

Les molécules : première approche

Nous nous proposons ici d'étudier une première approche de la molécule n'utilisant pas la mécanique quantique. Celle-ci permet de répondre rapidement à deux questions concernant d'une part l'agencement des atomes les uns par rapport aux autres (structure développée plane), et d'autre part la géométrie de la molécule (agencement spatial des atomes).

I. Théorie de Lewis : liaison covalente

1. Principe

Les atomes d'une molécule vont s'associer en mettant en commun des électrons de façon à former des doublets afin que chaque atome tende vers la configuration électronique du gaz rare voisin.¹ Ces électrons sont les *électrons liants* qui, attirés par les deux noyaux et localisés principalement entre eux, sont responsables de la stabilité de la molécule. Ils constituent la *liaison covalente*.

Seuls les électrons de valence² sont impliqués dans la formation de liaison covalente.

Prenons par exemple l'atome d'hydrogène (H, $1s^1$) : le gaz noble voisin est l'hélium (He, $1s^2$), deux atomes H, par mise en commun de 2 électrons, vont constituer une molécule H_2 :



Prenons maintenant l'atome de fluor (F, $2s^2 2p^5$) : il manque un électron à F pour atteindre la configuration du néon (Ne, $2s^2 2p^6$), gaz rare voisin. Dans la molécule de H-F, la mise en commun d'un électron de H et d'un électron de F permet à chacun des deux atomes d'acquérir la structure électronique du gaz noble correspondant.



Dans cette molécule, F est entouré par 4 doublets : 1 doublet liant et 3 non liants.

¹ Les gaz rares de configuration $ns^2 np^6$ ont leur couche de valence entièrement remplie. Ces éléments sont donc particulièrement stables et existent "non associés" à l'état gazeux.

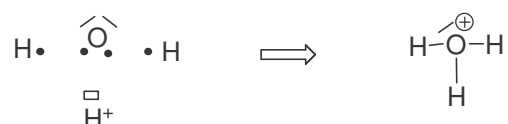
² Les électrons de valence sont les électrons des couches périphériques (contrairement aux électrons de cœur).

3. Charges formelles

Une liaison entre deux atomes peut résulter :

- ✓ soit de la mise en commun par chaque atome d'un électron. Chaque atome fournit 1 électron pour former le doublet liant (voir les exemples précédents).
- ✓ soit de la mise en commun d'un doublet d'électrons d'un atome vers un autre atome possédant une lacune électronique. Une telle liaison fait apparaître des **charges formelles**.

Pour former l'ion H_3O^+ , il y a création d'une liaison entre O et H^+ par mise en commun d'un doublet non liant de O avec un ion H^+ (possédant une lacune électronique). L'oxygène, ayant cédé un doublet qu'il va partager avec un hydrogène, acquiert alors une charge positive appelée charge formelle.



Cette charge est dite formelle car le doublet liant est supposé également partagé entre les deux atomes liés, sans tenir compte de la différence d'électronégativité de ces derniers.

La charge formelle n d'un atome se calcule en comparant le nombre n_i d'électrons de valence dans l'atome isolé et le nombre n_l d'électrons total autour de l'atome lié (nombre de doublets non liants multiplié par deux + nombre de liaison).

$$n = n_i - n_l$$

En effet, il faut tenir compte du fait qu'un doublet liant est équitablement partagé entre les deux atomes qui se lient (ces électrons ne comptent donc que pour 1 dans le calcul de n_l) alors qu'un doublet non liant appartient en propre à l'atome sur lequel il est localisé (il compte pour 2).³

Ainsi dans l'ion H_3O^+ , l'atome d'O compte 3 doublets liants donnant donc $3 \times (1 \text{ électron})$ et un doublet non liant apportant 2 électrons soit 5 électrons au total, alors que O possède à l'origine 6 électrons de valence. La charge formelle est donc $n = 6 - 5 = +1$: par rapport à l'atome libre, O a perdu un électron d'où sa charge positive. Par contre, H n'a pas de charge car son environnement électronique est le même que dans l'atome isolé (1 électron).

³ La prise en compte des doublets liants s'effectue différemment selon que le calcul vise à la vérification de l'octet (chaque paire appartient aux deux atomes qu'elle associe) ou à la détermination de leur charge formelle (1 électron de la paire est attribué à chaque atome).

4. Extension de la règle de l'octet

A partir de la troisième période de la classification, il est classique d'observer jusqu'à 6 liaisons autour d'un atome. La présence d'orbitales atomiques $3d$ permet à ces atomes d'avoir plus de 8 électrons sur la couche de valence. La règle de l'octet n'est plus satisfaite.

Ainsi le soufre (S, $2s^2 2p^4$) possède 6 électrons de valence, il peut engager jusqu'à 6 liaisons comme dans SF_6 par exemple. Le phosphore (P, $2s^2 2p^3$) avec 5 électrons de valence peut donner des composés pentavalents comme PCl_5 par exemple.



II. Théorie de la mésomérie

1. Insuffisances et limites de la théorie de Lewis

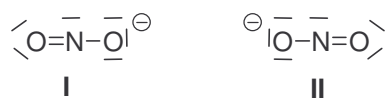
Considérons l'ion nitrite NO_2^- dont la formule de Lewis s'écrit :



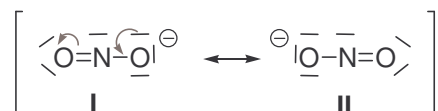
Cette formule différencie les deux atomes d'oxygène : l'un est doublement lié à l'azote et l'autre simplement lié mais porte une charge formelle négative. Or l'étude expérimentale de l'ion nitrite montre que les deux distances azote-oxygène sont égales et que les deux atomes d'oxygène sont indiscernables. Cet exemple montre la limite et l'insuffisance de la théorie de Lewis. On pourrait en citer bien d'autres.

2. Mésomérie

Reprenons l'exemple de l'ion nitrite, NO_2^- . On peut, en fait, écrire deux formules de Lewis, notées **I** et **II**, pour cet ion :



Ces deux formes prises séparément présentent les mêmes inconvénients (différenciation des deux oxygènes). La *théorie de la mésomérie* prédit que la formule de l'ion nitrite n'est ni **I** ni **II** mais une superposition de ces deux formes, appelées *formes mésomères* ou *formules de résonance*. On représente conventionnellement ces deux formes entre crochets séparées par une flèche à double sens.⁴



Les flèches (grisées) indiquent le transfert d'électrons permettant de passer de la forme **I** à la forme **II**.

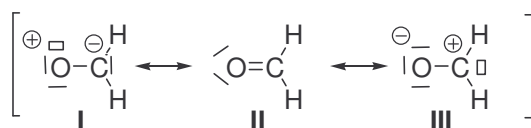
Une répartition réelle des électrons dans la molécule est obtenue en imaginant que l'on superpose l'ensemble des formes mésomères.

De manière générale, des formes mésomères apparaissent pour une molécule à chaque fois qu'une liaison multiple associe deux atomes.

Cette écriture trouve essentiellement son intérêt dans l'écriture de Lewis des systèmes π -conjugués, possédant des doubles liaisons, des doublets libres ou des lacunes conjugués. Un exemple de molécule conjuguée est le benzène, pour lequel il est possible d'écrire au moins deux formes mésomères : ces deux formes ont le même poids.



Comme nous l'avons vu pour l'ion nitrite, la délocalisation des électrons entraîne une délocalisation de la charge mais l'écriture de formes mésomères peut faire apparaître des charges. Ainsi, le formaldéhyde peut s'écrire de différentes manières :



⁴ Attention, cette flèche ne traduit pas l'existence d'un équilibre entre les deux formes puisqu'aucune de ces formes ne représente une forme existante.

Cependant, la forme **II** est la plus représentative. En effet, les formes mésomères qui décrivent les configurations les plus stables d'une molécule ou d'un ion sont celles pour lesquelles la somme des valeurs absolues des charges formelles est minimale. *La forme ne faisant pas apparaître de séparation de charges est celle qui a le plus de poids dans la représentation de Lewis de la molécule.*

De plus, la forme **I** a peu de poids car les formes mésomères les plus probables sont celles qui attribuent la charge négative à l'atome le plus électronégatif ou la charge positive à l'atome le plus électropositif.

III. Théorie de Gillespie : VSEPR

Une fois écrite la formule de Lewis d'une molécule ou d'un ion, il convient de préciser la géométrie de l'entité. La théorie de Gillespie permet de trouver l'agencement spatial des substituants autour d'un atome central par de simples considérations électrostatiques.

1. Principe

Cette théorie est appelée VSEPR pour Valence Shell Electrons Pair Repulsion, ou répulsion des paires d'électrons de la couche de valence.

Soit un atome A lié par p simples liaisons à p atomes X (ou groupes d'atomes) et entouré par q doublets non liants notés E. Cette molécule s'écrit AX_pE_q . L'atome A est ainsi entouré de $p+q$ doublets.

Gillespie postule que ces $p+q$ doublets vont s'éloigner au maximum les uns des autres de façon à minimiser les répulsions électroniques. De la géométrie adoptée par ces $p+q$ doublets, on déduit l'agencement des substituants autour de l'atome A.

2. Résultats

a. différentes géométries

La somme $p+q$ définit la géométrie autour de l'atome A :

$p+q = 2$ molécule linéaire

$p+q = 3$ molécule plane triangulaire

$p+q = 4$	molécule tétraédrique
$p+q = 5$	molécule bipyramidale à base triangulaire
$p+q = 6$	molécule bipyramidale à base carrée ou molécule octaédrique

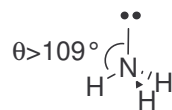
Vous trouverez en annexe de ce chapitre les différentes géométries possibles compte tenu du nombre de doublets liants et non liants autour de l'atome A.

b. Ajustements

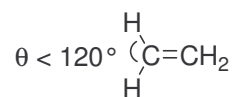
Cette théorie générale peut être affinée par une analyse des différents doublets mis en jeu.

Un doublet libre E est plus répulsif donc plus « encombrant » qu'un doublet liant X. Un doublet non liant occupe donc plus d'espace qu'un doublet liant. Ceci entraîne une déformation de la géométrie de base.

Par exemple, la molécule d'ammoniac NH_3 n'est pas un tétraèdre régulier mais plutôt un tétraèdre déformé par la présence d'un doublet non liant sur N.



De même, une double liaison est plus répulsive, donc plus encombrante, qu'une simple liaison. Dans une molécule d'éthylène l'angle entre les deux liaisons C-H est légèrement inférieur à 120° .



S'il y a plusieurs géométries possibles, la plus stable est celle qui laisse le plus de place aux doublets les plus encombrants.