

Chapitre 3 – Structure électronique des molécules

Introduction

Nous venons d'étudier la structure électronique des atomes, ainsi que leur place dans la classification périodique. Cette description électronique va nous être utile pour décrire la façon dont les atomes vont se lier pour former une liaison chimique. L'assemblage d'atomes va former des molécules, **résultant d'un système énergétiquement plus stable** que les atomes isolés.

Nous étudierons dans ce cours la description de la liaison covalente.

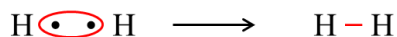
I. La liaison covalente localisée

1. Liaison covalente et formalisme de Lewis

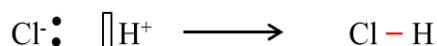
Pour décrire la liaison chimique, nous utilisons la théorie de Lewis (1916), qui permet une modélisation simple.

La **liaison covalente** est une liaison entre deux atomes résultant de la mise en commun de **deux électrons** de valence. L'énergie d'une liaison covalente est de l'ordre de 300 kJ/mol.

- Soit les atomes fournissent chacun un électron :

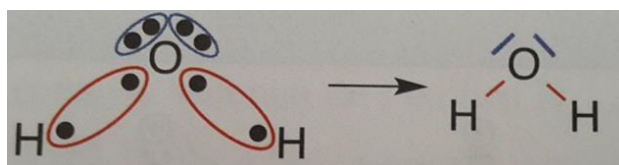


- Soit l'un des atomes fournit deux électrons :



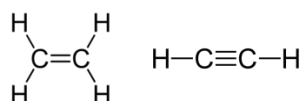
Les deux électrons mis en jeux constituent **un doublet liant**.

Un atome peut avoir plusieurs électrons de valence et ne pas tous les engager *dans* une liaison covalente. Les électrons non engagés se regroupent alors par groupe de deux pour former **un doublet non-liant**. **C'est le cas de la molécule d'eau :**



Nous venons de représenter **la structure de Lewis** de la molécule d'eau : schéma plan, représentant l'ensemble des doublets liants et non liants de la molécule.

Il est possible de créer des liaisons multiples lorsque plusieurs électrons de valence d'un atome sont mis en commun :



Type de liaison	Simple	Multiple	Doublet non-liant
Nom des électrons associés	σ	π	n

Pour représenter la structure de Lewis d'un atome ou d'une molécule, il faut considérer les seuls électrons de valence qui entrent en jeu. Pour les trois premières périodes, les atomes ont la représentation suivante :

$\begin{array}{c} \bullet \\ \text{H} \\ 1s^1 \end{array}$							$\begin{array}{c} \overline{\text{He}} \\ 1s^2 \end{array}$
$\begin{array}{c} \bullet \\ \text{Li} \\ 2s^1 \end{array}$	$\begin{array}{c} \overline{\text{Be}} \\ 2s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \overline{\text{B}} \bullet \\ 2s^2 2p^1 \end{array}$	$\begin{array}{c} \bullet \overline{\text{C}} \bullet \\ 2s^2 2p^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \bullet \overline{\text{N}} \bullet \\ 2s^2 2p^3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{O} \\ \bullet \bullet \\ 2s^2 2p^4 \end{array}$	$\begin{array}{c} \overline{\text{F}} \bullet \\ 2s^2 2p^5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \overline{\text{Ne}} \\ 2s^2 2p^6 \end{array}$
$\begin{array}{c} \bullet \\ \text{Na} \\ 3s^1 \end{array}$	$\begin{array}{c} \overline{\text{Mg}} \\ 3s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \overline{\text{Al}} \bullet \\ 3s^2 3p^1 \end{array}$	$\begin{array}{c} \bullet \overline{\text{Si}} \bullet \\ 3s^2 3p^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \bullet \overline{\text{P}} \bullet \\ 3s^2 3p^3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{S} \\ \bullet \bullet \\ 3s^2 3p^4 \end{array}$	$\begin{array}{c} \overline{\text{Cl}} \bullet \\ 3s^2 3p^5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \overline{\text{Ar}} \\ 3s^2 3p^6 \end{array}$

2. Règle de l'octet

Les gaz nobles ont une structure très stable, ils ne forment pas de liaison avec les autres éléments. Partant de ce constat, et grâce à l'étude des composés ioniques à travers les sels ioniques (NaCl, CaF₂ ...) Lewis suggéra que la liaison covalente se fait de façon à ce que chacun des atomes acquiert une configuration électronique la plus stable, c'est-à-dire celle du gaz noble qui le suit.

Il en découle les règles du duet et de l'octet :

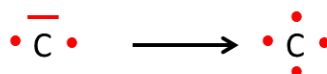
Règle de l'octet : Les atomes se lient entre eux de façon à avoir huit électrons (octet) dans leur couche de valence, adoptant ainsi la configuration électronique d'un gaz noble.

Règle du duet : les atomes se lient de façon à avoir deux électrons dans leur couche s et adopter la configuration électronique de l'Hélium 1s².

Le nombre huit (octet) provient du remplissage des couches ns²np⁶, le nombre deux (duet) provient du remplissage 1s².

Exemples : H₂, Cl₂, O₂, H₂O, CH₄, N₂

Représentation de CH_4 : la structure électronique ne permet pas de rendre compte de la valence quatre de l'atome de carbone. On imagine alors un nouvel état de valence différent du fondamental, permettant de respecter la règle de l'octet et la formule chimique de l'espèce.



3. Les structures de Lewis

Lacune électronique

Un atome possède une lacune électronique lorsqu'il lui manque **un doublet** pour vérifier l'octet. La lacune est symbolisée par \square . Une telle espèce est qualifiée **d'acide de Lewis** : elle peut accepter un doublet.

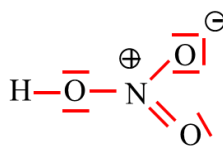
Exemples : AlCl_3 , HBeH , BH_3 .

(Deux lacunes Pour BeH_2)

Edifices chargés

Les espèces chargées peuvent aussi être décrites par le symbolisme de Lewis. On peut facilement représenter les espèces suivantes Cl^- , HO^- , H_3O^+ :

Parfois, le respect de la règle de l'octet nécessite d'écrire une structure avec des charges séparées. Prenons l'exemple de l'acide nitrique HNO_3 (HONO_2) où N est l'atome central dans NO_3^-



La formule de Lewis la plus plausible est en générale celle qui comporte le moins de charges formelles et où les charges formelles respectent l'électronégativité des atomes (au-dessus O plus électronégatif que N).

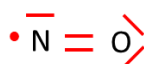
Les espèces susceptibles de donner un doublet pour former une liaison sont qualifiées de **base de Lewis**.

Exemples : F^- , HO^-

Une base de Lewis réagit avec un acide de Lewis : $\text{AlCl}_3 + \text{Cl}^-$

Electron célibataire : les radicaux. Il est possible d'observer un défaut d'un électron par rapport à la règle de l'octet, une telle espèce est qualifiée de radical (radicaux au pluriel).

Exemple :



Les radicaux sont très réactifs. Ils sont utilisés dans des réactions de chimie organique (pour la polymérisation par exemple). Du fait de leur réactivité, ces espèces sont en général biologiquement dangereuses (souvent cancérogènes).

4. Hypervalence

La règle de l'octet (duet) est strictement valable pour les éléments de la deuxième période (première). Pour la 3^{ème} période et les suivantes, certains atomes peuvent s'entourer de plus de quatre doublets : ils sont hypervalents.

Exemples : PCl_5 , SF_6

5. Méthode d'écriture des formules de Lewis

1. Compte le nombre total d'électrons de valence de l'édifice N_{ev}
 - Si N_{ev} est pair : nombre de doublets = $N_{ev}/2$
 - Si N_{ev} est impair : nombre de doublets = $(N_{ev}-1)/2$
 2. Ecrire les dispositions les plus vraisemblables des atomes.
 3. Placer un doublet liant entre chaque couple d'atomes voisins.
 4. Compléter l'octet pour chaque atome en plaçant tous les doublets électroniques restants (doublets non-liants, liaisons multiples ...).
 5. Déterminer la charge formelle et vérifier l'adéquation finale entre N_{ev} , la charge globale et la règle de l'octet.
- De plus, on utilise en général les principes suivant pour la représentation :
- l'atome central est le moins électronégatif
 - les structures compactes et symétriques sont privilégiées.

Exemple de résolution de structure de Lewis

	H_2CO	ClO_2^-	BH_3
Etape 1 (électrons de valence et doublets)	$1+1+4+6 = 12$ Électrons de valence 6 doublets	$7 + 6 + 6 + 1$ (charge nég.) = 20 Électrons de valence 10 doublets	$1+1+1+3 = 6$ Électrons de valence 6 doublets
Etape 2 (disposition des atomes)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C} \text{ --- } \text{O} \\ \text{H} \end{array}$	$\text{O} \text{ --- } \text{Cl} \text{ --- } \text{O}$	$\begin{array}{c} \text{H} \text{ --- } \text{B} \text{ --- } \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Etape 3 (un doublet liant entre chaque atome)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C} : \text{O} \\ \text{H} \end{array}$ Il reste trois doublets non placés	$\text{O} : \text{Cl} : \text{O}$ Il reste huit doublets non placés	$\begin{array}{c} \text{H} : \text{B} : \text{H} \\ : \\ \text{H} \end{array}$ Tous les doublets sont placés
Etape 4 (compléter l'octet)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C} : : \text{O} \\ \text{H} \end{array}$ Création liaison double	$:\ddot{\text{O}} : \ddot{\text{Cl}} : \ddot{\text{O}}:$	$\begin{array}{c} \text{H} : \text{B} : \text{H} \\ : \\ \text{H} \end{array}$ Il n'y a plus de doublet à placer. B ne respecte pas octet
Etape 5 (tenir compte des exceptions)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \ominus \quad \oplus \quad \ominus \\ \quad \quad \\ \text{O} \text{ --- } \text{Cl} \text{ --- } \text{O} \end{array}$ Trois charges formelles et électronégativité respecté	$\begin{array}{c} \text{H} \text{ --- } \text{B} \text{ --- } \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ Lacune électronique

Pour ClO_2^- , il faut préciser que l'atome de chlore est central. Sinon on peut également représenter cette molécule avec un atome d'oxygène central.

6. Caractéristique d'une liaison covalente

a. Longueur de liaison

L'énergie potentielle d'interaction entre deux atomes présente un minimum : il correspond à la liaison (**figure 1**)

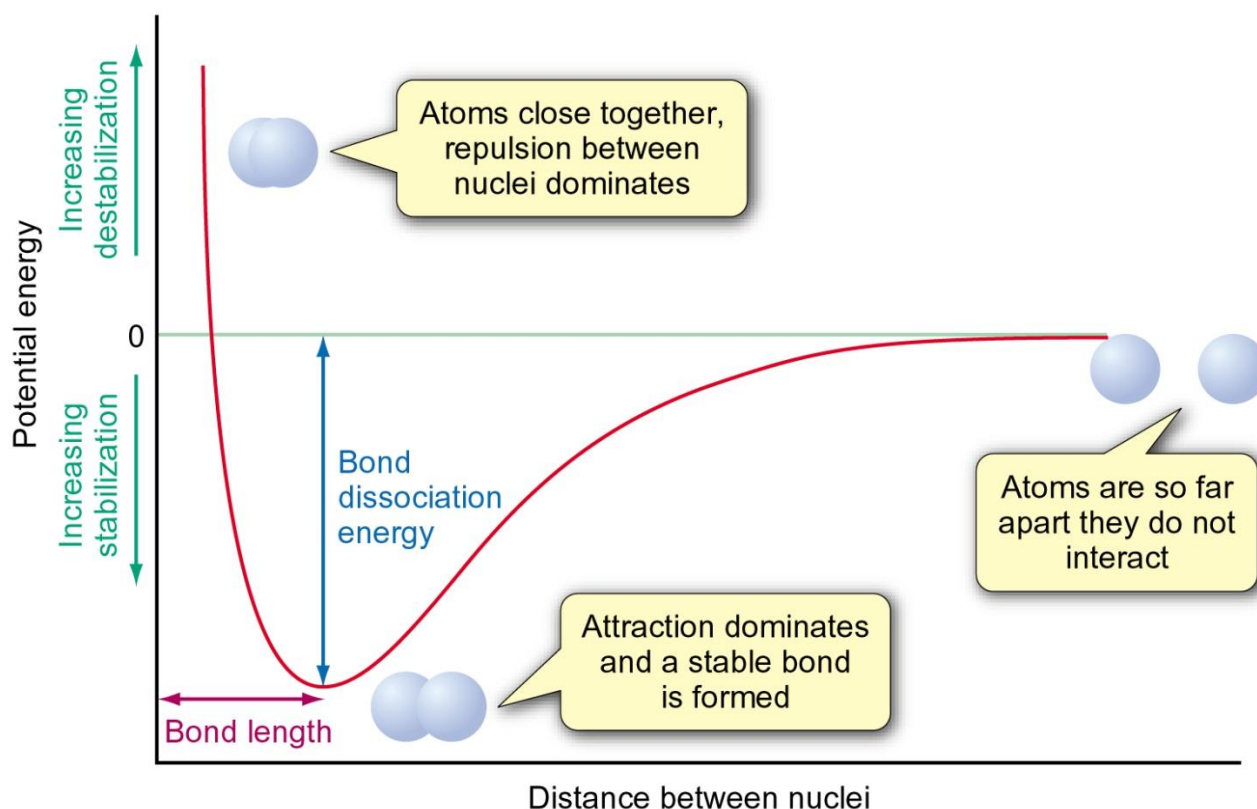


Figure 1 Variation de l'énergie potentielle entre deux atomes en fonction de la distance interatomique r

Liaison	C-H	C-C	C=C	C≡C
Longueur (pm)	109	154	134	120

L'énergie de liaison est l'énergie à fournir pour dissocier la molécule AB en deux atomes A et B à l'état gazeux à 0K. Grandeur positive, exprimée en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

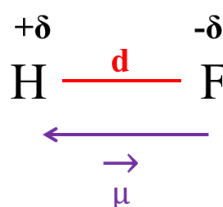
Liaison	C-H	C-C	C=C	C=O
Energie de liaison ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	415	347	615	743

b. Polarité

Un moment dipolaire apparaît dans une structure lorsque les barycentres des charges négatives et des charges positives ne sont plus confondus.

Dans la liaison H-F, la différence d'électronégativité $\chi(\text{F}) = 4,0 > \chi(\text{H}) = 2,1$ entraîne une déformation du nuage électronique associé à la liaison. La densité électronique se déplace partiellement vers l'atome de carbone : **la liaison est dite polaire**.

L'excès de charge négative sur l'atome F est symbolisé par « $-\delta$ », le déficit sur l'atome H par « $+\delta$ »



Le moment dipolaire $\vec{\mu}$ est orienté du barycentre des charges négatives vers les positives. Sa norme vaut :

$$\|\vec{\mu}\| = \delta \cdot e \cdot d$$

où d est la distance internucléaire, e la charge élémentaire, δ le pourcentage ionique (adimensionné).

Le nombre $\vec{\mu}$ s'exprime en C.m (valeurs très faibles), ou plus usuellement en Debye (D) tel que

$$1D \sim 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m.}$$

S'il n'y a pas de moment dipolaire, la liaison est dite **apolaire**.

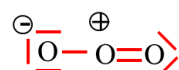
II. La liaison covalente délocalisée : mésomérie et résonance

1. Insuffisance du modèle de Lewis

La théorie de Lewis présente trois insuffisances principales :

- Il n'y a pas de distinction entre une liaison simple et une liaison multiple (d'un point de vue énergétique, géométrique ...)
- Ne permet pas d'interpréter toutes les propriétés magnétiques : le dioxygène devrait être diamagnétique selon Lewis (tous les électrons appariés) cependant expérimentalement on constate qu'il est paramagnétique (possède un ou plusieurs électrons célibataires)
- Ne permet pas d'interpréter certaines propriétés des molécules

Prenons l'exemple de l'ozone O_3 dont la structure de Lewis est :



Cette structure indique que les deux liaisons oxygène-oxygène sont différentes (simple vs double). Cependant, expérimentalement on observe que ces deux liaisons ont exactement la même longueur, d'une valeur intermédiaire entre la liaison simple O-O et la liaison double O=O.

⇒ On améliore le modèle avec la théorie de la mésomérie

2. Théorie de la mésomérie

Lorsqu'il existe plusieurs représentations de Lewis pour une molécule, aucune d'entre elles ne représente la molécule réelle, ce sont des formes **limites**. Chacune de ces représentations est une **forme mésomère**.

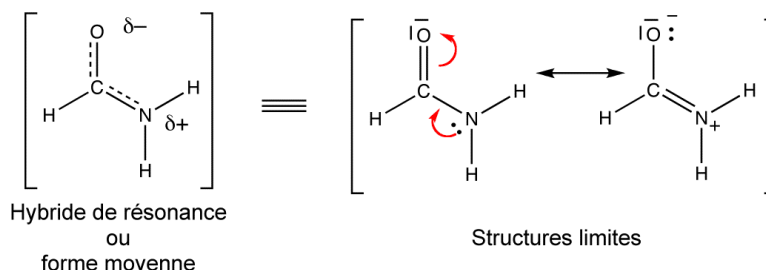
Exemples avec l'ozone :

Seuls les électrons π (liaison multiple) ou n (doublet non liant) participent à la mésomérie. Les électrons σ ne sont pas impliqués : **le squelette de la molécule reste inchangé !**

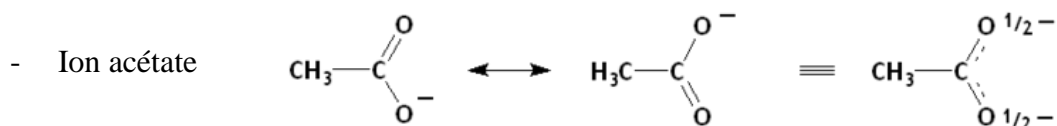
Conséquence sur la stabilité : plus une espèce chimique (ou ion) possède de formes mésomères (raisonnables), plus sa stabilisation sera importante par rapport aux formes avec des liaisons localisées.

Exemples :

- Méthaneamide (ou formamide)



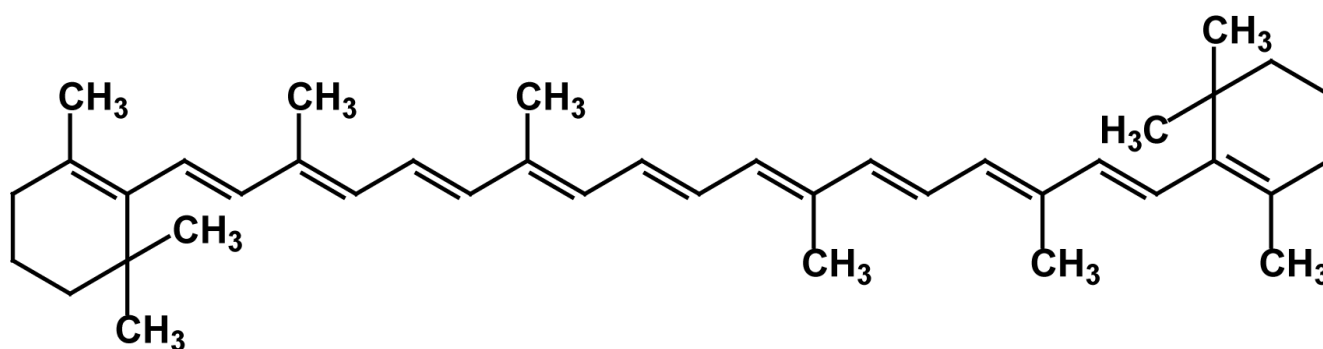
- Ion nitrate NO_3^-



- Benzène C_6H_6

- Buta-1,3-diène C_4H_6

Une délocalisation importante a un impact sur les propriétés optiques des molécules. C'est le cas du bêta-carotène qui absorbe dans le visible.



3. Poids des formes mésomères

Une forme mésomère a une contribution d'autant plus importante à la forme réelle que (dans l'ordre)

1. Parmi deux mésomères, si l'un des deux respecte la règle de l'octet alors il aura un poids / une contribution plus importante.
2. Si elle présente peu de charges formelles
3. Si les charges formelles sont en accords avec l'électronégativité des éléments

Exemples :

1. Monoxyde de carbone CO (octet)
2. Méthanal H_2CO (charges):
3. L'ion cyanate $(\text{OCN})^-$

III. Géométrie spatiale des molécules : méthode VSEPR

La représentation de Lewis permet d'expliquer certaines propriétés physico-chimiques grâce à la connaissance de la répartition des électrons. Cependant elle ne permet pas d'expliquer pourquoi la molécule de dihydrurobéryllium BeH_2 est apolaire alors que la molécule d'eau H_2O est polaire. Cette différence provient de la différence de géométrie entre ces deux molécules.

Nous allons utiliser la méthode VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) qui permet de prévoir la géométrie d'une molécule à partir de sa représentation de Lewis. Cette théorie est due à Gillespie en 1957 et vient se compléter à la théorie de Lewis.

1. Principe

Toutes les paires d'électrons (liantes et non-liantes) 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.

Les doublets électroniques situés sur chaque atome s'orientent de manière à être les plus éloignés les uns des autres (répulsion minimale).

Dans le cas du méthane, les hydrogènes se positionnent de manière à minimiser la répulsion électronique entre eux. On obtient ainsi un tétraèdre, forme pour laquelle l'interaction répulsive y est minimale.

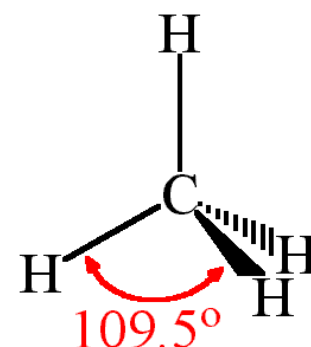
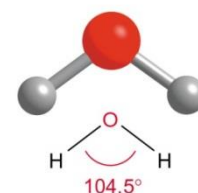
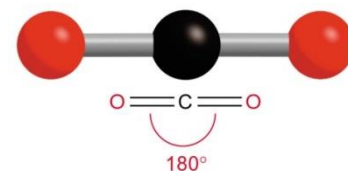
Dans la théorie VSEPR on utilise la notation suivante :



où A est l'atome central de l'édifice, lié à n atomes X et portant m doublets non-liants E.

2. Cas des liaisons simples

On traite ici le cas des molécules de type AX_n .

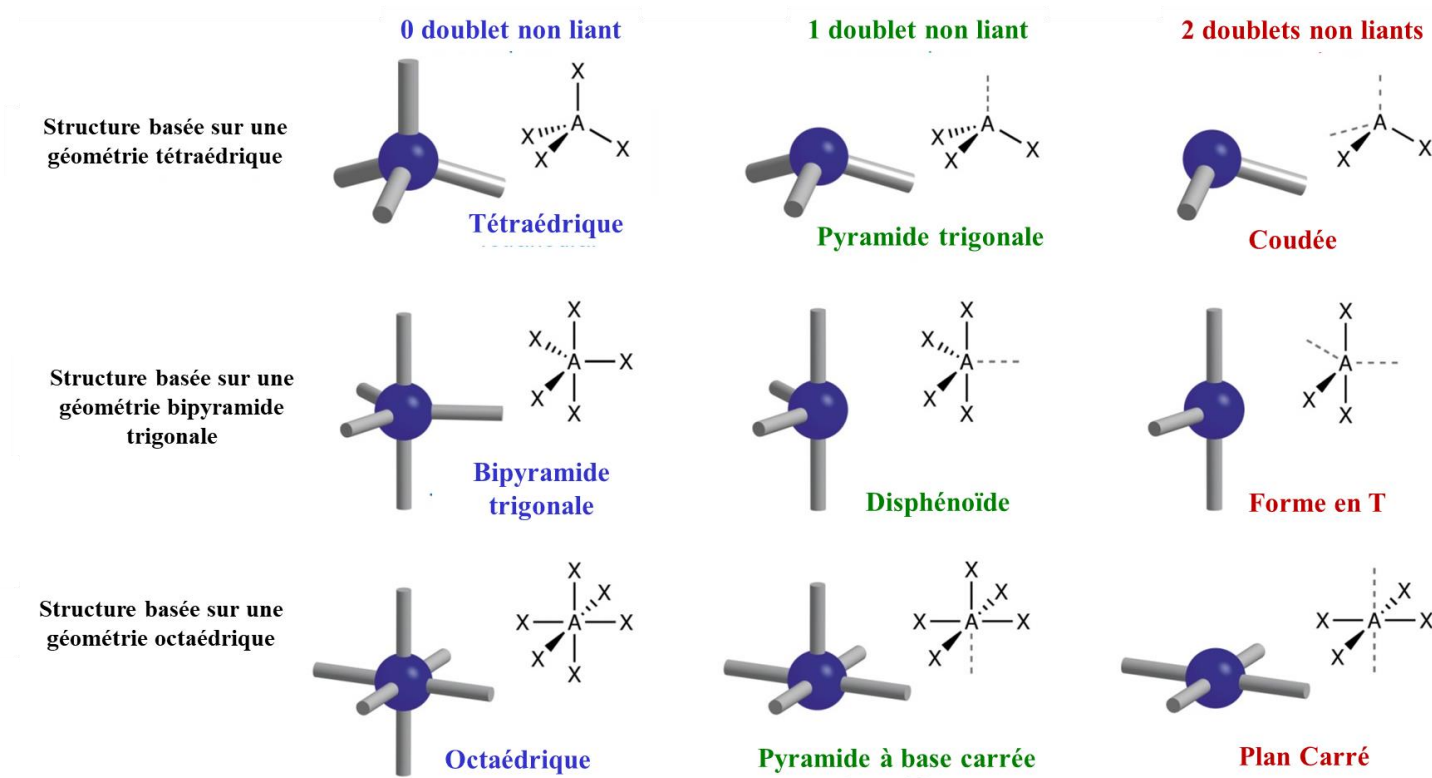


Nb de liaisons autour de l'atome central	2	3	4	5	6	7
Géométrie	Linéaire	Trigonal Plan	Tétraédrique	Bipyramide Trigonale	Octaédrique	Bipyramide pentagonale
Angle de liaison						
Exemple	BeF_2	BF_3	CH_4	PF_5	SF_6	IF_7

Autres exemples : CO_2 (AX_2 - linéaire), BH_3 (AX_3 - trigonal plan), CH_4 (AX_4 - tétraédrique) ...

3. Présence de doublet(s) non-liant(s)

La présence d'un ou plusieurs doublets non-liants va engendrer de la répulsion électronique, comme si le doublet avait l'effet d'un atome, forçant les autres atomes à s'éloigner de lui (exemple de H_2O coudée et non linéaire).



Exemples :

- NO_2 AX_2E_1 coudée
- H_2O AX_2E_2 coudée
- NH_3 AX_3E_1 pyramide à base triangulaire

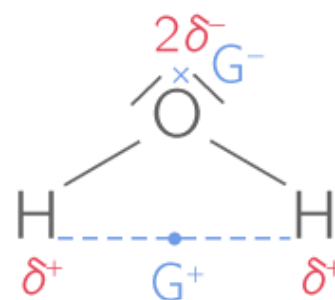
IV. Caractéristiques électriques des molécules

1. Polarité

Nous avons déjà abordé la notion de polarité d'une liaison, dans le cas de molécule AB (exemple HF) dans la partie I.6. Cette notion s'étend aux molécules polyatomiques dissymétriques. L'exemple le plus classique est celui de la molécule d'eau, molécule polaire.

A l'inverse, les molécules CO_2 et BeH_2 sont apolaires du fait de leur géométrie (linéaire).

La polarité des molécules va notamment avoir des effets sur la solvation : nous verrons cela plus en détail dans le chapitre 4 sur les forces intermoléculaires, et cette notion sera également très exploitée en TP avec les chromatographies sur couche mince (CCM).



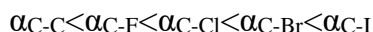
2. Polarisabilité

En présence d'un champ électrique \vec{E} , une molécule apolaire (donc barycentres G^+ et G^- confondus) peut subir une déformation de son nuage électronique. Cette déformation entraîne l'existence d'un moment dipolaire induit $\vec{\mu}_{\text{ind}}$, dans le sens de \vec{E} tel que

$$\vec{\mu}_{\text{ind}} = \alpha \cdot \vec{E}$$

où α est la **polarisabilité** de la molécule. $\|\vec{\mu}_{\text{ind}}\|$ en C.m, $\|\vec{E}\|$ en V.m⁻¹, α en C .m².V⁻¹

La polarisabilité d'une liaison augmente en général avec la taille des atomes liés :



La polarisabilité est d'autant plus élevée que **la molécule ou l'atome considéré est volumineux (donc quand on descend dans une colonne la polarisabilité augmente)**.

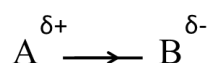
La notion de polarisabilité sera essentielle pour interpréter certaines réactions chimiques, notamment les réactions de substitution nucléophiles qui seront abordées dans le cours de chimie organique avec Anne-Sophie.

3. Effets inductif et mésomère

Les effets inductif et mésomère ont pour but de traduire l'effet de l'environnement électronique sur un atome. Par exemple dans le tétrafluorure de carbone CF₄, l'atome de carbone (central) est appauvri en électron par les quatre atomes de fluor qui, de par leur électronégativité très élevée, « tirent » les électrons vers eux. Ici encore, ces effets électriques se révéleront essentiels pour la compréhension de réactions en chimie organique.

L'effet inductif

La polarisation d'une liaison induit un déplacement d'électrons le long de la liaison σ : **c'est l'effet inductif**.



L'atome B plus électronégatif attire les électrons, appauvrissant A.

- B est un électroattracteur, il a un effet inductif négatif noté -I
- A est un électrodonneur, il a un effet inductif positif noté +I.

Pour l'attribution de l'effet, la référence est la liaison C-H, on attribue alors un effet au groupement qui remplace H.

Ainsi : dans CH₃Cl, Cl a un effet -I, et dans CH₃Li, Li a un effet +I.

Les hétéroatomes plus électronégatifs que le carbone (halogènes, O, N) ont un effet -I, les métaux (Na, Mg, Li) ont un effet +I.

Donneur +I	Attracteur -I
O^- ; CO_2^- ; CHR_2 ; CH_3	NR_3 ; CO_2H ; OR ; F ; COR ; Cl ; NO_2 ; Br ; I ; OH ; CN ; OAr ; CO_2R ; Ar .

Ar = aromatique (exemple benzène C_6H_6)

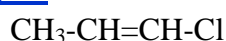
Les effets +I sont **cumulatifs**, ainsi une longue chaîne carbonée aura un effet +I important comparé à une chaîne doublement carbonée.

Exemple : comparaison éthane / heptane.

L'effet mésomère

L'effet mésomère traduit simplement la délocalisation électronique due à la présence d'insaturations.

Exemples :



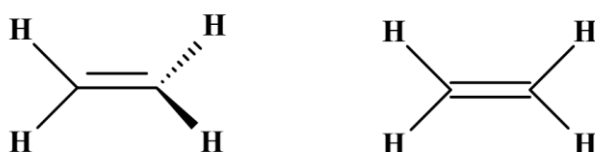
Les hétéroatomes porteurs de doublets libres sont +M (halogènes, O, N). Les groupements d'atomes capables d'accepter un doublet sont -M (-COR, -COOH, $-C\equiv N$).

Conclusion

La théorie de Lewis et la méthode VSEPR sont deux outils simples d'utilisations qui permettent de prédire la structure électronique et la géométrie des édifices polyatomiques.

Néanmoins, ces théories qui ont été les premières dans leurs domaines respectifs n'expliquent pas tous les résultats expérimentaux

- Paramagnétisme de O_2 (déjà abordé un peu plus haut)
- Structure électronique des métaux du bloc d
- Géométrie de l'éthène. On constate expérimentalement que l'éthène est plan, cependant la méthode VSEPR ne permet pas de le prévoir, elle est limitée ici car deux géométries sont permises par cette méthode, mais une seule est observée expérimentalement (à droite).



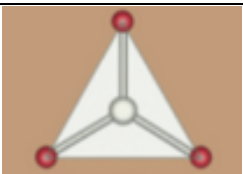
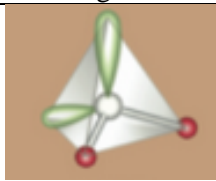
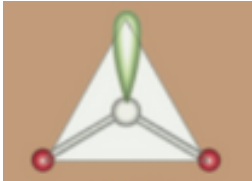
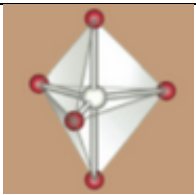
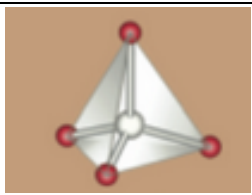
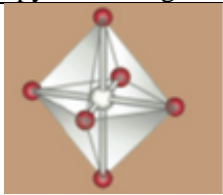


Pour pallier à ces insuffisances, nous utiliserons une théorie plus puissante : celle des orbitales moléculaires.

Ce qu'il faut retenir du chapitre

- Définition liaison covalente, ordre de grandeur de l'énergie (la centaine de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), ordre de grandeur d'une liaison C-C (154 pm), C=C (134 pm).
- Règle du duet et de l'octet.
- Déterminer la structure de Lewis d'une molécule.
- Savoir écrire des formules mésomères d'une molécule et les conséquences sur la stabilité et les poids des formes mésomères.
- Savoir attribuer la notation AX_nE_m à une molécule, identifier sa géométrie et la représenter cette molécule dans cette géométrie.
- Relier la structure géométrique d'une molécule à l'existence d'un moment dipolaire permanent. Déterminer la direction et le sens de son vecteur.
- Signification physique de la polarisabilité.
- Identifier l'effet $\pm I$, l'effet $\pm M$ d'un groupement (pas la peine de connaître par cœur, raisonner sur la structure de Lewis de la molécule suffit en général).

Les géométries principales à connaître / identifier

Type de molécule	Forme Idéale	Exemple	Type de molécule	Forme idéale	Exemple
AX_2	 Linéaire	CO_2	AX_3E	 Pyramide à base triangulaire	NH_3
AX_3	 Pyramide trigonale	BF_3	AX_2E_2	 Coudée	H_2O
AX_2E	 Coudée	H_2O	AX_5	 Bipyramide trigonale	PF_5
AX_4	 Tétraédrique	CH_4	AX_6	 Octaédrique	SF_6

Bibliographie et compléments

Burrows Chimie³ Introduction à la chimie inorganique, organique et à la chimie physique, p.130 – 137, p178 – 196.

Grecias Compétences Prépa 1^{ère} année Chimie PCSI, chapitre 8.

Fosset J'intègre Chimie PCSI tout-en-un, chapitre 3.

Schott Chimie PCSI MPSI tout-en-un, chapitre 6.

Les figures de ce chapitre sont issues du livre Burrows Chimie³.

Vous trouverez facilement des animations de molécules sur internet, afin de servir de support pendant une leçon :

- www.ostralo.net/3_animations/swf/molecule3D.swf
- <https://phet.colorado.edu/fr/simulation/molecule-shapes>