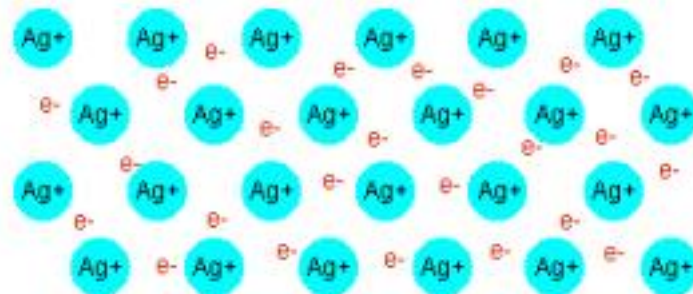
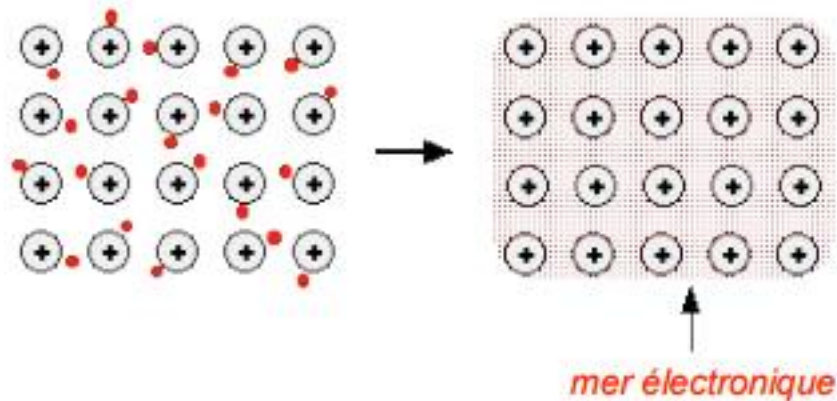
s'établit entre atomes d'électronégativités faibles et possédant peu d'électrons sur leur couche externe (1, 2 ou 3 électrons)

**-mise en commun d'électrons non pas sur 2 atomes mais sur un nombre illimité d'atomes:**

- phénomène de délocalisation des électrons dans tout l'échantillon les atomes métalliques perdent, dans l'établissement de la liaison, l'influence sur leurs électrons externes: ils deviennent donc des ions positifs dont les positions, si le métal est solide, sont fixes les unes par rapport aux autres. Modèle de la liaison métallique: les électrons externes sont délocalisés et se comportent comme s'ils étaient libres, tout en restant dans l'échantillon.



-Un métal peut être décrit comme un assemblage d'ions positifs baignant dans un nuage (ou mer) électronique faible et dont les électrons sont facilement mobiles, d'où la grande conductibilité électrique des métaux.



## Par exemple:

■ pour un cristal formé de  $N$  atomes de lithium

(Li  $1s^2 2s^1$ ), la combinaison des  $N$  OA ( $2s$ ) forme  $N$  orbitales métalliques et  $N$  niveaux d'énergie liants et antiliants très proches. Une bande d'énergie est ainsi formée. La liaison métallique est une conséquence de l'occupation d'orbitales de niveaux d'énergie voisins par un grand nombre d'électrons de valence.

■ Les éléments à gauche de la ligne B/Si/As/Te et Ge/Sb/Po forment des liaisons de type métallique. Ils ont des points de fusion et d'ébullition élevés. Les groupes 1 (alcalins) et 2 (alcalino-terreux) forment des métaux mous, à bas points de fusion.