

Structure de la matière 2 – Les molécules

Les atomes sont liés entre eux au sein d'une molécule (ou d'un ion) par des interactions **intramoléculaires**. Il existe différents modèles pour rendre compte de ces interactions, nous commencerons par le plus simple, le modèle de Lewis. Nous verrons ensuite comment on peut perfectionner ce modèle pour le rendre plus conforme aux faits expérimentaux, notamment en utilisant la mécanique quantique.

1. Modèle de Lewis : la liaison covalente localisée

1.1. Principe du modèle de Lewis

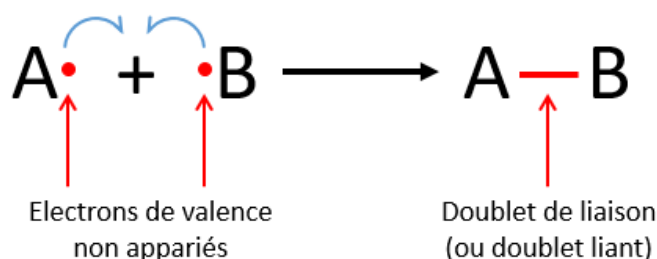
En 1916, Gilbert Lewis propose la première explication de la liaison chimique dans les molécules. Avant que la mécanique quantique n'apporte des réponses théoriques satisfaisantes aux problèmes d'interactions entre atomes voisins, il imagina le concept de liaison covalente résultant de la mise en commun d'une ou de plusieurs paires d'électrons de valence par deux atomes.

DEFINITION

La **liaison covalente** résulte de l'**appariement** de deux électrons de valence entre deux atomes.

La constitution d'un **douplet électronique** de liaison entre deux atomes A et B peut en fait résulter de deux types d'association.

- **Covalence classique** : chaque atome apporte un ou plusieurs électrons à la liaison.
Dans le cas de la liaison covalente simple, chaque atome apporte un électron :



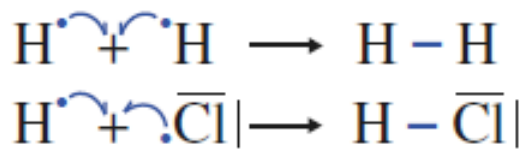
REMARQUE

Les flèches décrivent les déplacements d'électrons. Elles ont :

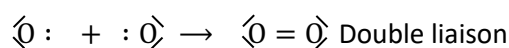
- une demi-pointe lorsqu'un seul électron est mis en jeu
- une pointe lorsqu'il s'agit d'un doublet d'électrons

Il faut être très attentif à leur localisation : elles doivent toujours partir des électrons mis en jeu et arriver sur un atome ou entre deux atomes. Un doublet peut être représenté par deux points ou par un tiret ; ces deux notations sont indifféremment utilisées.

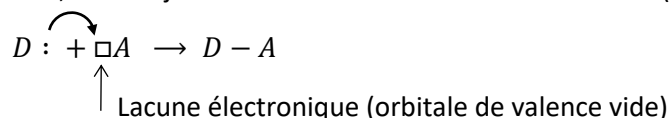
Les molécules de dihydrogène H_2 et de chlorure d'hydrogène HCl résultent d'une telle association :



Dans le cas de la liaison covalente multiple, chaque atome apporte 2 ou 3 électrons :

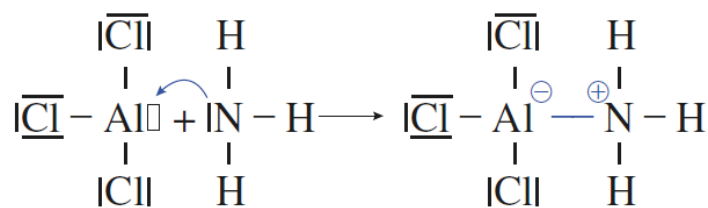


- **Covalence par coordination** : l'un des atomes, le **donneur D**, fournit l'une de ses paires d'électrons déjà constituées et l'autre atome, l'**accepteur A**, met en jeu l'une de ses orbitales de valence libre (lacune).



Ce type de liaison est appelé **liaison de coordination**.

Une telle liaison est établie lors de la réaction entre le chlorure d'aluminium AlCl_3 et l'ammoniac NH_3 :



A RETENIR

La représentation (ou formule ou encore schéma) de Lewis consiste en un schéma plan, visualisant la répartition des électrons de valence des différents atomes dans l'édifice considéré ; c'est donc un mode de description à deux dimensions parfois abusivement désigné sous le nom de structure de Lewis. Elle ne représente pas la disposition spatiale des atomes de l'édifice.

1.2. Règle de l'octet

Le nombre de liaisons covalentes susceptibles d'être formées par un atome dépend :

- Du nombre d'électrons non appariés (aptitude à former des liaisons covalentes classiques)
- Du nombre de doublets propres qu'il possède dans sa couche de valence et du nombre d'orbitales vacantes dans cette couche ou dans une couche interne (aptitude à constituer des liaisons de coordination).

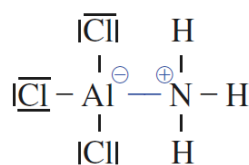
Mis à part l'hélium, les gaz nobles ont 8 électrons de valence constituant 4 doublets car leur configuration de valence est $ns^2 np^6$. L'ensemble est appelé **octet** et confère à ces éléments leur stabilité chimique. Les atomes, à l'intérieur d'une molécule, tendent à acquérir la configuration électronique du gaz noble le plus proche dans la classification périodique.

REGLE DE L'OCTET

Les atomes d'une molécule partagent autant de doublets d'électrons qu'il leur est nécessaire pour la réalisation de leur octet. Cette règle n'est applicable strictement que pour C, N, O, et F.

Espèces présentant des charges formelles

Pour respecter la règle de l'octet, il peut être nécessaire de faire apparaître dans la structure des molécules des **charges formelles**. C'est le cas de la molécule vue dans l'exemple précédent, qui fait apparaître une charge formelle positive sur l'azote et négative sur l'aluminium :



2. Liaison covalente délocalisée

2.1. Formules mésomères

Pour décrire la mésomérie, prenons l'exemple de l'ozone O_3 .

A VOUS DE JOUER

1. Proposer une formule de Lewis pour l'ozone. Attention ! La règle de l'octet doit être respectée.
2. Cette formule respecte-t-elle le fait expérimental que les 2 liaisons ont la même longueur (127 pm) ?

Dans cet exemple, nous avons écrit deux formules de Lewis telles que tous les atomes vérifient la règle de l'octet. Aucune de ces formules n'est correcte puisqu'on aurait une dissymétrie : deux liaisons oxygène-oxygène différentes, ce qui n'est pas conforme à l'expérience ... En réalité **chacune des deux formules contient une partie de la vérité !** Donc pour bien représenter la molécule et traduire l'équivalence des deux liaisons, il faut utiliser les deux formules et écrire :

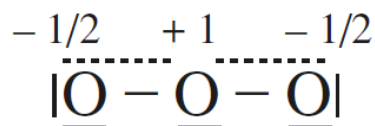


Ces deux formules sont appelées **formules mésomères**. Par convention, chaque formule est séparée de la suivante par une flèche à deux pointes. L'ensemble de ces formules mésomères est souvent représenté entre accolades $\{ \}$ ou entre crochets $[]$.

ATTENTION

La flèche à deux pointes $\longleftrightarrow$ est réservée exclusivement à la mésomérie.

La structure réelle de la molécule est une sorte de moyenne entre ces deux formules formelles et fictives ; elle est appelée **hybride de résonance** entre les formules mésomères. Voici comment on pourrait également la représenter :



Représentation de l'hybride de résonance de l'ozone. La polarité des deux liaisons, en accord avec les charges formelles qui apparaissent dans les deux formules mésomères, y est précisée.

A RETENIR

Lorsque plusieurs représentations de Lewis peuvent être écrites pour un édifice polyatomique et que celles-ci ne diffèrent que par la répartition des électrons autour des noyaux, aucune de ces représentations ne décrit correctement la structure électronique réelle de cet édifice mais toutes participent à sa description.

Ces représentations sont alors appelées **formules mésomères**, ou **formules de résonance**.

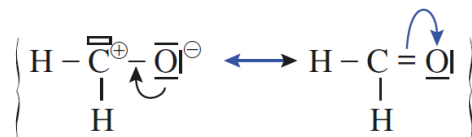
La méthode de la mésomérie consiste à écrire et utiliser l'ensemble de ces formules mésomères pour décrire la structure électronique réelle de l'édifice. La structure électronique réelle de l'édifice, ou **hybride de résonance**, est une moyenne pondérée des différentes formules mésomères.

2.2. Notion de liaison délocalisée

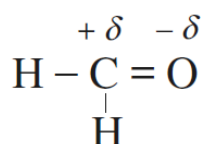
Pour comprendre cette notion de délocalisation (ou résonance) nous allons comparer la structure de deux molécules : le méthanal H_2CO et l'ion formiate HCOO^- .

Méthanal

Les représentations de Lewis possibles sont les suivantes, il s'agit de deux formules mésomères :



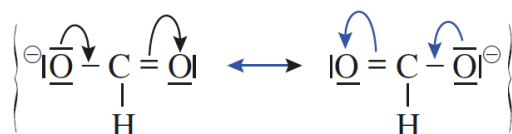
La seconde formule (pas de charge formelle et un octet d'électrons pour C et O) est celle qui contribue le plus à la description de la structure électronique réelle du méthanal ; la première traduit la polarisation de la liaison CO. Ces deux formules diffèrent par le positionnement d'un doublet d'électrons. Cependant, ce doublet reste localisé au niveau du carbone et de l'oxygène, si bien que l'on peut représenter la molécule de méthanal comme suit :



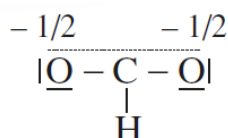
Dans ce cas il n'y a pas de délocalisation : le doublet π (voir plus bas pour la signification) reste localisé sur la liaison CO même s'il est attiré par l'oxygène.

Ion formiate

On obtient alors les deux formules mésomères suivantes :



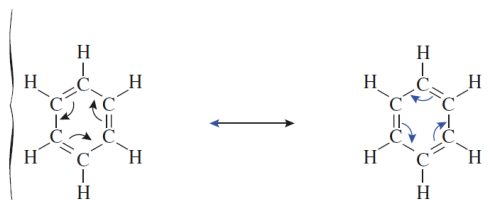
Ces deux formes sont équivalentes. Elles diffèrent par le positionnement de deux doublets d'électrons au niveau de trois atomes : on dit que **les deux doublets sont délocalisés sur ces trois atomes** ou encore que **le doublet π de la double liaison est délocalisé**. On peut représenter l'ion formiate en utilisant un hybride de résonance :



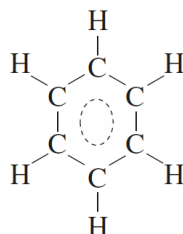
Ces résultats sont en accord avec la longueur des liaisons carbone-oxygène dans ces deux édifices : 120 pm pour la double liaison CO du méthanal et 127 pm pour les deux liaisons de l'ion formiate qui sont intermédiaires entre une simple liaison C-O (140 pm) et une double liaison C=O (120 pm).

Exemple du benzène C_6H_6

Le benzène fournit également un bon exemple de délocalisation des électrons. Les deux formules mésomères associées sont appelées formules de Kékulé :



On peut donc représenter la molécule de benzène par son hybride de résonance :

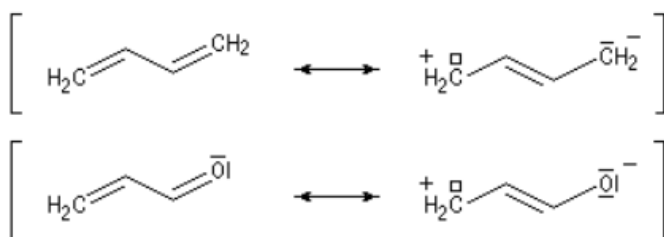


Notion de système conjugué

On appelle **système conjugué** un ensemble d'atomes ayant des orbitales atomiques pouvant se recouvrir latéralement (voir ci-dessous pour plus de précisions) et permettant de fortes interactions électroniques entre au moins trois atomes contigus. Nous distinguerons les 4 systèmes conjugués suivants :

- **Système $\pi - \sigma - \pi$** : deux liaisons π conjuguées c'est-à-dire séparées par une liaison σ

A ce système appartiennent les diènes conjugués ou les α -étones :



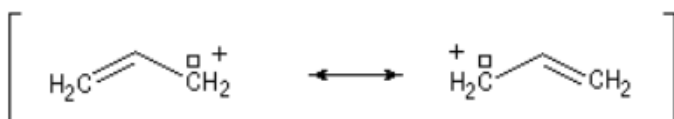
- **Système $n - \sigma - \pi$** : doublet non liant conjugué avec une liaison π

Cas des énoles ou des énolates :



- **Système $\pi - \sigma - \nu$** : une liaison π conjuguée avec une lacune électronique (notée ν)

Cas du cation allyle :



- **Système $n - \sigma - \nu$** : un doublet non liant conjugué avec une lacune électronique

Ici, le recouvrement des orbitales ne concerne que deux atomes, on ne peut plus vraiment parler de système conjugué à proprement parler :

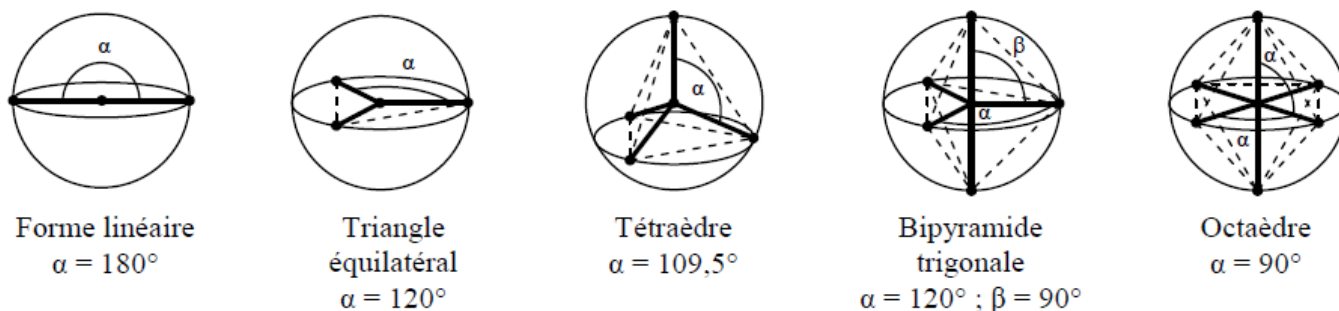


3. Géométrie des édifices polyatomiques

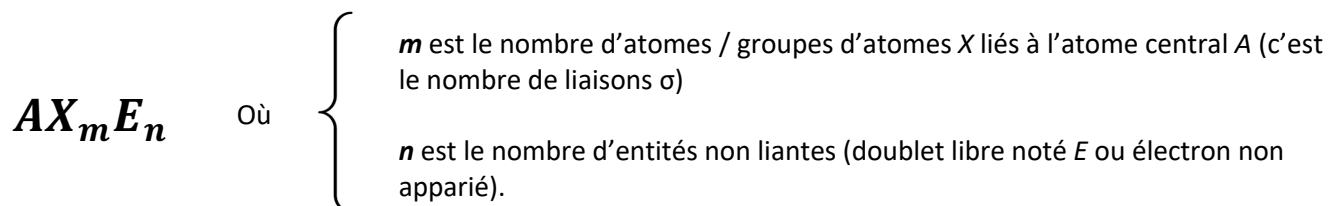
3.1. Théorie VSEPR (Valence Shell Electron Pairs Repulsion)

La méthode VSEPR basée sur la Répulsion des Paires Électroniques des Couches de Valence (RPECV en français), est une extension au modèle de Lewis et permet de prévoir la structure tridimensionnelle des molécules. Gillespie a établi les règles qui prévoient l'orientation des liaisons autour d'un atome central d'une molécule ou d'un ion polyatomique.

Cette disposition des liaisons dépend de l'arrangement de toutes les paires électroniques dans la couche externe de l'atome central, **qu'elles soient liantes ou non liantes** : le principe étant basé sur la minimisation des répulsions électroniques, obtenue en écartant au maximum les doublets dans l'espace. Pour des raisons de symétrie, les doublets de la couche externe de l'atome central forment alors des figures géométriques inscrites dans un cercle ou dans une sphère. Les formes de base sont :



La formulation VSEPR du composé étudié s'exprime de la manière suivante :

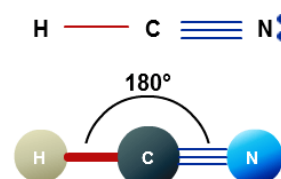
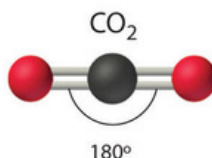
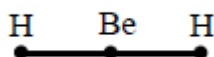
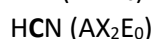
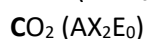
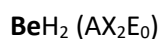


La somme $(m+n)$ définit la géométrie de la molécule ou l'ion polyatomique :

Valeur de $(m+n)$	Géométrie de l'édifice
2	Linéaire
3	Plane triangulaire
4	Tétraédrique
5	Bipyramidale à base triangulaire (ou trigonale)
6	Bipyramidale à base carrée (ou octaédrique)
7	Bipyramidale à base pentagonale

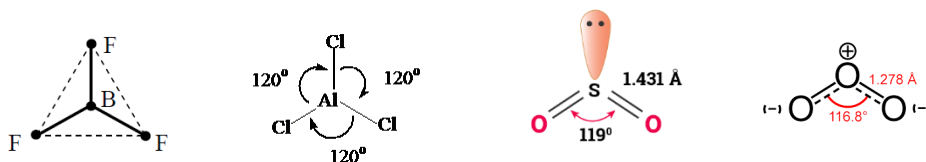
Quelques exemples (l'atome central est repéré en gras)

- $m+n=2$: édifice linéaire (angles à 180°)



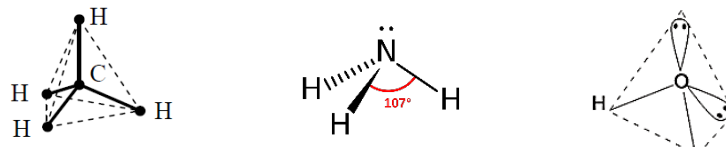
- $m+n=3$: édifice plan, triangulaire, angles à 120°

BF₃ (AX₃E₀)
 AlCl₃ (AX₃E₀)
 SO₂ (AX₂E₁)
 O₃ (AX₂E₁)



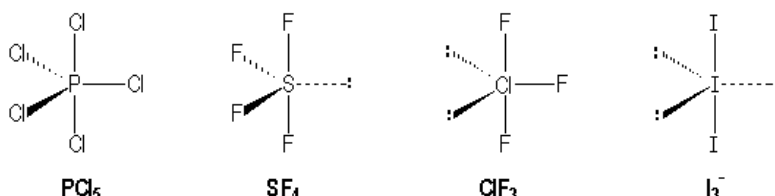
- $m+n=4$

CH₄ (AX₄E₀)
 NH₃ (AX₃E₁)
 H₂O (AX₂E₂)



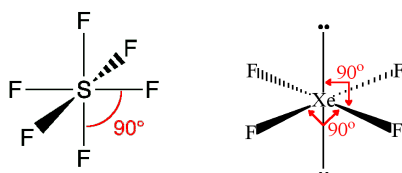
- $m+n=5$

PCl₅ (AX₅E₀)
 SF₄ (AX₄E₁)
 ClF₃ (AX₃E₂)
 I₃⁻ (AX₂E₃)



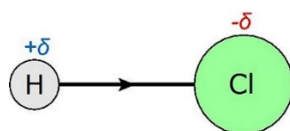
- $m+n=6$

SF₆ (AX₆E₀)
 XeF₄ (AX₄E₂)



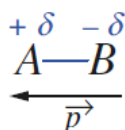
3.2. Polarité des molécules

De nombreuses molécules possèdent un moment dipolaire et sont dites **polaires**. Dans le chapitre précédent, nous avons vu l'exemple de la molécule HCl, dans laquelle deux atomes d'électronégativités différentes sont liés. Des charges partielles apparaissent suite à l'attraction exercée par le chlore sur le doublet d'électrons de la liaison covalente :



La liaison H-Cl est **polarisée** car le chlore est plus électronégatif que l'hydrogène.

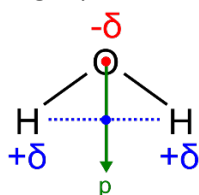
Une molécule possède un moment dipolaire $\vec{p}$ si les barycentres des charges négatives et positives sont distincts :



Avec :

$$\vec{p} = q \cdot \overrightarrow{BA}$$

Le moment dipolaire étant une grandeur vectorielle, cette somme peut, selon la géométrie de la molécule, être nulle ou non. Pour interpréter le caractère polaire ou apolaire d'une molécule, il est donc nécessaire de connaître sa géométrie. Par exemple, la molécule H₂O, de géométrie coudée, est très polaire, alors que CO₂, linéaire ne l'est pas car les centres des charges positives et négatives sont confondus.



La molécule d'eau est polaire (centres de charges séparés)



La molécule de CO₂ est apolaire (les centres des charges + et - sont confondus au niveau de C)

4. Approche quantique de la liaison chimique

La description des molécules par la mécanique quantique soulève un certain nombre de difficultés. L'équation de Schrödinger, qui permet le calcul de la fonction d'onde associée à la molécule est encore plus difficile à résoudre que celle des atomes polyélectroniques. Sa résolution repose le plus souvent sur plusieurs simplifications, et la solution obtenue est donc approchée. Nous verrons cependant qu'elle permet une très bonne approximation de la réalité et apporte de nombreuses informations, que la théorie de Lewis ne permet pas d'obtenir.

4.1. La méthode LCAO

LCAO = Linear Combination of Atomic Orbital ; en français : combinaison linéaire d'orbitales atomiques (CLOA)

L'idée de cette méthode (qui est en réalité une approximation) est qu'on peut chercher les orbitales moléculaires ψ à partir des orbitales atomiques φ_i des atomes constituant la molécule, sous la forme d'une équation linéaire :

$$\psi = \sum_{i=1}^n c_i \varphi_i$$

La résolution du problème consiste donc à trouver les coefficients c_i pour chaque OM.

Dans cette méthode **on ne prend pas en compte les électrons de cœur**, qui sont peu affectés par la construction des édifices chimiques. On limite donc le développement **aux seules orbitales atomiques de valence** ; celles-ci sont les OA 2s et 2p pour les éléments de la deuxième période, 3s et 3p pour ceux de la troisième.

Si n OA interagissent, n est également le nombre d'OM pour décrire le même nombre d'électrons.

4.2. Systèmes à deux orbitales, diagrammes d'orbitales moléculaires

Cas de la molécule H_2 (molécule homonucléaire)

La molécule H_2 résulte de l'interaction des deux orbitales atomiques 1s des deux atomes d'hydrogène. Nous avons donc une base de 2 OA, nous recherchons donc 2 OM sous la forme :

$$\psi = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2$$

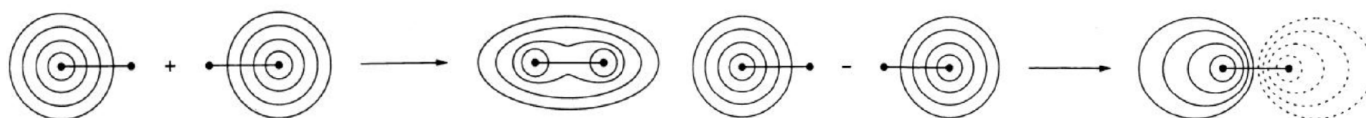
Où φ_1 et φ_2 correspondent aux orbitales 1s des hydrogène.

Dans ce cas particulier, les solutions de l'équation de Schrödinger (dans le cadre de l'approximation LCAO) sont :

$$\sigma = N(\varphi_1 + \varphi_2)$$

$$\sigma^* = N'(\varphi_1 - \varphi_2)$$

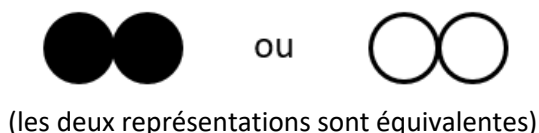
Le calcul des coefficients, ainsi que des constantes N et N' sort du cadre du cours. Nous nous concentrerons sur les niveaux d'énergie associés aux OM σ et σ^* ainsi qu'à leur représentation graphique :



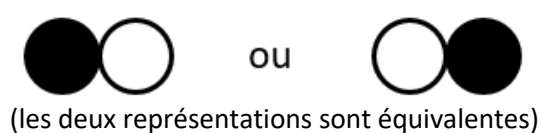
L'orbitale moléculaire σ se caractérise par une forte densité électronique entre les deux noyaux.

L'orbitale moléculaire σ^* se caractérise par une faible densité électronique entre les deux noyaux. Elle est même rigoureusement nulle au niveau du plan médiateur.

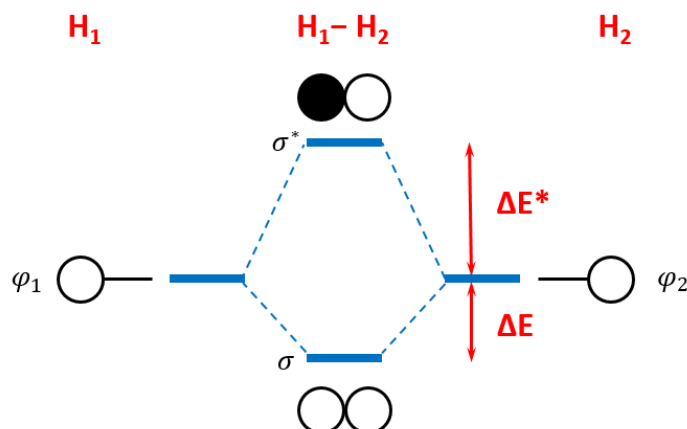
Elle est dite **liante**. On la symbolise ainsi :



Elle est dite **antiliante**. On la symbolise ainsi :



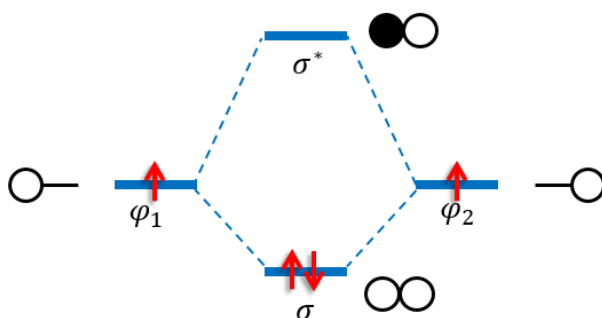
Voici comment on décrit l'interaction des OA et la formation des OM sous forme d'un **diagramme d'orbitales moléculaires** (ou diagramme orbitalaire) :



Deux choses importantes à retenir

1. $\Delta E^* > \Delta E$
2. Les grandeurs ΔE et ΔE^* sont proportionnelles au recouvrement des orbitales atomiques.

Le remplissage des OM par les électrons de valence se fait en suivant les mêmes règles que les règles de remplissage des orbitales atomiques. Ainsi, deux électrons sont mis en jeu, chacun apporté par un atome d'hydrogène :



On remarque que placer les deux électrons dans une orbitale σ constitue une **stabilisation** (niveau d'énergie plus bas) par rapport aux électrons séparés, dans leurs orbitales atomiques. **La formation de liaisons covalentes se trouve donc expliquée par la mécanique quantique !** On remarque également que dans le nouvel état, les deux électrons se retrouvent appariés : ils forment un doublet liant.

Cas de la molécule He_2

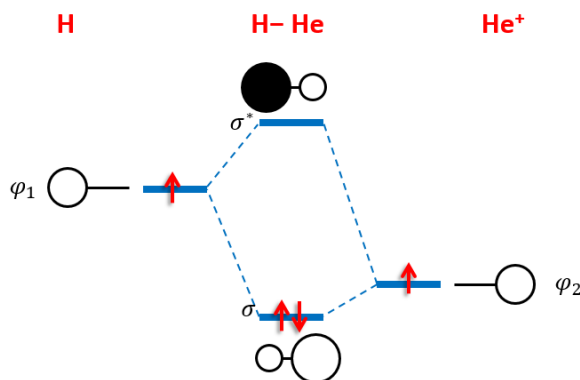
A VOUS DE JOUER

1. Rappeler la structure électronique de l'hélium ($Z=2$).
2. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule He_2

3. Donner la configuration électronique de cette molécule à l'état fondamental. Conclusion ?

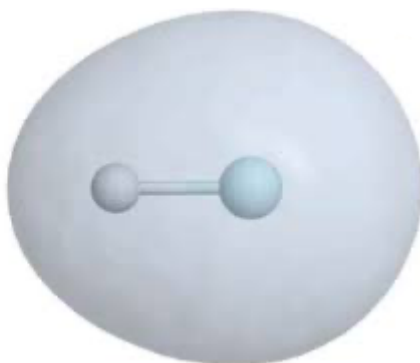
Cas du cation HeH^+ (édifice hétéronucléaire)

Nous avons toujours affaire à l'interaction de deux orbitales 1s, mais contrairement aux cas précédents leurs énergies sont très différentes. L'hélium étant plus électronégatif que l'hydrogène, son niveau d'énergie est plus bas. Nous obtenons ainsi le diagramme d'orbitales moléculaires ci-dessous :



Comme précédemment, la déstabilisation de l'orbitale antiliante est supérieure à la stabilisation de la liante. Ici, nous n'avons que deux électrons, l'édifice est donc stable.

On visualise également la polarisation de la liaison : le lobe est plus gros sur le noyau le plus électronégatif. La représentation ci-dessus est très schématique, les calculs indiquent une orbitale moléculaire de ce type :



4.3. Construction du diagramme d'OM de O₂ et N₂

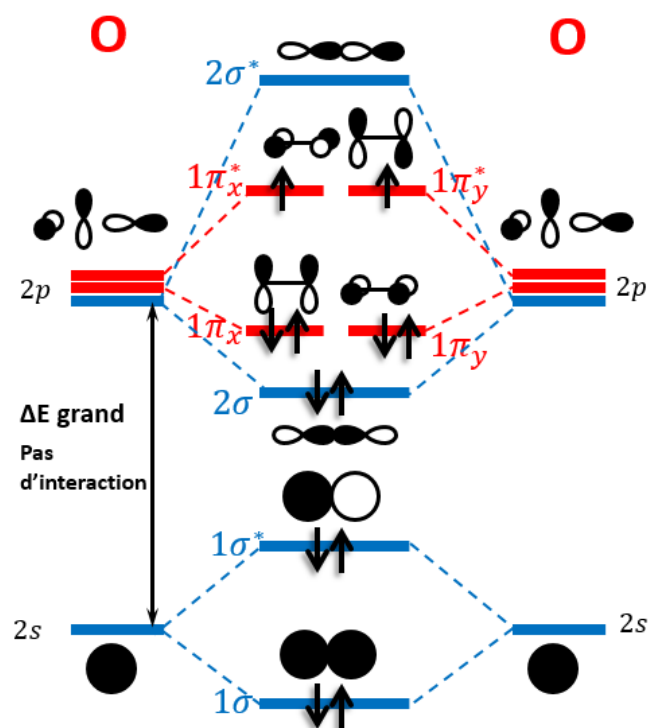


Diagramme non corrélé
Cas de O₂

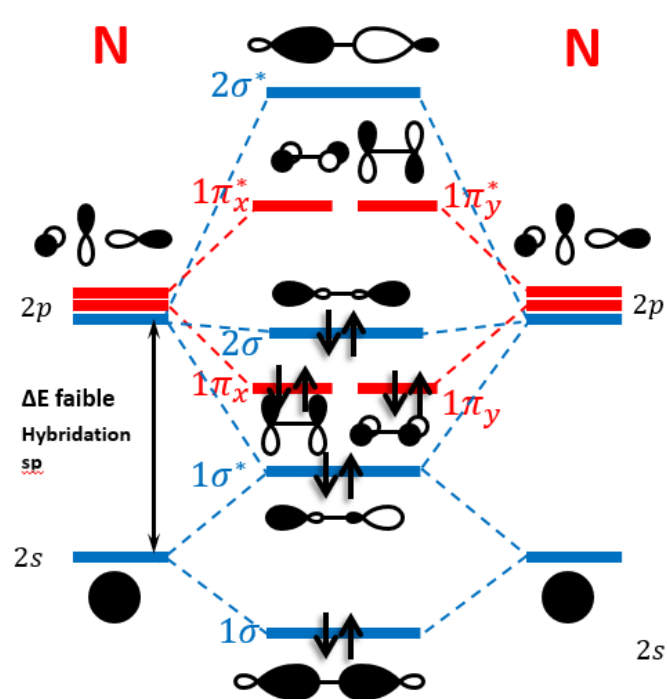


Diagramme corrélé
Cas de N₂