

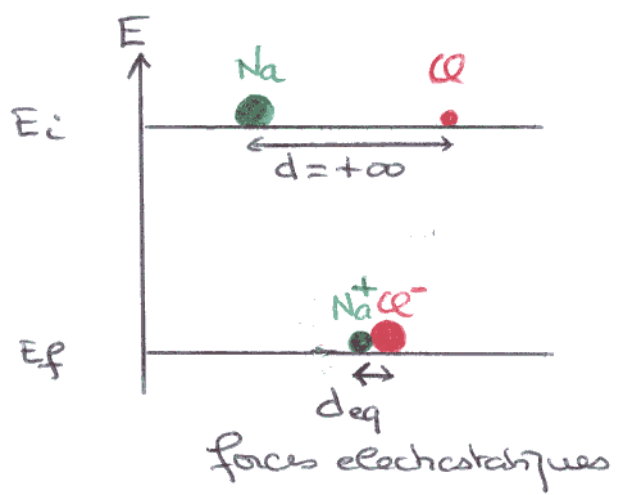
MOLÉCULES : THÉORIE DE LEWIS

I. Liaison covalente.

I.1. Liaisons entre atomes.

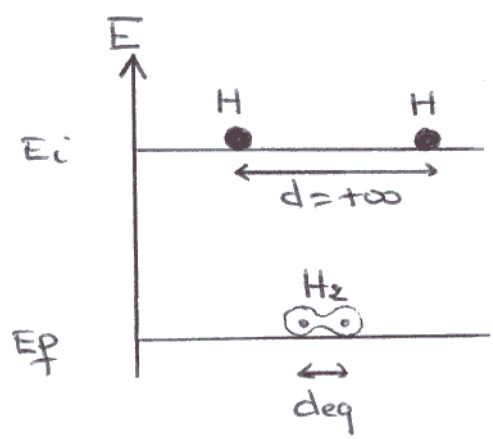
* mélange d'atomes = création d'édifices + stables

* Liaison ionique



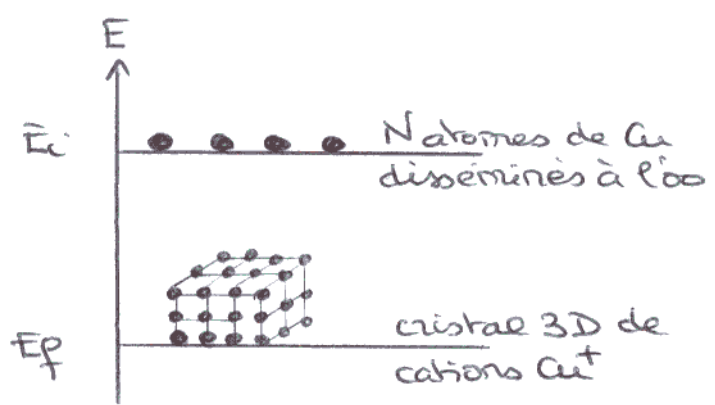
$A + B \rightarrow A^+ + B^-$
 possible si: A électropositif
 et B électro-négatif
 = $\chi(B) - \chi(A) > 1,5$
 : A s¹ ou s² ou d^x
 B p⁴ ou p⁵

* Liaison covalente



$A + B \rightarrow A - B$
 possible si A et B électro-négatifs
 = bloc p + hydrogène H

* Liaison métallique



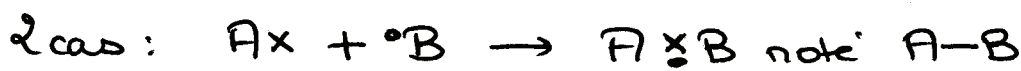
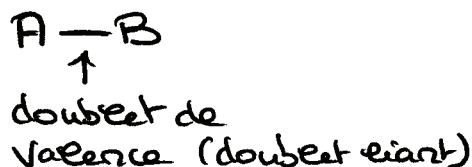
possible si A électropositif
 => bloc s, d, f

* Δ transition continue entre liaison ionique et covalente.

1.2 Théorie de Lewis.

* (i) Seules les e^- de valence participent à la liaison covalente (e^- de cœur trop attirés par noyau). Nu e^- de valence.

* (ii) Liaison covalente: mise en commun doublet d'électrons



rem: théorie complète: orbitales moléculaires obtenues par CLOA, justifie paire d' e^-

* (iii) Règle de l'octet.

permet de déterminer le nombre de liaisons covalentes qu'engage un atome dans une molécule

\Rightarrow Chaque atome s'entoure:

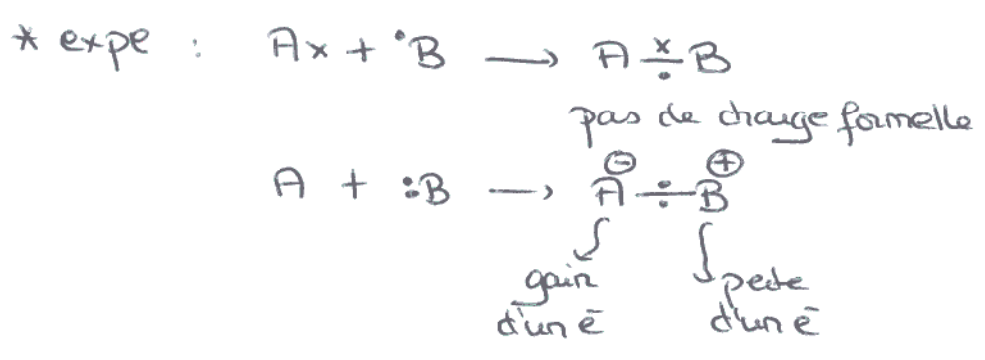
- d'un doublet d'électron pour première période (H)
- de 4 doublets pour $n \geq 2$ (octet).

justification: chaque atome acquiert ainsi la configuration électronique du gaz noble qui suit dans la classification.

\Rightarrow stabilisation énergétique

1.3 Charges formelles.

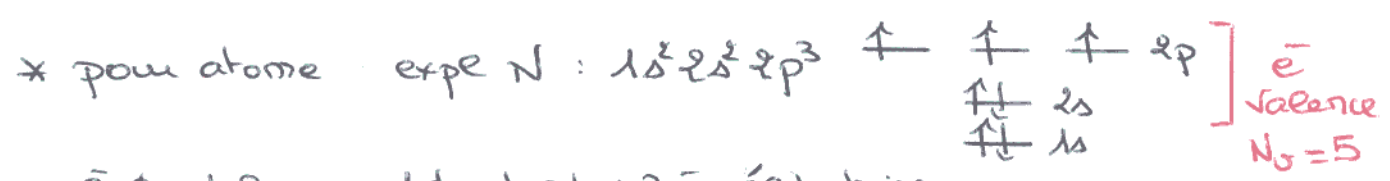
* pour déterminer la charge formelle d'un atome dans moléc, on suppose le doublet étant partagé par les 2 atomes liés.



* Δ Le nombre N_a apparent d'e⁻ autour d'un atome \neq de celui retenu pour appliquer règle octet

charge formelle $cf = e [N_v - N_a]$
 $\Rightarrow \sum cf = 0$ pour molécule
 $\sum cf =$ charge de l'ion moléculaire

1.4. Structures de Lewis / Valence

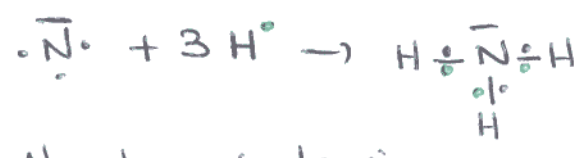
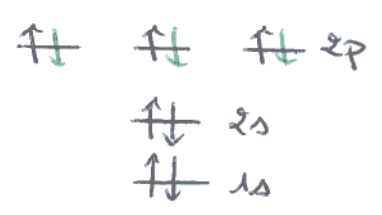


e⁻ de valence : 1 doublet + 3 e⁻ célibataires

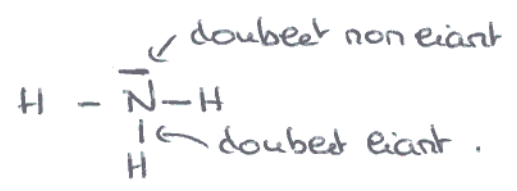


* Valence : nombre de liaisons covalentes qu'échange un atome, à $cf = 0$

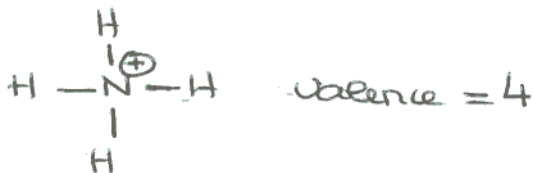
expe : N valence = 3 pour vérifier octet.



structure de Lewis

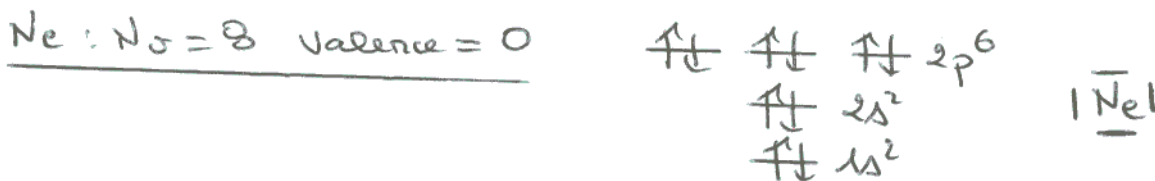
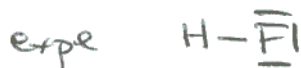
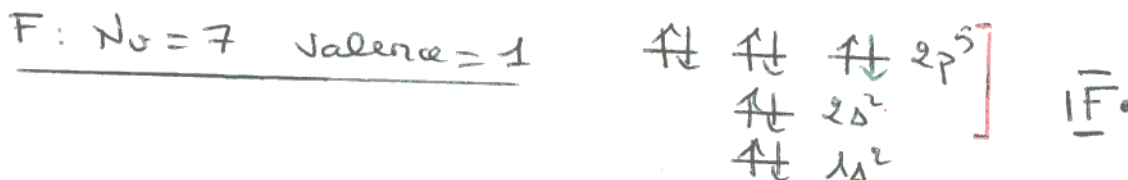
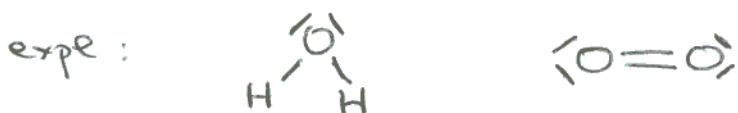
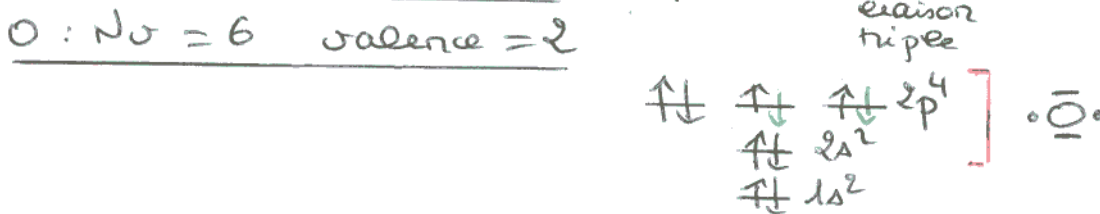
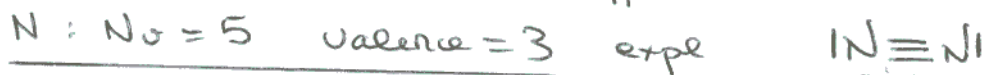
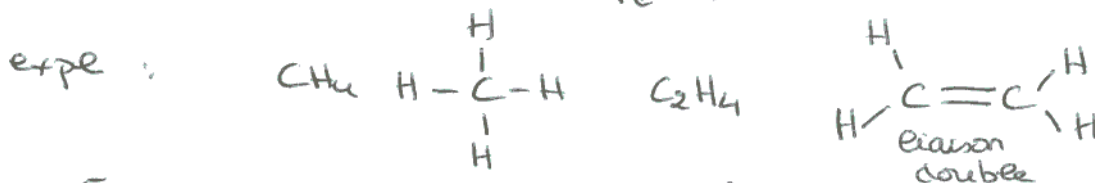
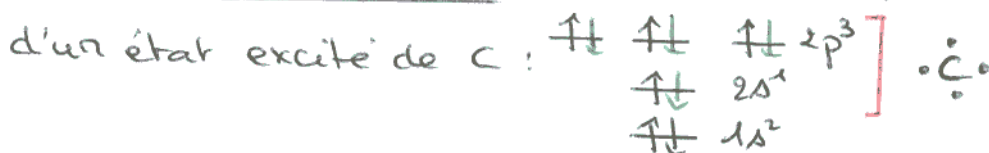
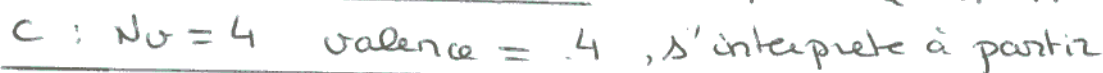


La valence est \neq à $q \neq 0$



N porte une charge formelle \oplus car $N_0 = 5$
 $N_a = 4$

* Valence de qq elements :



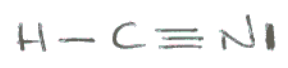
* détermination d'une structure de Lewis

(i) comptabiliser les e⁻ de valence, en déduire le nombre de doublets à répartir

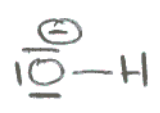
(ii) l'enchaînement d'atomes étant supposé connu, placer les doublets en essayant de vérifier la règle de l'octet

(iii) déterminer les charges formelles de chaque atome.

expe: HCN : $N_v = 1 + 4 + 5 = 10 \Rightarrow 5$ doublets

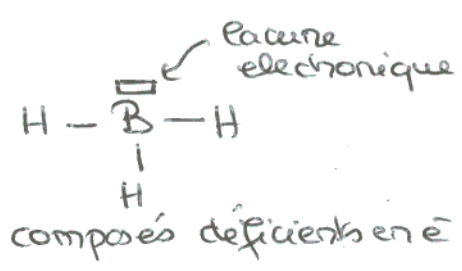
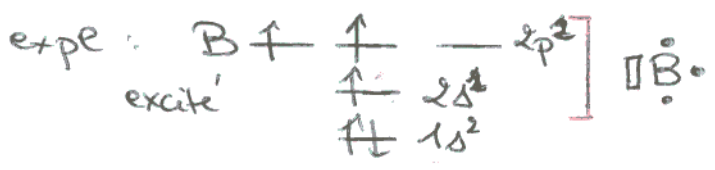


OH⁻ : $N_v = 6 + 1 + 1 = 8 \Rightarrow 4$ doublets
 charge - : 1 e⁻ suppe.

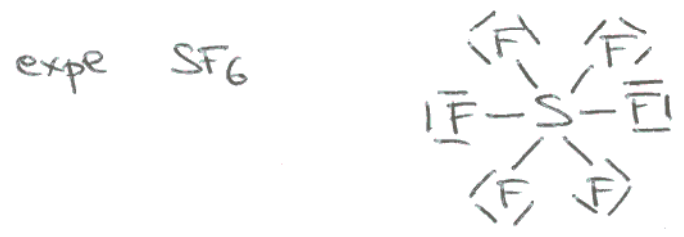


15. Limites de la théorie

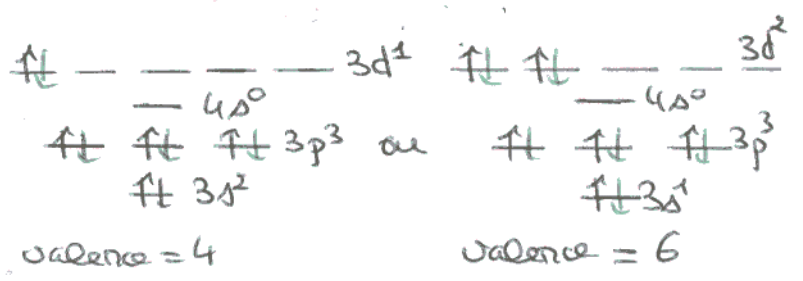
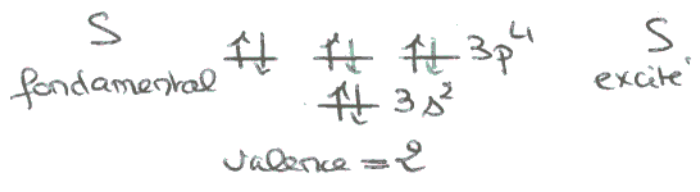
* Les éléments qui ont $N_v \leq 3$ (sauf H) ne peuvent pas vérifier l'octet à $cp = 0$



* A partir $n \geq 3$ pour groupe p, \exists composés hypervalents

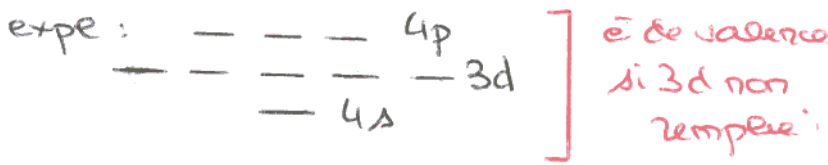


justification: état excité de S



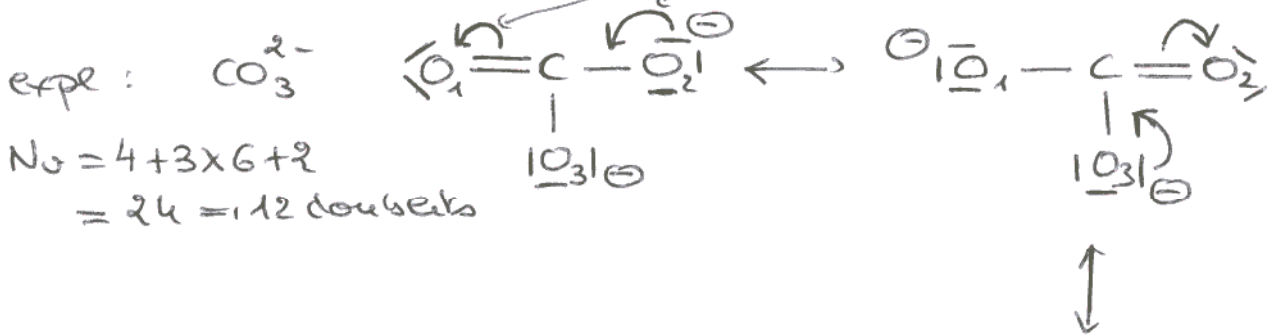
rem: Valence max = No

* éléments du groupe d : on a alors jusqu'à 18 e de valence



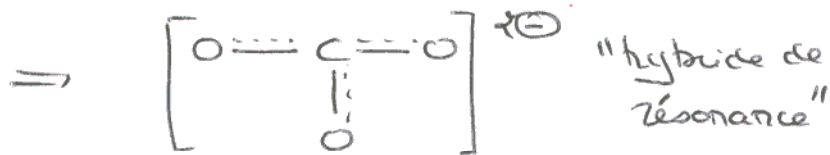
1.6. Résonance (résonance)

* il peut exister plusieurs formules de Lewis pour m molécule



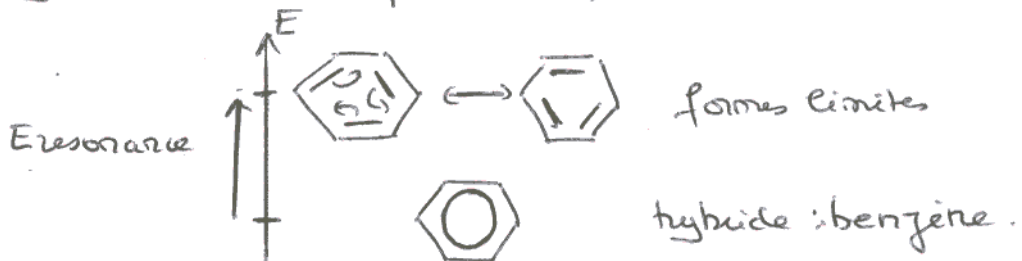
No = $4 + 3 \times 6 + 2$
 $= 24 = 12$ doublets

3 formes mésoformes stables, aucune ne traduit la réalité. L'ion CO_3^{2-} est représenté par les 3, avec m poids statistique. résultats exp: m longueurs de liaison C-O (129 pm). Un des doublets de la double liaison est délocalisé sur la structure.



rem: l'hybride + stable que les formes limites.

benzène
 C_6H_6 .

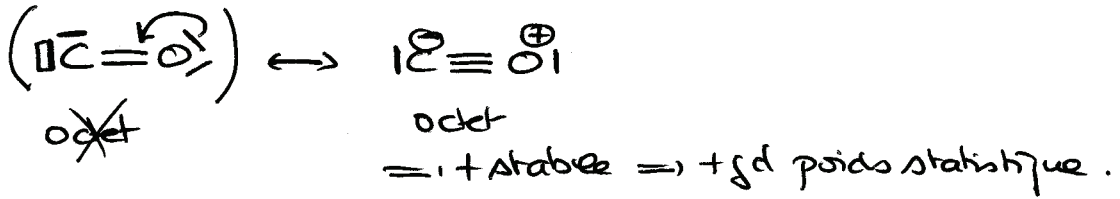


* formes mésomères les + stables.

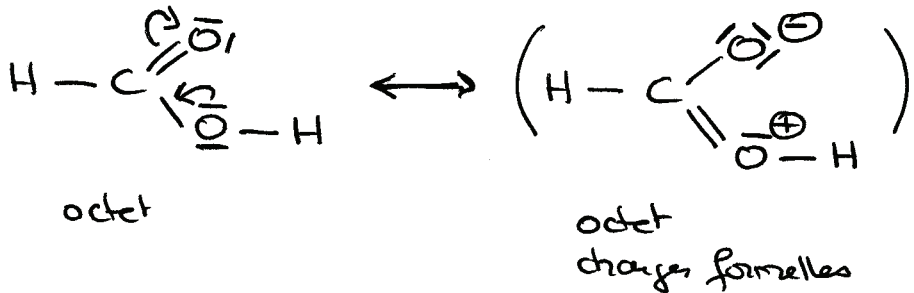
- ① Satisfait l'octet
- ② Le moins de charges formelles, et les + éloignées
- ③ charges formelles respectant l'électronégativité

Le cas échéant
 ① l'emporte sur
 ② qui
 l'emporte sur
 ③

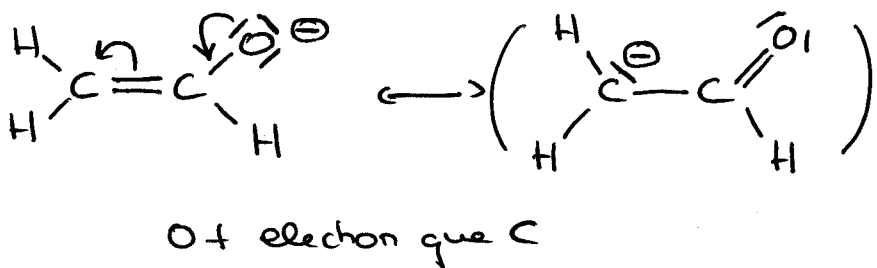
expe : • CO $N_v = 4 + 6 = 10 = 5$ doublets



• HCOOH $N_v = 2 \times 1 + 4 + 2 \times 6 = 18 = 9$ doublets



• CH₂CHO⁻ $N_v = 3 \times 1 + 2 \times 4 + 6 + 1 = 18 = 9$ doublets



* critère : réactivité
 géométrie de la molécule.

* ⚠ pour les éléments pouvant être hypervalent
 (par expe bloc p pour $n \geq 3$), ② et ① peuvent
 être également influentes.

2. Géométrie des molécules : théorie VSEPR de Gillespie.

2.1 Règles de Gillespie.

Valence Shell Electron Pair Repulsion : répulsion des paires d'e⁻ de la couche de valence

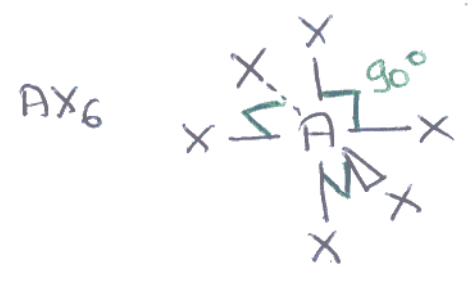
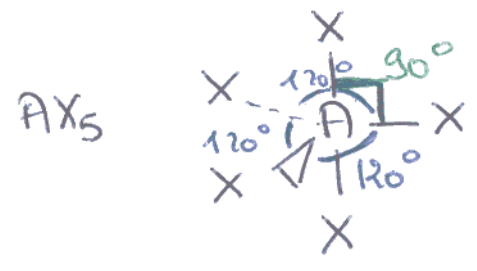
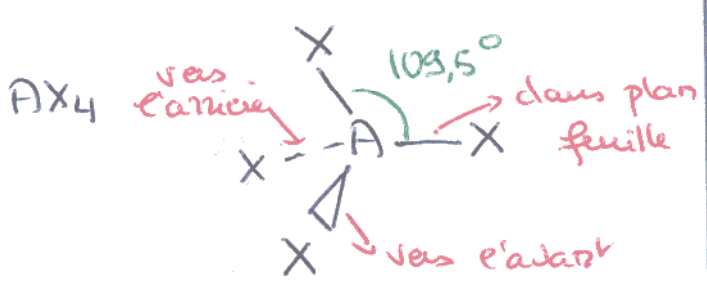
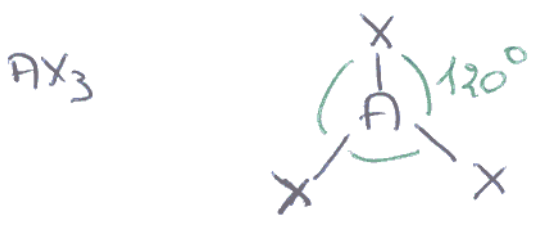
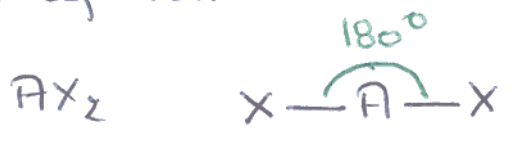
⇒ les paires d'e⁻ de valence autour de chaque atome s'éloignent le + possible les uns des autres afin de minimiser l'énergie potentielle électrostatique.

⚠ paires liantes ou non liantes.

2.2 Molécules AX_n.

* A atome central lié à n atomes ou group^{ts} identiques X

* représentation de Gam



23 molécules AX_nE_p : p doublets non liants sur A.

* m figure de répulsion que AX_{n+p} .

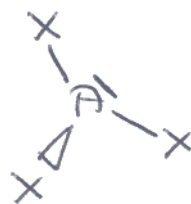
* répulsion non liant / non liant > non liant / liant > liant / liant

— angles réels \neq de ceux dans AX_n

* AX_2E



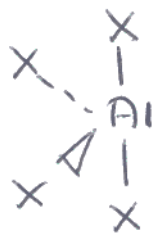
AX_3E



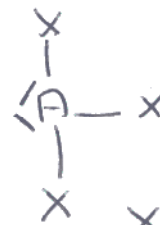
AX_2E_2



AX_4E



AX_3E_2



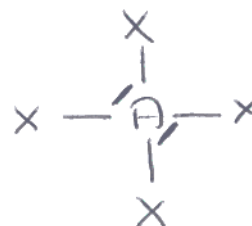
AX_2E_3



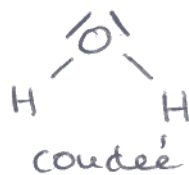
AX_5E



AX_4E_2

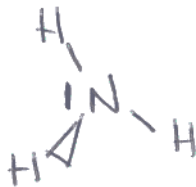


* expe: H_2O



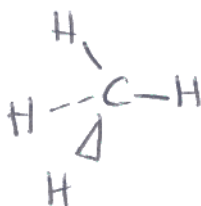
AX_2E_2

NH_3



AX_3E

CH_4

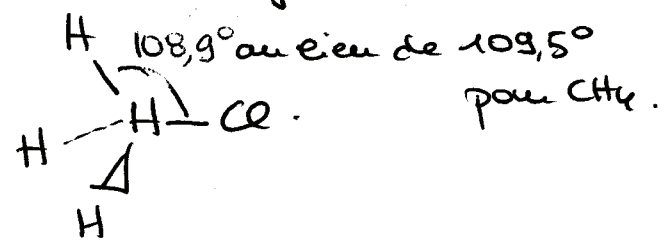


AX_4

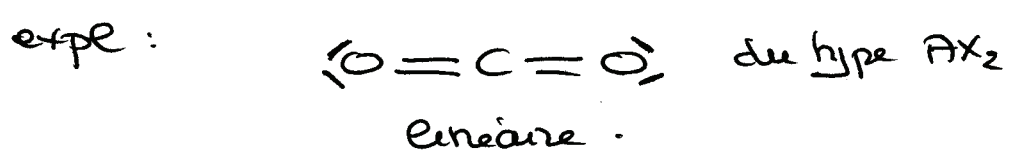
24. Autres molécules.

* liaisons simples mais groupements $X_j \neq X_k$

=> bons résultats



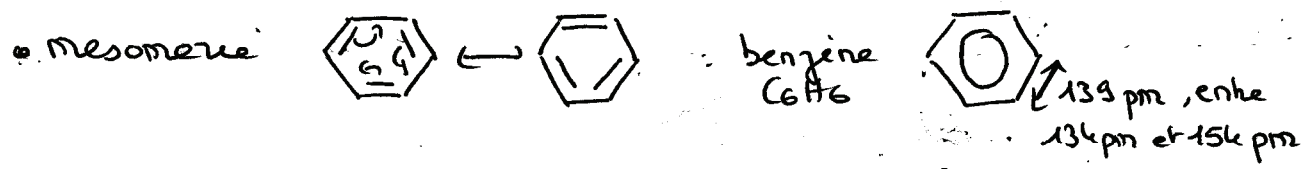
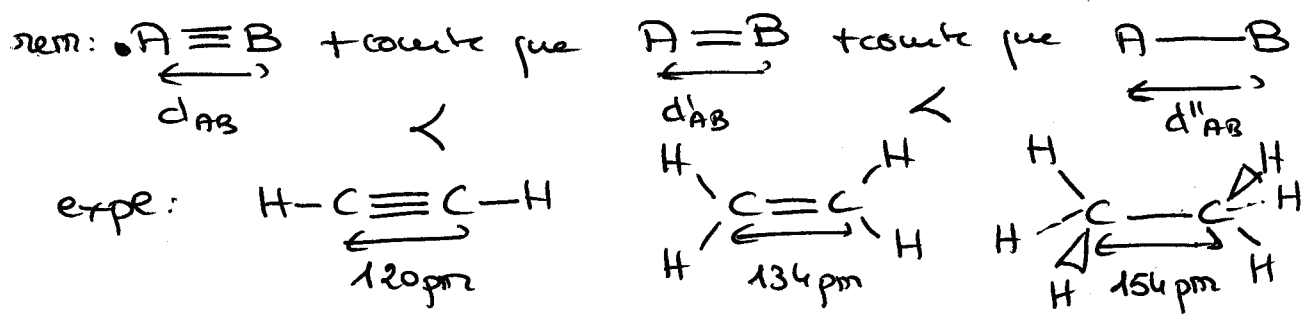
* liaisons multiples : se comportent comme une seule paire (localisation)



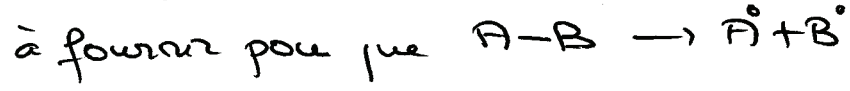
* mésomérie : géométrie "moyenne" des mésomères prédominants.

25. longueur de liaison / énergie de liaison.

* d_{AB} : distance entre noyaux dans A-B



* énergie de liaison :

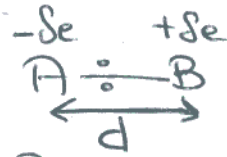


rem : d'autant + grande que d_{AB} est petite.

2.6 Moment dipolaire

* molécule diatomique A-B :

si $\chi(A) > \chi(B) \Rightarrow$



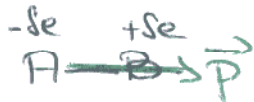
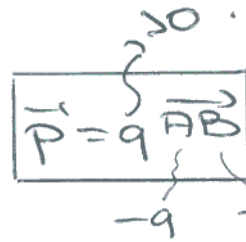
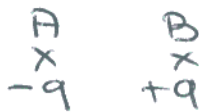
δ de liaison + produit en moyenne de A

$0 \leq \delta \leq 1$ $\Rightarrow \delta$: pourcentage de liaison ionique.

↓
part
covalent

↓
part
ionique : $\text{A}^{\ominus} + \text{B}^{\oplus}$

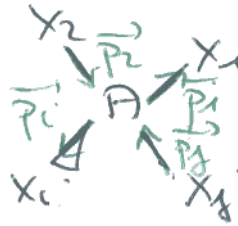
* moment dipolaire



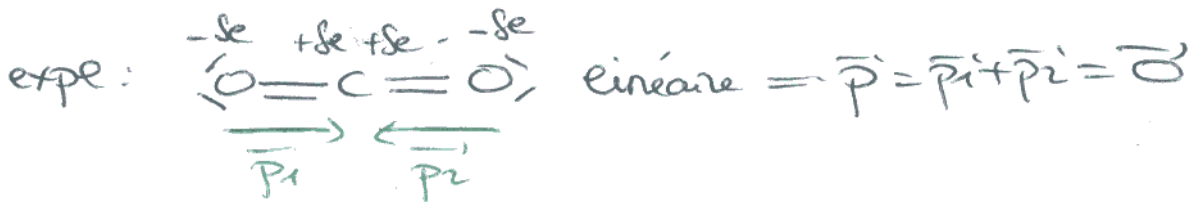
name: $p = \delta e d$ en C.m, ou tableuse:

$$1D = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m (debye)}$$

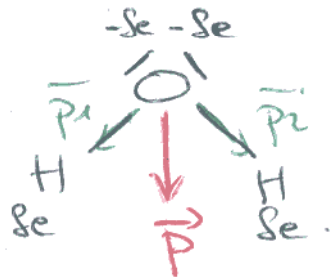
* molécule $\text{AX}_1\text{X}_2 \dots \text{X}_N$



$$\vec{P} = \sum_{i=1}^N \vec{p}_i, \text{ dépend de la géométrie.}$$



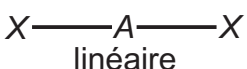
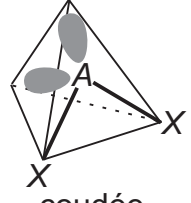
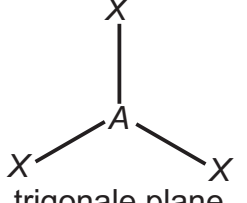
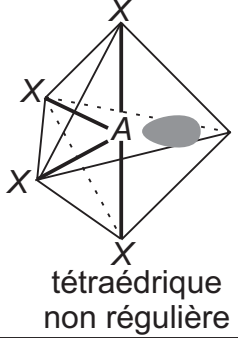
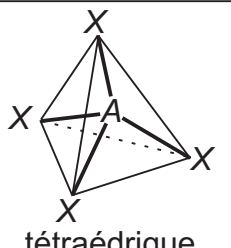
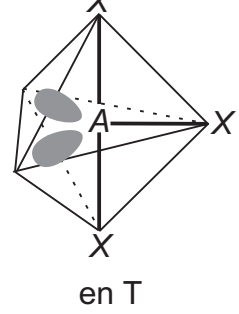
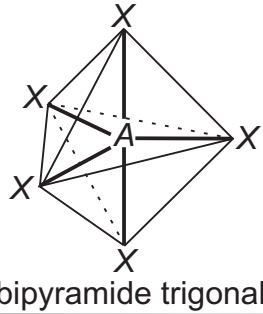
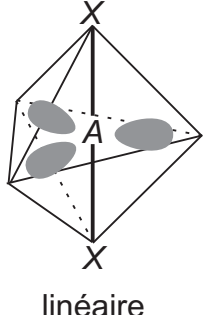
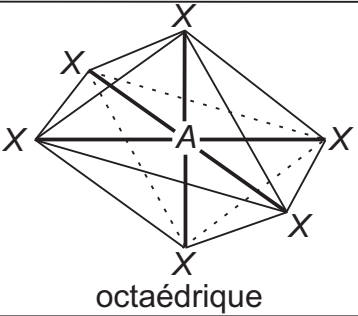
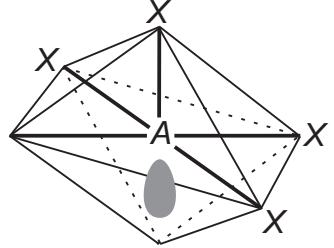
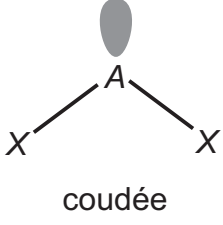
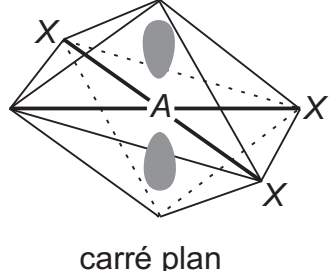
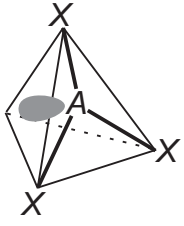
apolaire



$$\text{courbé} = \vec{p} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 \neq \vec{0}$$

polaire.

Géométrie des molécules AX_n et AX_nE_p

formule		géométrie	formule		géométrie
	n ↓	Molécules AX_n			
AX_2	2	 <p style="text-align: center;">linéaire</p>	AX_2E_2	4	 <p style="text-align: center;">coudée</p>
AX_3	3	 <p style="text-align: center;">trigonale plane</p>	AX_4E	5	 <p style="text-align: center;">tétraédrique non régulière</p>
AX_4	4	 <p style="text-align: center;">tétraédrique</p>	AX_3E_2	5	 <p style="text-align: center;">en T</p>
AX_5	5	 <p style="text-align: center;">bipyramide trigonale</p>	AX_2E_3	5	 <p style="text-align: center;">linéaire</p>
AX_6	6	 <p style="text-align: center;">octaédrique</p>	AX_5E	6	 <p style="text-align: center;">pyramidale à base carrée</p>
	$n+p$ ↓	Molécules AX_nE_p			
AX_2E	3	 <p style="text-align: center;">coudée</p>	AX_4E_2	6	 <p style="text-align: center;">carré plan</p>
AX_3E	4	 <p style="text-align: center;">pyramidale</p>			