

Atomes et
molécules

Les molécules

Chapitre 2

Qu'est-ce qu'une molécule ?

Une molécule est une association d'atomes liés par liaison covalente.

Identifier les atomes concernés par la liaison covalente et donner des exemples de molécules...

Remarque : une molécule peut être globalement chargée. On parle alors d'un ion moléculaire ou ion polyatomique.

Donner des exemples :

Qu'est-ce qu'une liaison covalente ?

Une liaison covalente **simple** est assurée par **une** paire (ou doublet) d'électrons située entre deux atomes voisins et partagée entre eux.

Caractéristiques d'une liaison covalente :

Une liaison covalente entre A et B est une liaison qui :

- maintient les noyaux de A et B à une distance de l'ordre de 1 à 1,5 Å ;

- nécessite une énergie de l'ordre de 100 à plusieurs centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les séparer ;
- est caractérisée par une **densité électronique élevée** entre A et B.

Schématisation :

Extension :

Une liaison chimique dite **double** est assurée par **deux** paires d'électrons et notée $A = B$.

Une liaison chimique dite **triple** est assurée par **trois** doublets d'électrons et notée $A \equiv B$.

Remarque : Les deux ou trois doublets d'une liaison multiples ne sont pas équivalents ; la densité électronique est renforcée entre les atomes, mais dans des zones différentes de l'espace ; ceci ne sera pas étudié dans ce chapitre mais sera vu en chimie organique quand on décrira les alcènes.

Précision sur les longueurs de liaison :

Consulter le document 12 : Longueurs de liaison moyennes dans les molécules

Les distances moyennes d_{AB} , relatives aux trois éléments carbone, azote et oxygène, sont données ci-après en fonction du caractère simple, double ou triple de la liaison A – B :

A-B	d_{A-B} en pm	$d_{A=B}$ en pm	$d_{A\equiv B}$ en pm
C-C	154	134	120
C-N	147	126	116
C-O	143	120	113
N-N	145	125	110
N-O	145	120	-
O-O	147	121	-

Comment a-t-on obtenu les valeurs qui figurent dans ce tableau ?

À retenir :

- La longueur de liaison est une grandeur caractéristique de la liaison covalente AB (nature de A et B et multiplicité).
- Entre deux atomes A et B donnés, la liaison est d'autant plus courte que la multiplicité est grande.

Comment décrit-on les liaisons covalentes ?

Il existe deux **modèles** principaux :

- le **modèle de Lewis** (1916), que l'on va présenter dans ce chapitre ; il possède des insuffisances, mais peut être mis en œuvre de manière très simple ; **les atomes gardent leur individualité** dans ce modèle ;
- la **théorie des orbitales moléculaires**, basée sur la construction d'Orbitales Moléculaires (OM), comme on a construit des Orbitales Atomiques (OA) en chimie quantique. Ce modèle quantique interprète certaines propriétés des molécules, et certaines réactions que la théorie de Lewis n'explique pas. Développé à partir des années 1930, ce modèle possède lui aussi des insuffisances ; ce modèle sera étudié en 2^{ème} année PC, on ne l'utilisera que lorsque le modèle de Lewis sera insuffisant. C'est la description la plus moderne de la liaison chimique en général.

I - Écriture de Lewis des molécules

I.1 Principe de base : la règle de l'octet

Écrire trois molécules simples selon Lewis : H_2O , NH_3 et CH_4 et expliquer la règle de l'octet, la « zone d'influence » pour la vérifier.

La règle de l'octet :

Dans une molécule, chaque atome tend à avoir sa couche de valence complétée à huit électrons (quatre doublets), grâce à des mises en commun d'électrons par des liaisons covalentes.

Cette règle très simple repose sur le fait que chaque élément suffisamment électronégatif tend à compléter sa couche de valence pour acquérir la configuration électronique du gaz noble qui le suit, les gaz nobles étant connus pour leur stabilité particulière.

Dans les périodes $n \geq 2$, le gaz noble possède en effet **huit** électrons de valence (configuration électronique de valence : ns^2np^6) ... d'où la règle.

Remarque : on peut, par extension, considérer un atome de gaz noble, ou bien un anion monoatomique ayant saturé sa couche de valence comme une « molécule monoatomique » et en écrire le schéma de Lewis ainsi (écrire Ne, Cl^- , S^{2-}) :

Pour la première période, le cas est évidemment particulier puisque l'hélium a sa couche de valence complétée avec seulement deux électrons (He : $1s^2$). Il en résulte que l'hydrogène acquiert la configuration électronique de l'hélium seulement avec deux électrons. Il faut donc compléter la règle de l'octet avec ce qui apparaît comme une exception, mais qui en fait ne modifie pas l'esprit de la règle : acquérir la configuration électronique du gaz noble qui suit.

« L'hydrogène tend, quant à lui, à avoir sa couche de valence complétée à deux électrons (un doublet). C'est la règle du duet. »

N.B. L'hydrogène ne peut donc faire qu'une unique liaison covalente selon la théorie de Lewis.

I.2 Méthode d'écriture d'une structure de Lewis

Méthode

N.B. La méthode est intégralement décrite dans le **document n° 11** : on n'est pas obligé de l'appliquer pas à pas pour les cas simples, mais il est nécessaire de la connaître pour être capable d'écrire la structure de Lewis de n'importe quelle molécule ou ion moléculaire.

Pour présenter la méthode, on prend l'exemple de NH_3 , de H_2CO , de BF_4^- et de CO_2 (faire un tableau où on déroule la méthode exposée dans le document, en gardant trace des différentes étapes, mais en barrant les structures fausses au fur et à mesure. **Attention** : ces étapes doivent être cherchées au brouillon, n'écrire sur la copie que la (les) structure(s) de Lewis correcte(s) définitive(s) !)

Important : Ne jamais oublier d'écrire les charges formelles lorsque c'est nécessaire !

Une structure de Lewis sans les charges formelles est incorrecte.

À propos des charges formelles :

définition : la charge *formelle* est la charge affectée à chaque atome d'une structure de Lewis, obtenue en comparant le nombre d'électrons attribués à l'atome avec son nombre d'électrons de valence.

Pour attribuer les électrons aux atomes, on décide arbitrairement :

- que les électrons d'un doublet non liant sont attribués intégralement à l'atome qui porte ce doublet ;
- que pour un doublet liant, on attribue un électron à chacun des atomes impliqués (c'est le modèle *covalent pur*).

N.B. : On sait que dans la réalité, le « partage » d'un doublet entre atomes A et B différents n'est pas tout à fait équitable (l'atome le plus électronégatif attire davantage les électrons...). La charge formelle ne tient absolument pas compte de cela !

Attention !

- Ne pas confondre le décompte des doublets partagés pour la règle de l'octet et le décompte des charges pour la charge formelle !
- Toujours vérifier que la somme des charges formelles est égale à la charge totale de l'entité.

I.3 La mésomérie : liaisons covalentes délocalisées

Dans le cas de CO_2 précédemment, on a vu que plusieurs écritures pouvaient respecter la règle de l'octet. On les appelle les **formules mésomères** de la molécule.

Dans cet exemple, on avait facilement rejeté deux formules mésomères dans la représentation, car elles montraient une séparation de charges qui paraissait peu plausible.

Mais la situation n'est pas toujours aussi simple. Parfois, **il est indispensable d'utiliser plusieurs formules mésomères pour décrire correctement une molécule.**

Dans ce paragraphe, on va étudier en détail ce concept fondamental de mésomérie.

L'exemple type de l'ozone, O_3

Établir la structure de Lewis de l'ozone.

En utilisant le document 12, déterminer la valeur prévisible des longueurs des liaisons.

Réponse expérimentale : les deux sont de longueurs rigoureusement égales à 127,8 pm !

L'expérience montre l'équivalence des deux liaisons OO : il y a donc délocalisation électronique.

Colorier les atomes extrêmes puis écrire les deux formules mésomères, séparées de la « flèche à double pointe » de la mésomérie :

Ce qu'il faut bien retenir :

1- Les deux formules précédentes sont appelées **les formules mésomères** de la molécule d'ozone. Il s'agit purement d'écritures, basées sur le respect de la règle de l'octet. **Aucune de ces deux formules prise seule ne représente correctement la molécule d'ozone !**

2- La structure **réelle** de la molécule d'ozone une structure **intermédiaire**, appelée **l'hybride** des deux formules mésomères.

Cet « hybride » n'étant pas représentable selon la méthode de Lewis, il est nécessaire d'écrire les deux formules mésomères et de les considérer « ensemble ».


Parfois, on peut dessiner l'hybride avec des pointillés... mais on évite généralement car cela ne respecte pas le formalisme de Lewis :

3- D'une formule mésomère à l'autre, **les atomes sont fixes** ; seuls les **doublets délocalisés** sont « déplacés ». Ce déplacement est schématisé par des flèches courbes, mais bien comprendre que ce déplacement n'est que **formel** (sur le papier)... il ne correspond à aucune réalité physique !

Dans la molécule réelle, les doublets délocalisés occupent une position intermédiaire.

4- Généralement, plusieurs doublets sont déplacés simultanément d'une écriture mésomère à l'autre. On dit alors que ces doublets sont **conjugés**.

*Dans le cas de l'ozone, il y a conjugaison entre un doublet pi (doublet d'une liaison double) et un doublet non liant. **Schématiser la situation A-B=C.***

 Autres exemples :

Écrire l'ion nitrate NO_3^- selon Lewis

L'expérience montre une unique longueur de liaison N-O de 125 pm :
commenter...

Écrire l'ion méthanoate HCO_2^-

L'expérience montre une unique longueur de liaison C-O de 127 pm :
commenter...

Cas des acides conjugués :

Les deux exemples précédents sont des bases... rappeler ce que cela signifie.
Quelle est la structure de Lewis de l'acide conjugué de NO_3^- , une molécule
appelée « acide nitrique » ? Que peut-on prévoir pour les longueurs de liaison ?

L'expérience montre qu'on mesure deux longueurs N-O quasiment égales à 121
pm, et une longueur N-O de 141 pm...

I.4 Extensions à la règle de l'octet

a) Composés « lacunaires »

Écrire la structure de Lewis du borane BH_3 .

Cas d'un carbocation, exemple de CH_3^+

Le carbocation est une espèce hautement instable. Le carbone s'accommode très mal d'une lacune électronique et d'une charge positive.

Le borane est plus stable sous forme BH_3 (mais il a une tendance à créer des associations).

« En général, les atomes pouvant être lacunaires sont situés dans la colonne 13 (bore, aluminium...) »

Carbocation stabilisé par mésomérie : l'exemple du cation allyle C_3H_5^+

Schématiser la situation A-B=C

Propriété chimique des composés lacunaires : ce sont des **acides de Lewis**, c'est-à-dire des **accepteurs de doublets électroniques**

Écrire la réaction entre BH_3 et NH_3 ; entre AlCl_3 et Cl^- ...

b) L'hypervalence

Introduction : écrire la structure de Lewis de PCl_5 .

Pour former 5 liaisons, il faut nécessairement dépasser l'octet.
Le phosphore est alors qualifié **d'hypervalent**.

On retiendra que **seuls les éléments à partir de la troisième période du tableau périodique peuvent être hypervalents**.

Corrolaire : le carbone, l'oxygène, l'azote ne peuvent jamais être hypervalents.

Ces éléments doivent toujours impérativement respecter la règle de l'octet.

*Comment peut-on interpréter cette possibilité de dépassement de l'octet ?
On ne peut pas le faire avec la simple approche dont on dispose ici.
Tout ce qu'on peut évoquer, c'est la proximité pour les atomes concernés d'OA très proches en énergie et vacantes, par exemple les OA 3d dans le cas des éléments de la troisième période (phosphore par exemple).*

Exemple de molécules souffrées :

- Cas de SO_2 (comparer à l'ozone) :

- Cas de l'ion sulfate SO_4^{2-} :

En résumé :

Lorsqu'on demande d'écrire une structure de Lewis, on demande en général d'écrire les formules mésomères qui sont les plus représentatives de la molécule réelle.

On retiendra les conclusions suivantes :

Les formules mésomères qui contribuent le plus à la représentation d'une molécule sont le plus souvent celles pour lesquelles la séparation de charges est minimale ($\sum |CF|$ minimale).

Si plusieurs formules minimisant les charges formelles sont possibles, les plus représentatives sont en général celles qui attribuent la charge négative à l'atome le plus électronégatif ou la charge positive à l'atome le moins électronégatif.

Attention, ces idées ne sont que des principes généraux, mais il y a parfois des exceptions. Les données expérimentales (géométrie des molécules, longueurs de liaison, polarisations réelles...) permettent de trancher certains cas litigieux.

Par exemple, il peut arriver que des structures qui limitent l'hypervalence et la multiplicité des liaisons soient privilégiées : exemple de ICl_2^- , molécule linéaire

II - Détermination de la géométrie des molécules par la méthode VSEPR

Dans le paragraphe précédent, on a écrit des formules moléculaires, représentant la répartition des doublets d'électrons autour des atomes dans les molécules. Les atomes sont dessinés sur le papier a priori à une position arbitraire. Cette **représentation de Lewis ne présage en rien de la géométrie tridimensionnelle adoptée par les molécules.**

Pour prévoir la géométrie des molécules, on utilise couramment la méthode V.S.E.P.R., exposée dans le **document 14**.

a) Énoncé

Cette théorie a été mise au point et publiée par le canadien Ronald J. **Gillespie** en 1957 (mais inspirée de Sidgwick vers 1940),

Le sigle **V.S.E.P.R.** signifie : Valence Shell Electron Pair Repulsion = Répulsion des paires d'électrons de la couche de valence

Comme son nom l'indique, cette théorie repose sur le fait que les doublets d'électrons entourant un atome ont tendance à se repousser. Elle s'énonce ainsi :

En raison de la répulsion qu'ils exercent entre eux, les doublets entourant l'atome *central* se répartissent autour de celui-ci de manière à former entre eux les angles les plus élevés possible.

Notons que l'atome dit *central* n'est qu'un atome privilégié, autour duquel on souhaite étudier la géométrie. N'importe quel atome d'une molécule lié à au moins deux autres atomes, peut jouer le rôle d'atome « central ».

b) Structures de base

Pour appliquer la théorie VSEPR, il faut d'abord apprendre les **structures de base**.

Ces structures sont des géométries de référence correspondant à des molécules AX_n , où l'atome central A est lié par des liaisons simples à n atomes X équidistants et ne porte pas de doublet non liant.

On montre qu'en écartant au maximum les doublets les uns des autres, on obtient des structures optimales suivantes :

nombre de coordination	nom de la géométrie	angles caractéristiques
$n = 2$	linéaire	180°
$n = 3$	triangle équilatéral	120°
$n = 4$	tétraèdre régulier	$109,47^\circ$
$n = 5$	bipyramide à base triangulaire	120° et 90°
$n = 6$	octaèdre	90°

Tableau 1 : les structures de base de la VSEPR

Au programme de PCSI, seules les structures de $n = 2$, $n = 3$ et $n = 4$ sont exigibles. Il faut savoir dessiner ces structures de base, en utilisant la **projection de Cram** lorsque c'est nécessaire :

Application : déterminer la géométrie des molécules suivantes :

CO_2 , CH_4 , BH_3 , SF_6

N.B. En VSEPR, on compte une liaison double (ou triple) comme une liaison simple car elle représente une direction dans l'espace.

c) Méthode générale pour obtenir la géométrie d'une molécule

La méthode est exposée dans le **document 14**.

Utiliser cette méthode pour décrire le plus précisément possible la géométrie des molécules suivantes : H_2O , NH_3 , O_3

Ne pas oublier : quand on utilise la théorie VSEPR, on doit toujours indiquer le type VSEPR, noté AX_pE_q auquel se rattache cette molécule

Après avoir identifié le type de géométrie, dessiné la molécule et déterminé les angles « idéaux », **il faut affiner la valeur de la mesure de ces angles**, dans le cas où les doublets autour de l'atome central ne sont pas équivalents. C'est l'objet du paragraphe suivant.

d) Déformations par rapport à la géométrie idéale

- Exemples de NH_3 et H_2O (angles expérimentaux : $107,3$ et $104,5^\circ$)

Conclusion : « Un doublet non liant est plus répulsif qu'un doublet liant. »

- Exemple de HCHO (angles expérimentaux : $\text{HCH} : 116^\circ$ et $\text{HCO} 122^\circ$)

Conclusion : « Une double liaison est plus répulsive qu'une simple. »

- Exemple de SO_2 (angle expérimental : 119°)

Conclusion : « Un doublet non liant est plus répulsif qu'une double liaison. »

Commenter l'angle dans l'ozone : 117°

- Exemple de NO_2 (angle expérimental : 134°)

Conclusion : « Un électron célibataire est bien moins répulsif qu'un doublet. »

On retiendra l'ordre des caractères répulsifs :

e^- célibataire << doublet liant < double liaison < doublet non liant

Remarque : La méthode VSEPR donne de très bons résultats avec les atomes de la 2^{ème} période. Elle est moins précise pour les périodes suivantes (angle $93,5^\circ$ dans PH_3 ...).

III - Polarité des molécules

Ce paragraphe est consacré aux molécules neutres.

III.1 Moment dipolaire d'une liaison

Sur l'exemple de la molécule HF, expliquer le principe de la séparation de charges et la modélisation par un dipôle ; comparer avec ce que montrent le modèle « covalent pur » et le modèle « ionique » de la liaison.

δ se nomme « charge partielle ».

$$0 \leq \delta \leq 1$$

100δ (en %) se nomme : pourcentage d'ionicté (ou de caractère ionique) de la liaison.

On définit, pour caractériser un dipôle, une grandeur **vectorielle** appelée **moment dipolaire** et notée $\vec{\mu}$ (ou \vec{p}), construite de la façon suivante :

- sa direction est celle de la liaison ;
- son sens est de la charge – vers la charge + ;
- sa norme est le produit de la charge par la distance $\mu = \delta e \cdot \ell$

Quel est l'unité S.I. de moment dipolaire ?

Quel est l'ordre de grandeur du moment dipolaire d'une molécule dans cette unité ?

Le C·m n'est clairement pas adapté à l'échelle moléculaire : on définit alors une autre unité de moment dipolaire, le **debye** (symbole D), tel que $1 \text{ D} \approx 0,33 \cdot 10^{-29} \text{ C}\cdot\text{m}$ (du chimiste hollandais Peter Debye, prix Nobel de chimie 1936)

Quelques exemples : commenter le document 13

Document 13 : Pourcentage de caractère ionique des molécules d'halogénure d'hydrogène

A-B	μ en D	L en pm	charge partielle $\delta e = \frac{\mu}{L}$ en C	%I
H-F	1,82	92	$6,59 \cdot 10^{-20}$	41
H-Cl	1,08	127	$2,83 \cdot 10^{-20}$	18
H-Br	0,79	142	$1,85 \cdot 10^{-20}$	12
H-I	0,38	161	$7,86 \cdot 10^{-21}$	5

La longueur de liaison et le moment dipolaire sont des grandeurs **mesurables expérimentalement**.

À partir de leur mesure on peut « calculer » la charge partielle de notre modèle de dipôle et en déduire le pourcentage d'ionité $I = 100 \delta$

Commenter les évolutions constatées dans ce tableau. Les liaisons H-X sont-elles plutôt ioniques ou covalentes ?

III.2 Moment dipolaire d'une molécule

Le moment dipolaire des molécules diatomiques est évidemment le même que le moment dipolaire de liaison, ce qu'on a utilisé jusqu'à présent.

S'il y a plusieurs liaisons, alors le moment dipolaire de la molécule est la somme vectorielle des moments dipolaires de chaque liaison supposée seule.

Exemples : déterminer si CO_2 et H_2O sont polaires ou non et, si oui, dessiner le vecteur moment dipolaire.

Ne jamais oublier : il est nécessaire de connaître la géométrie d'une molécule pour prévoir si elle est polaire ou non !

Il faut connaître les angles que font les liaisons entre elles pour pouvoir additionner correctement les vecteurs moment dipolaire de chaque liaison !