

4. LES MOLECULES

I – Définitions

Avant de débiter l'étude des molécules, il s'agit d'abord de définir ce que nous appelons une molécule.

Est-elle définie par sa charge électrique ? Non : une molécule peut être neutre (H_2O , CO_2 , CH_4 ...), elle peut aussi être chargée positivement ou négativement. Dans ces derniers cas, on parle de polycations (Hg_2^{2+} , $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$) ou de polyanions (MnO_4^- , PO_4^{3-} ...).

De ces quelques exemples, on peut extraire un caractère commun : tous sont polyatomiques. Une molécule est donc toujours formée d'un ensemble d'atomes, soit identiques pour les molécules homonucléaires (H_2 , O_2 , P_4 , S_8 ...), soit différents pour les molécules hétéronucléaires (NH_3 , H_2SO_4 , C_6H_6 ...). De plus cet ensemble doit être fini, sa taille pouvant varier de deux à plusieurs centaines d'atomes ; mais le nombre d'atomes entrant dans la composition d'une molécule est fixé, c'est ce qui définit précisément sa formule chimique.

En conclusion, une molécule est un *ensemble polyatomique discret*.

Conséquence de cette définition, une molécule renferme toujours au minimum une *liaison chimique*. En fait, un cours d'atomistique sur les molécules s'apparente souvent à un cours sur la liaison chimique. Il s'agit d'un lien fort entre au minimum deux atomes. Ce lien correspond toujours à la mise en commun d'électrons entre plusieurs atomes, cette mise en commun pouvant se réaliser de différentes façons. Il y a ensuite plusieurs niveaux d'études de la liaison chimique. Le premier illustré ci-dessous repose sur des bases de mécanique classique, le second plus complexe et plus performant repose sur la mécanique quantique. Nous en verrons les prémices un peu plus loin dans ce cours.

Classiquement, on reconnaît quatre types de liaisons chimiques :

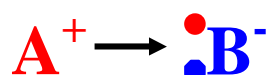
- la *liaison covalente* où chaque atome contribue à la liaison en apportant un électron



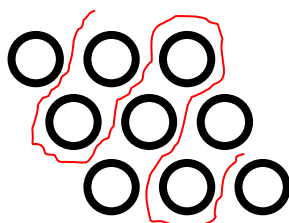
- la **liaison accepteur-donneur** où les deux électrons de liaison sont apportés par le même atome de sorte qu'un atome apparaît comme donneur et l'autre comme accepteur



- la **liaison ionique** où il y a transfert d'un électron entre les deux atomes pour former une paire cation-anion fortement stabilisée par interaction électrostatique attractive



- la **liaison métallique** où chaque atome s'ionise pour former un cation, l'ensemble des électrons ainsi libérés générant un gaz d'électrons 'baignant' l'ensemble du solide. Cette vision simple permet notamment d'expliquer les propriétés de conduction électrique des métaux.



II – Schémas de Lewis des molécules

1°/ Le modèle de Lewis

Le chimiste Gilbert Newton Lewis (1875-1946) a proposé un modèle qui permet de répartir les électrons de liaison entre les atomes.

Dans ce modèle, il est admis que seuls les électrons de la couche de valence des atomes -les électrons les plus externes- participeront aux liaisons chimiques. Ils seront représentés par un trait pour les doublets libres et par un point pour les électrons célibataires.

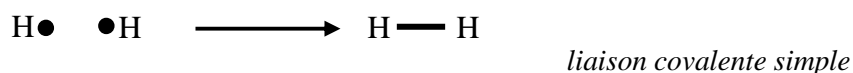
Le tableau ci-dessous représente via les conventions de Lewis les couches de valence des atomes des trois premières périodes de la classification périodique.

1	2		13	14	15	16	17	18
${}^1\text{H} \bullet$ $1s^1$								$\overline{\text{He}}$ $1s^2$
${}^3\text{Li} \bullet$ $2s^1$	$\overline{\text{Be}}$ $2s^2$		$\bullet {}^5\text{B} $ $2s^2 2p^1$	$\bullet {}^6\text{C} $ $2s^2 2p^2$	$\bullet {}^7\text{N} $ $2s^2 2p^3$	$\bullet {}^8\text{O} \bullet$ $2s^2 2p^4$	$ {}^9\text{F} \bullet$ $2s^2 2p^5$	$ \overline{\text{Ne}} $ $2s^2 2p^6$
${}^{11}\text{Na} \bullet$ $3s^1$	$\overline{\text{Mg}}$ $3s^2$		$\bullet {}^{13}\text{Al} $ $3s^2 3p^1$	$\bullet {}^{14}\text{Si} $ $3s^2 3p^2$	$\bullet {}^{15}\text{P} $ $3s^2 3p^3$	$\bullet {}^{16}\text{S} \bullet$ $3s^2 3p^4$	$ {}^{17}\text{Cl} \bullet$ $3s^2 3p^5$	$ \overline{\text{Ar}} $ $3s^2 3p^6$

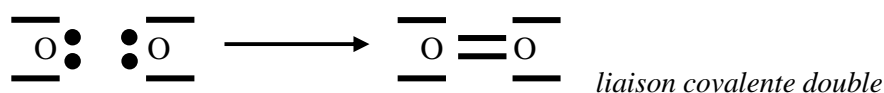
Au niveau des molécules, la mise en commun de deux électrons célibataires entre deux atomes aboutit à la formation d'un **doublet liant**. Ce sont ces doublets qui sont responsables de l'existence des liaisons covalentes.

Dans les molécules diatomiques suivantes, les atomes partagent un, deux ou trois doublets liants formant ainsi des liaisons covalentes simples ou multiples (doubles ou triples).

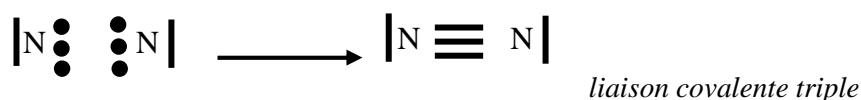
♦ le dihydrogène



♦ le dioxygène

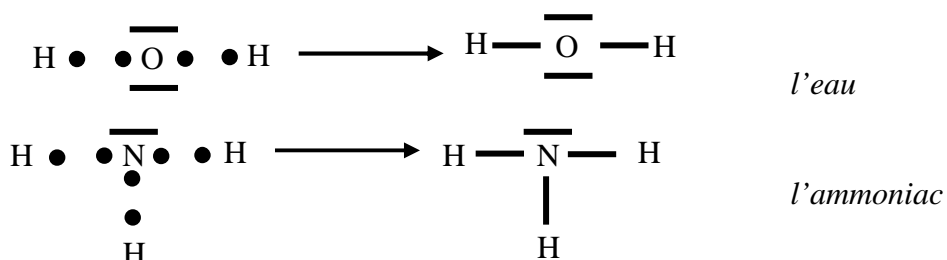


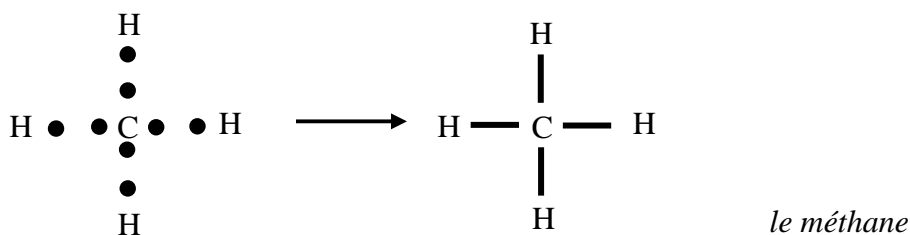
♦ le diazote



On constate qu'il reste des doublets localisés sur certains atomes, ceux-ci sont appelés **doublets non liants**.

Nous pouvons étendre cette démarche à de petites molécules hétéronucléaires comme l'eau (H_2O), l'ammoniac (NH_3) ou le méthane (CH_4).





Dans ce dernier cas, la formation de quatre liaisons covalentes nécessite quatre électrons célibataires sur l'atome de carbone. Ceux-ci n'existent pas dans l'état fondamental de l'atome ($1s^2 2s^2 2p^2$), il faut donc envisager l'état excité $1s^2 2s^1 2p^3$ qui induit ces quatre électrons célibataires engagés ensuite dans les quatre liaisons avec des atomes d'hydrogène.

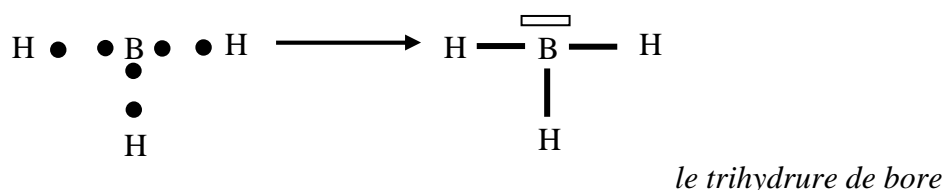
2°/ La règle de l'octet

Il s'agit d'une règle largement empirique dont le but est de justifier la formation des molécules à partir des atomes. Elle repose sur la notion de stabilité des espèces. Pourquoi une molécule se formerait-elle à partir d'un certain nombre d'atomes ? Parce que l'espèce formée serait plus stable que les atomes séparés. Pourquoi serait-elle plus stable ? Parce que les atomes y acquerraient une configuration électronique à couche complète comme les gaz rares dont nous connaissons la grande inertie chimique.

Les liaisons covalentes sont obtenues par la mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons de telle sorte qu'après cette opération, chaque atome acquiert une couche électronique externe $ns^2 np^6$ identique à celle du gaz rare qui le suit dans la classification périodique.

Le terme d'octet vient du fait que chaque atome se trouve entouré de quatre doublets, soit huit électrons. C'est effectivement le cas dans les molécules représentées précédemment à l'exception de l'atome d'hydrogène qui ne possédant qu'une orbitale atomique $1s$, ne peut accueillir huit électrons. Cependant, il s'entoure de deux électrons comme l'hélium, gaz rare qui le suit dans la classification périodique.

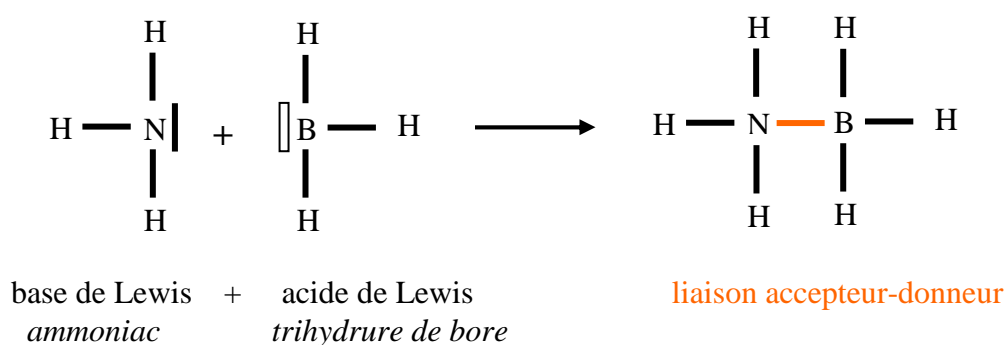
Il existe des composés qui ne respectent pas la règle de l'octet. Ainsi, le trihydrure de bore BH_3 (ou borane)



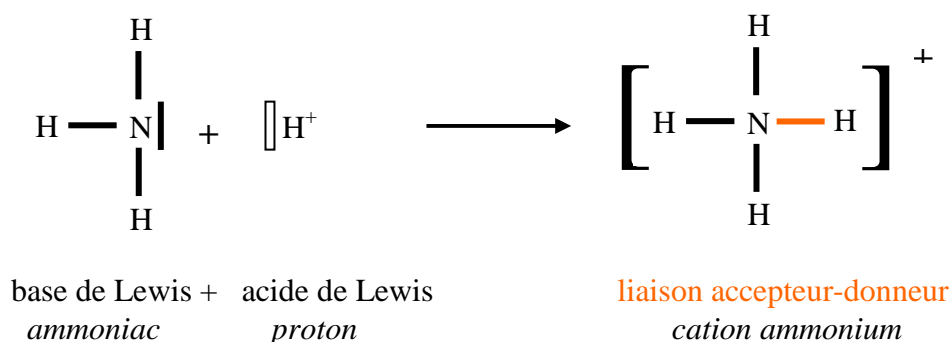
De façon similaire au cas du méthane, l'établissement de trois liaisons covalentes entre trois atomes d'hydrogène et l'atome de bore central impose de considérer l'état excité à trois

électrons célibataires $1s^2 2s^1 2p^2$ pour ce dernier. Dans la molécule résultante, l'atome de bore n'est entouré que de trois doublets liants et ne respecte donc pas la règle de l'octet. En revanche, cet atome possède une orbitale atomique vide. Cette caractéristique en fait un **acide de Lewis** : c'est le cas de tous les composés présentant au moins une orbitale atomique vacante disponible. A l'inverse, les composés présentant au moins un doublet non liant disponible sont appelés des **bases de Lewis**.

On comprend aisément qu'il est possible de faire réagir une base de Lewis avec un acide de Lewis, ils vont s'associer en formant une liaison covalente de type accepteur-donneur.



Une autre réaction déjà rencontrée dans le cadre de l'étude des acides et des bases au sens de Brönsted est la réaction entre l'ammoniac NH_3 (base de Brönsted) et un proton H^+ (acide de Brönsted) $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ (*cation ammonium*). Cette réaction peut également s'analyser en considérant que l'ammoniac est une base de Lewis et que le proton de configuration électronique $1s^0$ est un acide de Lewis.



On notera alors que même si l'on considère que l'ammoniac capte un proton en établissant une liaison accepteur-donneur, les quatre liaisons N-H du cation ammonium sont absolument équivalentes.

Pour les espèces électriquement chargées comme le cation ammonium, on peut s'interroger sur la position de la charge électrique. Quel atome de la molécule en est le

porteur ? L'expression ci-dessous permet de calculer la charge formelle portée par chaque atome d'une molécule :

$$\text{charge formelle} = \Sigma(\text{électrons de valence}) - \Sigma(\text{électrons non liants}) - \frac{1}{2} \Sigma(\text{électrons liants})$$

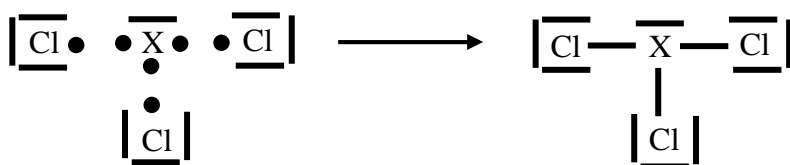
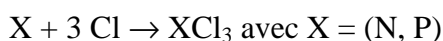
soit pour le cation ammonium :
charge formelle(H) = $1 - 0 - (2/2) = 0$
charge formelle (N) = $5 - 0 - (8/2) = +1$

3°/ L'expansion de l'octet

On parle d'expansion de l'octet quand dans une molécule, un atome est entouré de plus de quatre doublets donc plus de huit électrons.

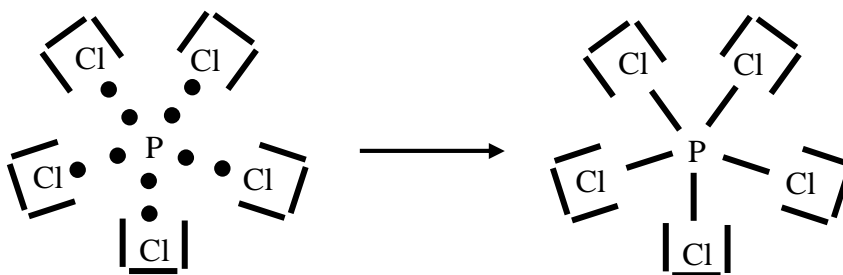
Prenons l'exemple de l'azote ${}^7\text{N}$ et du phosphore ${}^{15}\text{P}$ appartenant respectivement aux deuxième et troisième périodes de la classification, mais à la même colonne 15 donc présentant des couches de valence similaire ns^2np^3 . Par conséquent, ils possèdent des propriétés physico-chimiques proches.

Ainsi, on peut faire réagir ces deux éléments avec du chlore selon le processus suivant :



La molécule XCl_3 s'obtient tant avec l'azote qu'avec le phosphore, tous les atomes y obéissent à la règle de l'octet.

Si l'on change maintenant la stœchiométrie en utilisant un ratio Cl/X égal à cinq, alors on observe le processus $\text{P} + 5 \text{Cl} \rightarrow \text{PCl}_5$ dans le seul cas du phosphore. Cette réaction impose de considérer l'état excité à cinq électrons célibataires $3s^1 3p^3 3d^1$ pour la couche de valence du phosphore. Cet état ne peut être obtenu pour aucun élément de la seconde période (dont l'azote) qui ne possède pas de sous-couche 2d.

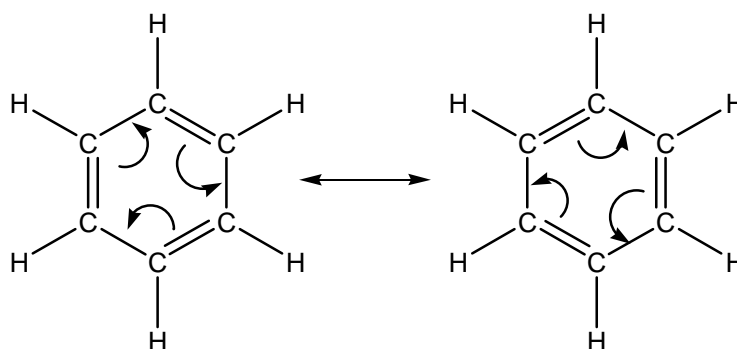


Dans la molécule PCl_5 , les atomes de chlore entourés de quatre doublets satisfont à la règle de l'octet, mais l'atome central de phosphore forme cinq liaisons covalentes avec cinq atomes de chlore. Pour lui, il faut faire appel à l'expansion de l'octet.

4°/ La mésomérie

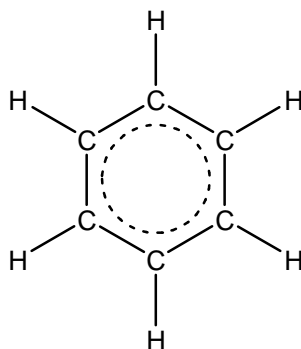
Ce phénomène intervient quand pour une même molécule, on peut écrire plusieurs schémas de Lewis différents. On dit que la molécule accepte plusieurs *formes mésomères*.

L'exemple le plus connu est celui de la molécule de benzène C_6H_6 : il s'agit d'une molécule cyclique donnant lieu aux deux schémas de Lewis suivants :



Si le benzène fournit deux schémas de Lewis, alors existe-t-il deux types de benzène ? Une des deux formes est-elle plus probable que l'autre ? La réponse est fournie par l'expérience. Dans les molécules carbonées, la longueur des liaisons entre atomes de carbone est parfaitement connue ; elle est d'autant plus courte que la liaison est forte et que son caractère multiple augmente. Ainsi, une liaison double est égale à 1,33 Å contre 1,54 Å pour une liaison simple. Qu'observe-t-on pour le benzène ? Six liaisons équivalentes égales à 1,39 Å.

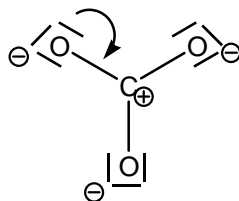
Aucune des deux formes mésomères ne représente la vérité physique de la molécule, il s'agit de formes limites. Le benzène est décrit par son *hybride de résonance* représenté ci-dessous, cet hybride correspondant toujours à la moyenne pondérée des différentes formes mésomères.



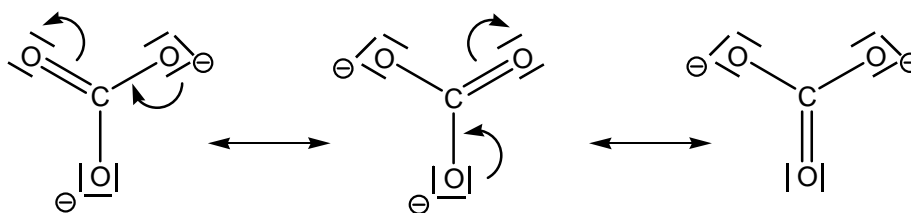
- Traitons complètement le cas de l'anion carbonate CO_3^{2-} .

${}_6\text{C} : 1s^2 2s^2 2p^2$	4 électrons de valence	soit
${}_8\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$	3 atomes \times 6 électrons de valence	$4 + 18 + 2$
2 charges négatives	2 électrons	$= 24$ électrons
		ou 12 doublets

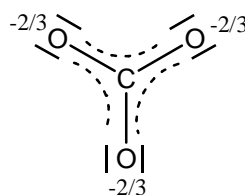
On commence par positionner les doublets liants (3 liaisons C-O), puis les doublets restants sur les atomes extérieurs, puis enfin s'il y a lieu sur l'atome central.



On conserve ensuite la forme qui minimise les charges électriques et pour laquelle la règle de l'octet est le mieux respectée.



Ainsi l'anion carbonate accepte-t-il trois formes mésomères, l'hybride de résonance -représenté ci-dessous- n'étant que la moyenne pondérée de ces trois formes, d'où la charge formelle $-2/3$ portée par chacun des atomes d'oxygène.



A noter que dans ces deux cas, nous mettons en évidence des liaisons covalentes non plus localisées entre deux atomes, mais délocalisées sur un ensemble d'atomes (les six atomes de carbone du cycle aromatique dans le cas du benzène, trois atomes pour l'anion carbonate).

III – Géométrie des molécules

1°/ Le modèle VSEPR (Gillespie, 1957)

Si les schémas de Lewis des molécules permettent de répartir les électrons de valence entre les atomes constitutifs, ils ne renseignent en rien sur la géométrie de ces molécules.




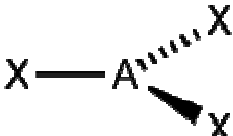
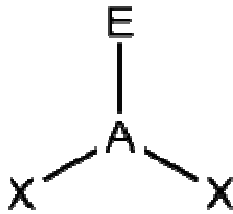

C'est le but du modèle VSEPR, acronyme de *Valence Shell Electron Pair Repulsion* ou répulsion par les doublets électroniques de la couche de valence.

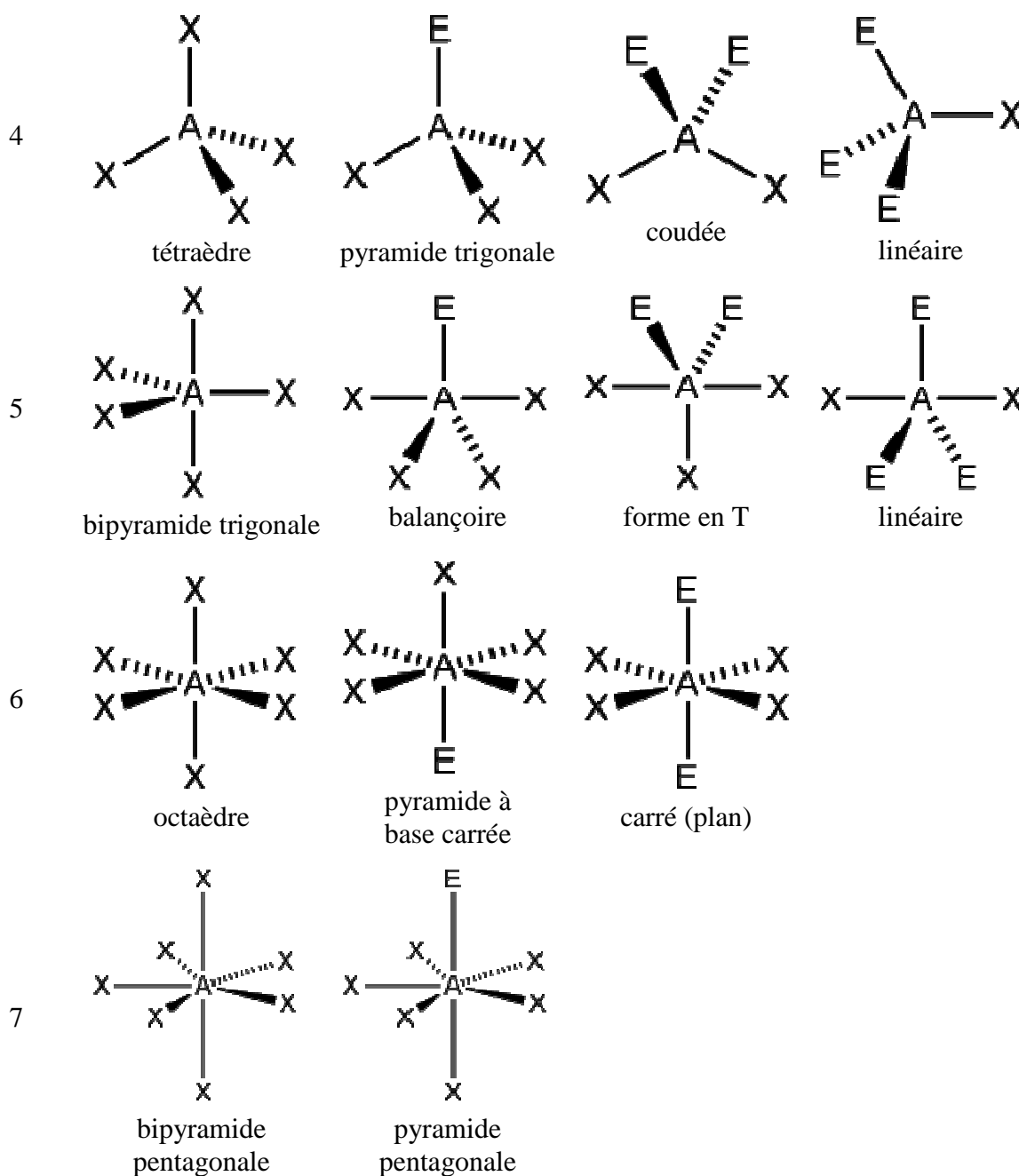
Les doublets électroniques –association de deux électrons, particules chargées négativement– portent nécessairement une charge négative. Deux doublets électroniques vont donc interagir entre eux par interaction électrostatique répulsive. Le concept du modèle VSEPR est le suivant : *une molécule sera d'autant plus stable que les interactions entre doublets électroniques seront faibles*. Autrement dit, les doublets vont se disposer autour des atomes de façon à minimiser leurs répulsions, donc en s'éloignant autant que possible les uns des autres. Cette disposition particulière des doublets autour d'un atome induit notamment des directions pour les liaisons chimiques et par conséquent une géométrie à la molécule.

Ainsi, si un atome A est lié à n atomes et conserve m doublets non liants (notés E) sur sa couche de valence, nous écrirons que cet atome appartient à la classe AX_nE_m . A cette classe est toujours affectée la même figure géométrique.

Par exemple, la molécule BH_3 vue précédemment correspond à la classe AX_3 . Les trois doublets liants vont se disposer le plus loin possible les uns des autres, soit à 120° dans un même plan ; il en résulte une molécule triangulaire.

A noter que la représentation de molécules tridimensionnelles sur un support plan nécessite l'utilisation de codes. Un trait plein correspond à une liaison dans le plan du dessin tandis que des traits gras et en pointillés correspondent respectivement à des liaisons en avant et en arrière du plan du dessin.

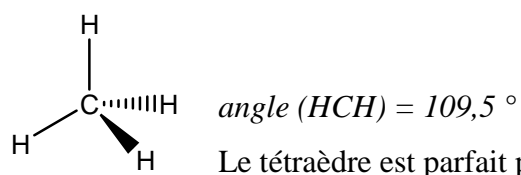
Nombre de doublets $m + n$	Géométrie de base 0 doublet non-liant $m = 0$	1 doublet non-liant $m = 1$	2 doublets non-liants $m = 2$	3 doublets non-liants $m = 3$
1	 linéaire			
2	 linéaire	 linéaire		
3	 triangle (plan)	 coudée	 linéaire	



La ligne $(m + n) = 4$ fixe une limite : en deçà, les molécules obéissent à la règle de l'octet (sauf exceptions), au-delà, elles nécessitent toutes l'expansion de l'octet.

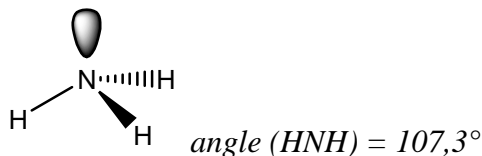
Examinons trois molécules dont nous avons déjà déterminé les schémas de Lewis :

Pour le méthane CH_4 , l'atome de carbone central lié à quatre atomes d'hydrogène appartient à la classe AX_4 , sa géométrie est tétraédrique.



Le tétraèdre est parfait puisque les quatre liaisons sont identiques.

Dans le cas de l'ammoniac NH_3 , l'atome d'azote est lié à trois atomes d'hydrogène et conserve une paire libre. Il appartient à la classe AX_3E , sous-classe de AX_4 par remplacement d'un doublet liant par un doublet non liant. La géométrie de NH_3 en découle, il suffit de supprimer un sommet au tétraèdre AX_4 , on obtient une pyramide trigonale.



Pour l'eau H_2O , l'atome d'oxygène forme deux liaisons et garde deux doublets non liants, il appartient à la classe AX_2E_2 . C'est une sous-classe de AX_4 , on passe de l'une à l'autre en remplaçant deux liaisons par autant de doublets non liants. Par conséquent, la molécule d'eau adopte une géométrie angulaire (ou coudée).



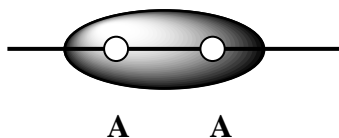
Puisque ces trois molécules appartiennent ou dérivent de la classe AX_4 , on pourrait s'attendre à trouver des angles égaux dans toutes. En réalité, on observe que plus il y a de doublets non liants, plus les angles (HAH) se resserrent. Ceci s'explique par le fait que les répulsions avec les doublets non liants sont plus fortes. Par conséquent, les angles entre doublets liants se tassent un peu pour augmenter leur distance aux doublets non liants.

La différence d'électronégativité entre les atomes constitutifs d'une molécule influence aussi sa géométrie, notamment les valeurs des angles. En effet, dans une liaison A-X, le doublet liant est déplacé vers l'atome le plus électronégatif. Dans le cas de l'ammoniac NH_3 et de la phosphine PH_3 deux molécules de la classe AX_3E (pyramides à base triangulaire), les angles varient de $107,3^\circ$ à $92,3^\circ$, les électronégativités (selon Pauling) de l'azote et du phosphore étant respectivement égales à 3,04 et 2,19. La différence d'électronégativité entre les atomes d'hydrogène et l'atome central est plus forte dans le cas de l'azote que du phosphore. Les trois doublets liants des trois liaisons N-H étant par conséquent plus proches de l'atome d'azote central que les trois doublets similaires du phosphore dans PH_3 , leur éloignement (minimisation des répulsions) passe par un écartement des liaisons d'où une augmentation des angles.

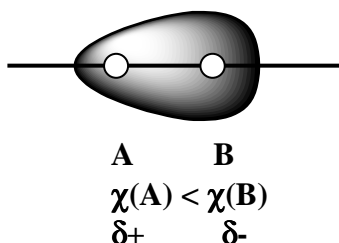
2°/ Moment dipolaire d'une molécule

a – Polarisation d'une liaison

Dans une liaison localisée entre deux atomes identiques, les deux atomes possédant la même électronégativité, le nuage électronique de la liaison est disposé de façon parfaitement symétrique sur ces deux atomes.



Si les deux atomes sont différents, l'un des deux aura une électronégativité plus forte que l'autre et aura tendance à attirer les électrons de liaisons. En conséquence, le nuage électronique sera déformé.

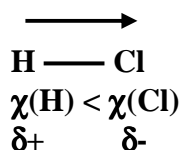


Les électrons étant des particules chargées négativement, il apparaîtra une charge négative sur l'atome le plus électronégatif et, pour maintenir l'électroneutralité, une charge positive équivalente sur l'atome le moins électronégatif. Dans la mesure où il n'y a pas de transfert d'électrons entre les deux atomes, mais juste une déformation du nuage électronique, ces charges ne sont pas entières, ce sont des fractions de charge élémentaire, on parle de **charges partielles**. Dès lors, cette liaison avec un pôle positif et un pôle négatif se comportera comme un dipôle électrique caractérisé par son **moment dipolaire** $\bar{\mu}$. Il s'agit d'une grandeur vectorielle dont le sens est orienté du pôle positif vers le pôle négatif, et la norme donnée par la relation $\mu = q.d$ avec la distance interatomique d exprimée en mètre et la charge partielle q en Coulomb.

Sachant que dans une liaison, la distance est de l'ordre de l'Angstrom ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) et la charge une fraction de charge élémentaire ($e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$), on voit immédiatement que le moment dipolaire exprimé en C.m est extrêmement petit. On préfère donc changer d'unité et l'exprimer en **Debye** avec $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

Dans la molécule diatomique d'acide chlorhydrique, la distance interatomique H-Cl est égale à $1,35 \text{ \AA}$; son moment dipolaire est égal à $1,05 \text{ D}$. L'électronégativité de l'hydrogène (colonne 1) est plus faible que celle du chlore (colonne 17), on en déduit donc

que la liaison H-Cl est polarisée, l'atome d'hydrogène portant une charge partielle positive et l'atome de chlore, une charge partielle négative.



calcul de la charge partielle :

$$q = \frac{\mu}{d} = \frac{1,05 \times 3,33 \cdot 10^{-30}}{1,35 \cdot 10^{-10}} = 0,295 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Comme pour les ions, la charge est exprimée en charge élémentaire,

$$\text{soit } \frac{q}{e} = \frac{0,259 \cdot 10^{-19}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 0,162$$

Dans la molécule d'acide chlorhydrique, l'atome d'hydrogène porte donc une charge +0,162 tandis que l'atome de chlore porte une charge -0,162.

C'est la différence d'électronégativité entre les deux atomes qui induit ces charges partielles. Si les deux atomes avaient la même électronégativité, ils ne porteraient aucune charge et la liaison serait purement covalente. Si la différence était tellement forte qu'il y ait transfert d'un électron de l'hydrogène vers le chlore pour former un cation H^+ et un anion Cl^- , la liaison serait purement ionique. Dans la molécule HCl, les charges partielles sont comprises entre 0 et ± 1 , la liaison est iono-covalente, on peut écrire que son ***pourcentage d'ionité*** est égal à 16,2 %.

b – Molécules polaires

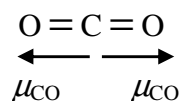
Une molécule regroupant un ensemble de liaisons chimiques peut être vue comme un 'bouquet' de vecteurs pointant dans les directions des liaisons, chacun représentant le moment dipolaire individuel d'une liaison. Si l'on effectue la somme vectorielle de toutes ces composantes, deux résultats sont possibles :

- cette somme est nulle et la molécule est dite ***apolaire***
- cette somme est non nulle et la molécule est ***polaire***, ce type de molécule présente notamment la particularité de s'orienter sous un champ électrique.

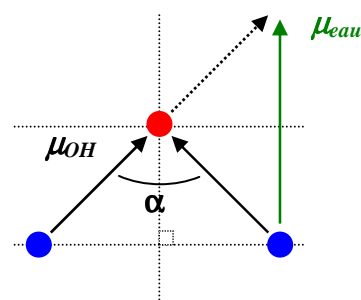
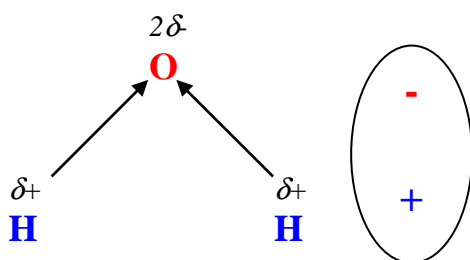
$$\vec{\mu}_{\text{molécule}} = \sum_{\text{liaisons}} \vec{\mu}_{\text{liaison}}$$

Si une molécule est polaire, alors c'est cette molécule globalement qui se comporte comme un dipôle électrique. C'est-à-dire qu'elle présente un pôle positif qui correspond au barycentre des charges partielles positives, et un pôle négatif correspondant au barycentre des charges partielles négatives. Calculer le moment dipolaire d'une molécule est donc un problème de géométrie.

Sachons d'abord que toute molécule possédant un centre d'inversion est nécessairement apolaire car tous les moments individuels de liaison s'annulent deux à deux. C'est le cas par exemple du dioxyde de carbone CO_2 , molécule linéaire (AX_2) dans laquelle l'atome de carbone coïncide avec un centre d'inversion.



Dans le cas de la molécule d'eau H_2O , sa géométrie est coudée (AX_2E_2) avec un angle (HOH) égal à $104,5^\circ$. L'électronégativité de l'oxygène est plus forte que celle de l'hydrogène, les atomes d'hydrogène portent une charge partielle positive δ^+ et l'atome d'oxygène une charge partielle négative $2\delta^-$. On constate immédiatement que le centre de gravité des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives, la molécule est donc polarisée avec un moment dipolaire mesuré à 1,84 D.



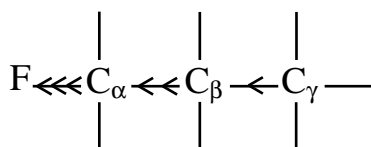
$$\mu_{\text{eau}} = 2 \cdot \mu_{\text{OH}} \cdot \cos(\alpha/2) = 1,84 \text{ D}$$

$$\text{soit } \mu_{\text{OH}} = 1,5 \text{ D}$$

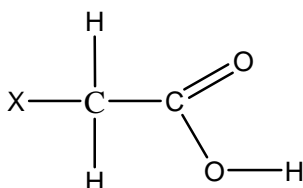
c – Effet inductif

Il s'agit d'un effet de polarisation qui se développe au-delà d'une liaison. Ce phénomène intervient lorsqu'un atome ou un groupe d'atomes exerce un effet attracteur si fort qu'il polarise au-delà de sa propre liaison.

Par exemple, un atome de fluor très électronégatif exerce un effet inducteur sur une chaîne alkyle. Il polarise fortement la liaison $\text{F}-\text{C}_\alpha$, un peu moins la liaison $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$, encore moins la liaison $\text{C}_\beta-\text{C}_\gamma$ etc... L'effet s'estompe au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'atome de fluor.



Cet effet est particulièrement mis en évidence dans les trois acides carboxyliques suivants :



<i>X</i>	<i>pKa</i>
H	4,8
F	2,5
CF ₃	0,4

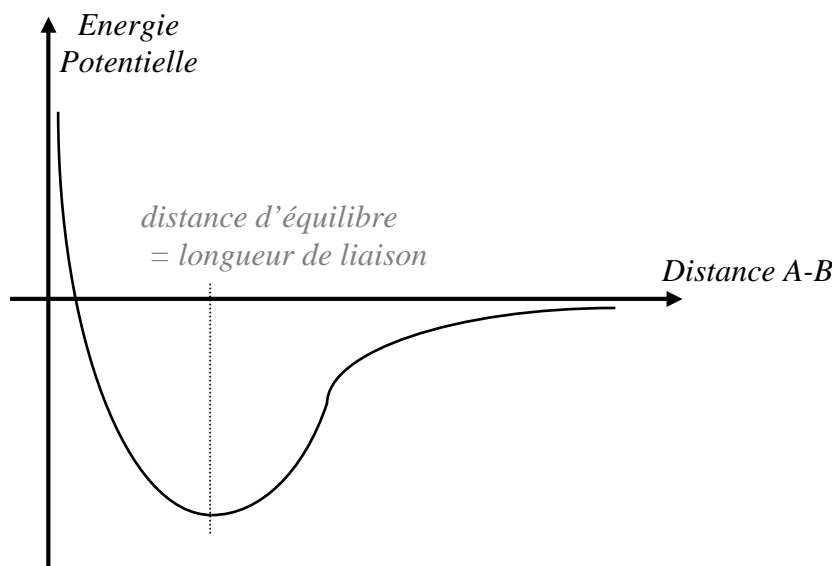
La force de l'acide est liée à sa plus ou moins grande aptitude à libérer le proton de la fonction acide carboxylique. Plus il libère facilement ce proton, plus l'acide est fort et plus son pKa est faible. Autrement dit, plus la charge partielle positive portée par cet atome d'hydrogène est importante, plus il donnera facilement un proton. Si cette charge partielle n'était liée qu'à la seule liaison O-H et à la seule différence d'électronégativité entre ces deux atomes, alors les trois molécules présenteraient toutes la même acidité. En fait, plus X correspond à un groupement attracteur fort, plus il polarise la liaison O-H et plus il tend à accroître la charge partielle positive portée par l'atome d'hydrogène.

IV – Modèle des orbitales moléculaires

Il s'agit d'un modèle dont le développement utilise les outils de la mécanique quantique, notamment les fonctions d'onde atomiques et l'équation de Schrödinger. C'est le modèle le plus performant, mais aussi le plus difficile à mettre en place car très calculatoire. Ce dernier point n'est pas abordé dans ce cours, nous chercherons juste à expliquer son fonctionnement et extraire les informations nouvelles apportées.

1°/ Recouvrements d'orbitales atomiques

Une justification de l'existence de la liaison chimique réside dans l'étude des courbes $E = f(d)$ où E représente l'énergie potentielle d'un couple d'atomes (A, B) et d la distance qui les sépare.



Cette courbe dite de Morse montre que, situés à longue distance, deux atomes exercent l'un sur l'autre une attraction très faible. Lorsqu'on les rapproche, les forces d'interaction attractive augmentent jusqu'à atteindre une distance d'équilibre (longueur de liaison A-B) où leur énergie est minimum. On interprète ceci comme un recouvrement de leurs nuages électroniques permettant l'échange d'électrons entre les atomes et ainsi l'établissement d'une liaison chimique. Pour les distances inférieures à la distance d'équilibre, ce sont les répulsions entre noyaux qui prédominent et l'énergie potentielle du couple croît rapidement.

Dans les liaisons covalentes localisées, ce sont les électrons de valence des atomes constitutifs de la liaison qui sont mis en jeu. Nous savons que ces électrons se trouvent préférentiellement sur des orbitales atomiques de géométrie donnée avec une énergie donnée que l'on peut caractériser à l'aide de leurs fonctions d'onde. Deux électrons (a et b) ne pourront former une liaison que si leurs orbitales atomiques respectives se recouvrent mutuellement.

Ce recouvrement s'exprime mathématiquement par une *intégrale de recouvrement* S .

$$S = \int (\Psi_a, \Psi_b).dV$$

Trois cas apparaissent en fonction du signe de cette intégrale :

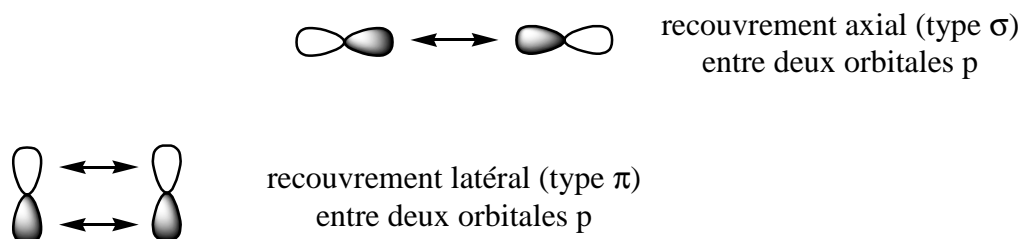
- $S > 0$, les deux fonctions d'onde ψ_a et ψ_b forment une combinaison liante
- $S < 0$, les deux fonctions d'onde ψ_a et ψ_b forment une combinaison anti-liante (notée par un astérisque)
- $S = 0$, les deux fonctions d'onde ψ_a et ψ_b forment une combinaison non liante.

A noter que dans le dernier cas, il n'y a pas de recouvrement donc pas de liaison ; on conserve les deux orbitales atomiques des deux électrons.

Intuitivement, on peut admettre que le recouvrement de deux orbitales atomiques ne sera possible que si ces deux orbitales sont proches dans l'espace. Dans ce cas, nous savons aussi que leurs énergies seront proches. La proximité spatiale induisant une proximité en énergie, on en retire un *critère énergétique* au recouvrement : deux orbitales ne pourront donner lieu à recouvrement que si leurs énergies ne diffèrent pas plus de 10 eV ($\Delta E \leq 10 \text{ eV}$).

D'un point de vue géométrique, quand le recouvrement s'effectue selon les axes de révolution des orbitales, la liaison est de **type σ** , quand il s'effectue parallèlement à ces axes, la liaison est de **type π** . Dans chaque cas, on peut avoir une combinaison liante (σ , π) ou anti-liante (σ^* , π^*).

Les recouvrements mettant en jeu des orbitales s de géométrie sphérique sont toujours considérés de type σ . Le recouvrement entre orbitales p peut être d'un type ou de l'autre.

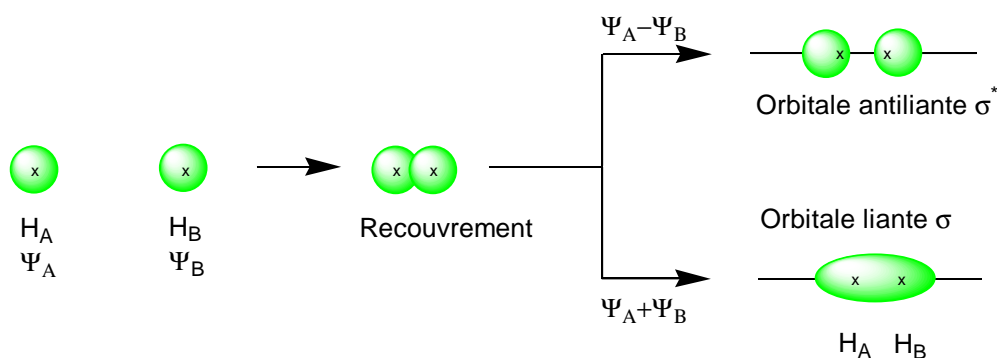


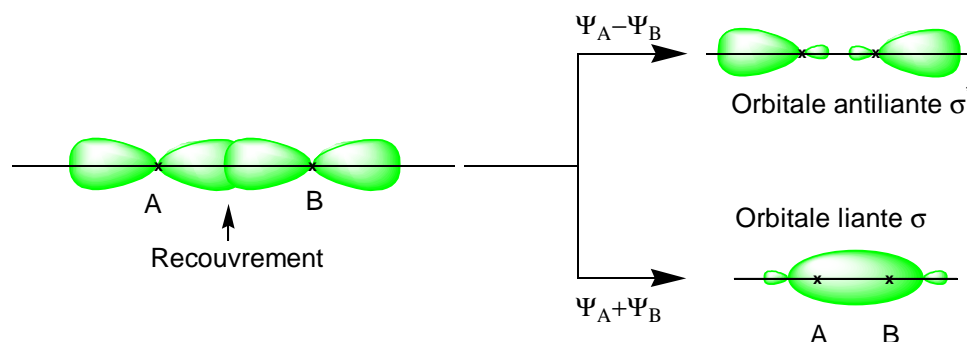
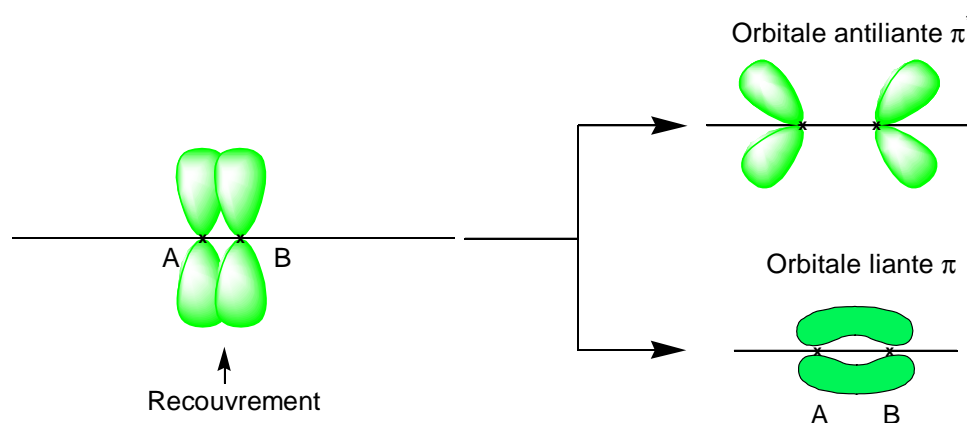
2°/ Les orbitales moléculaires

Par analogie avec les atomes, les électrons de liaison sont localisés dans des **orbitales moléculaires**, c'est-à-dire des zones de l'espace où leur probabilité de présence est forte. Ces dernières sont déterminées -comme pour les atomes- par des calculs à l'aide de fonctions d'onde. Ces fonctions d'onde moléculaires sont des combinaisons linéaires des fonctions d'onde atomiques des électrons de liaison, elles sont également solutions de l'équation de Schrödinger. Une orbitale moléculaire liante est décrite par une fonction d'onde ψ_L résultant d'une combinaison type $(\psi_a + \psi_b)$, tandis qu'une orbitale moléculaire anti-liante l'est par une fonction d'onde ψ^* résultant d'une combinaison type $(\psi_a - \psi_b)$. Par rapport aux orbitales atomiques initiales, l'orbitale moléculaire liante est stabilisée en énergie, alors que l'orbitale moléculaire anti-liante est déstabilisée en énergie. Ce gain et cette perte d'énergie ne sont pas équivalents puisque le niveau d'énergie de l'espèce formée est plus bas que celui des deux atomes séparés. La combinaison liante est donc plus stabilisée que la combinaison anti-liante n'est déstabilisée.

Comme pour les orbitales atomiques, il est nécessaire de connaître la géométrie de quelques orbitales moléculaires.

♦ recouvrement de deux orbitales s (molécule H_2)



♦ *recouvrement axial de deux orbitales p*♦ *recouvrement latéral de deux orbitales p*

Dans ce dernier cas, la symétrie de révolution est perdue, il ne peut plus y avoir libre rotation autour de l'axe de la liaison.

Notons enfin que toutes les orbitales moléculaires anti-liantes présentent au moins une *surface nodale*, c'est-à-dire une zone où la probabilité de présence des électrons est nulle.

3°/ Les diagrammes d'orbitales moléculaires

L'objectif est d'apprendre à établir la configuration électronique d'une molécule. Sur les diagrammes d'orbitales moléculaires, ces dernières seront classées par ordre d'énergie croissante et peuplées des électrons de valence.

Ce travail nécessite de suivre la démarche suivante :

- Ecrire la configuration électronique des atomes, déterminer leurs couches de valence. En déduire le nombre et la nature des orbitales atomiques de valence. On rappelle que N orbitales atomiques fourniront N orbitales moléculaires.

- Déterminer le schéma de Lewis de la molécule, décompter le nombre d'électrons de valence à placer sur le diagramme d'orbitales moléculaires. Le schéma de Lewis permet de localiser les différentes liaisons simples ou multiples et ainsi prévoir les différents recouvrements entre les orbitales atomiques.
- Orienter la molécule, le trièdre d'orientation étant choisi de sorte que l'axe Oz soit colinéaire à l'axe de la liaison.
- Choisir les orbitales atomiques qui peuvent se recouvrir (critères énergétiques et de symétrie), en déduire l'expression des orbitales moléculaires.
- Classer les orbitales moléculaires par ordre d'énergie croissante et les peupler des électrons de valence (en suivant les mêmes règles que celles utilisées pour l'écriture des configurations électroniques des atomes et des ions).
- Ecrire la configuration électronique de la molécule.

On définit un **indice de liaison** calculé comme suit :

$$i.l. = \frac{1}{2} \times \left(\sum \text{électrons, O.M. liantes} - \sum \text{électrons, O.M. antiliantes} \right)$$

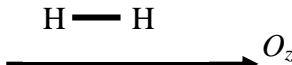
Cet indice est d'autant plus fort que la liaison est forte et parallèlement que la longueur de liaison diminue. Les liaisons simples, doubles et triples fournissent des indices de liaison respectivement égaux à 1, 2 et 3.

4°/ Construction de diagrammes d'orbitales moléculaires

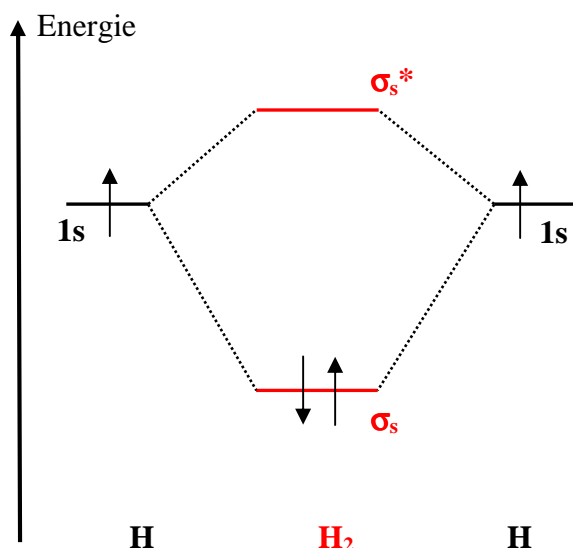
Nous nous limiterons au cas de quelques molécules diatomiques.

• la molécule de dihydrogène H_2

H : $1s^1$, une seule orbitale atomique à prendre en considération, la même pour les deux atomes constitutifs de la molécule. Les deux orbitales atomiques ayant la même énergie, elles peuvent donner lieu à recouvrement et former deux orbitales moléculaires.

schéma de Lewis et orientation de la molécule : 

La combinaison de deux orbitales atomiques s produit une orbitale moléculaire liant σ_s stabilisée en énergie, et une orbitale moléculaire anti-liante σ_s^* déstabilisée en énergie. Sur ces deux orbitales moléculaires, il y a deux électrons à placer (1 électron de valence par atome d'hydrogène) soit un doublet électronique sur le niveau de plus basse énergie.



La configuration électronique de la molécule de dihydrogène est $(\sigma_s)^2$.

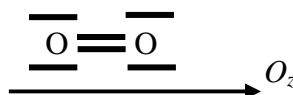
Son indice de liaison est égal à $\frac{1}{2} \times (2 - 0) = 1$ ce qui correspond à une liaison covalente simple en accord avec le schéma de Lewis.

Ce même schéma peut être utilisé pour analyser l'hypothétique molécule He_2 formée de deux atomes d'hélium, chacun de configuration électronique $1s^2$ donc mettant en jeu les mêmes orbitales atomiques que l'hydrogène. Ils forment les deux mêmes orbitales moléculaires occupées par les quatre électrons de valence des deux atomes constitutifs. La configuration électronique de la molécule devient $(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2$ et son indice de liaison $\frac{1}{2} \times (2 - 2) = 0$. Par conséquent, la liaison He-He n'existe pas, il n'y a pas de molécule He_2 . Comme nous le savons, les gaz rares sont monoatomiques.

• la molécule de dioxygène O_2

${}_8O : 1s^2 2s^2 2p^4$ soit quatre orbitales atomiques de valence ($2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$) peuplées par six électrons de valence.

Schéma de Lewis et orientation de la molécule :



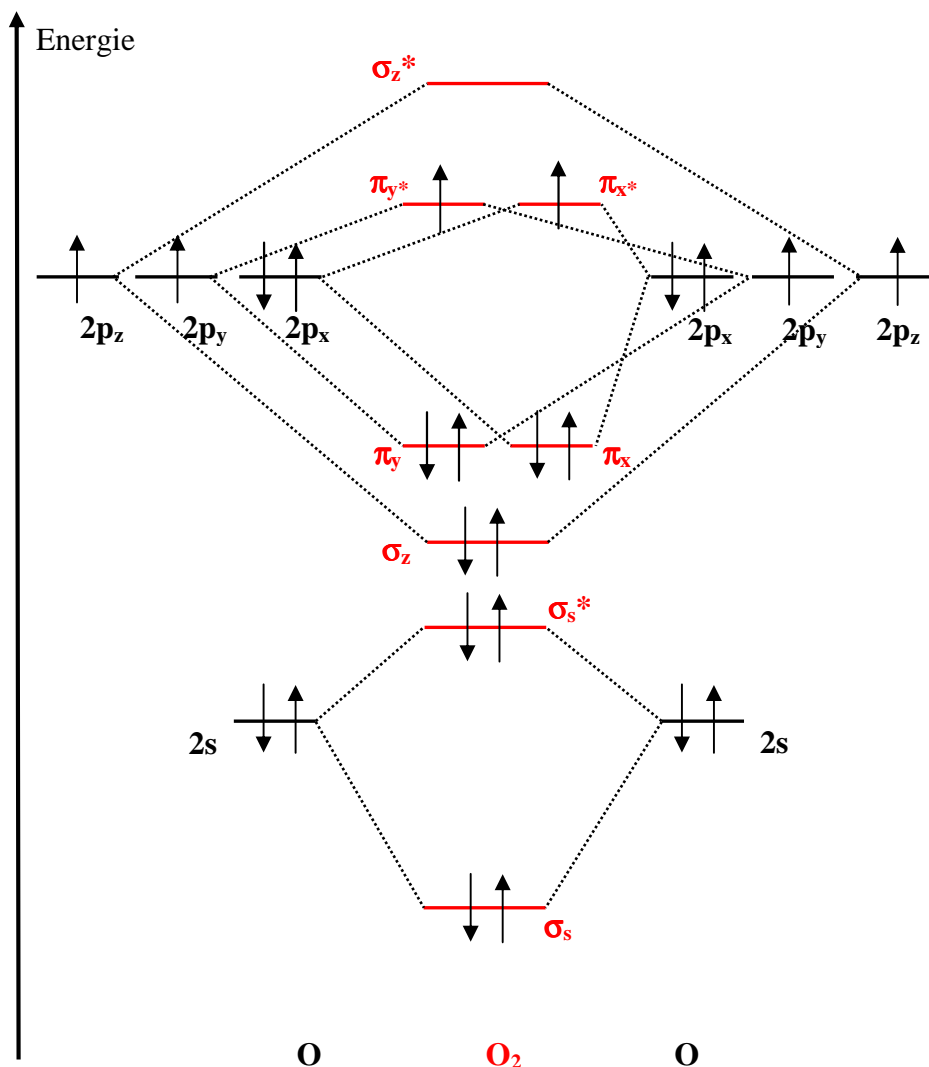
La molécule de dioxygène étant constituée de deux atomes d'oxygène, son diagramme d'orbitales moléculaires comprendra huit orbitales moléculaires peuplées de douze électrons.

Dans l'atome d'oxygène, les niveaux d'énergie $2s$ et $2p$ sont respectivement égaux à $-28,5$ et $-13,6$ eV. L'écart entre les deux niveaux étant supérieur à 10 eV ($-13,6 - (-28,5) = 14,9$ eV), il n'y aura pas de recouvrements entre les orbitales atomiques $2s$ et les orbitales atomiques $2p$.

Les recouvrements n'existeront qu'entre orbitales atomiques identiques soit :

- recouvrement axial $2s-2s$ formant deux orbitales moléculaires liante σ_s et anti-liante σ_s^*
- recouvrement axial $2p_z-2p_z$ formant deux orbitales moléculaires liante σ_z et anti-liante σ_z^*
- recouvrement latéral $2p_x-2p_x$ formant deux orbitales moléculaires liante π_x et anti-liante π_x^*
- recouvrement latéral $2p_y-2p_y$ formant deux orbitales moléculaires liante π_y et anti-liante π_y^*

Les combinaisons liantes sont stabilisées en énergie, plus fortement dans le cas du recouvrement axial, justifiant le fait que le niveau d'énergie de l'orbitale moléculaire σ_z est plus faible que celui des orbitales moléculaires π_x et π_y .



La configuration électronique de la molécule de dioxygène est :

$$(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_x, \pi_y)^4(\pi_x^*, \pi_y^*)^2$$

Son indice de liaison est égal à $\frac{1}{2} \times (8 - 4) = 2$ ce qui correspond à une liaison covalente double en accord avec le schéma de Lewis.

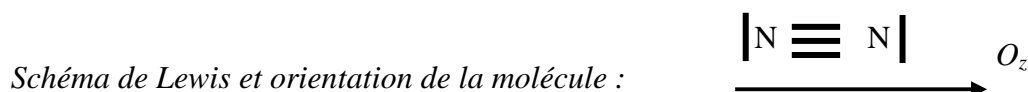
En revanche, le schéma de Lewis ne met en jeu que des doublets électroniques (liants et non-liants) alors que le diagramme d'orbitales moléculaires fait apparaître deux électrons célibataires. Cette remarque est primordiale car elle permet de distinguer deux types de comportement magnétique de la matière : les **composés diamagnétiques** ne présentent pas de propriétés magnétiques, tous leurs électrons sont appariés ; les **composés paramagnétiques**

acquièrent une aimantation placés sous champ magnétique et possèdent nécessairement des électrons célibataires.

Dans les conditions normales, le dioxygène est un gaz paramagnétique. Son schéma de Lewis ne permet pas d'en rendre compte contrairement à son diagramme d'orbitales moléculaires.

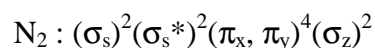
- la molécule de diazote N_2

${}_7N : 1s^2 2s^2 2p^3$ soit quatre orbitales atomiques de valence ($2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$) peuplées par cinq électrons de valence.



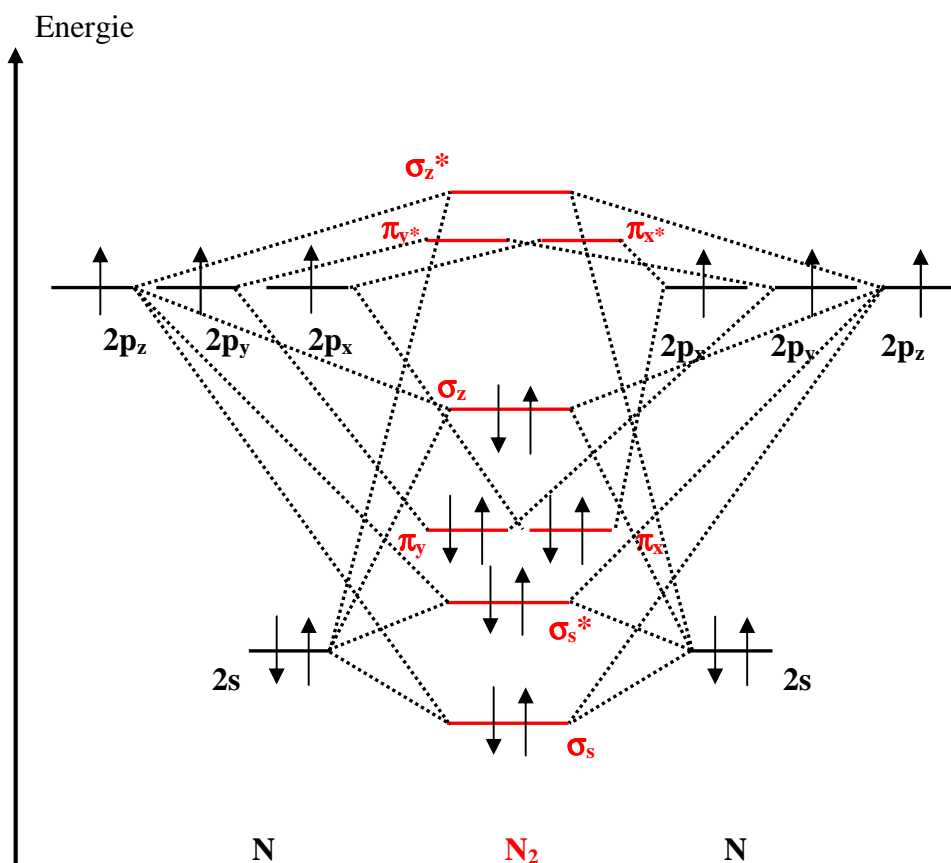
Les orbitales atomiques de valence mises en jeu sont les mêmes que dans la molécule de dioxygène. Cependant, les niveaux d'énergie des orbitales $2s$ et $2p$ dans l'atome d'azote sont respectivement égaux à $-20,3$ et $-14,5$ eV, soit une différence égale à $-14,5 - (-20,3) = 5,8$ eV. Dans ce cas, il peut y avoir un recouvrement axial entre l'orbitale $2s$ d'un atome et l'orbitale $2p_z$ de l'autre. Par conséquent, les orbitales moléculaires σ_s et σ_z ne sont pas purement issues des orbitales atomiques $2s$ et $2p_z$, mais pour chacune, il y a une contribution des orbitales atomiques de l'autre type. Il en résulte que les orbitales moléculaires liantes σ_s et σ_z sont moins stabilisées que dans la molécule de dioxygène. Les recouvrements latéraux entre orbitales de même nature étant inchangés, il se produit une inversion de niveaux entre les orbitales moléculaires π_x, π_y et l'orbitale moléculaire σ_z .

Il y a dix électrons à placer sur les orbitales moléculaires de la molécule de diazote par ordre d'énergie croissante. La configuration électronique de la molécule s'écrit :



L'indice de liaison est égal à $\frac{1}{2} \times (8 - 2) = 3$ correspondant à une liaison covalente triple en bon accord avec le schéma de Lewis.

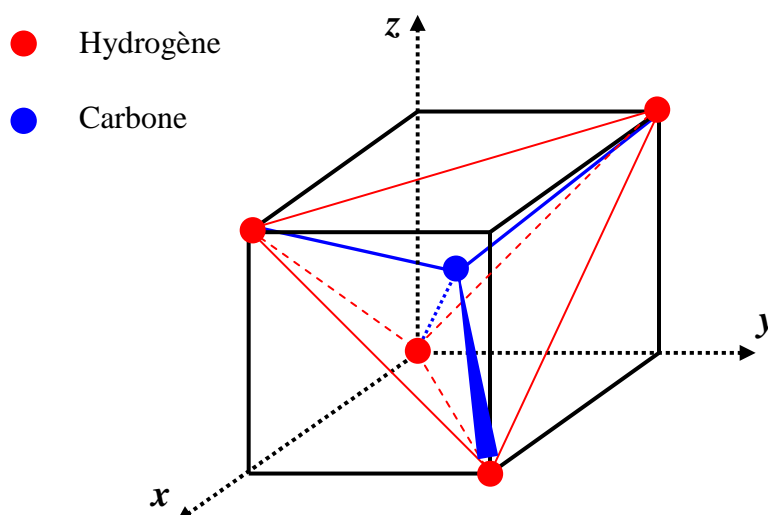
Comme le montre le diagramme d'orbitales moléculaires, tous les électrons sont appariés. Le diazote est une molécule diamagnétique.



V – Hybridation d'orbitales atomiques

Le modèle de Lewis sous-entend que les électrons de liaison sont localisés entre les atomes. Ayant déterminé la géométrie d'une molécule via la théorie VSEPR, les directions des liaisons dans l'espace peuvent en être déduites. Ces électrons dans les atomes sont distribués sur des orbitales atomiques dont nous connaissons également la géométrie et l'orientation dans l'espace. La question est de savoir si ces deux jeux de données géométriques sont compatibles entre eux.

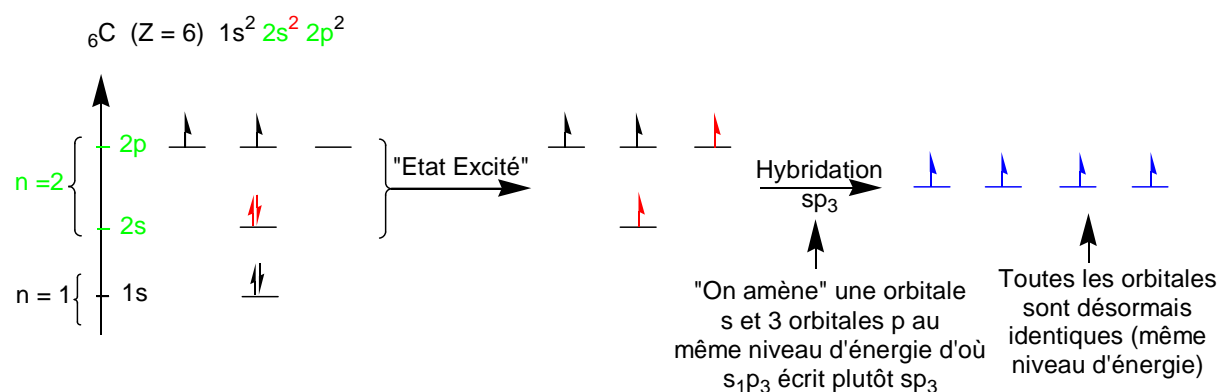
Examinons le cas de la molécule de méthane CH_4 de géométrie tétraédrique (classe VSEPR AX_4) dont le carbone en position centrale met en jeu quatre électrons appartenant aux orbitales atomiques $2s$, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ avec quatre atomes d'hydrogène. Sur le schéma ci-dessous, les arêtes du tétraèdre sont représentées en rouge tandis que les liaisons chimiques Carbone-Hydrogène sont représentées en bleu. On constate que ces dernières sont orientées selon les diagonales du cube tandis que les orbitales atomiques p du carbone pointent selon les axes d'un repère cartésien, c'est-à-dire parallèlement aux arêtes.

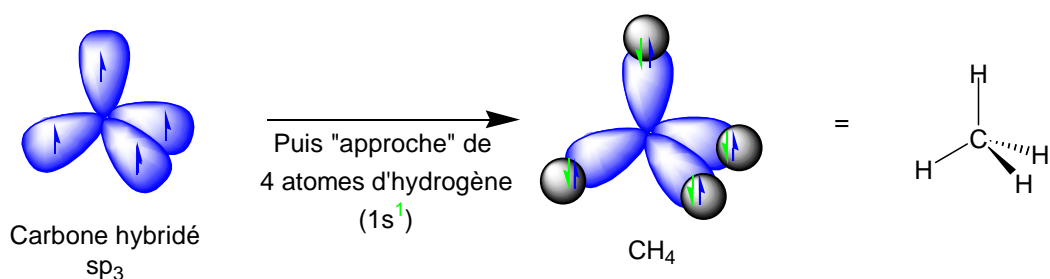


Les liaisons C-H et les orbitales atomiques de valence du carbone ne pointent donc pas du tout dans les mêmes directions.

L'explication du phénomène est liée à la nature ondulatoire de l'électron en mouvement. De la même manière que des ondes se propageant à la surface d'un liquide produisent une figure d'interférence caractérisée par des zones très creuses et des zones très hautes, les ondes associées aux électrons vont elles aussi se combiner. La figure d'interférence résultante produira des zones à très forte probabilité de présence et d'autres à très faible probabilité de présence.

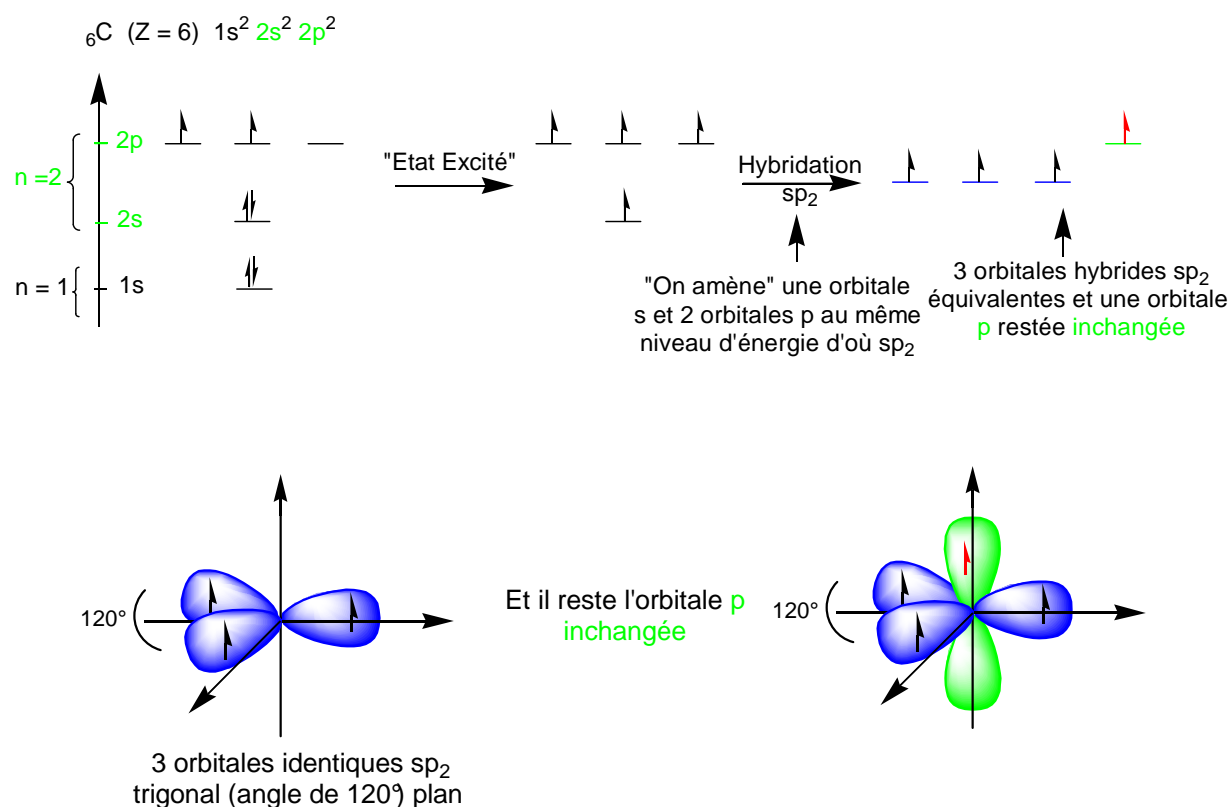
D'un point de vue mathématique, L. Pauling a suggéré de combiner les quatre orbitales atomiques $2s$, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ d'énergies très proches pour former quatre **orbitales atomiques hybrides** équivalentes. Ces quatre orbitales se disposent dans l'espace de façon à minimiser les répulsions électrostatiques entre doublets électroniques liants, soit à $109,5^\circ$ les unes des autres générant ainsi une géométrie tétraédrique. Chaque orbitale atomique hybride est décrite par une fonction d'onde hybride résultant de la combinaison linéaire des quatre fonctions d'onde atomiques.





Dans ce cas, on parle **d'hybridation sp^3** .

Le même raisonnement peut être adopté en considérant non plus les quatre orbitales de la couche de valence du carbone, mais uniquement l'orbitale 2s et deux orbitales de la sous-couche 2p. Par combinaison linéaire des trois fonctions d'onde atomique, on génère trois orbitales hybrides disposées à 120° les unes des autres conférant ainsi à l'environnement de l'atome une géométrie triangulaire (AX_3 en modèle VSEPR). On parle alors **d'hybridation sp^2** .



Enfin, **l'hybridation sp** suppose la combinaison linéaire des fonctions d'ondes atomiques d'une orbitale s et d'une orbitale p pour former deux orbitales atomiques hybrides disposées à

180 ° l'une de l'autre (classe AX du modèle VSEPR). Il en résulte une géométrie linéaire autour de l'atome hybridé.

Exemple : l'acide cyanhydrique $H-C\equiv N$

