

DESCRIPTION DES MOLECULES

« Theories are nets cast to catch what we call 'the world' : to rationalize, to explain, and to master it. We endeavor to make the mesh ever finer and finer. »

Karl Popper (1902-1994)

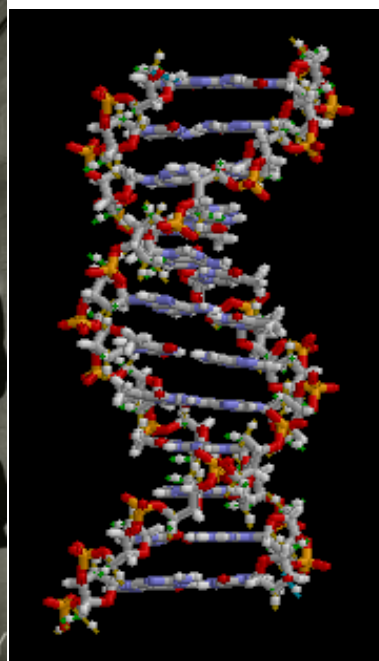
I -INTRODUCTION A LA LIAISON CHIMIQUE

1. DE L'ATOME AUX EDIFICES POLYATOMIQUES

Dans la nature, les atomes se rencontrent très rarement à l'état isolé. Ils tendent à se regrouper pour constituer des **édifices polyatomiques** :

⇒ Des **molécules** pouvant comporter de deux à plusieurs milliers d'atomes comme les biomolécules (l'ADN ou les protéines) ou les polymères de synthèse. Une molécule constituée d'un seul élément chimique est un **corps simple** comme H_2 . Une molécule constituée de plusieurs éléments chimiques est un **corps composé** comme CO_2 . L'étude des molécules fait l'objet de ce cours.

⇒ Des assemblages d'atomes, d'ions ou de molécules dans des **cristaux** qui constituent un état solide de la matière (nous étudierons cela plus en détail dans les chapitres sur les édifices cristallins).



Deux exemples de molécules (vitales....) :

- La molécule d'ADN, la fameuse double hélice (le modèle présenté par les co-découvreurs Francis Crick et James Watson en 1953 et un modèle informatique).
- La molécule d'eau (représentation en modèle compact).

Le passage spontané de l'état atomique à l'état d'édifice polyatomique résulte d'une loi générale en thermodynamique sur l'évolution des systèmes : Tout système évolue spontanément vers l'état qui minimise son énergie et maximise son entropie.

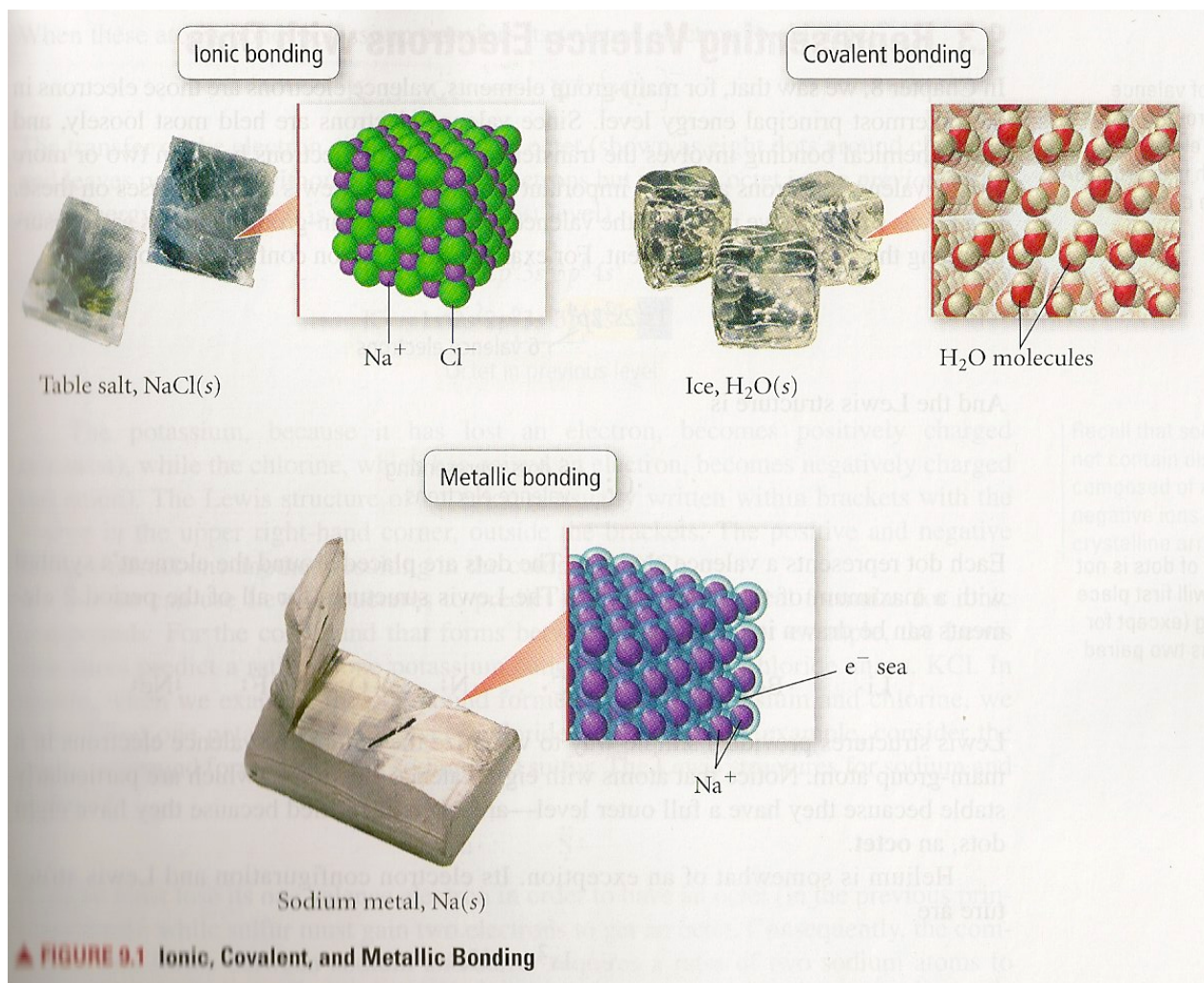
Les interactions qui assurent la cohésion d'une molécule isolée ne dépendent, en première approximation, que de la structure électronique des atomes qui constituent cette molécule. Les molécules sont des assemblages d'atomes liés par des liaisons chimiques résultant d'interactions entre les électrons les plus externes des atomes, c'est-à-dire les **électrons de valence**. Les électrons de cœur sont trop liés au noyau pour pouvoir participer aux liaisons chimiques. De nombreuses questions se posent à nous : pourquoi tous les atomes ne peuvent-ils former des molécules ? Il existe H_2 mais pas He_2 . De quoi dépend la proportion dans laquelle les atomes d'éléments chimiques différents s'unissent ? Il existe O_3 mais pas H_3 . Pour répondre, en partie, à ces questions nous allons utiliser un modèle simple : celui de **Lewis** pour décrire la formation des liaisons covalentes.

2. RAPPELS SUR LA LIAISON CHIMIQUE

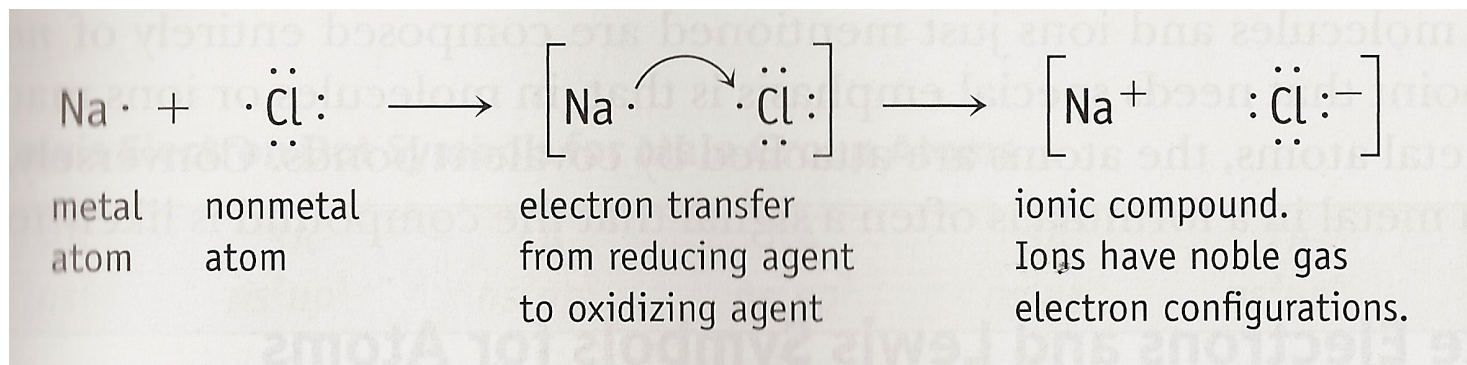
Nous avons déjà parlé de la liaison chimique dans le chapitre intitulé « Structure électronique des atomes », nous allons faire ici quelques rappels. Lorsqu'une réaction chimique a lieu entre deux atomes, leurs électrons de valence se réorganisent pour qu'une force attractive, **une liaison chimique**, prenne naissance entre les atomes. Il y a trois types principaux de liaison (cf. figure 9.1):

✓ IONIQUE, ✓ COVALENTE, ✓ METALLIQUE.

Dans ce chapitre nous allons nous restreindre à l'étude des liaisons ionique et covalente. Nous parlerons de la liaison métallique dans l'étude des cristaux.



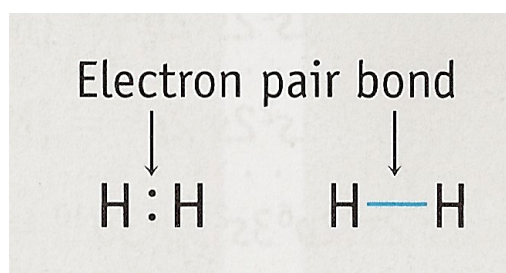
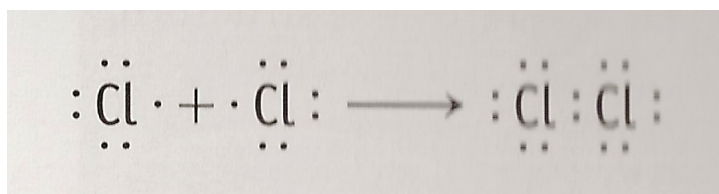
✓ **UNE LIAISON IONIQUE** se forme quand un ou plusieurs électrons de valence sont échangés d'un atome à un autre, il y a donc création d'un ion positif et d'un ion négatif. Comme nous l'avons déjà vu, c'est ce qu'il se passe quand **un atome de sodium (un métal électropositif) réagit avec un atome de chlore (un non-métal électronégatif) comme l'indique la réaction ci-dessous :**



La liaison est assurée par la force électrostatique attractive entre charges de signes contraires.

La cohésion des cristaux ioniques (appelés communément des sels en référence au sel de cuisine, le chlorure de sodium) est assurée par la liaison ionique comme nous le verrons plus en détail dans les prochains chapitres.

✓ **UNE LIAISON COVALENTE**, au contraire, résulte d'un partage équitable des électrons de valence entre **deux atomes en général non métalliques et d'électronégativité similaire** (aucun des deux atomes ne tire la couverture, les électrons, à lui). Dans les molécules comme H_2O , H_2 , CH_3OOH , la cohésion des atomes est assurée par la liaison covalente qui va faire l'objet de ce chapitre.



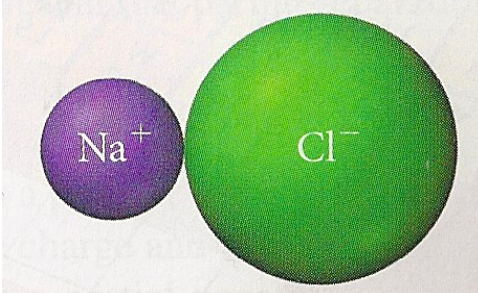
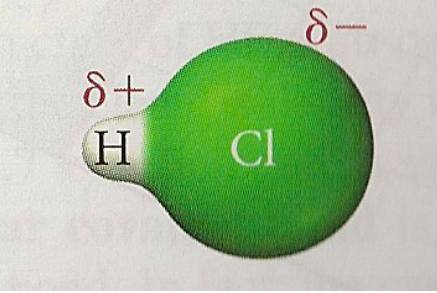
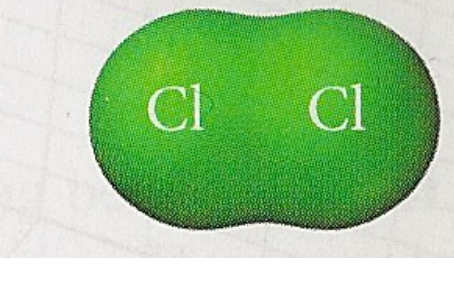
Pour comprendre le modèle de Lewis, un préalable impératif est la connaissance de la structure électronique des atomes. Les tableaux suivants rappellent la structure électronique d'éléments chimiques courants.

Table 8.2 Lewis Electron Dot Symbols for Main Group Atoms

1A ns^1	2A ns^2	3A ns^2np^1	4A ns^2np^2	5A ns^2np^3	6A ns^2np^4	7A ns^2np^5	8A ns^2np^6
Li •	•Be•	•B•	•C•	•N•	•O•	•F•	•Ne•
Na •	•Mg•	•Al•	•Si•	•P•	•S•	•Cl•	•Ar•

Table 8.1 Core and Valence Electrons for Several Common Elements

Element	Periodic Group	Core Electrons	Valence Electrons	Total
<i>Main Group Elements</i>				
Na	1A	$1s^2 2s^2 2p^6 = [\text{Ne}]$	$3s^1$	$[\text{Ne}] 3s^1$
Si	4A	$1s^2 2s^2 2p^6 = [\text{Ne}]$	$3s^2 3p^2$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$
As	5A	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} = [\text{Ar}] 3d^{10}$	$4s^2 4p^3$	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^3$
<i>Transition Elements</i>				
Ti	4B	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 = [\text{Ar}]$	$3d^2 4s^2$	$[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$
Co	8B	$[\text{Ar}]$	$3d^7 4s^2$	$[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$
Mo	6B	$[\text{Kr}]$	$4d^5 5s^1$	$[\text{Kr}] 4d^5 5s^1$

		
<u>LIAISON PUREMENT IONIQUE</u> Entre un atome métallique et un atome non-métallique d'électronégativité très différentes	<u>MOLECULE POLAIRE COVALENTE</u> Entre deux atomes d'électronégativité assez différente	<u>LIAISON PUREMENT COVALENTE</u> Entre deux atomes non-métalliques d'électronégativité similaire

The Continuum of Bond Types

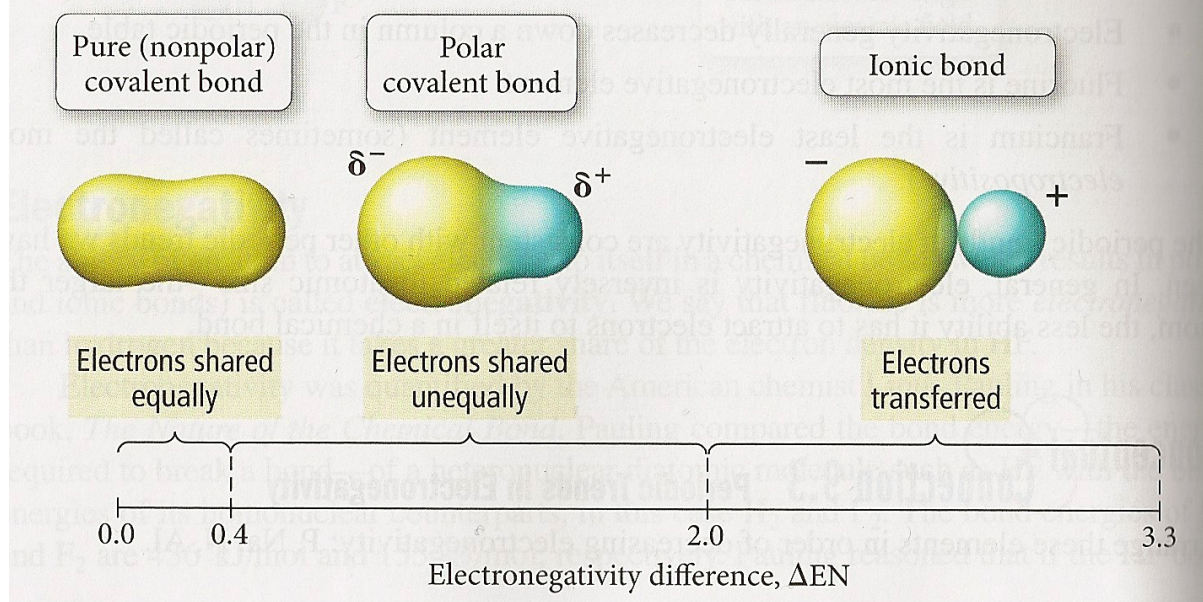


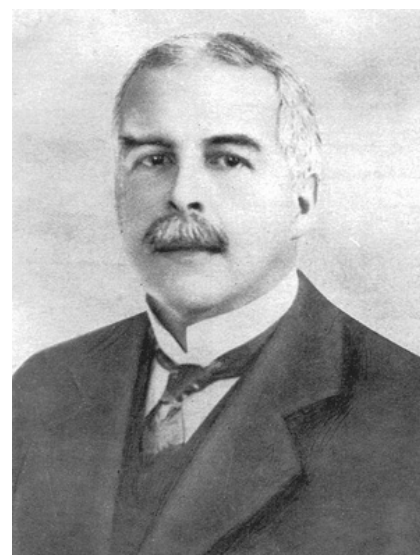
TABLE 9.1 The Effect of Electronegativity Difference on Bond Type

Electronegativity Difference (ΔEN)	Bond Type	Example
Small (0-0.4)	Covalent	Cl_2
Intermediate (0.4-2.0)	Polar covalent	HCl
Large (2.0+)	Ionic	NaCl

II-LA LIAISON COVALENTE LOCALISEE: LE MODELE DE LEWIS (1916)

1. LA LIAISON COVALENTE

Avant que la physique quantique n'apporte des réponses théoriques satisfaisantes aux problèmes d'interactions entre atomes voisins, Lewis imagina le concept de liaison covalente résultant de la mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons de valence par deux atomes. Bien que se trouvant dans l'incapacité de justifier l'existence d'une telle paire (expliquer plus tard par le principe d'exclusion de Pauli), Lewis considérait intuitivement que le rôle de la paire d'électrons était d'attirer à elle les noyaux, les rapprochant ainsi l'un de l'autre.

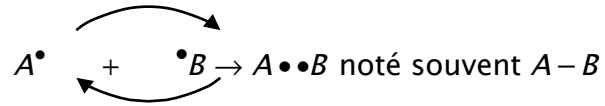


Gilbert Newton Lewis (1875-1946) était un physicien et chimiste américain et un pionnier dans l'explication de la liaison chimique. C'est lui aussi qui attribua le nom photon aux quantas de lumière.

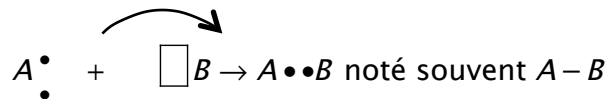
Une liaison covalente est une mise en commun de deux électrons : on parle de doublet de liaison ou doublet liant.

Il existe deux façons pour deux atomes de former une liaison covalente :

→ Les atomes qui s'associent apportent chacun un électron de valence (électron célibataire d'une case quantique), il s'agit d'un processus **monoélectronique**.



→ Un seul des deux atomes fournit le doublet d'électrons tandis que l'autre l'accepte dans une case quantique vide représentée par $\square$: il s'agit d'un processus **biélectronique**.



 représente le déplacement d'un électron et  le déplacement d'un doublet d'électron.

2. FORMATION D'UNE LIAISON COVALENTE : CONDITION DE STABILITE

Les gaz nobles (He, Ne, Ar...) ont leur sous-couche électronique entièrement pleine (voir tableau précédent) ce qui leur assure une très grande stabilité (ils sont très peu, voire pas, réactifs). Pour acquérir cette stabilité, les autres atomes ont deux choix : soit participer à des réactions chimiques pour gagner ou perdre des électrons pour acquérir la structure du gaz noble voisin, soit former des édifices polyatomiques en partageant des électrons.

Les atomes d'un édifice polyatomique tendent à partager autant de doublet d'électrons qu'il leur en est nécessaire pour atteindre la configuration électronique du gaz noble qui le suit, c'est-à-dire la configuration électronique la plus stable.

2-1 Règle du duet

Cette règle concerne les atomes de la **première ligne** du tableau périodique, c'est-à-dire l'atome d'hydrogène. Ce dernier tend à acquérir la configuration électronique de valence de l'hélium (He : $1s^2$), c'est-à-dire deux électrons.

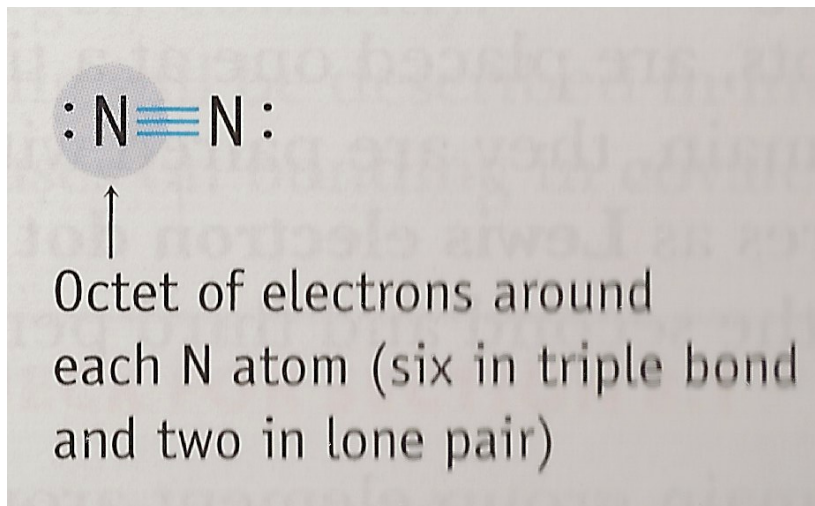
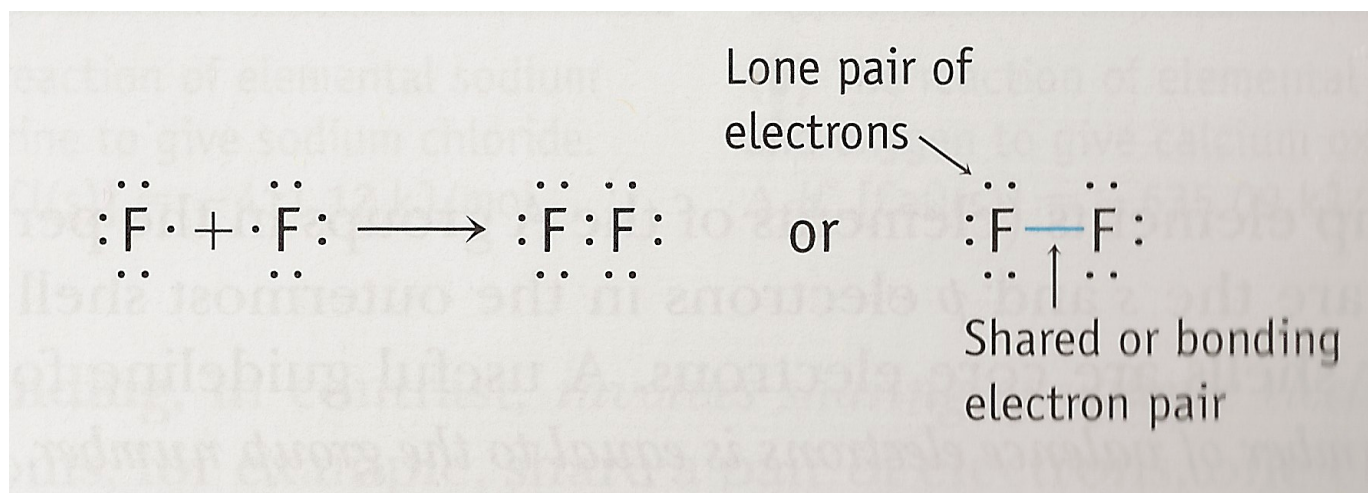
2-2 Règle de l'octet

Cette règle concerne les atomes de la **deuxième ligne** du tableau périodique (ex : ${}_6\text{C}$, ${}_7\text{N}$, ${}_8\text{O}$, ${}_9\text{F}$...). Ces derniers tendent à acquérir la configuration électronique de valence du néon ($\text{Ne}: 2s^2 2p^6$). Ils s'entourent donc de **8 électrons**, on dit aussi qu'ils sont saturés à 8 électrons.

Pour construire les molécules, il faut partir de la structure de valence des atomes (voir le tableau précédent) et assembler les atomes pour que chaque atome soit entouré de 8 électrons.



Les doublets d'électrons qui sont propres à un atome sont appelés **doublets non liants** (lone pair en anglais) **ou libres** par opposition au **doublet liant** (bonding pair en anglais) qui participe à la liaison chimique. Les figures suivantes illustrent le modèle de Lewis.



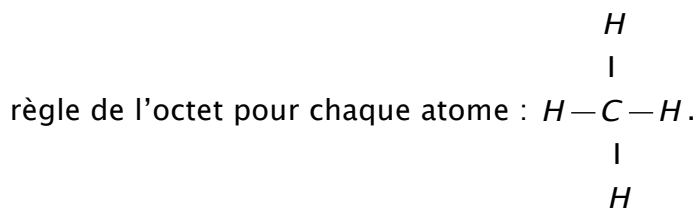
3. LES LIMITES DU MODELE DE L'OCTET

3-1 Etat de valence

Pour certains atomes (C , Be , B), la structure électronique de valence dans l'état fondamental ne permet pas de comprendre la valence de l'atome observé expérimentalement. On est donc amené à construire un état de valence hypothétique. Il ne s'agit que d'un mode pratique de construction.

Exemples :

→ **Atome de carbone** : ${}_6C : 1s^2 2s^2 2p^2$ soit une valence de 2. Expérimentalement, on observe une valence de 4, le méthane CH_4 est tétraédrique. On considère donc l'état de valence suivant pour le carbone : $1s^2 2s^1 2p^3$ soit $\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{C}}\cdot$, une valence de 4. Le schéma de Lewis du méthane respecte ainsi la



→ **Atome de béryllium** : Il en va de même pour le béryllium Be qui est en fait bivalent, on écrit alors $\cdot Be \cdot$.

→ **Atome de bore** : B est en fait trivalent, on écrit alors $\cdot\overset{\cdot}{B}\cdot$.

3-2 Electron célibataire

Prenons l'exemple du monoxyde d'azote NO .

Il est construit à partir de $\cdot\overset{\cdot}{N}\cdot$ et $\cdot\overset{\cdot}{O}\cdot$ soit la formule de Lewis suivante $\cdot\overset{\cdot}{N}=\overset{\cdot}{O}\cdot$. Il s'agit d'un **radical libre** que l'on rencontre souvent comme intermédiaire réactionnel dans les mécanisme en cinétique chimique. L'oxygène (plus électronégatif) est bien entouré de 8 électrons mais l'azote n'est entouré que de 7 électrons. La règle de l'octet n'est plus respectée. L'azote possède un **électron célibataire**.

3-3 Cas des ions : édifices chargés

Pour les ions complexes, on attribue souvent la charge négative à l'atome le plus électronégatif et la charge positive à l'atome le moins électronégatif.

Exemples :

→ **Ion hydroxyde** HO^- : Construction à partir de $\overset{\ominus}{O}\cdot$ et $\cdot H$ soit $\overset{\ominus}{O}-H$.

→ **Ion nitronium** NO_2^+ : Construction à partir de $\cdot\overset{\cdot}{N}\cdot^+$ et 2 $\cdot\overset{\cdot}{O}\cdot$ soit $\overset{\cdot}{O}=N^+=\overset{\cdot}{O}$. Dans ce cas, on a la présence de **doubles liaisons** (c'est une **liaison multiple**).

→ **Ion oxonium** H_3O^+ : Construit à partir de l'oxygène trivalent $\cdot\overset{\cdot}{O}\cdot^+$ ce qui donne $\begin{array}{c} H-\overset{\oplus}{O}-H \\ | \\ H \end{array}$. Cette

fois l'électronégativité n'est pas respectée.

3-4 Atome au-delà de la deuxième ligne du tableau périodique.

La situation devient plus compliquée, les atomes peuvent engager plus de 4 liaisons simples, on dit que les atomes sont **hypervalents**. On retiendra que :

Les atomes des éléments de la seconde ligne (ou période) ne peuvent jamais être entourés de plus de huit électrons.

Les atomes des éléments des lignes suivantes **peuvent être entourés de plus de huit électrons**. Pour ces atomes, la valence maximale est égale au nombre d'électrons de la couche externe.

Exemples:

→ **Le phosphore** $_{15}P$: structure électronique $3s^2 3p^3$, $\cdot\bar{P}\cdot$. Le phosphore trivalent se rencontre dans PH_3 et PCl_3 . Il peut aussi avoir une valence de 5 (valence maximale) dans PH_5 soit $\cdot\ddot{P}\cdot$, $3s^1 3p^2 3d^1$.

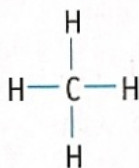
→ **Le soufre** $_{16}S$: structure électronique $3s^2 3p^4$, $\cdot\bar{S}\cdot$. Le soufre est divalent dans H_2S mais aussi tétravalent $\cdot\ddot{S}\cdot$ comme dans SF_4 ou hexavalent (valence maximale) dans $\cdot\ddot{S}\cdot$ comme dans SF_6 .

4. EXEMPLES DE STRUCTURES DE LEWIS DE MOLECULES ET D'IONS

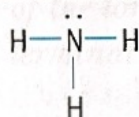
Ici les doublets non-liants sont notés avec deux points et non avec un tiret. Les deux notations sont utilisées. Il ne faut bien sûr pas connaître par cœur la structure de Lewis des molécules, il faut être capable de les retrouver, à vous de vous entraîner.

Lewis Structures of Common Hydrogen-Containing Molecules and Ions of Second-Period Elements

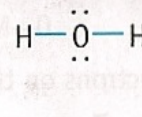
CH_4
methane



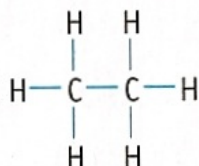
NH_3
ammonia



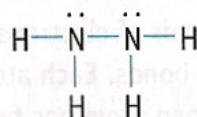
H_2O
water



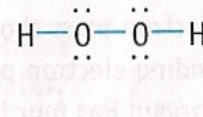
C_2H_6
ethane



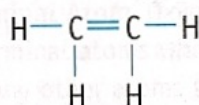
N_2H_4
hydrazine



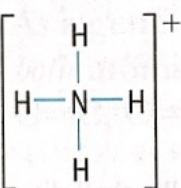
H_2O_2
hydrogen peroxide



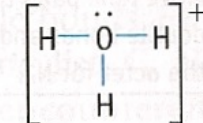
C_2H_4
ethylene



NH_4^+
ammonium ion



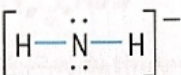
H_3O^+
hydronium ion



C_2H_2
acetylene



NH_2^-
amide ion



OH^-
hydroxide ion

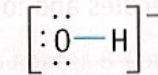


Table 8.4 Lewis Structures of Common Oxoacids and Their Anions

HNO_3 acid nitrique		H_3PO_4 phosphoric acid		H_2SO_4 sulfuric acid	
NO_3^- ion nitrate		PO_4^{3-} phosphate ion		HSO_4^- hydrogen sulfate ion	
$HClO_4$ acide perchlorique		$HOCl$ hypochlorous acid		SO_4^{2-} sulfate ion	
ClO_4^- ion perchlorate		OCl^- hypochlorite ion			

Table 8.5 Some Common Isoelectronic Molecules and Ions

Formulas	Representative Lewis Structure	Formulas	Representative Lewis Structure
BH_4^-, CH_4, NH_4^+		CO_3^{2-}, NO_3^-	
NH_3, H_3O^+		$PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^-$	
CO_2, OCN^-, SCN^-, N_2O NO_2^+, OCS, CS_2			

III-ORDRES DE GRANDEUR SUR LA LIAISON COVALENTE

1. Ordre de grandeur de la longueur de la liaison covalente (à connaître !)

Bond	Bond Length (pm)	Bond Strength (kJ/mol)
$C \equiv C$	120 pm	837 kJ/mol
$C = C$	134 pm	611 kJ/mol
$C - C$	154 pm	347 kJ/mol

TABLE 9.4 Average Bond Lengths

Bond	Bond Length (pm)	Bond	Bond Length (pm)	Bond	Bond Length (pm)
H—H	74	C—C	154	N—N	145
H—C	110	C=C	134	N=N	123
H—N	100	C≡C	120	N≡N	110
H—O	97	C—N	147	N—O	136
H—S	132	C=N	128	N=O	120
H—F	92	C≡N	116	O—O	145
H—Cl	127	C—O	143	O=O	121
H—Br	141	C=O	120	F—F	143
H—I	161	C—Cl	178	Cl—Cl	199
				Br—Br	228
				I—I	266

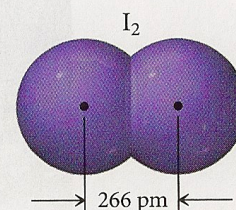
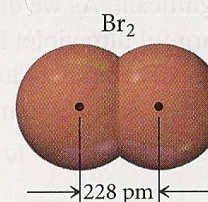
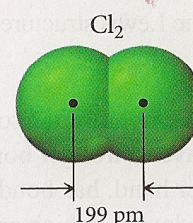
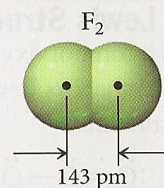
Bond	Bond Length (pm)	Bond Strength (kJ/mol)
N—F	139	272
N—Cl	191	200
N—Br	214	243
N—I	222	159

2. Ordre de grandeur de l'énergie de la liaison covalente (à connaître !)

TABLE 9.3 Average Bond Energies

Bond	Bond Energy (kJ/mol)	Bond	Bond Energy (kJ/mol)	Bond	Bond Energy (kJ/mol)
H—H	436	N—N	163	Br—F	237
H—C	414	N=N	418	Br—Cl	218
H—N	389	N≡N	946	Br—Br	193
H—O	464	N—O	222	I—Cl	208
H—S	368	N=O	590	I—Br	175
H—F	565	N—F	272	I—I	151
H—Cl	431	N—Cl	200	Si—H	323
H—Br	364	N—Br	243	Si—Si	226
H—I	297	N—I	159	Si—C	301
C—C	347	O—O	142	S—O	265
C=C	611	O=O	498	Si=O	368
C≡C	837	O—F	190	S=O	523
C—N	305	O—Cl	203	Si—Cl	464
C=N	615	O—I	234	S=S	418
C≡N	891	F—F	159	S—F	327
C—O	360	Cl—F	253	S—Cl	253
C=O	736*	Cl—Cl	243	S—Br	218
C≡O	1072			S—S	266
C—Cl	339				

*799 in CO₂.

Bond Lengths


▲ Bond lengths in the diatomic halogen molecules.