

# ATOMES ET MOLÉCULES

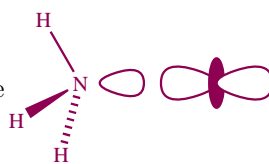
## chapitre 4

### Liaisons covalentes

Les gaz inertes de la 18<sup>e</sup> colonne, de configurations électroniques telles que toutes les sous-couches occupées sont entièrement remplies, sont particulièrement stables, et existent à l'état de gaz monoatomiques. Les autres éléments, au contraire, n'existent pas à l'état monoatomique, mais sous la forme d'entités associant différents atomes. Ces associations peuvent résulter principalement de trois types d'interactions : interaction métallique, interaction ionique ou interaction covalente. C'est cette dernière qui explique la formation des molécules. La théorie de la liaison covalente est due à Gilbert Lewis. Largement empirique, elle permet d'expliquer correctement la formation des molécules, et de justifier leurs propriétés. Elle est dorénavant surpassée par la théorie des orbitales moléculaires, basée sur la théorie quantique, et qui repose sur des postulats plus fondamentaux que la théorie de Lewis, mais exige des calculs très complexes.

Plan du chapitre.

1. Différents types de liaisons
2. Le modèle de Lewis de la liaison covalente
  - 2.1 Création d'une liaison covalente
  - 2.2 Principe de Lewis
  - 2.3 Liaisons simples et liaisons multiples
  - 2.4 Représentation de Lewis d'une molécule
  - 2.5 Molécules isoélectroniques
  - 2.6 Exceptions au principe de Lewis ; hypervalence
3. Géométrie des molécules
  - 3.1 Importance de la géométrie des molécules
  - 3.2 Théorie VSEPR
  - 3.3 Géométries courantes
  - 3.4 Déformation des molécules
4. Effets électroniques dans les molécules
  - 4.1 Longueur et énergie de liaison
  - 4.2 Polarité des liaisons et des molécules
  - 4.3 Effet inductif
5. Réactivité des molécules
  - 5.1 Radicaux
  - 5.2 Acides et bases de Lewis



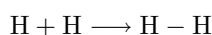
certains droits réservés  
ne peut pas être vendu

# 1 Différents types de liaisons.

Dans tous les cas, les atomes au sein d'un système tendent à s'organiser pour minimiser l'énergie de ce système. On sait que les gaz inertes sont très stables, car toutes leurs sous-couches occupées sont entièrement remplies. Ils existent donc sous forme monoatomique. Afin de minimiser leur énergie, les autres atomes ont tendance à perdre ou à gagner des électrons pour atteindre la configuration du gaz inerte qui les suit ou qui les précède dans la classification périodique.

Ainsi, le sodium Na ( $3s^1$ ) donne facilement le cation  $\text{Na}^+$  de même configuration que le néon Ne ( $1s^2 2s^2 2p^6$ ); le chlore Cl ( $3s^2 3p^5$ ) gagne facilement un électron pour donner  $\text{Cl}^-$  de même configuration que l'argon Ar ( $3s^2 3p^6$ ). On comprend dès lors que Na et Cl puissent s'associer selon un édifice comportant des anions  $\text{Cl}^-$  et des cations  $\text{Na}^+$ , qui s'attirent par une force de Coulomb. D'une façon très générale, une **liaison ionique** correspond à l'association de deux, ou plus, types d'ions par des interactions électrostatiques. En pratique, le modèle des liaisons ioniques marche bien si la différence d'électronégativité entre les atomes qui fournissent les ions est grande.

Quand des atomes aux électronégativités proches s'associent, le modèle de la liaison ionique est inadapté. Le cas extrême est l'association de deux atomes identiques, par exemple :



La liaison ici créée est une **liaison covalente**, dans laquelle il y a mise en commun de deux électrons entre deux atomes. C'est ce qu'on va étudier au cours de ce chapitre. Lorsque la différence d'électronégativité entre les deux atomes est intermédiaire, il se forme une liaison qui n'est plus covalente sans être tout à fait ionique; on parle de *liaison iono-covalente*.

Le cas des métaux à l'état solide est particulier. Dans ceux-ci, des atomes sont empilés les uns sur les autres, en cédant un ou plusieurs électrons, qui deviennent libres de circuler dans le réseau. On dit parfois qu'on a un empilement de cations baignant dans une mer d'électrons libres. La théorie de la **liaison métallique** repose sur des bases physiques totalement différentes de celles qui permettent d'interpréter les liaisons ioniques et covalentes.

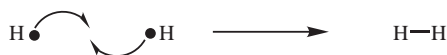
Il existe également des liaisons entre des édifices moléculaires, qu'on appelle **liaisons intermoléculaires**, qui seront étudiées ultérieurement.

certains droits réservés  
ne peut pas être vendu

## 2 Le modèle de Lewis de la liaison covalente.

### 2.1 Création d'une liaison covalente.

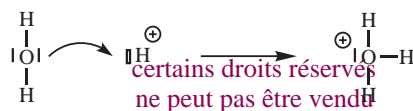
Si deux atomes possèdent chacun un électron célibataire, c'est-à-dire un électron seul dans une orbitale atomique, ils peuvent **mettre en commun** ces **deux électrons célibataires** pour former une liaison covalente. C'est le cas de la formation de la molécule de dihydrogène : chaque atome d'hydrogène possède un seul électron dans la sous-couche 1s :



C'est également le cas de la formation de la molécule d'ammoniac  $\text{NH}_3$ . L'atome d'azote ( $2s^2 2p^3$ ) possède trois électrons célibataires dans les trois orbitales atomiques de la sous-couche 2p, et chaque atome d'hydrogène un électron dans la sous-couche 1s :



Certains atomes possèdent une orbitale atomique de valence pleine; on dit qu'ils possèdent un **doublet d'électrons**, appelé aussi une **paire libre** ou une **paire non-liante**. D'autres atomes possèdent une orbitale atomique de valence vide; on dit qu'ils possèdent une **lacune électronique**. Les premiers peuvent mettre en commun une paire non liante avec les seconds. Les deux électrons qui forment la liaison sont alors fournis par un seul des deux atomes. C'est le cas de la formation de l'ion hydronium, à partir de l'ion  $\text{H}^+$  qui possède une **lacune électronique** (orbitale atomique 1s vide), et de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau, qui possède deux paires non liantes :



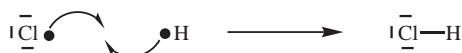
### 2.2 Principe de Lewis.

Lewis a énoncé, en 1916, le principe qui porte son nom :

dans un édifice moléculaire, chaque atome adopte la configuration externe la plus stable, c'est-à-dire celle du gaz inerte qui le suit dans la classification périodique.

L'atome d'hydrogène ( $1s^1$ ) tend à avoir deux électrons autour de lui. Il le fait en partageant son électron de valence avec un autre électron célibataire; c'est le cas dans  $\text{H}_2$  ou dans  $\text{NH}_3$ .

Pour les deuxième et troisième périodes (sous-couches  $ns$  et  $np$  occupées, avec  $n = 2$  ou  $3$ ), la **règle de l'octet** s'applique : les atomes tendent à **s'entourer de huit électrons** pour acquérir la configuration du gaz inerte qui suit ( $ns^2 np^6$ ). Si un atome possède  $n_v$  électrons de valence, il va engager  $8 - n_v$  liaisons avec d'autres atomes qui vont mettre en commun avec lui  $8 - n_v$  électrons. C'est ce qui se passe lors de la formation du chlorure d'hydrogène. Le chlore possède 7 électrons de valence ( $2s^2 2p^5$ ), et s'associe donc avec un atome d'hydrogène qui apporte un électron. Dans la molécule finale, le chlore est entouré de 8 électrons, six localisés sur lui dans les trois paires non liantes, et deux partagés avec l'atome d'hydrogène dans la liaison :



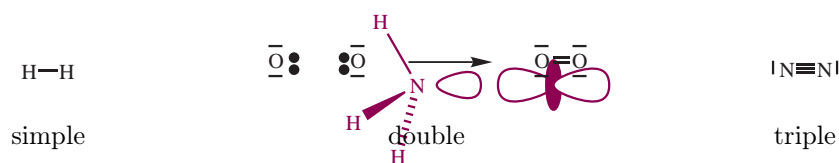
Au-delà de la troisième période (sous-couches  $ns$ ,  $np$  et  $(n-1)d$  occupées), il faut distinguer les éléments du bloc p et ceux du bloc d. En effet, pour un élément de configuration de valence  $ns^2(n-1)d^{10}np^x$ , les électrons d ne sont pas des électrons de valence, et la règle de l'octet s'applique. La formation de HBr est absolument similaire à celle de HCl.

Pour les métaux de transition, en revanche, les sous-couches d sont de valence, et la règle des 18 électrons s'applique : un atome tend à acquérir la configuration du gaz inerte qui le suit, soit  $ns^2(n-1)d^{10}np^6$ . Les édifices chimiques qui en résultent ne sont pas au programme.

Si les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène la respectent presque toujours, les exceptions à la règle de l'octet sont fréquentes. Les éléments du bloc s sont presque toujours déficitaires par rapport à l'octet. C'est dans le bloc p que la règle de l'octet s'applique le mieux, mais certaines exceptions très classiques seront signalées au paragraphe 2.6.

## 2.3 Liaisons simples et liaisons multiples.

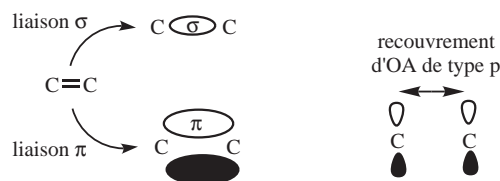
Deux atomes peuvent engager une, deux ou trois liaisons (enfin) avec l'autre. Dans la molécule  $H_2$ , il y a un partage de deux électrons dans une seule liaison. On parle alors d'une **liaison simple**. Quand plus d'une liaison est engagée, on a affaire à une **liaison multiple**. Les atomes sont liés par une **liaison double** dans la molécule de dioxygène  $O_2$ , et par une **liaison triple** dans la molécule de diazote  $N_2$ .



Une liaison simple est une liaison de type  $\sigma$ , dans laquelle les électrons de la liaison sont **localisés sur l'axe de la liaison**, c'est-à-dire directement entre les deux noyaux. Les liaisons  $\sigma$  constituent le squelette de la molécule. Elles ont les caractéristiques suivantes :

- elles sont de symétrie de révolution autour de l'axe de la liaison, et il y a **libre rotation autour de la liaison** ;
- leurs énergies sont importantes, jusqu'à  $500 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Dans une liaison multiple, il y a deux types de liaisons. Il y a toujours une liaison  $\sigma$  ; la ou les deux autre(s) liaison(s) est (sont) dite(s) liaison(s) de type  $\pi$  ; les électrons y sont localisés hors de l'axe de la liaison.



Une liaison  $\pi$  a les caractéristiques suivantes :

- elle n'existe que si une liaison  $\sigma$  existe déjà entre les deux atomes de la liaison ;
- la rotation autour de la liaison est bloquée ;
- son énergie est plus faible que la liaison  $\sigma$  entre les deux atomes.

## 2.4 Représentation de Lewis d'une molécule.

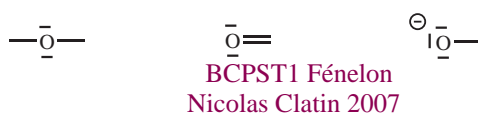
La **représentation de Lewis** consiste à indiquer où se trouvent les électrons de valence des atomes dans un édifice chimique. On rappelle qu'on ne s'intéresse qu'aux électrons de valence, car eux seuls sont responsables des propriétés chimiques des éléments, donc des molécules.

Trouver une représentation de Lewis n'est pas toujours évident ; il faut un peu de flair et d'habitude. Pour les molécules les plus simples, on peut deviner la formule de Lewis en écrivant les atomes avec leur(s) doublet(s) et leur(s) électron(s) célibataire(s), puis en imaginant des liaisons de sorte que chaque atome respecte la règle de l'octet.

### 2.4.1 Structure des atomes courants.

Pour les molécules simples, on peut énoncer les règles suivantes :

- H n'est engagé que dans une seule liaison, il est donc aux extrémités des molécules ;
- dans les composés inorganiques, H est souvent lié à O ou à N (mais pas toujours) ;
- le carbone est tétravalent ;
- O est présent sous trois formes principales :



### 2.4.2 Décompte des électrons.

Soit une molécule comportant  $n_v$  électrons de valence, somme des électrons de valence de tous les atomes qui la constituent, auxquels il faut ajouter (respectivement retrancher) un ou plusieurs électrons si la molécule porte une charge globale négative (respectivement positive). On appelle  $n_m$  le nombre maximal d'électrons nécessaires pour remplir les sous-couches de valence de tous les atomes de la molécule (2 pour chaque H, 8 pour chacun des atomes qui respectent la règle de l'octet).

Le nombre d'**électrons liants**  $n_e^\ell$  est le nombre d'électrons à mettre en commun pour que tous les atomes respectent la règle de l'octet :

$$n_e^\ell = n_m - n_v \quad (1)$$

Une liaison étant constituée de 2 électrons, le nombre de liaisons  $n_\ell$  dans la molécule est :

$$n_\ell = \frac{n_e^\ell}{2} \quad (2)$$

Par exemple l'ion nitrate  $\text{NO}_3^-$  est composé de quatre atomes qui respectent la règle de l'octet, donc  $n_m = 4 \times 8 = 32$ . Par ailleurs, N possède 5 électrons de valence et O en possède 6, donc, en n'oubliant pas l'électron excédentaire responsable de la charge globale négative, on a :  $n_v = 5 + 6 \times 3 + 1 = 24$ . On en déduit  $n_e^\ell = 8$  ; c'est-à-dire qu'il y a 4 liaisons dans l'ion nitrate.

Le nombre d'**électrons non liants**  $n_e^{n\ell}$ , c'est-à-dire d'électrons non engagés dans une liaison, est :

$$n_e^{n\ell} = n_v - n_e^\ell \quad (3)$$

Ces électrons non liants sont répartis en  $n_{\text{dn}\ell}$  doublets non liants :

$$n_{\text{dn}\ell} = \frac{n_e^{n\ell}}{2} \quad (4)$$

L'ion nitrate possède 16 électrons non liants, qui constituent 8 doublets non liants.

Dans le cas où  $n_v$  est impair, il y a nécessairement un électron célibataire ; le nombre d'électrons liants est alors :

$$n_e^\ell = n_m - n_v - 1 \quad (5)$$

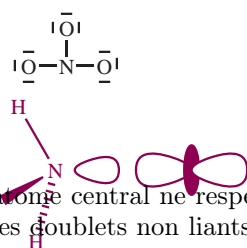
### 2.4.3 Méthode pratique de détermination de la structure de Lewis.

La méthode suivante est valable pour les molécules simples (mais peut être adaptée pour les molécules plus complexes).

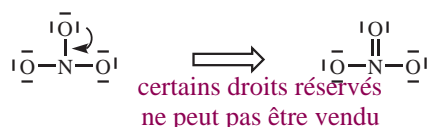
- Identifier l'atome de plus grande valence ; celui-ci est au centre de la molécule.
- Relier les atomes périphériques à l'atome central par des liaisons simples.
- Positionner les doublets non liants sur les atomes périphériques de sorte qu'ils satisfassent à la règle de l'octet, puis, s'il en reste, sur l'atome central.
- Si l'atome central ne respecte pas la règle de l'octet, transformer un ou plusieurs doublet(s) d'un ou plusieurs atome(s) périphérique(s) en une ou plusieurs liaison(s) multiple(s) avec l'atome central.

Dans l'exemple de l'ion nitrate  $\text{NO}_3^-$ , la valence de l'azote est 3, et celle de l'oxygène vaut 2. C'est donc l'azote qui est l'atome central, relié à chacun des trois atomes d'oxygène, ce qui nécessite 3 doublets liants soit 6 électrons. On a déjà calculé que l'ion nitrate possède 24 électrons de valence, soit 12 doublets. On a déjà placé 6 électrons ; il en reste donc 18, qui se répartissent en 9 doublets non liants. Ces doublets non liants peuvent être placés sur les trois atomes d'oxygène afin que ceux-ci soient entourés de 8 électrons :

BCPST1 Fénélon  
Nicolas Clatin 2007



Tous les électrons ont été positionnés, mais l'atome central ne respecte pas la règle de l'octet : il n'a que 6 électrons autour de lui. On doit transformer un des doublets non liants sur un atome d'oxygène en une liaison entre N et O :



### 2.4.4 Charges formelles.

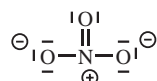
Dans la molécule, chaque atome porte une **charge formelle** éventuellement nulle, notée ici  $\tilde{q}$ , qui caractérise l'excès ou le défaut d'électrons d'un atome au sein de la molécule par rapport à son nombre d'électrons de valence à l'état neutre. En appelant :

- $\tilde{n}_v$  le nombre d'électrons de valence de l'atome,
- $\tilde{n}_\ell$  le nombre de liaisons partant de cet atome,
- $\tilde{n}_e^{nl}$  le nombre d'électrons non liants localisés sur cet atome,

la charge formelle portée par l'atome est :

$$\tilde{q} = \tilde{n}_v - \tilde{n}_\ell - \tilde{n}_e^{nl} \quad (6)$$

Cette charge est la différence entre le nombre d'électrons de valence de l'atome à l'état neutre, et le nombre d'électrons que porterait cet atome si on partageait les deux électrons de chaque liaison équitablement entre les atomes qui la constitue. Pour l'ion nitrate, le calcul des charges formelles conduit à la représentation de Lewis finale suivante :



La somme des charges formelles de tous les atomes est égale à la charge totale  $Q$  de la molécule. Pour une molécule comportant  $p$  atomes :

$$Q = \sum_{j=1}^p \tilde{q}_j \quad (7)$$

### 2.4.5 Pièges fréquents.

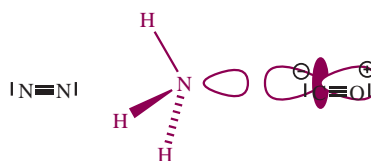
Certaines structures sont parfois tentantes, mais peu probables :

- les molécules inorganiques sont rarement cycliques (mais cela arrive),
- l'énergie de la liaison simple O-O étant faible, cette liaison est peu stable, et n'existe donc que dans quelques composés peu fréquents et très réactifs, les *peroxydes*,
- dans le cas où la molécule possède un nombre impair d'électrons de valence, il faut préférer la représentation de Lewis dans laquelle un des atomes a 7 électrons autour de lui plutôt que 9 (il y a des exceptions).

## 2.5 Molécules isoélectroniques.

Il s'agit de molécules ayant le même nombre d'atomes, et dont le nombre total d'électrons de valence est le même. Leurs formules de Lewis sont identiques dans l'enchaînement des liaisons  $\sigma$  et  $\pi$  ; les charges formelles peuvent en revanche être différentes.

C'est le cas du diazote  $N_2$  et du monoxyde de carbone CO, pour lesquels le nombre d'électrons de valence est égal à 10 (5 + 5 pour  $N_2$ , et 4 + 6 pour CO) :



On remarquera que la molécule de monoxyde de carbone présente une structure de Lewis inhabituelle pour les deux atomes : un carbone chargé négativement, et un oxygène engageant une triple liaison et chargé positivement.

La molécule de méthane  $CH_4$  et l'ion ammonium  $NH_4^+$  sont également isoélectroniques : 4 + 4 × 1 électrons de valence dans le méthane, et, en n'oubliant pas l'électron déficitaire responsable de la charge positive, 5 + 4 × 1 - 1 dans l'ammonium.



## 2.6 Exceptions au principe de Lewis ; hypervalence.

Les exceptions à la règle de l'octet sont très nombreuses. Les plus utiles à connaître concernent les éléments du bloc p. Les éléments du bloc p de la deuxième période (C, N, O et F) obéissent quasiment toujours à la règle de l'octet ; il n'en est pas de même pour leurs analogues de la troisième période et des suivantes.

### 2.6.1 Silicium.

Le silicium ( $3s^2 3p^2$ ) situé sous le carbone respecte très souvent la règle de l'octet. Il y a d'ailleurs de grandes analogies entre la chimie du carbone et celle du silicium.

## 2.6.2 Phosphore.

Le phosphore ( $3s^23p^3$ ) s'observe dans des structures identiques à celles dans lesquelles on trouve l'azote, sous lequel il est situé. Ainsi, l'analogie de l'ammoniac  $NH_3$  est la phosphine  $PH_3$  :

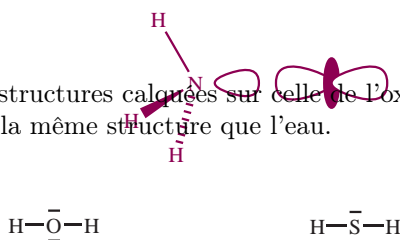


Le phosphore engage cependant très souvent des liaisons covalentes à partir de l'état excité de configuration  $3s^13p^33d^1$  ; en effet, comme la sous-couche 3d n'est pas très éloignée en énergie de la sous-couche 3s, la promotion est possible. Dans cette configuration, le phosphore possède 5 électrons célibataires, par lesquels il peut engager 5 liaisons. Autrement dit, dans de nombreux édifices moléculaires, on constate une **hypervalence** du phosphore, qui en l'occurrence est pentavalent. C'est le cas de l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  et de ses bases dont l'ion phosphate  $PO_4^{3-}$  :



## 2.6.3 Soufre.

Le soufre ( $3s^23p^4$ ) entre dans des structures calquées sur celle de l'oxygène, sous lequel il est situé. Ainsi le sulfure d'hydrogène  $H_2S$  présente-t-il la même structure que l'eau.



certains droits réservés  
ne peut pas être rendu

Le soufre peut cependant subir une excitation analogue à celle du phosphore. Un électron de la sous-couche 3p et éventuellement un électron de la sous-couche 3s peu(ven)t être promu(s) dans la sous-couche 3d ; on obtient alors les configurations excitées  $3s^23p^33d^1$  avec 4 électrons célibataires et  $3s^13p^33d^2$  avec 6 électrons célibataires. Le soufre est donc fréquemment tétravalent ou hexavalent. C'est ce dernier cas qu'on observe dans l'acide sulfurique et l'ion sulfate :

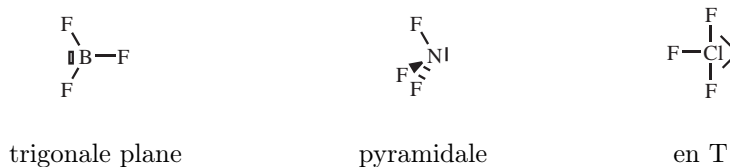




### 3 Géométrie des molécules.

#### 3.1 Importance de la géométrie des molécules.

Les molécules  $\text{BF}_3$ ,  $\text{NF}_3$  et  $\text{ClF}_3$  ont des formules brutes analogues, mais des formules de Lewis différentes (dans les schémas ci-dessous, on a omis les trois doublets sur chaque atome de fluor pour plus de clarté).

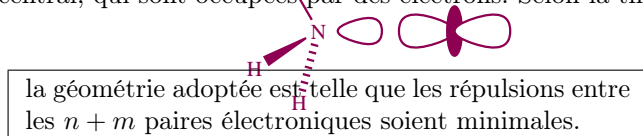


Les géométries de ces trois composés sont totalement différentes. Par exemple,  $\text{BF}_3$ , et  $\text{ClF}_3$  sont planes, alors que  $\text{NF}_3$  ne l'est pas. Ceci a une influence considérable sur les propriétés des molécules, comme le moment dipolaire qu'on verra au paragraphe suivant.

#### 3.2 Théorie VSEPR.

La théorie VSEPR (Valence Shell Electrons Pairs Repulsion, soit *répulsion des paires d'électrons de valence*), proposée par Gillespie en 1957, affirme que les paires électroniques, qu'il s'agisse de paires d'électrons liants ou non-liants, se repoussent, et se positionnent le plus loin possible les unes des autres dans l'espace.

Si autour d'un atome central A, on a  $n$  voisins et  $m$  orbitales partiellement ou complètement remplies non engagées dans des liaisons (autrement dit,  $m$  est la somme du nombre de doublets non liants et d'électrons célibataires), on dit que la molécule est de type  $\text{AX}_n\text{E}_m$ . La somme  $n + m$  donne le nombre de directions de l'espace autour de l'atome central, qui sont occupées par des électrons. Selon la théorie VSEPR,



autrement dit les paires liantes et non liantes autour de l'atome central se répartissent dans l'espace de sorte à se trouver globalement le plus loin possible les unes des autres.














Cette théorie permet d'expliquer bon nombre de géométries, mais elle ne permet pas de comprendre les petites variations observées autour des géométries qu'elle prédit. En effet, elle repose sur plusieurs approximations.

- Elle considère qu'un doublet non liant occupe le même volume dans l'espace qu'une liaison, ce qui est faux. En effet, les électrons d'une paire non liante sont localisés en moyenne plus près de l'atome que les électrons des liaisons, et induisent ainsi une répulsion accrue sur les paires électroniques voisines.
- La théorie postule que les liaisons multiples se comportent comme des liaisons simples, ce qui ne peut être vrai. En effet, la densité électronique est plus grande dans une liaison multiple que dans une liaison simple; celle-ci repousse donc plus faiblement les paires voisines que celle-là.
- La théorie considère qu'un électron célibataire est équivalent à un doublet non liant, alors que la densité électronique est deux fois moindre.
- La théorie postule que la géométrie ne dépend pas des atomes mis en jeu, ce qui est vrai seulement en première approximation.

La théorie VSEPR est néanmoins un excellent outil pour prédire la géométrie générale d'une molécule.

### 3.3 Géométries courantes.

Les géométries prévues par la théorie VSEPR pour  $n + m \leq 6$  sont les suivantes. Le petit lobe représente la position spatiale occupée par l'éventuelle paire non liante (ou par l'électron célibataire).

$n + m$	géométries en théorie VSEPR			
2	 AX <sub>2</sub> linéaire			
3	 AX <sub>3</sub> trigonale plane	 AX <sub>2</sub> E coudée (en V)		
4	 AX <sub>4</sub> tétraédrique	 AX <sub>3</sub> E pyramidale	 AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub> en V	
5	 AX <sub>5</sub> bipyramide à base triangulaire	 AX <sub>4</sub> E tétraèdre irrégulier	 AX <sub>3</sub> E <sub>2</sub> en T	 AX <sub>2</sub> E <sub>3</sub> linéaire
6	 AX <sub>6</sub> octaédrique	 AX <sub>5</sub> E pyramidale à base carrée	 AX <sub>4</sub> E <sub>2</sub> en plan carré	

### 3.4 Déformation des molécules.

Les molécules qui ont des géométries analogues en théorie VSEPR ne sont pas exactement identiques, si on mesure précisément les angles entre les différentes directions. Ces différences sont dues à des effets qui ne sont pas pris en compte dans la théorie de Gillespie.

#### 3.4.1 Influence du nombre de paires libres.

Les molécules  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  et  $\text{OH}_2$  ont toutes quatre directions de l'espace qui sont occupées. Dans le cas idéal, les angles (AH, AH) où A est l'atome central, sont ceux d'un tétraèdre parfait ( $109,5^\circ$ ). Les mesures expérimentales montrent que ce n'est pas le cas, sauf si les quatre directions sont parfaitement équivalentes :

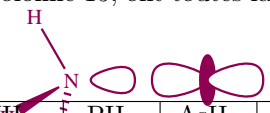
molécule	$\text{CH}_4$	$\text{NH}_3$	$\text{OH}_2$
géométrie	$\text{AX}_4$	$\text{AX}_3\text{E}$	$\text{AX}_2\text{E}_2$
(AH, AH)	$109,5^\circ$	$107,3^\circ$	$104,5^\circ$

On constate donc que l'angle se referme d'autant plus que le nombre de doublets non-liants augmente ; ceci est dû au fait que les électrons des doublets libres sont très proches des atomes, et repoussent donc fortement les autres paires électroniques, en particulier les liaisons A-H qui se rapprochent alors l'une de l'autre.

BCPST1 Fénelon  
Nicolas Clatin 2007

#### 3.4.2 Influence de l'atome central.

Les molécules  $\text{AH}_3$  où A est un atome de la colonne 15, ont toutes la même géométrie pyramidale. Pourtant les angles de liaisons (AH, AH) varient :



molécule	$\text{NH}_3$	$\text{PH}_3$	$\text{AsH}_3$	$\text{SbH}_3$
(AH, AH)	$107,3^\circ$	$93,3^\circ$	$91,8^\circ$	$91,3^\circ$

On constate que quand on descend une colonne, l'angle entre les liaisons diminue, autrement dit la pyramide se referme. Or, quand on monte la colonne 15, l'électronégativité de l'atome central augmente. De ce fait, les électrons des liaisons sont de plus en plus attirés par l'atome central et sont donc de plus en plus proches les uns des autres. La répulsion entre eux ouvre l'angle entre les liaisons.

Ce phénomène est très général dans le bloc p et se retrouve dans la série  $\text{NF}_3$ ,  $\text{PF}_3$ ,  $\text{AsF}_3$  et  $\text{SbF}_3$ , ou dans la série  $\text{OH}_2$ ,  $\text{SH}_2$ ,  $\text{SeH}_2$ ,  $\text{TeH}_2$ .

#### 3.4.3 Influence des voisins X.

Les molécules  $\text{PX}_3$  avec X appartenant à la colonne des halogènes, ont toutes la même géométrie pyramidale, mais des angles de liaisons (PX, PX) différents :

molécule	$\text{PCl}_3$	$\text{PBr}_3$	$\text{PI}_3$
(PX, PX)	$100,3^\circ$	$101,5^\circ$	$102,0^\circ$

Quand on descend la colonne des halogènes, l'électronégativité diminue. De ce fait, les électrons des liaisons P-X sont de moins en moins attirés vers l'atome d'halogène, et sont donc de plus en plus proches de l'atome central. La répulsion entre eux augmente et ouvre l'angle au sommet.

## 4 Effets électroniques dans les molécules.

### 4.1 Longueur et énergie de liaison.

La longueur d'une liaison est la distance moyenne à l'équilibre entre les noyaux des deux atomes de la liaison. Elle diminue quand la multiplicité de la liaison augmente. Ceci peut s'interpréter en remarquant que la liaison covalente tend à rapprocher deux atomes. Cependant, à trop courte distance, la répulsion entre les noyaux devient importante. L'attraction entre les deux atomes l'emporte sur la répulsion à des distances d'autant plus courtes qu'ils sont plus fortement liés, soit d'autant plus courte que la multiplicité de la liaison est grande.

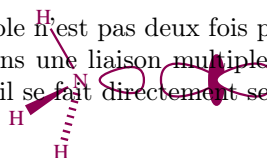
carbone	$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$ 154 pm	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$ 134 pm	$\text{HC} \equiv \text{CH}$ 120 pm
azote	$\text{O}_2\text{N} - \text{NO}_2$ 178 pm	<i>cis</i> $\text{FN} = \text{NF}$ 121 pm	$\text{N} \equiv \text{N}$ 109 pm
oxygène	$\text{HO} - \text{OH}$ 147 pm	$\text{O} = \text{O}$ 121 pm	

L'énergie de liaison est l'énergie à fournir pour rompre la liaison, c'est-à-dire séparer les deux atomes qui la constituent. De façon évidente, elle est d'autant plus grande que la multiplicité de la liaison augmente.

BCPST1 Fénelon

$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$ 347 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$ 602 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{HC} \equiv \text{CH}$ 836 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
---	---	---

On remarque néanmoins qu'une liaison double n'est pas deux fois plus forte qu'une liaison simple. En effet, la liaison  $\pi$  est moins forte que la liaison  $\sigma$  dans une liaison multiple, car le partage des électrons est moins efficace lorsqu'il se fait latéralement que lorsqu'il se fait directement selon l'axe reliant les deux noyaux.



### 4.2 Polarité des liaisons et des molécules.

#### 4.2.1 Polarisation d'une liaison.

Pour une liaison symétrique A-A (par exemple H-H), les deux atomes ont la même électronégativité. Le « nuage électronique », c'est-à-dire de la zone de l'espace où les électrons de la liaison ont la plus grande probabilité de se trouver, est symétrique.



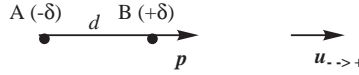
Si les deux atomes d'une liaison A-B n'ont pas la même électronégativité, par exemple  $\chi_A > \chi_B$ , le plus électronégatif des deux, ici A, attire à lui les électrons de la liaison plus fortement que l'autre; de ce fait, le nuage électronique est dissymétrique. Les électrons liant ont une probabilité de présence plus importante dans le voisinage de l'atome le plus électronégatif. C'est le cas du chlorure d'hydrogène HCl, dans lequel les deux électrons liants sont en moyenne plus souvent sur le chlore que sur l'hydrogène.

L'atome le moins électronégatif a donc en moyenne autour de lui moins d'un électron sur les deux qui constituent la liaison, c'est-à-dire qu'il est déficitaire en électron; il est alors porteur d'une charge partielle  $+\delta e$ , avec  $0 < \delta < 1$ . L'atome le plus électronégatif, au contraire, est excédentaire en électron et porte une charge partielle opposée  $-\delta e$ . On dit que la liaison est polarisée.

Dans le cas d'une liaison polarisée, les deux atomes constituent un dipôle électrostatique : c'est-à-dire un ensemble de deux charges opposées de même valeur absolue à une distance constante l'une de l'autre. Ce dipôle est caractérisé, par le vecteur moment dipolaire, de norme proportionnelle à la charge partielle des atomes et à la distance qui les sépare, dirigé selon l'axe de la liaison, et orienté par convention de la charge négative vers la charge positive :

$$\vec{p} = \delta e d \vec{u}_{- \rightarrow +} \quad (8)$$

où  $d$  est la distance entre les deux atomes et  $\vec{u}_{- \rightarrow +}$  un vecteur unitaire, dirigé de l'atome porteur de la charge partielle négative à l'atome porteur de la charge partielle positive.



L'unité légale du moment dipolaire est le  $C \cdot m$ , mais on utilise plutôt le **debye** (symbole : D), tel que :

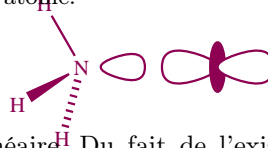
$$1 \text{ D} \approx \frac{10^{-29}}{3} C \cdot m$$

On définit parfois le *caractère ionique* d'une liaison comme le rapport de la charge partielle des atomes à la charge qu'ils auraient si la liaison était complètement rompue, l'atome le plus électronégatif emportant les deux électrons de la liaison. Prenons le cas de la molécule de chlorure d'hydrogène HCl. La liaison est polarisée  $+\delta e$  sur l'hydrogène et  $-\delta e$  sur le chlore. Si la liaison était rompue, le chlore emporterait les deux électrons de la liaison, et porterait une charge  $-e$ , alors que l'hydrogène porterait une charge  $+e$ . Le caractère ionique de la liaison est donc  $\delta$ .

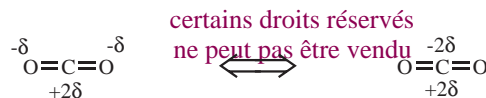
BCPST1 Fénelon  
Nicolas Clatin 2007

Il ne faut pas confondre la charge partielle avec la charge formelle. La charge formelle reflète simplement un décompte des électrons de valence localisés autour de l'atome. En revanche, la charge partielle est une vraie charge, qui mesure le déficit ou l'excès moyens de charge négative sur un atome.

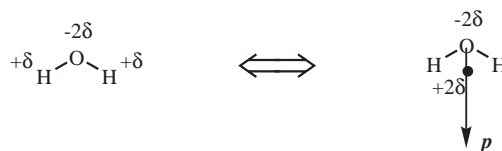
#### 4.2.2 Polarité d'une molécule.



La molécule de dioxyde de carbone est linéaire. Du fait de l'existence d'un centre de symétrie localisé sur l'atome de carbone, le barycentre des charges négatives portées par les atomes d'oxygène est localisé sur le carbone, lui-même barycentre des charges positives. Les **barycentres des charges opposées sont confondus**; la molécule est **apolaire**.



Dans la molécule d'eau, le barycentre des charges positives est au milieu du segment reliant les deux atomes d'hydrogène, alors que celui des charges négatives se trouve sur l'oxygène. Le système est électriquement équivalent à un dipôle électrostatique.

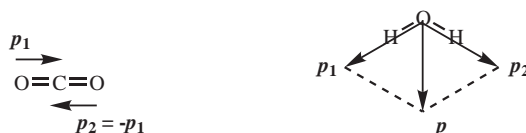


Le **barycentre des charges positives n'est pas confondu avec celui des charges négatives** dans la molécule; on dit qu'il y a **séparation de charges**; la molécule est **polaire**, c'est-à-dire qu'elle présente un **moment dipolaire global** non nul, dont la droite support relie les deux barycentres, et qui est orienté du barycentre des charges négatives vers celui des charges positives.

En première approximation, le moment dipolaire global  $\vec{p}$  d'une molécule est la somme vectorielle des moments dipolaires de toutes les liaisons. Si la molécule comporte  $L$  liaisons, et si  $\vec{p}_j$  est le moment dipolaire de la liaison  $j$ , on a :

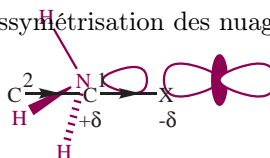
$$\vec{p} = \sum_{j=1}^L \vec{p}_j \quad (9)$$

Dans le cas de la molécule de dioxyde de carbone, les deux liaisons sont polarisées, mais leurs moments dipolaires se compensent du fait de l'existence du centre de symétrie : la molécule a un moment dipolaire global nul. En revanche, dans la molécule d'eau, les moments dipolaires des deux liaisons ne se compensent pas, et la molécule est polaire. Son moment dipolaire global vaut 1,85 D, ce qui est une valeur importante.



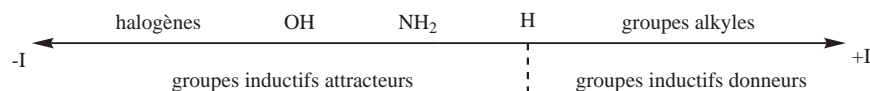
### 4.3 Effet inductif.

Si une liaison est polarisée, l'un des atomes est déficient en électrons. Il a tendance à compenser ce déficit en attirant à lui les électrons des autres liaisons qu'il est lié à. Par exemple, si on considère une chaîne de trois atomes :  $C^1 - C^2 - X$ , où X est un atome plus électronégatif que le carbone (N, O ou un halogène par exemple). La liaison  $C^2 - X$  est polarisée et le carbone  $C^2$  est porteur d'une charge partielle  $+\delta$ . Afin de compenser ce déficit de charge, il attire à lui les électrons de la liaison  $C^1 - C^2$ . Autrement dit, la présence d'une dissymétrie du nuage électronique d'une liaison induit la dissymétrisation des nuages électroniques des liaisons voisines.



Une différence d'électronégativité entre deux atomes constituant une liaison est ainsi responsable d'un **déplacement de charge le long des liaisons**  $\sigma$  de la molécule ; c'est l'**effet inductif**. Ce déplacement est symbolisé par une petite flèche au niveau de la liaison.

L'effet inductif est important en chimie organique, car il permet de prévoir de façon simple la réactivité d'un atome ou d'une liaison. Dans les alcanes, les liaisons sont quasiment apolaires, car l'électronégativité de l'hydrogène est très proche de celle du carbone. De ce fait, l'hydrogène a été choisi comme référence pour la comparaison des effets inductifs provoqués par les différentes fonctions chimiques. Un atome ou un groupe chimique est dit **inductif donneur** s'il peut enrichir en électrons l'atome de carbone auquel il est lié, c'est-à-dire céder une partie de ses électrons (effet inductif donneur, noté +I). Au contraire, il est dit **inductif attracteur** s'il appauvrit en électrons l'atome de carbone auquel il est lié (effet inductif attracteur, noté -I).



L'effet inductif est une notion largement empirique, mais extrêmement simple d'utilisation. On peut dorénavant calculer la charge portée par chaque atome dans une molécule, et voir son évolution lorsqu'on introduit des groupes inductifs donneurs ou attracteurs. Ces calculs sont basés sur la théorie quantique.

## 5 Réactivité des molécules.

### 5.1 Radicaux.

On appelle **radical** ou **composé radicalaire** une molécule qui possède au moins un **électron célibataire**. Ce ou ces électrons célibataire(s) est (sont) très réactif(s), car il(s) cherche(nt) à s'apparier. Lorsqu'un composé possède un nombre impair d'électrons de valence, il est nécessairement radicalaire. C'est le cas du monoxyde d'azote NO, qui a 11 électrons de valence.

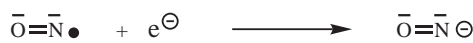


Le monoxyde d'azote peut facilement être oxydé :

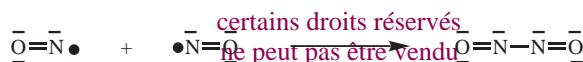


Il peut facilement être réduit :

BCPST1 Fénelon  
Nicolas Clatin 2007



Afin d'apparier son électron célibataire, il peut également dimériser, c'est-à-dire se combiner avec une deuxième molécule de monoxyde d'azote, pour former le composé  $\text{N}_2\text{O}_2$ . On peut se demander pourquoi ce n'est pas ce composé qui existe, dans la mesure où tous ses atomes respectent la règle de l'octet. En fait, la liaison simple N-N est peu stable, d'où l'existence de l'espèce radicalaire.



Du fait de leur aptitude à effectuer des échanges d'électrons, les composés radicalaires sont utilisés dans de nombreux processus d'oxydoréduction tant dans la nature qu'au laboratoire ou dans les procédés industriels.

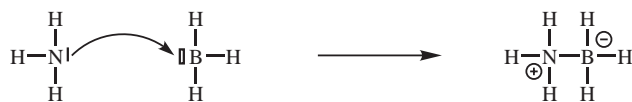
### 5.2 Acides et bases de Lewis.

On rappelle que l'acidité selon Brønsted reflète la capacité à céder un proton et la basicité celle à en capter un. Gilbert Lewis a étendu ce concept.

- Un **acide de Lewis** est une molécule capable d'**accepter un doublet d'électrons**; c'est donc une molécule qui **possède une lacune électronique**.
- Une **base de Lewis** est une molécule capable de **céder un doublet d'électrons**. Elle possède donc nécessairement au moins un doublet non liant.

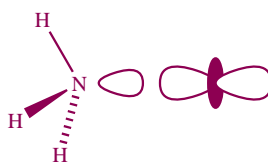
Par exemple, l'ammoniac  $\text{NH}_3$ , qui possède une paire non liante sur l'azote, est une bonne base de Lewis. Au contraire, le borane  $\text{BH}_3$  possède une lacune électronique sur le bore et est un acide de Lewis.

De même qu'un acide de Brønsted réagit sur une base de Brønsted, un acide et une base de Lewis réagissent, en formant une liaison covalente :



L'acido-basicité de Lewis inclut celle de Brönsted, mais l'inverse n'est pas vrai. Ainsi, l'ammoniac est une base de Lewis et de Brönsted; en revanche, l'ion iodure  $I^-$  est une base de Lewis mais n'a pas de propriété basique selon Brönsted (son acide conjugué, l'acide iodhydrique HI, est fort).

BCPST1 Fénelon  
Nicolas Clatin 2007



certaines droits réservés  
ne peut pas être vendu