



Fiche de synthèse n° 1.a

Structure des molécules et des ions

I. Schéma de Lewis

1. Configuration électronique et électrons de valence

Un atome possède autant d'électron(s) que de proton(s).

Exemple du chlore $_{17}\text{Cl}$:

L'atome de chlore a pour numéro atomique $Z = 17$. Il possède 17 protons et par conséquent 17 électrons.

Les électrons sont répartis dans des couches électroniques, elles-mêmes constituées de sous-couches.

- La première couche électronique, caractérisée par le nombre $n = 1$, est constituée d'1 unique sous-couche : 1s ;
- La deuxième couche électronique, caractérisée par le nombre $n = 2$, est constituée de 2 sous-couches : 2s et 2p ;
- La troisième couche électronique, caractérisée par le nombre $n = 3$, est constituée de 3 sous-couches : 3s, 3p et 3d.

Les sous-couches de type s (1s, 2s, 3s) peuvent accueillir au maximum 2 électrons et les sous-couches de type p (2p, 3p) 6 électrons. Le nombre d'électrons dans une sous-couche électronique est indiqué en exposant.

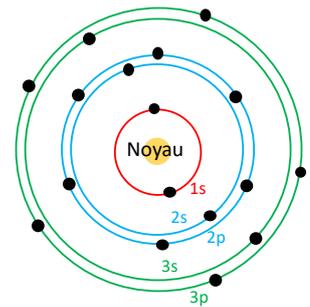
La répartition des électrons dans les sous-couches électroniques est appelée **configuration électronique**. L'ordre de remplissage est le suivant : $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p$.

Dans le cadre du programme, seuls les atomes correspondant aux éléments des trois premières périodes seront étudiés, et par conséquent uniquement le remplissage des sous-couches 1s, 2s, 2p, 3s et 3p. Les sous-couches 3d, mentionnées précédemment, peuvent accueillir jusqu'à 10 électrons...

Exemple :

L'atome de chlore possède 17 électrons et a pour configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.

Lorsque l'on somme les électrons présents dans les différentes sous-couches : $2 + 2 + 6 + 2 + 5 = 17$, on retrouve bien les 17 électrons du chlore.



Modèle de Bohr de l'atome de chlore

Les **électrons de valence** sont les électrons permettant la création de liaisons chimiques.

Pour les éléments des trois premières périodes de la classification périodique, les électrons de valence correspondent à l'ensemble des électrons de la dernière couche électronique occupée.

Exemple :

Cl : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

La dernière couche électronique occupée par les électrons de l'atome de chlore est la couche de nombre $n = 3$. Dans cette couche, on retrouve la sous-couche 3s avec 2 électrons et la sous-couche 3p avec 5 électrons. L'atome de chlore possède donc 7 électrons de valence.



2. Représentation de la structure électronique d'un atome

Pour représenter la structure électronique d'un atome :

- on écrit le symbole de l'atome correspondant ;
- on fait apparaître autant d'électrons (modélisés par des points) autour de cet atome qu'il possède d'électrons de valence.

Exemple de l'atome de chlore :

Pour représenter la structure électronique de l'atome de chlore, on représente le symbole de l'atome de chlore et on l'entoure de ses 7 électrons de valence.



Structure électronique de l'atome de chlore

Autres exemples :

Atomes	H (Z = 1)	C (Z = 6)	N (Z = 7)	O (Z = 8)	F (Z = 9)
Configuration électronique	1s ¹	1s ² 2s ² 2p ²	1s ² 2s ² 2p ³	1s ² 2s ² 2p ⁴	1s ² 2s ² 2p ⁵
Nombre d'e ⁻ de valence	1	4	5	6	7
Représentation de la structure électronique des atomes	H·	·C·	·N·	·O·	·F·

3. Schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion

Le schéma de Lewis d'une molécule permet de visualiser la répartition des électrons de valence de chacun des atomes de la molécule.

Pour obtenir le **schéma de Lewis d'une molécule** :

- On représente la structure électronique de chacun des atomes de la molécule.
- Une **liaison covalente** résulte de la mise en commun de deux électrons de valence de deux atomes distincts. On forme alors autant de liaisons covalentes qu'il faut pour que l'hydrogène respecte la **règle du duet** et que, dans la mesure du possible, les autres atomes respectent la **règle de l'octet**.
- Les électrons restants sur chaque atome sont ensuite regroupés par deux. Une paire d'électrons ne constituant pas une liaison covalente est également modélisée par un trait, mais cette fois porté par l'atome correspondant.

Exemple :

Pour obtenir le schéma de Lewis de la molécule d'eau H₂O :

1 : On représente la structure électronique de l'atome d'oxygène et des deux atomes d'hydrogène.

2 : On forme deux liaisons covalentes oxygène – hydrogène, ce qui permet à chaque atome d'hydrogène de s'entourer de deux électrons et de respecter ainsi la règle du duet, et à l'atome d'oxygène de s'entourer de huit électrons et ainsi respecter la règle de l'octet.

3 : Les quatre électrons restants sur l'atome d'oxygène sont ensuite regroupés par paire.

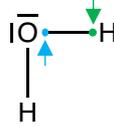


Représentation de Lewis d'une molécule d'eau

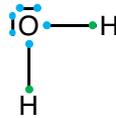


Rappel :

- L'atome d'hydrogène respecte la règle du duet : il s'entoure de deux électrons (1 électron de valence porté par lui et 1 électron apporté par l'atome d'oxygène dans la liaison O–H) pour acquérir la configuration électronique de l'hélium $1s^2$.



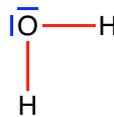
- L'atome d'oxygène respecte la règle de l'octet : il acquiert huit électrons (6 électrons de valence porté par lui et 1 électron apporté par chaque atome d'hydrogène dans les liaisons O–H) dans sa couche électronique externe pour acquérir la configuration électronique du néon $1s^2 2s^2 2p^6$ (seuls les électrons de valence sont représentés ici).



Deux électrons engagés dans une liaison covalente constituent un **doublet liant**. Deux électrons appariés mais n'intervenant pas dans une liaison covalente constituent un **doublet non liant**.

Retour sur l'exemple précédent :

La molécule d'eau possède **2 doublets liants** et **2 doublets non liants**.



Autres exemples :

Molécules	Dihydrogène	Dichlore	Ammoniac	Méthane	Fluorure d'hydrogène
Formule brute	H ₂	Cl ₂	NH ₃	CH ₄	HF
Représentation de la structure électronique des atomes	H· ·H	:Cl· ·Cl:	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \cdot \cdot \text{N} \cdot \cdot \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \cdot \cdot \text{C} \cdot \cdot \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$	H· ·F:
Schéma de Lewis de la molécule	H—H	Cl—Cl	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}—\text{N}—\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}—\text{C}—\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	H—F
Doublets liants & doublets non liants	1 doublet liant, 0 doublet non liant	1 doublet liant, 3 doublets non liants sur chaque atome de chlore (6 au total)	3 doublets liants, 1 doublet non liant sur l'atome d'azote	4 doublets liants, 0 doublet non liant	1 doublet liant, 3 doublets non liants sur l'atome de fluor

Certaines molécules comportent des **liaisons multiples**. Il s'agit d'une liaison formée par plusieurs doublets liants.



Exemples :

Molécules	Dioxygène	Dioxyde de carbone	Formaldéhyde	Cyanure d'hydrogène
Formule brute	O ₂	CO ₂	CH ₂ O	HCN
Représentation de la structure électronique des atomes	$\begin{array}{c} \cdot\ddot{O}\cdot \\ \cdot\ddot{O}\cdot \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\ddot{O}\cdot \\ \cdot\dot{C}\cdot \\ \cdot\ddot{O}\cdot \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\ddot{O}\cdot \\ \cdot\dot{C}\cdot \cdot H \\ \cdot\dot{H} \end{array}$	$H\cdot \cdot\dot{C}\cdot \cdot\dot{N}\cdot$
Schéma de Lewis de la molécule	$\begin{array}{c} \bar{O} \\ \parallel \\ O \end{array}$	$\begin{array}{c} \bar{O} \\ \parallel \\ C \\ \parallel \\ O \end{array}$	$\begin{array}{c} \bar{O} \\ \parallel \\ C - H \\ \\ H \end{array}$	$H - C \equiv N $
Liaison(s) multiple(s)	1 liaison double entre les 2 atomes d'oxygène	2 liaisons doubles entre l'atome de carbone et les atomes d'oxygène	1 liaison double entre l'atome de carbone et l'atome d'oxygène	1 liaison triple entre l'atome de carbone et l'atome d'azote

Cas des ions :

- Si l'un des atomes de l'édifice étudié porte un électron de plus par rapport à son nombre d'électrons de valence, alors il sera porteur d'une charge négative ;
- si au contraire il porte un électron de moins, alors il sera porteur d'une charge positive.

Exemple :

L'ion hydroxyde a pour formule brute HO⁻.

On commence par représenter la structure électronique de chacun des deux atomes :



On représente ensuite la liaison entre l'atome d'oxygène et l'atome d'hydrogène de façon à ce que ce dernier respecte la règle du duet.



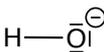
Ici, l'atome d'oxygène n'est entouré que de 7 électrons (6 électrons de valence directement portés par l'atome d'oxygène et 1 électron porté par l'atome d'hydrogène) et ne respecte pas la règle de l'octet :



On lui ajoute donc un électron supplémentaire, ce qui lui permet de respecter la règle de l'octet, et lui confère une charge négative comme indiquée dans la formule brute.



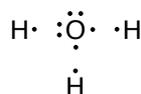
Le schéma de Lewis de l'ion hydroxyde est donc le suivant :



Autre exemple :

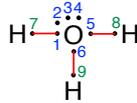
L'ion hydronium a pour formule brute H₃O⁺.

On commence par représenter la structure électronique de chacun des trois atomes :

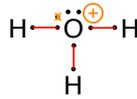




On représente ensuite les 3 liaisons entre l'atome d'oxygène et les atomes d'hydrogène de façon à ce que ces derniers respectent la règle du duet. L'atome d'oxygène est alors entouré de 9 électrons (6 électrons de valence portés par l'atome d'oxygène et 3 électrons apportés par les atomes d'hydrogène), ce qui est formellement **interdit** !

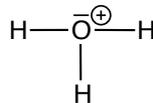


On retire donc un électron à l'atome d'oxygène, ce qui lui permet de respecter la règle de l'octet, et lui confère une charge positive comme indiqué dans la formule brute.



L'atome d'oxygène ne porte plus que 5 électrons alors que son nombre d'électrons de valence est de 6.

Le schéma de Lewis de l'ion hydronium est donc le suivant :



II. Du schéma de Lewis à la géométrie de la molécule

1. Théorie VSEPR

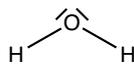
Le schéma de Lewis d'une molécule nous permet d'obtenir des renseignements sur sa géométrie, selon la théorie VSEPR (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*, en français « Répulsion des paires électroniques de la couche de valence »). Cette théorie se fonde sur le fait que les électrons de valence, qui constituent des charges négatives et donc de même signe, se repoussent...

Selon la **théorie VSEPR**, autour d'un atome, les doublets liants et non liants s'écartent au maximum les uns des autres de façon à minimiser la répulsion entre eux.

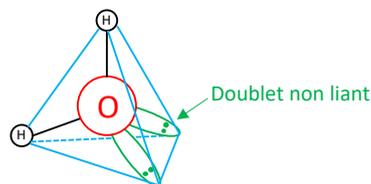
Pour qualifier la géométrie autour d'un atome, on ne regarde cependant que la disposition des atomes qui lui sont directement liés.

Exemple :

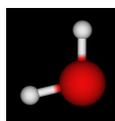
La molécule d'eau possède un atome d'oxygène lié à deux atomes d'hydrogène et porteur de deux doublets non liants :



Ces quatre doublets vont, selon la théorie VSEPR, s'écarter au maximum plaçant ainsi l'oxygène au centre d'un tétraèdre :



Les deux atomes d'hydrogène et l'atome d'oxygène forment alors un « coude », conférant ainsi à la molécule d'eau une géométrie dite **coudée**.





Autres exemples :

Molécules	Dioxyde de carbone	Formaldéhyde	Nitroxy	Méthane	Ammoniac
Formule brute	CO ₂	CH ₂ O	NHO	CH ₄	NH ₃
Schéma de Lewis					
Disposition des doublets liants et non liants de l'atome central					
Disposition des atomes					
Géométrie autour de l'atome central	Linéaire	Trigonale	Coudée	Tétraédrique	Pyramidale (base triangulaire)

2. Notation AX_nE_m

Dans la **théorie VSEPR**, les molécules simples sont notées sous la forme : AX_nE_m.

- La lettre A correspond à l'atome central.
- La lettre X correspond aux atomes liés à l'atome central. Leur nombre est donné par la lettre n.
- La lettre E fait référence aux doublets non liants portés par l'atome central A. Leur nombre est donné par la lettre m.

Exemple :

Dans la molécule d'eau, l'atome d'oxygène est lié à **2 atomes d'hydrogène** et est porteur de **2 doublets non liants**. La molécule d'eau est alors notée : AX₂E₂.

Autres exemples :

Molécules	Dioxyde de carbone	Formaldéhyde	Nitroxy	Méthane	Ammoniac
Schéma de Lewis					
Description de l'atome central	2 atomes liés à C et 0 doublet non liant sur C	3 atomes liés à C et 0 doublet non liant sur C	2 atomes liés à N et 1 doublet non liant sur N	4 atomes liés à C et 0 doublet non liant sur C	3 atomes liés à N et 1 doublet non liant sur N
Notation AX _n E _m	AX ₂ E ₀ (ou AX ₂)	AX ₃ E ₀ (ou AX ₃)	AX ₂ E ₁	AX ₄ E ₀ (ou AX ₄)	AX ₃ E ₁



La notation AX_nE_m permet de définir la géométrie de la molécule.

- Toutes les molécules du type AX_2E_0 auront une géométrie **linéaire** ;
- les molécules AX_3E_0 une géométrie **trigonale** ;
- les molécules AX_2E_1 une géométrie **coudée** ;
- les molécules AX_4E_0 une géométrie **tétraédrique** ;
- les molécules AX_3E_1 une géométrie **pyramidale** ;
- les molécules AX_2E_2 une géométrie **coudée**.

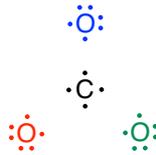
Exemple :

Le sulfure d'hydrogène a pour formule brute H_2S . Dans cette molécule, le soufre est lié à **2 atomes d'hydrogène** et porteur de **2 doublets non liants**. On la note AX_2E_2 , comme la molécule d'eau, et sa géométrie est coudée.

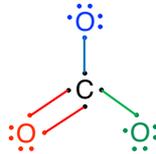
III. Mésonérie

1. L'ion carbonate

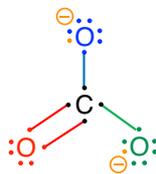
Dans certains cas, plusieurs schémas de Lewis équivalents peuvent exister pour une même molécule ou un même ion. C'est le cas de l'ion carbonate, de formule brute CO_3^{2-} . Cet ion est constitué d'un atome de carbone et de trois atomes d'oxygène :



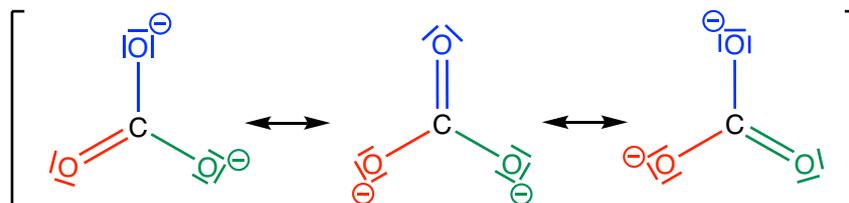
Ici, afin de respecter la règle de l'octet, l'atome de carbone ne peut effectuer qu'une liaison double avec l'un des atomes d'oxygène et deux liaisons simples avec les deux autres atomes (il s'entoure ainsi de 4 doublets, soit 8 électrons).



Sur le schéma ci-dessus, seul l'atome d'oxygène en rouge respecte la règle de l'octet. L'ion carbonate étant porteur de deux charges négatives, on va ajouter un électron sur chacun des deux atomes d'oxygène restants (en bleu et en vert) pour que ces derniers soient entourés de 8 électrons également.



Trois schémas de Lewis équivalents peuvent ainsi être obtenus :





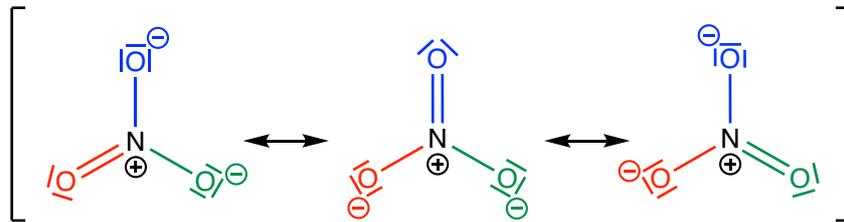
L'ion carbonate est en réalité décrit par une combinaison de ces trois schémas, traduisant la délocalisation d'électrons sur sa structure. Ce type de délocalisation d'électrons se nomme la **mésomérie** et chacun des schémas de Lewis constitue une **forme mésomère** de l'ion carbonate.

Ici, l'atome de carbone (l'atome central) est lié à 3 atomes d'oxygène sur chacune des formes mésomères et ne possède pas de doublets non liants. Dans la théorie VSEPR, l'ion carbonate est du type AX₃E₀. Il a donc une géométrie trigonale.

2. L'ion nitrate

Tout comme l'ion carbonate, l'ion nitrate de formule brute NO₃⁻ possède une géométrie trigonale. Dans la théorie VSEPR, l'ion nitrate peut donc être noté sous la forme AX₃E₀. L'atome d'azote est lié à trois atomes d'oxygène et ne possède pas de doublets non liants. Par ailleurs, sa charge globale est -1.

On peut donc envisager trois schémas de Lewis équivalents traduisant la géométrie observée :



Chacun de ces schémas constitue une forme mésomère de l'ion nitrate.