

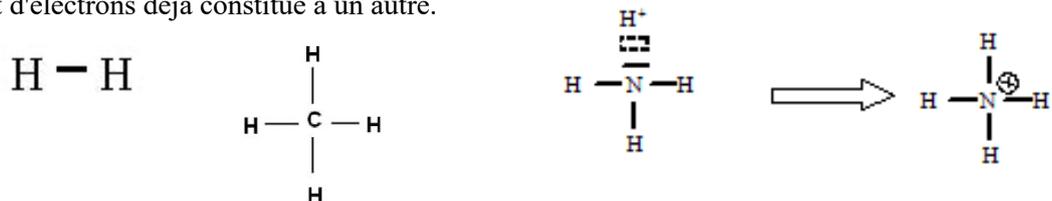
Chapitre 2

ARCHITECTURE MOLECULAIRE

I. La liaison covalente

Une liaison covalente provient de la mise en commun de deux électrons entre deux atomes, formant ainsi un doublet d'électrons, ces électrons provenant de chacun des deux atomes ou d'un seul.

Il existe donc deux types de liaisons covalentes : la liaison covalente proprement dite, pour laquelle chaque atome apporte un électron, créant ainsi un **doublet liant**, et la **liaison de coordinence**, pour laquelle un atome fournit un doublet d'électrons déjà constitué à un autre.



Exemples

Dihydrogène H_2

Méthane CH_4

Ion ammonium NH_4^+

On peut avoir des liaisons multiples, elles résultent de la mise en commun de plusieurs doublets d'électrons entre deux atomes.

On appelle **énergie de liaison**, l'énergie à fournir à une mole de quantité de matière pour casser la liaison existant entre deux atomes ou groupement d'atomes, toutes les espèces étant en phase gaz.
Les énergies des liaisons covalentes font quelques centaines de $kJ \cdot mol^{-1}$.

Pour caractériser une liaison covalente entre deux atomes dans une molécule, on peut également s'intéresser à sa longueur.

La longueur d'une liaison covalente est la distance entre les centres des deux atomes liés.
Les longueurs des liaisons covalentes un ordre de grandeur de 100 pm, soit 1 \AA .

On observe également que la longueur de la liaison augmente lorsque la taille des atomes liés augmente, et qu'elle diminue lorsque la liaison est multiple.

Remarque : Le rayon atomique varie en fonction de l'élément considéré, il augmente lorsqu'on descend dans une colonne de la classification périodique, et il diminue lorsqu'on suit une ligne de la gauche vers la droite.

II. Modèle de Lewis des molécules et des ions

1) Composé monoatomique stable

Les composés monoatomiques stables sont nombreux, ce sont les gaz rares et les ions comme Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} ... Les gaz rares ne présentent quasiment aucune réactivité chimique. Cette constatation permet d'émettre l'hypothèse que la configuration électronique des gaz rares présente une stabilité particulière. En étudiant la configuration électronique des gaz rares, on constate qu'elle correspond à un remplissage complet de leur couche de valence. Ils ne peuvent donc pas accepter d'électron supplémentaire sur cette couche et il faudrait

envisager de placer un doublet supplémentaire sur le niveau d'énergie supérieur pour qu'ils forment une liaison ce qui n'est pas énergétiquement favorable.

Pour les ions monoatomiques, on constate qu'ils ont soit cédé comme Na^+ , soit accepté comme Cl^- un ou des électrons de manière à avoir la structure du gaz rare le plus proche.

2) Autres atomes

Pour les autres éléments du tableau périodique, la formation d'une liaison covalente permet aux atomes d'avoir un électron supplémentaire dans leur couche de valence et donc de se rapprocher de la configuration électronique stable du gaz rare qui leur succède dans le tableau périodique.

On propose des règles pour justifier le nombre de liaisons formées -cela convient assez bien pour les atomes des blocs s et p des premières périodes.

a) Règle du duet

Règle du duet : L'atome d'hydrogène a un électron, au niveau 1s. Il va chercher à saturer cette couche en acquérant un électron supplémentaire, donc à avoir un duet d'électrons à proximité. **L'hydrogène forme une seule liaison.**

b) Règle de l'octet

Règle de l'octet : Les atomes du bloc p des 2^{ème} et 3^{ème} périodes cherchent en formant des liaisons à s'entourer de huit électrons de façon à avoir la structure électronique du gaz rare qui les suit dans la classification périodique.

Conséquence : Le nombre de liaisons covalentes que peut former un atome dont $Z < 18$ est $x = 8 - N_v$. La règle de l'octet convient bien à C, N, O, F, Si, P, Cl.

Le soufre est une exception notable; **le soufre S peut former 4, 6 voire 8 liaisons covalentes au lieu des 2 prévues par la règle de l'octet** ; on dit qu'il est hypervalent.

3) Représentation de Lewis

a) Principe

Représentation de Lewis : On présente la molécule en précisant le nombre de doublets et le nombre de liaisons. Les doublets d'électrons qui participent à des liaisons sont dits liants. Les doublets d'électrons qui ne participent pas sont dits libres ou non liants. On peut aussi avoir des électrons célibataires.

Exemples : Le carbone C : Il a 4 électrons de valence, soit 4 liaisons possibles.

H_2O : O a 6 électrons de valence et donne seulement 2 liaisons. Donc 2 électrons vont participer à des liaisons. Il reste 4 électrons, c'est-à-dire 2 doublets non liants.

b) Mise en place

- Pour chaque atome, décompter le nombre d'électrons de valence : N_{v_i}

- En déduire le nombre d'électrons de valence disponibles dans la molécule ou l'ion polyatomique :

$$N_e = \sum_i N_{v_i} - p$$

où p est la charge relative de l'ion, $p = 0$ pour une molécule, $p > 0$ pour les cations, $p < 0$ pour les anions.

Exemples : Al^{3+} $p = +3$, OH^- $p = -1$

Si N_e est pair, on aura $N_e/2$ doublets à placer; si N_e est impair, on aura $(N_e-1)/2$ doublets à considérer.

Disposer les atomes selon la structure géométrique de la molécule.

S'occuper des liaisons simples.

Examiner les atomes suivant la règle de l'octet.

Envisager des liaisons multiples si besoin est.

Regarder la charge de chaque atome.

Les exceptions existent (atomes hypervalents, ou au contraire pas assez d'électrons).

Exemples

H₂O, OH⁻, H₃O⁺

NH₃

CO₂

HOCl, acide hypochloreux

CH₃O⁻ ion méthanolate

H₂SO₄ acide sulfurique

BH₃

AlCl₃

III. Théorie VSEPR (HP ?)

VSEPR = Valence Shell Electron Pair Repulsion

Comme le nom l'indique, cette théorie repose sur la répulsion des paires électroniques des électrons de valence, c'est-à-dire des doublets d'électrons de valence.

La géométrie d'une molécule dépend certes du nombre de liaisons, mais aussi de la répartition des électrons de valence. Ainsi, toutes les paires d'électrons liantes (liaisons covalentes) ou non liantes (doublets libres), éventuellement les électrons célibataires se repoussent mutuellement et se répartissent dans l'espace dans des positions qui minimisent les répulsions électroniques.

Considérons un atome A entouré de n atomes X identiques ou différents ; supposons qu'il reste sur A p doublets non liants et/ou électrons célibataires E.

Notons AX_nE_p

	AX _n	AX(n-1)E1	AX(n-2)E2	AX(n-3)E3	AX(n-4)E4
2	 linéaire				
3	 Triangulaire	 coudée			
4	 tétraédrique	 pyramide à base triangulaire	 Coudée		
5	 bipyramide à base triangulaire	 Balancoire	 Forme en T	 linéaire	
6	 octaédrique	 pyramide à base carrée	 carré plan	 Forme en T	 linéaire

IV. Electronégativité des atomes

1) Electronégativité

L'**électronégativité** correspond à la tendance d'un atome lié à attirer les électrons des autres atomes de la molécule ou de l'ion dans lesquels il est engagé. Plus un élément est électronégatif, plus il a tendance à attirer à lui des électrons. Il a donc tendance à attirer à lui un électron supplémentaire et il a tendance à fortement s'opposer au départ d'un électron.

Pour mesurer sa tendance à s'opposer au départ d'un électron, on introduit l'**énergie de première ionisation** de l'atome comme étant l'énergie à fournir pour réaliser la transformation : $A(g) \rightarrow A^+(g) + 1e^-$, on la note $E_{i,1}(A)$.

Pour mesurer sa tendance à capturer un électron supplémentaire, on introduit l'**affinité électronique**. On considère la transformation : $X(g) + 1e^- \rightarrow X^-(g)$, l'énergie de cette réaction est négative ; on note A son opposé.

Il existe plusieurs définitions précises de l'électronégativité (électronégativité au sens de Mulliken ou au sens de Pauling). Ces différentes définitions conduisent à des valeurs très proches pour les différents éléments. On retiendra la définition de l'**électronégativité de Mulliken** X : C'est la moyenne de l'énergie de première ionisation et de l'affinité électronique :

$$X = \frac{E_i + A}{2}$$

où E_i et A sont respectivement l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique de l'élément considéré, exprimées

en eV.

Propriété : $X \geq 0$

$X = 0$ pour les gaz rares.

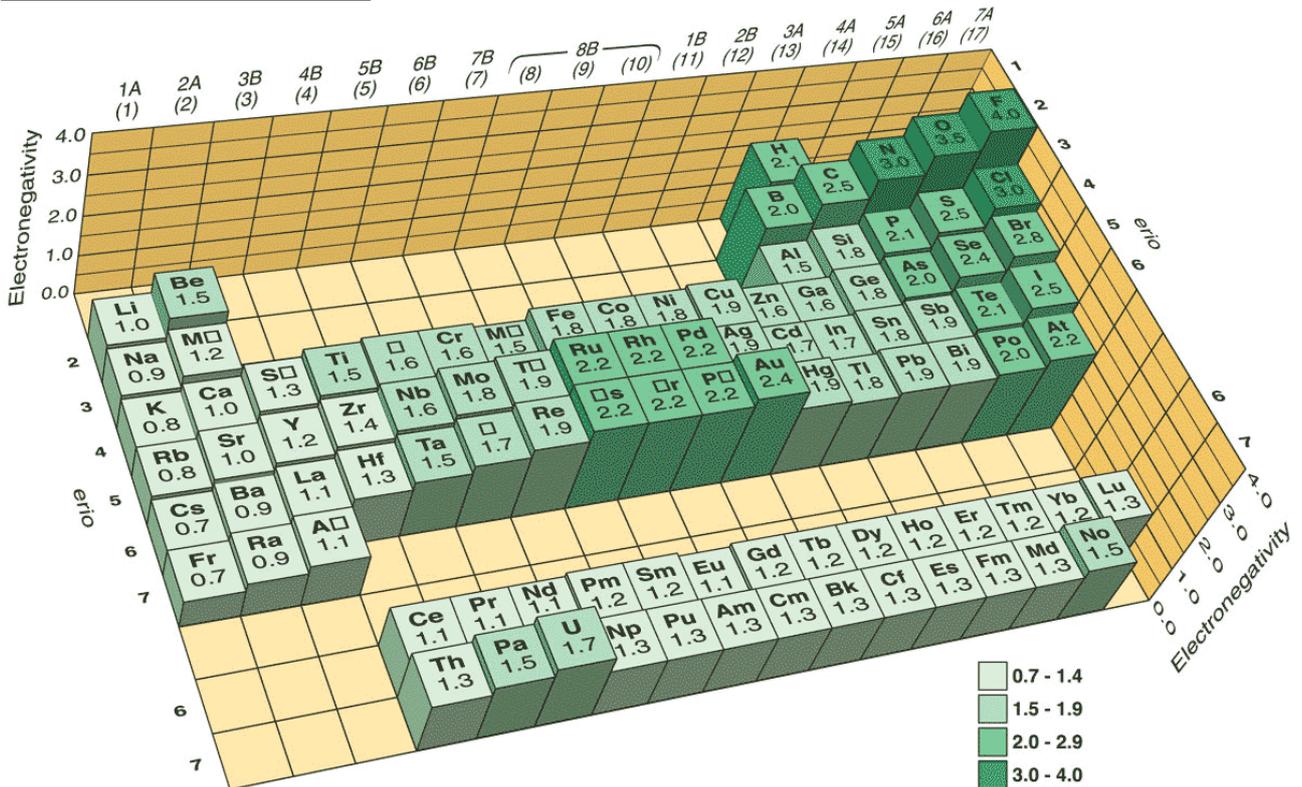
Si X est grande, l'espèce tend à conserver ses électrons, voir à attirer ceux des autres atomes.

$X_{\max} = X$ (Fluor) = 4 eV

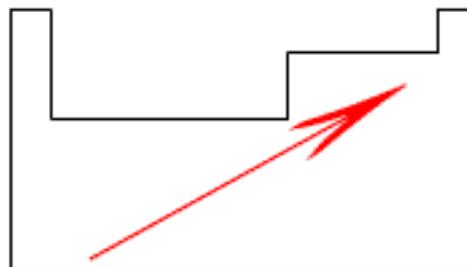
Si X est petite, l'espèce tend à céder ses électrons.

$X_{\min} = X$ (Cs) = 0,7 eV

Evolution dans la classification :



L'électronégativité augmente quand on parcourt la classification périodique, de gauche à droite et de bas en haut (en gros). On retiendra le sens de variation indicatif suivant :



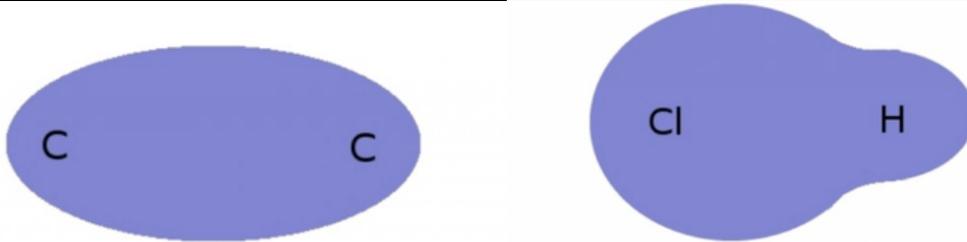
V. Polarité des molécules

1) Liaison polarisée ou non

Une liaison covalente entre deux atomes résulte de la mise en commun d'un doublet d'électrons. Si ces deux atomes sont identiques, ils ont la même électronégativité bien sûr, le doublet d'électrons reste également réparti

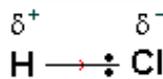
entre les deux atomes – on parle de **liaison apolaire**. S'ils diffèrent, il faut comparer leurs électronégativités. Le plus électronégatif, c'est-à-dire celui qui a la plus grande électronégativité, va attirer vers lui le doublet d'électrons ; il semblera porter une charge négative, notée δ^- , tandis que l'autre atome aura un déficit de charge, donc une charge positive δ^+ – on dit que la liaison est **polarisée**.

Une liaison est polarisée si elle relie deux atomes d'électronégativités différentes.



Liaison non polarisée : le « nuage électronique » est répartie uniformément autour des deux atomes liés.

Liaison polarisée : le « nuage électronique » est déformé : les électrons sont plus attirés par un atome que par l'autre.



polarisation de la liaison de la liaison HCl

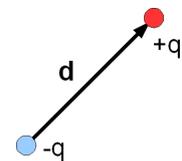
Le doublet de liaison est attiré par le chlore plus électronégatif que l'hydrogène

Cela aura des incidences sur les propriétés physiques et chimiques de la molécule.

2) Moment dipolaire

Deux charges électriques opposées et très proches forment un **dipôle électrostatique**. Ce dipôle est caractérisé par son **moment dipolaire** : Si q est la charge positive en P et $-q$ la charge négative en N, alors le moment dipolaire est le vecteur $\vec{p} = q\overline{NP}$.

$\|\vec{p}\|$ s'exprime en C.m dans le système international ou en Debye - $1 \text{ D} = \frac{1}{3} \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$



Comme $q \approx e \approx 10^{-19} \text{ C}$ et $NP \approx 10^{-10} \text{ m}$, on a $\|\vec{p}\| \approx 10^{-29} \text{ C.m}$. Les C.m ne constituent pas l'unité la plus adaptée.

Exemple : Le moment dipolaire des molécules d'halogénure d'hydrogène présente les valeurs suivantes :

Molécule	HF	HCl	HBr	HI
p (D)	1,83	1,11	0,827	0,448

La norme du moment dipolaire d'une liaison polarisée augmente avec la longueur de la liaison covalente et avec la valeur de la charge partielle qu'on fait figurer sur la représentation de Lewis de la molécule. Plus la différence d'électronégativité entre les deux éléments liés est grande, plus cette charge partielle est importante. Pour les halogénures d'hydrogène, la longueur de liaison augmente et l'électronégativité diminue lorsqu'on descend la colonne des halogènes. Dans cet exemple, les effets sur le moment dipolaire ont donc une influence opposée sur la norme du moment dipolaire et c'est la variation de l'électronégativité qui est prédominante.

3) Molécule polaire

On dit qu'une molécule est polaire lorsque le barycentre des charges positives et le barycentre des charges négatives ne sont pas confondus.

On peut considérer que la répartition des charges dans une molécule est uniquement due à la géométrie de la molécule et à l'électronégativité des atomes qui la constituent.

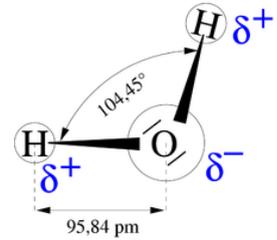
Il est plus simple de considérer chaque liaison et de lui associer son moment dipolaire :

**La somme (vectorielle) des moments dipolaires associés à chaque liaison est le moment dipolaire de la molécule.
Une molécule est polaire si elle a un moment dipolaire non nul.**

Exemple de la molécule d'eau H_2O

La molécule d'eau est coudée, cf figure.

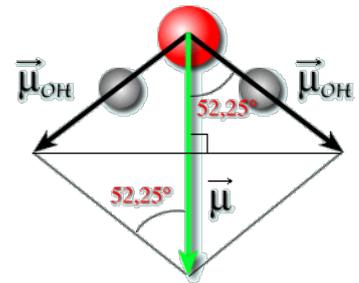
L'oxygène est plus électronégatif que l'hydrogène, les liaisons sont donc polarisées. A chaque liaison on associe son moment dipolaire. La somme des deux vecteurs donne le moment dipolaire de la molécule.



On trouve $\|\vec{p}_{\text{H}_2\text{O}}\| = 2\|\vec{p}_{\text{OH}}\| \cos \frac{\alpha}{2}$. Expérimentalement on détermine

$$\|\vec{p}_{\text{H}_2\text{O}}\| = 1,85 \text{ D.}$$

La molécule d'eau est polaire.



Exemple de la molécule de dioxyde de carbone CO_2

Elle présente la structure ci contre. $\langle \text{O}=\text{C}=\text{O} \rangle$

L'oxygène est plus électronégatif que le carbone, les liaisons sont donc polarisées.

La molécule présente une géométrie linéaire, les deux vecteurs moments dipolaires s'additionnent pour donner un moment dipolaire total nul.

La molécule de dioxyde de carbone est donc apolaire.



Exemples : Prédire le caractère polaire ou apolaire des composés suivants : H_2S , CCl_4 , NO_2 (N atome central).