

CHAPITRE 2 : Structure électronique des molécules

I. La liaison covalente

1) Formation d'une liaison covalente

Les molécules sont des assemblages d'atomes liés par des liaisons chimiques résultant d'interactions entre les électrons les plus externes des atomes : les électrons de valence.

Dans une liaison covalente, les paires électroniques qui associent deux atomes (notés A et B) résultent de la mise en commun d'électrons de valence pouvant provenir des deux atomes ou d'un seul.

- Les atomes A et B apportent chacun un électron :

- L'atome **B** fournit un doublet d'électrons : on dit que c'est une **base de Lewis**. L'atome **A** possède une lacune électronique et accepte ce doublet d'électrons : on dit que c'est un **acide de Lewis**.

L'édifice AB obtenu est globalement non chargé car les atomes A et B sont initialement non chargés. Cependant, la mise en commun par B de ses deux électrons se traduit :

- pour B par la perte formelle d'un électron et l'apparition d'un **charge formelle** $+ e$ ($e = 1,6 \times 10^{-19} \text{C}$).
- pour A par le gain formel d'un électron et l'apparition d'un **charge formelle** $- e$.

2) Caractéristiques d'une liaison covalente

A - B	d_{AB}	D_{AB}	A - B	d_{AB}	D_{AB}	A - B	d_{AB}	D_{AB}	A - B	d_{AB}	D_{AB}
H - H*	74	436	H - C	109	415	H - N	101	390	H - O	96	463
H - F	92	570	H - Cl	127	432	H - Br	141	366	H - I	161	298
C - C	154	345	C = C	134	615	C ≡ C	120	812			
C - N	147	305	C = N	126	615	C ≡ N	116	890			
C - O	143	356	C = O	120	743	C ≡ O	113	1076			
C - F	135	439	C - Cl	177	327	C - Br	194	276	C - I	214	213
N - N	145	159	N = N	125	418	N ≡ N*	110	945			
N - O	145	210									
O - O	147	143	O = O*	121	498	O - F	142	190			
F - F*	142	159	F - Cl	163	251	F - Br	176	250	F - I	191	271
Cl - Cl*	199	243	Cl - Br	214	218	Cl - I	232	211			
Br - Br*	229	193	Br - I	254	179	I - I*	267	151			

Doc. 12. Longueur d_{AB} (en pm) et énergie moyenne de liaison D_{AB} (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) de quelques liaisons covalentes, simples ou multiples, AB. Dans ce document, les éléments sont classés par numéro atomique croissant, de A d'abord et de B ensuite. Si plusieurs liaisons associent deux éléments A et B, elles sont ensuite classées par multiplicité croissante.

* Liaison associant deux atomes identiques dans la molécule diatomique homonucléaire A_2 .

a) Longueur de liaison (voir tableau)

La longueur de la liaison A-B, notée d_{AB} , correspond à la **distance internucléaire à l'équilibre**.

- Pour deux éléments A et B donnés, d_{AB} est d'autant plus courte que la multiplicité de la liaison est grande.

Exemples :

- La longueur d_{AB} associant un élément A à des éléments B d'une même famille augmente en descendant dans leur colonne. En revanche, lorsque les éléments B appartiennent à la même période (ou ligne), d_{AB} diminue de la gauche vers la droite.

Exemples :

Le deuxième point peut s'expliquer à l'aide de l'**électronégativité qui traduit la capacité d'un élément à attirer vers lui les électrons dans un doublet de liaison**. Dans le TP-COURS *Evolution des propriétés atomiques dans la classification périodique*, nous constatons que l'électronégativité augmente de gauche à droite au sein d'une ligne et de bas en haut au sein d'une colonne.

Plus la différence d'électronégativité est grande entre deux éléments et plus la longueur d_{AB} est courte.

b) Energie de liaison (voir tableau)

L'énergie de la liaison A-B, notée D_{AB} , correspond à l'**énergie à fournir à la molécule gazeuse pour la dissocier en atomes gazeux** : $AB_{(g)} \rightarrow A_{(g)} + B_{(g)}$

L'énergie de liaison D_{AB} est d'autant plus importante que la longueur de liaison d_{AB} est courte.

c) Polarisation d'une liaison - moment dipolaire

Quelle que soit la manière dont s'est constituée une liaison, **les électrons des doublets de liaison tendent en général à se rapprocher de l'atome le plus électronégatif**.

Exemple dans le cas d'une liaison simple où B est plus électronégatif que A :

Le fait que B soit plus électronégatif que A entraîne un transfert électronique partiel de A, qui prend alors une **charge partielle** $+\delta e$, vers B qui prend la **charge partielle** $-\delta e$.

La liaison prend alors un caractère ionique partiel où **δ définit le pourcentage ionique de la liaison A-B** :

- $0 \leq \delta \leq 1$
- $\delta = 0$: liaison purement covalente
- $\delta = 1$: liaison purement ionique

La séparation des charges engendre un **moment dipolaire, noté \vec{p} , colinéaire à la liaison et orienté du pôle - (B) vers le pôle + (A) du dipôle**.

$$\vec{p} = \delta e \overrightarrow{BA} \quad \text{avec} \quad \|\overrightarrow{BA}\| = d_{AB}$$

Unité SI : C.m

Unité plus adaptée à l'échelle moléculaire : Debye (D) avec $1D = 3,33 \times 10^{-30} C.m$.

En comparant le moment dipolaire expérimental p_{exp} au moment dipolaire théorique p_i obtenu dans le cadre d'une liaison purement ionique, on peut déterminer le pourcentage ionique de la liaison :

$$\delta = \frac{p_{exp}}{p_i} = \frac{\delta e d_{AB}}{e d_{AB}}$$

3) Règles de stabilité

On constate dans le TP-COURS *Evolution des propriétés chimiques dans la classification périodique* que les éléments de la 1^{ère} colonne (alcalins) ont un caractère réducteur marqué (Na^+), alors que les éléments de l'avant dernière colonne (halogènes) ont un caractère oxydant marqué (F^-).

Chaque atome tend vers la configuration électronique la plus stable, c'est-à-dire celle du gaz noble le plus proche. Ainsi les atomes d'une molécule tendent à partager autant de doublets qu'il faut pour acquérir cette stabilité.

- **Règle du duet**

Pour l'atome d'hydrogène, la structure électronique recherchée est un duet, soit deux électrons (ou un doublet) correspondant à la **configuration électronique stable de l'Hélium** ($He : 1s^2$).

- **Règle de l'octet**

Pour les atomes de la 2^{ème} période rencontrés fréquemment (C, N, O, F), la structure électronique recherchée est un octet, soit huit électrons (ou quatre doublets) **correspondant à la configuration électronique stable du Néon** ($Ne : [He]2s^22p^6$).

Cette règle permet de définir la **valence d'un atome**, c'est-à-dire **le nombre de liaisons covalentes que cet atome peut engager pour compléter son octet**.

Soit $x = 8 - N_V$ où x représente la valence d'un atome et N_V le nombre d'électrons de valence de ce dernier.

Exemples :

...Déterminer la valence de C, N, O et F ...

- **Limites de la règle de l'octet**

- Composés déficients en électrons

Dans la seconde période, certains atomes de composés polyatomiques sont entourés de moins de 8 électrons. Ces composés sont susceptibles de capter un doublet électronique : ce sont des **acides de Lewis**.

Exemples :

- Composés hypervalents

Les atomes de la 2^{ème} période ne peuvent JAMAIS être entourés de plus de 8 électrons !

Par contre, à partir de la 3^{ème} période, certains atomes de composés polyatomiques peuvent engager plus de 4 liaisons (composés hypervalents).

Exemples :

A partir de la 4^{ème} période, le remplissage suivant la règle de Klechkowski des niveaux d'énergie ns , $(n-1)d$, np peut mettre en jeu jusqu'à 18 électrons pour acquérir l'environnement électronique stable du gaz noble. Il s'agit de la **règle des dix-huit électrons**.

II. Formules de Lewis

1) Ecriture d'une formule de Lewis (voir Méthode)

La formule (ou représentation ou encore schéma) de Lewis d'un édifice polyatomique est une **représentation bidimensionnelle qui permet de visualiser la répartition des électrons de valence** des différents atomes dans l'édifice considéré.

① À partir des configurations électroniques des atomes constituant l'espèce considérée, décompter l'ensemble N_e des électrons de valence de cette espèce :

N_e représente la somme des N_v électrons de valence de chaque atome, modulée, dans le cas d'un ion, du nombre de charge z de celui-ci ($z < 0$ pour les anions, $z > 0$ pour les cations) :

$$N_e = (\sum N_v) - z \quad (7.1)$$

Le nombre D de doublets électroniques à répartir dépend de la parité de N_e :

$D = \frac{N_e}{2}$ doublets si N_e est pair, $D = \frac{N_e - 1}{2}$ doublets et il reste un électron célibataire si N_e est impair.

② Disposer les symboles chimiques des atomes afin que les atomes terminaux entourent les atomes centraux (les atomes d'hydrogène à caractère acide sont à lier à des atomes d'oxygène si cet élément est présent, à l'atome central par défaut).

③ Utiliser d'abord les doublets pour former des liaisons simples entre atomes centraux et chacun de leurs voisins.

④ Compléter l'octet de chaque atome externe en lui rajoutant le nombre de doublets nécessaire (jamais pour l'hydrogène toujours monovalent).

Dans ce type d'écriture, les halogènes terminaux ne participent qu'à une liaison simple et ont alors besoin de trois doublets non liants supplémentaires.

⑤ Reporter tous les doublets restants (et l'électron célibataire quand N_e est impair) sur les atomes centraux en commençant par ceux qui engagent le moins de liaisons et examiner si ceux-ci respectent ou non la règle de l'octet.

⑥ Envisager une ou plusieurs liaisons multiples s'il manque des électrons pour satisfaire la règle de l'octet des atomes centraux.

⑦ Attribuer à chaque atome sa charge formelle éventuelle.

7 Charges formelles.

Toute paire de liaison est considérée comme partagée équitablement entre les deux atomes qu'elle lie. Les électrons d'un doublet non liant appartiennent en propre à l'atome sur lequel ils sont localisés. A partir de ces considérations on peut déterminer le nombre N_a d'électrons de valence attribué à chaque atome de l'édifice considéré. La comparaison de ce nombre avec le nombre réel N_v d'électrons de valence de l'atome donne sa charge formelle z_F soit : $z_F = N_v - N_a$.

La somme des charges formelles des atomes d'un édifice polyatomique est égale à la charge globale de cet édifice : $\sum z_F = 0$ pour une molécule et $\sum z_F = z$ pour un ion de charge z .

Exemples :

...voir exercice 1 du TD...

2) La mésomérie

L'étude expérimentale de l'ion nitrite NO_2^- montre que les deux distances azote-oxygène sont égales et que les atomes d'oxygène sont indiscernables. Cet exemple nous montre l'insuffisance d'une formule unique de Lewis pour décrire la structure électronique réelle de l'ion nitrite. On peut, en fait, écrire deux formules de Lewis pour l'ion nitrite appelés **formules mésomères**.

Aucune de ces formules ne représente la structure réelle de l'ion qui est en quelque sorte une moyenne entre les deux formules mésomères : elle est appelée **hybride de résonance**.

On constate que l'existence de la mésomérie entraîne une stabilisation de la structure correspondante (abaissement d'énergie). Plus il existe de formes mésomères et plus la structure réelle est stable.

Dans le cas de l'ion nitrite, les deux formules mésomères sont équivalentes et contribuent donc de la même manière (avec le même poids) à la description de la structure réelle. Cependant, ce n'est pas toujours le cas. Pour éviter d'écrire des formules qui ne contribuent que très peu à la description de la structure réelle, on peut dégager certains critères de sélection pour établir **les formules mésomères les plus contributives** :

- C, N, O, F doivent respecter la règle de l'octet lorsque cela est possible (et pas plus de 8 électrons autour d'eux !)
- le nombre de charge formelle doit être limité. De plus, le signe de ces charges doit être en accord avec l'électronégativité (charge - portée par l'atome le plus électronégatif).

Exemples :

...voir exercice 2 du TD...

III. Géométrie des molécules

1) Méthode VSEPR (ou règles de Gillespie)

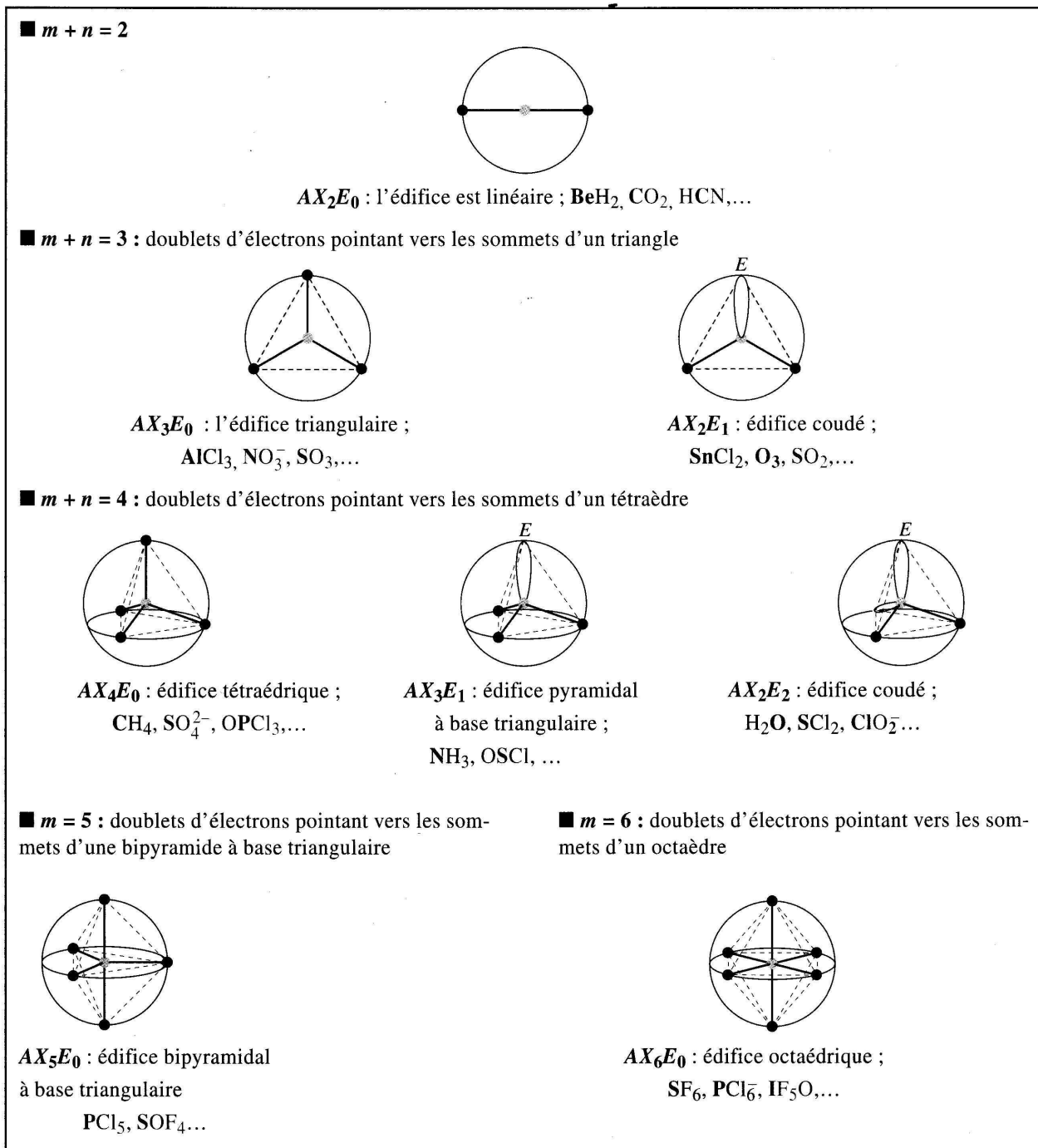
La représentation de Lewis est insuffisante pour décrire un édifice polyatomique car elle ne nous renseigne pas sur la géométrie de cet édifice (répartition des atomes dans l'espace).

La méthode VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion), **basée sur la répulsion des paires électroniques des couches de valence**, permet à partir de la formule de Lewis de **prévoir la géométrie d'un édifice polyatomique**.

On considère dans cette méthode que les paires électroniques (liantes ou libres) se trouvent statistiquement à la même distance du noyau comme si elles se plaçaient à la surface d'une sphère dont le noyau occuperait le centre. Ces doublets se repoussent et se localisent dans des positions qui minimisent les répulsions électroniques (les plus éloignés les uns des autres).

La formulation VSEPR d'un édifice polyatomique au niveau de l'atome central A s'écrit AX_mE_n où **m** indique le nombre d'atomes X auxquels est lié A (liaisons simples ou multiples) et **n** celui des entités non liantes E que possède A (doublets libres ou électrons célibataires).

A partir de la formulation VSEPR d'un édifice polyatomique, on peut prévoir sa géométrie à l'aide du document ci - dessous (un fuseau représente un doublet libre) :



Remarque à propos de la mésomérie :

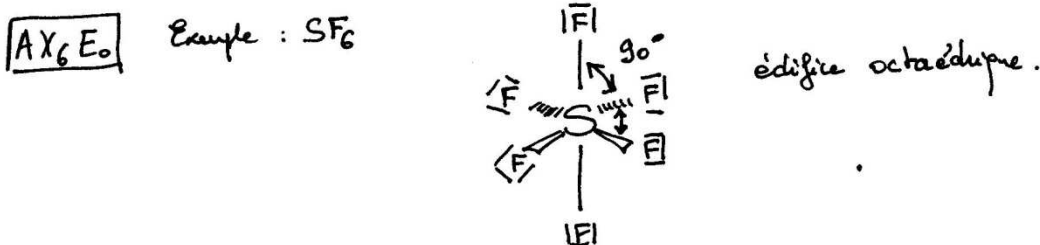
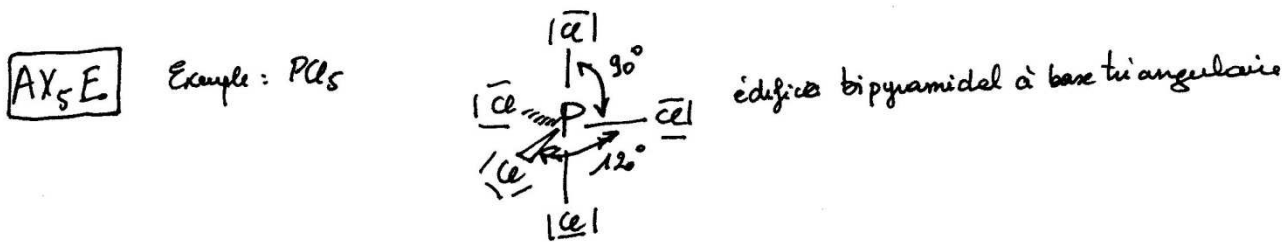
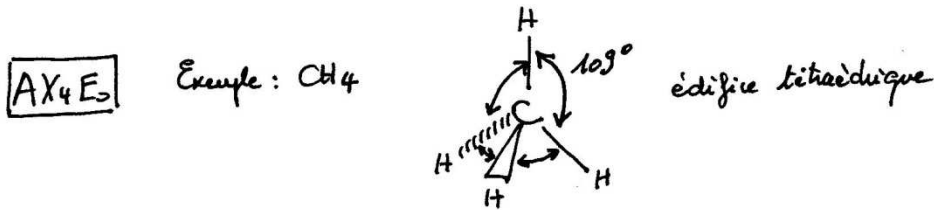
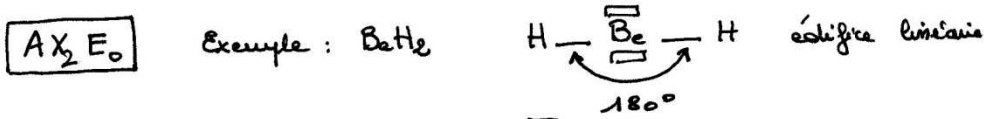
Pour l'ozone, les deux formules mésomères les plus contributives mènent à la même géométrie coudée. Lorsque les différentes formules mésomères ne conduisent pas toutes à la même géométrie, la géométrie réelle est alors intermédiaire des différentes géométries obtenues.

Exemples :

...voir exercice 3 du TD...

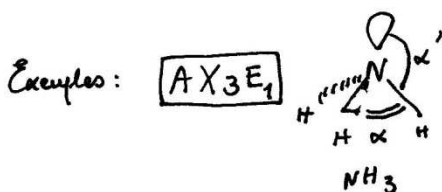
2) Evolution des angles de liaison

- Cas où A n'engage que des liaisons équivalentes



- Dans certains cas, les paires électroniques autour de l'atome central ne sont pas équivalentes ce qui entraîne une modification des angles de liaison.

⊗ des interactions répulsives se classent ainsi : $R(dnl-dnl) > R(dnl-dl) > R(dl-dl)$
 $dnl \rightarrow$ doublet non liant ; $dl \rightarrow$ doublet liant



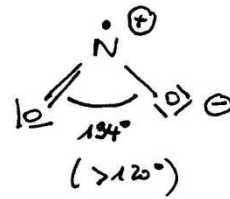
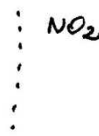
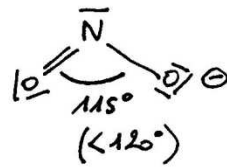
$$\alpha' > \alpha \sim 107^\circ < 109^\circ$$



$$\alpha'' > \alpha' > \alpha \sim 104^\circ < 109^\circ$$

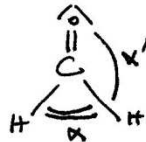
* Bien qu'un électron célibataire soit compté de la même façon qu'un doublet libre dans la formulation VSEPR, il est moins répulsif qu'un doublet.

Exemples: AX_2E_1



* Une liaison multiple est plus répulsive qu'une liaison simple

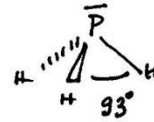
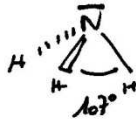
Exemples: AX_3E_2



$\alpha' > \alpha \sim 116^\circ (< 120^\circ)$

* Plus un atome est électro négatif, plus il a tendance à attirer vers lui les doublets liants qu'il partage.

Exemples: AX_3E_1



$$\begin{cases} \alpha(HNH) > \alpha(HPH) \\ \chi(N) > \chi(P) \end{cases}$$

3) Polarité des molécules

En première approximation, le moment dipolaire \vec{p} d'une molécule est la somme des moments dipolaires \vec{p}_i des différentes liaisons composant cette molécule: $\vec{p} = \sum \vec{p}_i$

Cette somme peut selon la géométrie de la molécule être nulle (molécule apolaire) ou non (molécule polaire).

Lorsque plusieurs formules mésomères décrivent la molécule, les charges partielles éventuelles de l'hybride de résonance permettent de déterminer le barycentre des charges positives (G^+) et négatives (G^-) et donc de trouver le moment dipolaire (orienté de G^- à G^+).

Exemples:

...voir exercice 4 du TD...