

CHAPITRE 2 : GÉOMÉTRIE DES MOLECULES ET DIAGRAMMES ORBITALAIRES

Céline JÉGAT

celine.jegat@ens-paris-saclay.fr

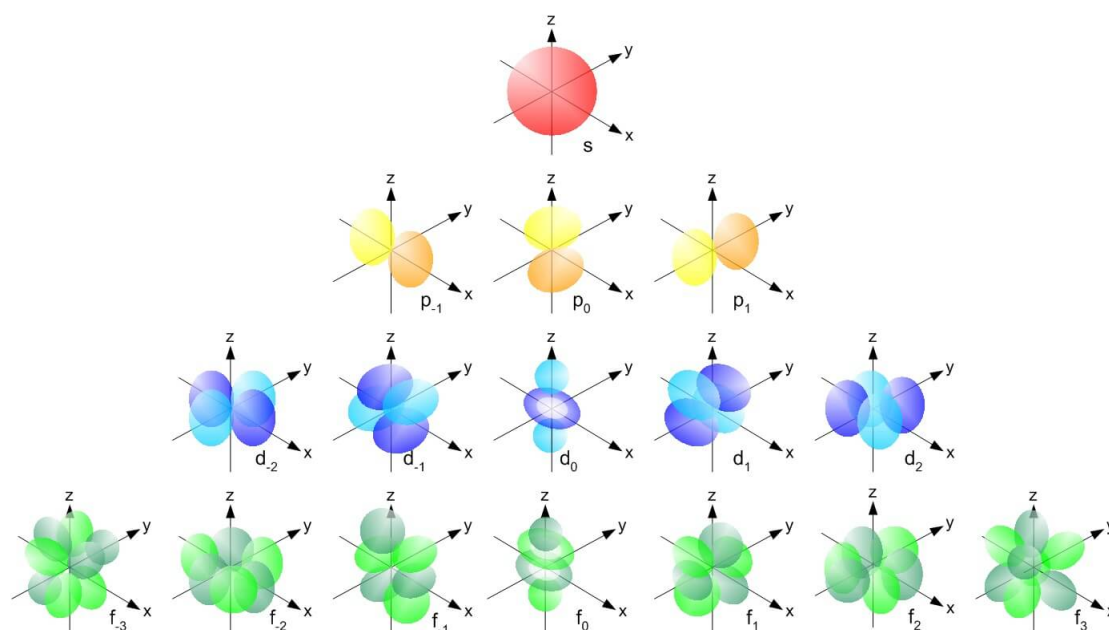


Table des matières

1	Formalisme de Lewis	5
1.1	Schéma de Lewis	5
1.2	Formation de liaison covalente	5
1.3	Structure de Lewis	6
1.4	Limites à la règle de l'octet	7
1.4.1	Composés déficitants en électrons	7
1.4.2	Composées hypervalents	7
1.4.3	Règle des 18 électrons	8
2	Méthode VSEPR	9
2.1	Notation et figure de répulsion électronique	9
2.2	Édifice polyatomique	10

Partie 1

Formalisme de Lewis

1.1 Schéma de Lewis

Schéma de Lewis : représentation d'un atome avec ses électrons de valence disposés autour du symbole chimique de l'atome.

Notations :

- un trait ¹ représente un doublet d'électrons, c'est à dire une orbitale doublement occupée.
- un point représente un électron célibataire, c'est à dire une orbitale occupée par un seul électron.
- une case vide représente une lacune électronique, c'est à dire une orbitale vacante.

H : 1s¹

He : 1s²

H●

Li : 2s¹

Be : 2s²

B : 2s²2p¹

C : 2s²2p²

N : 2s²2p³

O : 2s²2p⁴

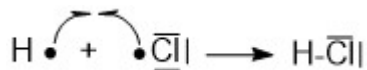
F : 2s²2p⁵

Ne : 2s²2p⁶

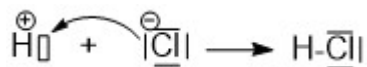
1.2 Formation de liaison covalente

Dans le formalisme de Lewis, une liaison covalente peut être formée de deux manières :

- soit par la mise en commun de deux électrons, c'est à dire que chaque atome impliqué apporte un électron



- soit par l'apport de deux électrons par un seul des deux atomes impliqués.



1. ou deux points dans le modèle anglo-saxon

Notations :

- une demi-flèche représente le mouvement d'un unique électron
- une flèche entière représente le mouvement de deux électrons
- un trait entre deux atomes représente la liaison covalente

Dans le deuxième cas de formation de liaison covalente, on parle d'acide et de base de Lewis pour les atomes mis en jeu.

Acide de Lewis : entité chimique capable de recevoir des électrons.
--

Base de Lewis : entité chimique capable de donner des électrons.

1.3 Structure de Lewis

Structure de Lewis : représentation d'une molécule à partir des schémas de Lewis des atomes la composant.
--

Pour construire la structure de Lewis d'une molécule, il faut respecter la règle de l'octet.

Règle de l'octet : les atomes de la deuxième et troisième période de la classification périodique tendent à s'entourer de quatre paires d'électrons afin d'acquérir la configuration électronique stable ns^2np^6 du gaz rare le plus proche.
--

△ Pour l'hydrogène, on parle de **règle du duet** car celui-ci tend à s'entourer de deux électrons pour atteindre la configuration électronique de l'hélium.

Exemple : formule de Lewis de Cl_2 . Il faut partir du schéma de Lewis du chlore $\cdot\overline{Cl}\cdot$. Pour atteindre l'octet, chacun de ces atomes de chlore a besoin d'un électron. Ils mettent donc en commun un électron chacun, à savoir leur électron célibataire. La formule de Lewis de Cl_2 est donc $|\overline{Cl}-\overline{Cl}|$.

Exemple : formule de Lewis de N_2 . Il faut partir du schéma de Lewis de l'azote $|\dot{N}\cdot$. Pour atteindre l'octet, chacun de ces atomes d'azote a besoin de trois électrons. Ils mettent donc en commun trois électrons chacun et créent une liaison triple. La formule de Lewis de N_2 est donc $|N\equiv N|$.

Exemple : formules de Lewis de PH_3

Exemple : formules de Lewis de H_2CO

D'autre part, et ce dans de nombreuses structures, des atomes respectant la règle de l'octet se retrouvent avec un **nombre d'électrons environnants ne correspondant pas à leur nombre d'électron de valence**. Une **charge** doit alors être spécifiée : **positive** si ce nombre est **inférieur** au nombre d'électrons de valence, **négative** si ce nombre est **supérieur**.

2. On parle aussi de formule de Lewis.

3. Règle introduite par Richard Abegg en 1904

Exemple : la formule de Lewis de NH_4^+ est $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{N}^{\oplus}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$. L'azote respecte la règle de l'octet mais nécessite cinq électrons de valence. Puisqu'il manque un électron dans cette structure, une charge positive doit être ajoutée à l'atome d'azote.

Exemple : formule de Lewis de CO_3^{2-}

1.4 Limites à la règle de l'octet

1.4.1 Composés déficients en électrons

Sous forme neutre, certains atomes n'ont pas assez d'électrons de valence pour respecter la règle de l'octet. Ils présentent alors une **lacune électronique**.

Exemple : la formule de Lewis de AlCl_3 est $\begin{array}{c} |\bar{\text{Cl}}| - \bar{\text{Al}} - |\bar{\text{Cl}}| \\ | \\ |\bar{\text{Cl}}| \end{array}$.

Exemple : formule de Lewis de BF_3

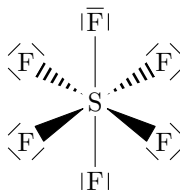
1.4.2 Composées hypervalents

À l'inverse, à partir de la troisième période, les atomes peuvent déroger à la règle de l'octet en devenant **hypervalents** car présentant des orbitales vacantes accessibles en énergie.

Atome hypervalent : atome présent à partir de la troisième période dans la classification périodique pouvant s'entourer de plus de huit électrons.

⚠ L'hypervalence est totalement exclue pour les atomes de la deuxième période.

Exemple : structure de Lewis de SF_6



Exemple : formule de Lewis de PCl_5

1.4.3 Règle des 18 électrons

Règle des 18 électrons : à partir de la quatrième période, les éléments tendent à s'entourer de 18 électrons afin d'acquérir la configuration électronique du gaz rare adjacent $ns^2(n-1)d^{10}np^6$.
--

⁴

4. Règle établie par Sidgwick en 1927

Partie 2

Méthode VSEPR

La méthode VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) ou théorie de Gillespie⁵ permet de prévoir la géométrie des molécules à partir des électrons de valence des atomes impliqués.

2.1 Notation et figure de répulsion électronique

Les édifices moléculaires sont notés AX_pE_q avec A l'atome central, p le nombre d'atomes liés à A et q le nombre de doublets non liants sur A.


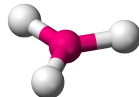
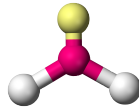
Exemple : CH_4 se note AX_4E_0 ou encore plus simplement AX_4 . De même, NH_3 se note AX_3E_1 ou encore plus simplement AX_3E .

À l'intérieur d'un édifice polyatomique, les paires électroniques libres ou liantes autour d'un atome central A sont disposées de façon à minimiser les répulsions entre elles, en s'éloignant le plus possible les unes des autres dans l'espace. **En première approximation, on considère qu'il n'y a pas de différence entre les effets d'un doublet liant et d'un doublet non-liant. La figure de répulsion électronique est donc dépendante de la somme $p+q$.**

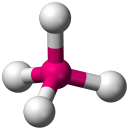
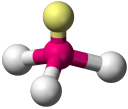
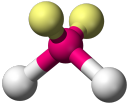
$p + q = n$	1	2	3	4	5	6
Figure	Linéaire	Linéaire	Trigonale plane	Tétraèdre	Bipyramide à base triangulaire	Octaèdre

5. Chimiste anglais ayant contribué à cette théorie en 1957

2.2 Édifice polyatomique

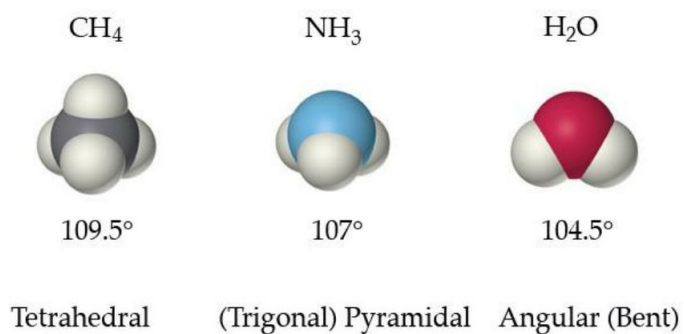
p + q = 2				
AX ₂ E ₀		d(Be-Cl) = 0.117 nm		Linéaire $\alpha = 180^\circ$
		d(C-O) = 0.116 nm		
		d(H-C) = 0.107 nm d(C-N) = 0.116 nm		
p + q = 3				
AX ₃ E ₀		d(B-F) = 0.130 nm		Triangulaire plane $\alpha = 120^\circ$
		d(S-O) = 0.143 nm		
		d(C-Cl) = 0.174 nm d(C-O) = 0.117 nm $\alpha = 113.2^\circ$		
AX ₂ E ₁		d(Sn-Cl) = 0.242 nm $\alpha = 95^\circ$		Coudée $\alpha < 120^\circ$
		d(O-O) = 0.128 nm $\alpha = 117.47^\circ$		

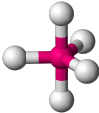
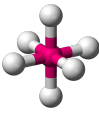
Il existe un écart aux angles de la figure géométrique régulière en passant de AX₃E₀ à AX₂E₁ car on remplace un doublet liant par un doublet non liant. Ce dernier occupe un volume moyen plus élevé que celui d'un doublet liant car moins confiné dans l'espace internucléaire. Ainsi, la présence de doublet(s) non liant(s) déforme la figure géométrique régulière.

p + q = 4				
AX ₄ E ₀		d(C-H) = 0.1094 nm $\alpha = 109.5^\circ$		Tétraédrique $\alpha = 109.5^\circ$
		d(S-O) = 0.150 nm $\alpha = 109^\circ$		
AX ₃ E ₁		d(N-H) = 0.102 nm $\alpha = 107.8^\circ$		Pyramide à base triangulaire $\alpha < 109.5^\circ$
		d(P-I) = 0.243 nm $\alpha = 102^\circ$		
AX ₂ E ₂		d(O-H) = 0.096 nm $\alpha = 104.5^\circ$		Coudée $\alpha < 109.5^\circ$
		d(N-H) = 0.103 nm $\alpha = 104^\circ$		

On retrouve là encore la diminution de l'angle de référence en remplaçant des doublets liants par des doublets non liants.

Exemple : en passant de CH₄ à NH₃ puis à H₂O, on constate que l'angle de référence diminue.



p + q = 5				
AX ₅ E ₀		$d(\text{P-Cl}_{eq}) = 0.202 \text{ nm}$ $d(\text{P-Cl}_{ax}) = 0.214 \text{ nm}$ $\alpha_{ax} = 90^\circ$ $\alpha_{eq} = 120^\circ$		Bipyramide à base trian- gulaire $\alpha_{ax} = 90^\circ$ $\alpha_{eq} = 120^\circ$
p + q = 6				
AX ₆ E ₀		$d(\text{S-F}) = 0.1594 \text{ nm}$		Octaèdre $\alpha_{eq} = 90^\circ$

Ces deux dernières figures existent également avec des doublets non liants à la place de doublets liants, mais ne seront pas détaillées dans ce cours car moins rencontrées.