

Chapitre 1

Structures électroniques des molécules

I. La liaison chimique

1. Formation d'une liaison
2. La liaison chimique selon Lewis (1916)
 - 3.1 Electrons de valence
 - 3.2 Liaison covalente et représentation de Lewis
 - 3.3 Structure de Lewis d'une molécule
 - 3.4 Règles du duet et de l'octetConséquences :
 - 3.5 Charges formelles
 - 3.6 Exceptions à la règle de l'octet
3. Méthode pour établir la représentation de Lewis

II. Géométrie des molécules

1. Orientation spatiale des doublets
2. Exemples

III. Caractéristiques électriques d'une molécule

1. Electronégativité
2. Polarité et moment dipolaire permanent d'une liaison chimique
 - 3.1 Polarité d'une liaison
 - 3.2 Dipôle électrostatique et moment dipolaire
3. Polarité et moment dipolaire permanent d'une molécule



Le cours

Les atomes n'existent que très rarement à l'état isolé dans la nature, mais s'associent pour former des édifices polyatomiques ou molécules. Les liaisons chimiques entre atomes correspondent aux interactions permettant de décrire l'existence de ces édifices chimiques.

La connaissance de la formule brute d'une molécule ne donne aucun renseignement sur la façon dont sont agencés les atomes. Pourtant cette répartition s'avère précieuse pour comprendre les propriétés physiques et chimiques des molécules.

I. La liaison chimique

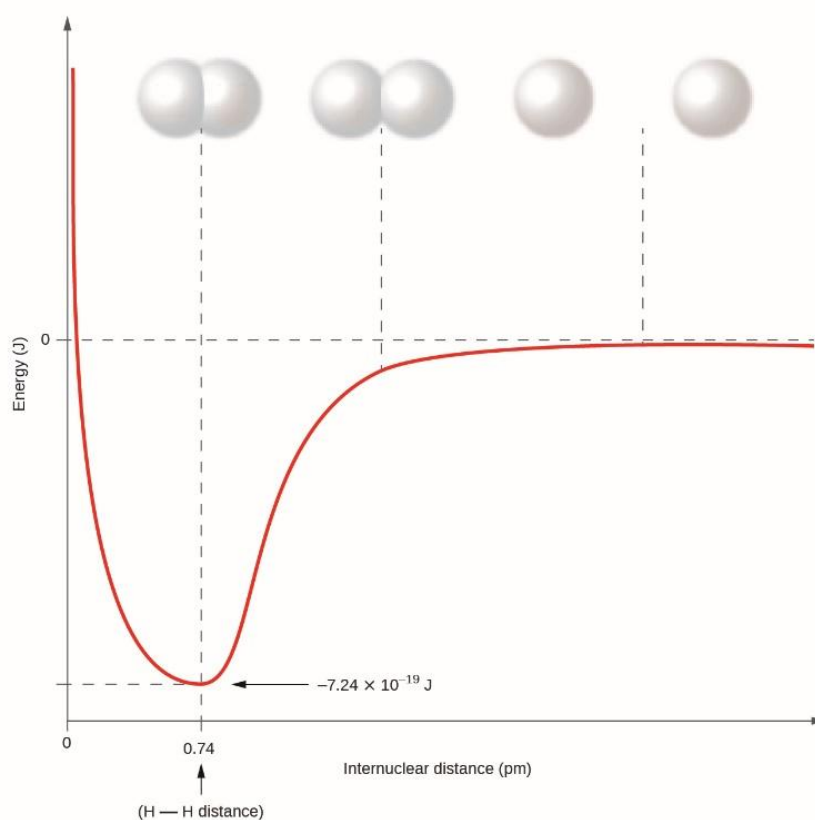
1. Formation d'une liaison

Exemple de la molécule de dihydrogène H_2

On considère deux atomes d'hydrogène initialement à l'infini et donc sans interaction entre eux : l'énergie potentielle d'interaction est choisie nulle dans ce cas. Chacun des atomes possède un unique électron.

Si on rapproche ces deux atomes, les électrons de chaque atome d'hydrogène interagissent alors avec les deux noyaux atomiques du fait de l'attraction électrostatique : la densité électronique entre les 2 noyaux augmente et il en résulte un rapprochement des deux noyaux. La forte attraction de chaque électron partagé entre les deux noyaux stabilise le système, et l'énergie potentielle d'interaction diminue à mesure que la distance diminue.

Si les atomes continuent à se rapprocher l'un de l'autre, les charges positives des deux noyaux commencent à se repousser, cette répulsion internucléaire déstabilise le système et l'énergie potentielle d'interaction augmente.



Deux atomes A et B se lient lorsque la nouvelle entité formée AB est plus stable que les deux atomes pris séparément.

Une liaison chimique entre deux atomes résulte des interactions électriques entre les deux atomes.

Le minimum d'énergie d'interaction définit la longueur de la liaison et l'énergie de la liaison.

2. La liaison chimique selon Lewis (1916)

2.1 Electrons de valence

Les électrons de valence sont responsables des propriétés chimiques de l'atome.

Pour les éléments des bloc s et p, les électrons de valence correspondent à ceux de la couche la plus externe.

Le nombre d'électrons de valence est :

- **Pour un élément du bloc s : le numéro de la colonne à laquelle il appartient (1 ou 2).**
- **Pour un élément du bloc p : le numéro de la colonne à laquelle il appartient.**

Pour l'étude des liaisons, on s'intéresse uniquement aux électrons de valence car ce sont ceux qui sont susceptibles de participer à la formation des liaisons chimiques. Des atomes situés dans la même colonne du tableau périodique ont des couches de valence similaire, ils ont donc des propriétés chimiques similaires et formeront donc les mêmes types de liaisons.

2.2 Liaison covalente

Une liaison covalente entre deux atomes est une mise en commun de deux électrons de valence. Les deux électrons mis en commun forment alors un doublet liant.

Remarques :

- Deux atomes peuvent mettre en commun plus de 2 électrons mais la mise en commun se fait toujours par paires d'électrons. On a alors une liaison multiple.
- Il existe 2 types de liaison covalente : soit les atomes qui se lient fournissent chacun un électron de valence (comme dans la molécule de dihydrogène), soit l'un des atomes fournit le doublet d'électrons tandis que l'autre l'accepte dans une orbitale vacante.

2.3 Structure de Lewis d'une molécule

Etablir la structure de Lewis consiste à répartir tous les électrons de valence des atomes mis en jeu dans l'édifice polyatomique.

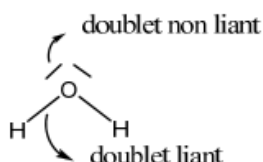
Lorsque cela est possible, les électrons s'associent par paire pour former des doublets, un électron non apparié est dit célibataire.

- **Si les électrons appariés participent à une liaison, on parle de doublet liant, localisé entre les deux atomes.**
- **Si les électrons appariés ne participent pas à une liaison, le doublet est dit non liant et est localisé sur un atome**

De manière générale, dans le modèle de Lewis, les électrons sont localisés entre les atomes ou sur les atomes.

- Un doublet d'électrons est représenté par un tiret -
- Un électron non apparié, dit célibataire, est représenté par un point localisé sur l'atome auquel il appartient.

Exemple : la molécule d'eau possède $1+1+6 = 8$ électrons de valence et sa structure de Lewis est la suivante.



Comment doit-on répartir les électrons de valence ?

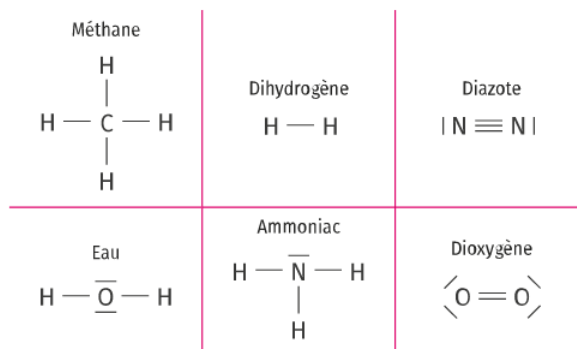
3. Règles du duet et de l'octet

Dans une molécule, chaque atome tend à obtenir la configuration électronique la plus stable, c'est-à-dire celle du gaz rare qui le suit dans la classification périodique.

Règle du duet : dans un édifice polyatomique, l'hydrogène s'associe de façon à s'entourer de deux électrons. Ainsi il adopte la configuration de l'hélium.

Règle de l'octet : dans un édifice polyatomique, les atomes s'associent de façon à s'entourer de 8 électrons, c'est-à-dire de 4 doublets (liants ou non liants).

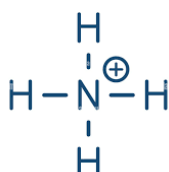
Exemples :



4. Charges formelles

La formation de liaisons covalentes par un atome peut se traduire par une perte ou un gain d'électron par rapport à l'atome neutre, on le représente par une **charge formelle** localisée sur l'atome dans la structure de Lewis de l'édifice polyatomique étudié.

Exemple : l'ion ammonium NH_4^+



Pour la calculer, il faut tout d'abord attribuer les électrons aux atomes de l'édifice :

- 1 doublet liant est partagé de manière égale entre les 2 atomes liés : on attribue un électron à chaque atome.
- 1 doublet non liant ou un électron célibataire appartient à l'atome sur lequel il est localisé.

La charge formelle représente l'excès ou le défaut d'électrons de l'atome dans l'édifice par rapport à l'atome neutre. (= Nombre d'électrons de valence de l'atome neutre - nombre d'électrons attribués dans l'édifice)

Exemple : la charge formelle de l'atome d'azote dans l'ion ammonium est $5 - 4 = +1$.

La somme des charges formelles de tous les atomes de la molécule est égale à la charge totale de la molécule.

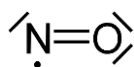
AP 1

5. Exceptions à la règle de l'octet

✓ Electron célibataire

Si le nombre total d'électrons de valence est impair, il reste un électron non apparié, dit célibataire (•). Les composés correspondants sont appelés **radicaux**.

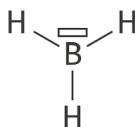
Exemple : le monoxyde d'azote NO. La règle de l'octet est vérifiée pour l'oxygène mais pas pour l'azote.



✓ Déficience d'électrons par rapport à l'octet

Lorsqu'il manque un doublet pour satisfaire l'octet, on représente ce déficit par une **lacune électronique**.

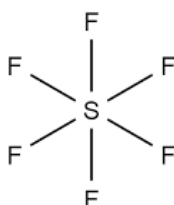
Exemple : le borane BH_3 , le bore possède 3 électrons de valence, le nombre total d'électrons de valence (6) n'est pas suffisant pour satisfaire l'octet.



✓ Extension de l'octet

A partir de la 3^{ème} période de la classification périodique, les atomes peuvent s'entourer de plus de huit électrons : les composés sont dits hypervalents. Ils peuvent alors former plus de liaison que ne prévoit la règle de l'octet : ce nombre est égal au nombre d'électron de valence.

Exemple : Hexafluorure de soufre SF_6



✓ Délocalisation des électrons

Le modèle de Lewis de la molécule de benzène C_6H_6 (molécule cyclique) est représenté ci-dessous à gauche et conduit à des liaisons carbone-carbone simple (longueur $l=0,154$ nm) ou double ($l=0,135$ nm). Expérimentalement toutes les liaisons sont identiques : les électrons des doubles liaisons sont en fait délocalisés sur tout le cycle ce qui est indiqué par un cercle sur la représentation correcte de droite.



Une molécule peut être des fois représentée par différentes structures de Lewis, appelées formes mésomères. La structure réelle correspond à un intermédiaire entre ses formes, les électrons étant alors délocalisés.

S'il y a plusieurs formules mésomères non équivalentes, on ne gardera que les plus représentatives, c'est-à-dire à priori celles qui minimisent la séparation de charge et celles dont les charges formelles semblent cohérentes avec l'électronégativité des atomes. En cas d'atomes pouvant être hypervalents, il se peut que l'on trouve de meilleures formules mésomères en constituant davantage de liaisons multiples.

6. Méthode pour établir la représentation de Lewis d'une molécule

Nous étudierons uniquement des molécules contenant des éléments du bloc s et p.

1. Calculer le nombre total d'électrons de valence N_v (tenir compte de la charge globale de la molécule), en déduire le nombre de doublets à répartir.

Si N_v est pair : on doit répartir $\frac{N_v}{2}$ doublets sinon $\frac{N_v-1}{2}$ doublets et 1 électron célibataire.

2. Si rien n'est indiqué, faire une hypothèse sur l'enchaînement des atomes (on veillera à mettre H en bout de chaîne et les atomes les moins électronégatifs au centre).

Dans les molécules ou ions binaires simples, l'atome central est celui présent en plus petit nombre et son symbole apparaît souvent en premier dans la formule chimique. L'atome d'hydrogène est toujours terminal.

3. Répartir le reste des doublets électroniques :

Si N_v est pair, il faudra respecter l'octet pour tous les atomes de la 2^{ème} période et le duet pour H.

Exceptions : les atomes possédant initialement 1 à 3 électrons de valence restent souvent lacunaires et les atomes au-delà de la 2^{ème} période peuvent être hypervalents.

- Commencer par d'abord compléter l'octet sur les atomes périphériques et s'il en reste, sur l'atome central.
- Si l'atome central ne vérifie pas la règle de l'octet, constituer des liaisons doubles, voire triples, en déplaçant des doublets non liants que l'on avait mis provisoirement sur les atomes périphériques, de façon à compléter l'octet de l'atome central tout en préservant l'octet des atomes périphériques.

S'il y a plusieurs possibilités pour constituer ainsi les liaisons multiples, alors il y a plusieurs formules de Lewis possibles : ce sont les formes mésomères. Les écrire toutes, séparées par \leftrightarrow .

À ce stade, bien s'assurer que la règle de l'octet est vérifiée sur tous les atomes (sauf exceptions : atomes lacunaires ou hypervalents).

4. Calculer les charges formelles.

5. Choisir, selon ce qui est demandé, la forme mésomère la plus probable.

6. Vérifier que tous les doublets ont été répartis ou que la somme des charges formelles = charge de la molécule.

Illustration de la méthode avec la molécule de l'ion carbonate CO_3^{2-} :

1. Calcul du nombre total d'électrons de valence :

2. Arrangement des atomes :

3. Finalisation du schéma de Lewis avec les doublets restant :

4. Calcul des charges formelles :

 AP 2 et 3

II. Géométrie des molécules

1. Orientation spatiale des doublets

On peut prévoir la répartition spatiale des doublets liants et non liants autour d'un atome en tenant compte du fait que ces doublets électroniques exercent les uns sur les autres une force électrique répulsive.

Les doublets s'orientent dans l'espace de manière à minimiser les répulsions, c'est-à-dire à être le plus loin possible les uns des autres, et ainsi minimiser l'énergie de la molécule.

La théorie **VSEPR** (de l'anglais *Valence Shell Electron Pair Repulsion* : « répulsion des paires électroniques de la couche de valence ») est une méthode destinée à prédire la géométrie des molécules en se basant sur la théorie de la répulsion des électrons de la couche de valence.

La théorie VSEPR permet de prévoir assez correctement la géométrie spatiale d'une molécule à partir de son schéma de Lewis.

2. Exemples

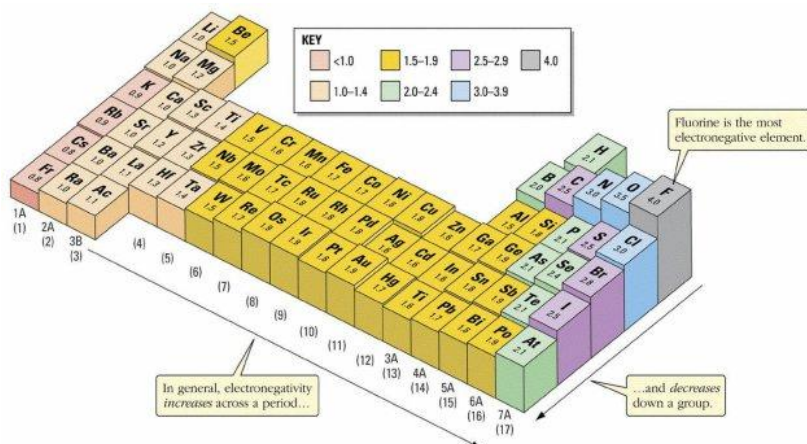
Molécule	Représentation de Lewis	Doublets de l'atome central	Répartition des doublets dans l'espace	Modèle spatial	Forme de la molécule
méthane CH ₄		4 liaisons simples			molécule tétraédrique
ammoniac NH ₃		3 liaisons simples 1 doublet non liant			molécule pyramidale
eau H ₂ O		2 liaisons simples 2 doublets non liants			molécule plane coudée
méthanal CH ₂ O		1 double liaison 2 liaisons simples			molécule plane triangulaire

III. Caractéristiques électriques d'une molécule

1. Electronégativité

L'électronégativité, notée χ , est une grandeur sans dimension qui traduit la capacité d'un élément à attirer vers lui les électrons d'une liaison covalente.

Elle augmente lorsqu'on se déplace dans le tableau périodique du bas vers le haut et de la gauche vers la droite.



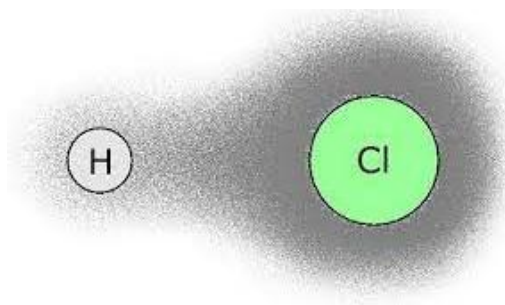
2. Polarité et moment dipolaire permanent d'une liaison chimique

2.1 Polarité d'une liaison

Dans une liaison, le doublet électronique peut ne pas être partagé équitablement entre les deux atomes : selon la différence d'électronégativité entre les atomes mis en jeu, l'un des deux atomes peut avoir une force d'attraction sur le nuage électronique plus grande que l'autre.

Ainsi celui qui est le plus électronégatif attire à lui les électrons de la liaison covalente et il s'ensuit un **déséquilibre de la répartition de charge** entre les deux atomes.

Exemple : l'atome de chlore est plus électronégatif que l'atome d'hydrogène

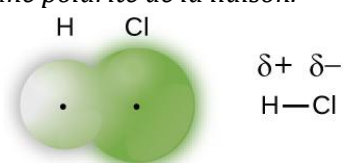


L'ensemble reste malgré tout globalement neutre et tout se passe alors comme s'il y avait un transfert électronique partiel (la charge transférée est une fraction de la charge élémentaire e) de l'atome le moins électronégatif vers l'atome le plus électronégatif.

On fait apparaître ce transfert fictif par des **charges partielles** : on attribue à l'atome le plus électronégatif une **charge partielle négative** ($-q = -\delta e$), notée δ^- , et à l'autre atome une **charge partielle positive** et opposée, ($+q = +\delta e$) notée δ^+ . **La liaison est dite polarisée.**

δ est le pourcentage de caractère ionique de la liaison : $0 \leq \delta \leq 1$, la charge portée par chaque atome est $\pm \delta e$, où e est la charge élémentaire, selon l'atome considéré.

Exemple : dans la molécule HCl, le chlore est plus électronégatif que l'hydrogène, il en résulte une déformation du nuage électronique et une polarité de la liaison.



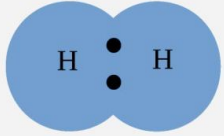
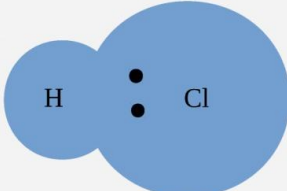
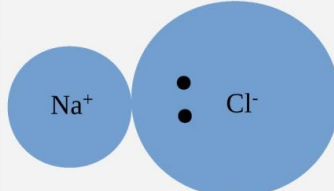
Généralement, quand la différence d'électronégativité est inférieure à 0,4 (sur l'échelle de Pauling), les charges partielles sont supposées nulles ($\delta = 0$) et le doublet électronique est réparti équitablement entre les atomes, la liaison est **covalente non polarisée (ou apolaire)**.

Quand la différence d'électronégativité est supérieure à 1,7, on suppose que l'atome le plus électronégatif capte les deux électrons de la liaison ($\delta = 1$), la liaison perd son caractère covalent : les atomes ne partagent plus un doublet, mais s'ionisent, la liaison est **ionique**.

Quand la différence d'électronégativité est intermédiaire (entre 0,4 et 1,7), la liaison est qualifiée simplement de **covalente polarisée**.



Exemples :

Liaison non polarisée	Liaison polarisée	Liaison ionique
$H-H$	$\delta^- H-Cl \delta^+$	$Na^+ Cl^-$
 <p>la répartition spatiale des électrons du doublet liant est symétrique</p>	 <p>l'atome de Cl attire à lui les électrons du doublet liant, la répartition spatiale des électrons du doublet non liant n'est plus symétrique</p>	 <p>l'atome le plus électronégatif capte les deux électrons, il se charge alors négativement et devient un anion</p>
Atomes identiques ou différence d'électronégativité < 0,4	Différence d'électronégativité comprise entre 0,4 et 1,7	Différence d'électronégativité supérieur à 1,7

AP 4

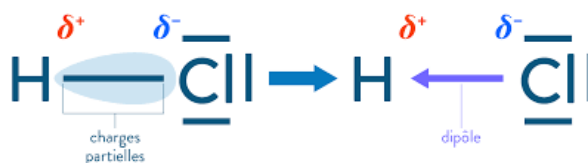
3. Dipôle électrostatique et moment dipolaire

Le partage inéquitable de la charge électronique transforme alors le couple atomique en **dipôle électrostatique**.

Un dipôle électrostatique est constitué de 2 charges électriques ponctuelles, opposées $+q$ et $-q$ ($q > 0$), séparées d'une distance d . On notera G_+ et G_- les positions respectives des charges $+q$ et $-q$.

Les propriétés électriques d'un dipôle sont décrites par une grandeur vectorielle $\vec{\mu}$ appelée moment dipolaire et définie par $\vec{\mu} = q \overrightarrow{G_- G_+}$. La norme de $\vec{\mu}$ s'exprime en C·m (unité SI) ou en Debye : $1 D \approx 0,33 \cdot 10^{-29} C \cdot m$

Exemple : la molécule HCl

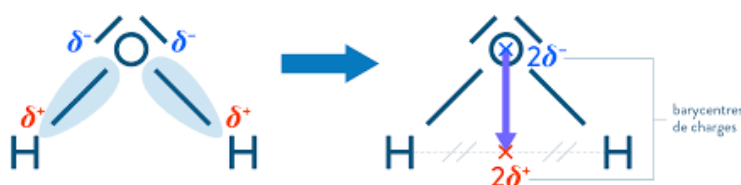


La liaison H-Cl se comporte comme un dipôle de moment dipolaire $\vec{\mu}$ dont la norme est $\|\vec{\mu}\| = \delta e l$ où l est la longueur de la liaison H-Cl.

4. Polarité et moment dipolaire permanent d'une molécule

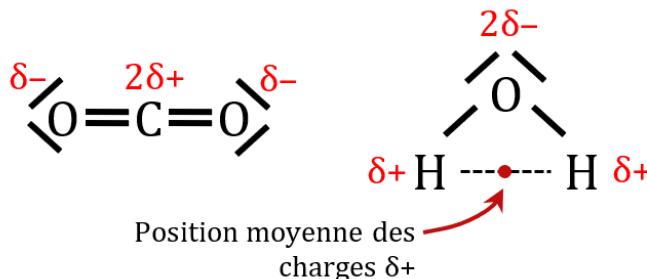
Une molécule est polaire si le barycentre des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives.

Exemple : la molécule d'eau H₂O



Dans la molécule d'eau, les liaisons O-H sont polarisées. La position moyenne des charges δ^+ portées par les atomes d'hydrogène se trouve entre les deux hydrogènes. Elle ne coïncide pas avec la position moyenne des charges δ^- qui se trouve sur l'oxygène. **La molécule d'eau est donc polaire.**

Le fait qu'une molécule ait des liaisons polarisées est une condition **nécessaire** mais **non suffisante** pour qu'elle soit polaire. En effet, la polarisation des différentes liaisons peut **s'annuler à cause de la géométrie** de la molécule.



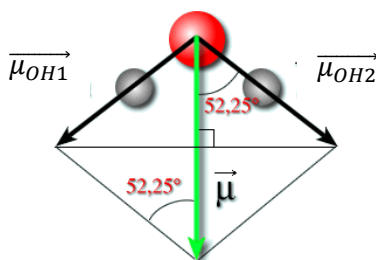
Dans la molécule de CO_2 , les liaisons $C=O$ sont polarisées. Mais la position moyenne des charges δ^- se trouve sur le carbone car la molécule de CO_2 a une géométrie **linéaire**. Les positions des charges δ^- et δ^+ coïncident, donc la molécule de CO_2 n'est pas polaire malgré la présence de liaisons polarisées.

Moment dipolaire d'une molécule polyatomique : on somme les moments dipolaires de chaque liaison (i).

$$\vec{\mu} = \sum_i \vec{\mu}_i$$

Exemple : la molécule d'eau

Le moment dipolaire d'une liaison OH vaut $\mu_{OH} = 1,51$ D. L'angle de valence de la molécule d'eau est de $104,5^\circ$.



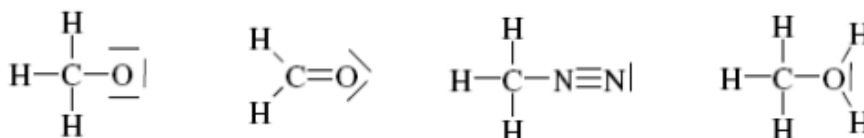
L'angle avec la verticale vaut $52,25^\circ$. Les composantes horizontales s'annulent et la somme des moments de liaison est donc orientée sur l'axe vertical. $\mu = 2\mu_{OH} \cos(52,25) = 1,85$ D

Le moment dipolaire peut-être nul si la molécule est symétrique ou considéré nul si les atomes ont des électronégativités très proches.

Applications

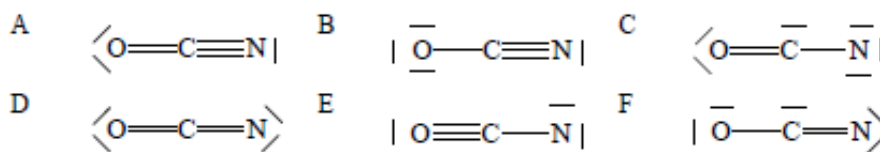
Application 1 : Calcul de charges formelles

On donne les structures de Lewis de différentes molécules. Compléter ces structures de Lewis en attribuant les charges formelles éventuelles. Déterminer s'il s'agit de molécules neutres ou d'ions.



Application 2 : Formules de Lewis de l'ion cyanate

On considère l'ion cyanate OCN^- . Parmi les schémas de Lewis ci-contre indiquer ceux qui sont incorrects, et pour ceux qui sont corrects préciser les charges formelles. Laquelle des formes possibles vous paraît la plus probable ?



Application 3 : Formules de Lewis d'une molécule

Etablir la structure de Lewis des molécules suivantes :

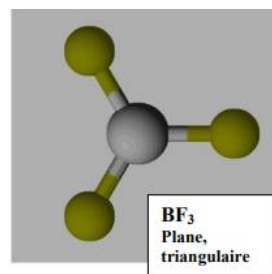
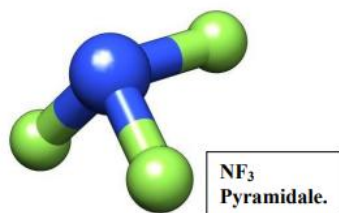
- Dioxyde de carbone CO_2
- Méthanal H_2CO
- Ion oxonium H_3O^+
- Ion cyanure CN^-
- Ozone O_3
- Ion sulfate SO_4^{2-}
- Dioxyde soufre SO_2

Application 4 : Polarité d'une liaison

Indiquer la nature (polarisée, non polarisée) des liaisons présentes dans les molécules suivantes et faire apparaître les charges partielles δ^+ et δ^- .

- a) C-O b) C-H c) O-H d) N-H e) C-N f) Cl-Cl h) H-F

Application 5 : Polarité d'une molécule



Données : électronégativité des atomes.
Azote : 3,04 / Fluor : 3,98 / Bore : 2,04.

- 1) Situer les charges positive et négative sur les atomes participant à une liaison polarisée, directement sur les modèles ci-dessus.
- 2) Quelle est la molécule polaire ? Laquelle est apolaire ? Justifier.

Application 6 : Composés chlorés

On donne le moment dipolaire de la liaison C-Cl : $\mu_{C-Cl} = 1,6 \text{ D}$ et l'on supposera les liaisons C-H apolaires.

- 1) Quelle est la géométrie du tétrachlorure de carbone CCl₄ ? En déduire son moment dipolaire.
- 2) Un des isomères du dichlorobenzène ci-dessous a pour moment dipolaire 1,5 D. Lequel ?

