

Notions de Chimie Générale - 3

Jacques Moutte, Géochimie, Ecole des Mines de Saint Etienne, 2002

J. Liaison ionique et composés ioniques.....	3
J-1. Une solution qui contient des ions conduit le courant électrique.....	3
J-2. On appelle liaison ionique la force électrostatique qui lie des ions de charges opposées.....	4
J-3. Les états d'oxydation des métaux de transition.....	6
J-4. Les cations sont plus petits, et les anions plus gros que les atomes dont ils dérivent.....	7
J-5. Calcul de l'énergie d'une paire d'ions.....	7
Affinités électroniques de quelques éléments (en kJ.mole ⁻¹):.....	8
J-6. La formation de solides ioniques à partir des éléments est un processus exothermique.....	9
K. Formules de Lewis.....	11
K-1. Une liaison covalente peut être décrite comme le partage de deux électrons par deux atomes.....	11
K-2. Faire respecter la règle de l'octet dans les formules de Lewis.....	12
K-3. Les atomes d'hydrogène, dans les formules de Lewis, sont presque toujours en position terminale.....	13
K-4. On peut, dans une formule de Lewis, assigner des charges formelles aux atomes.....	14
K-5. Il n'est pas toujours possible de respecter la règle de l'octet en utilisant uniquement des liaisons simples.....	15
Exemple de CO ₂	16
K-10. L'électronégativité, une propriété périodique.....	17
K-11. On peut utiliser l'électronégativité pour prédire la polarité d'une liaison chimique.....	19
K-12. Les molécules polyatomiques à liaisons polaires peuvent être polaires ou non-polaires.....	19
L. Prédire la géométrie des molécules.....	21
L-1. Les formules de Lewis ne décrivent pas la forme des molécules.....	21
A propos du tétraèdre régulier.....	22
L-2. Les quatre sommets d'un tétraèdre régulier sont équivalents.....	23
L-3. La théorie VSEPR (Valence-Shell Electron-Pair Repulsion), Répulsion entre Paires d'électrons des Couches de Valence.....	23
Deux doublets.....	23
Trois doublets.....	24
L-4. Le nombre de doublets de la couche de valence détermine la forme de la molécule.....	25
Quatre Doublets.....	25

Cinq Doublets.....	25
Six Doublets.....	26
L5. La présence de doublets libres dans la couche de valence a un effet sur la forme des molécules.....	26
M. La liaison covalente.....	29
M-1. Une orbitale moléculaire est une combinaison des orbitales atomiques de différents atomes.....	29
M-2. La plus simple des espèces diatomiques: l'ion H_2^+	29
M-3. La théorie des orbitales moléculaires permet de prédire les configurations électroniques moléculaires.....	32
M-4. Les liaisons des molécules polyatomiques peuvent être décrites en termes d'orbitales de liaison.....	33
M-5. Les orbitales hybrides sont des combinaisons des orbitales atomiques du même atome.....	33
M-6. Les orbitales hybrides sp^2 présentent une symétrie planaire trigonale.....	35
M-7. Les orbitales hybrides sp^3 pointent vers les sommets d'un tétraèdre.....	36

J. Liaison ionique et composés ioniques

J-1. Une solution qui contient des ions conduit le courant électrique

Comment reconnaître qu'une solution aqueuse d'un composé donné contient des composés ioniques ? Par sa **conductivité électrique**. En effet, quand un composé ionique cristallisé est mis dans l'eau, les cristaux se désintègrent pour produire des ions mobiles, et non des molécules neutres.

Par exemple, une solution aqueuse de chlorure de sodium (c'est à dire du sel de table) comporte de ions $\text{Na}^+(\text{aq})$ et $\text{Cl}^-(\text{aq})$. On mesure la conductivité électrique d'une solution de la manière suivante. Deux électrodes, connectées aux pôles d'une batterie, sont plongées dans la solution. Si solution contient des ions, les ions négatifs sont attirés par l'électrode positive, les ions positifs par l'électrode négative. Le mouvement des ions vers les électrodes respectives produit un courant à travers la solution; autrement dit, la solution est un milieu conducteur de l'électricité.

Au contraire, les composés qui produisent des molécules neutres quand on les dissout dans l'eau sont mauvais conducteurs de l'électricité, car ils ne produisent pas de porteurs de charge. Par exemple, une solution de sucre (sucrose, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) ne conduit pas le courant, car elle contient des molécules de sucre, qui sont neutres.

Les substances comme le chlorure de sodium, NaCl , ou de calcium, CaCl_2 , dont les solutions aqueuses conduisent le courant, sont appelées des **électrolytes**. Les substances comme le sucre sont appelées **non-électrolytes**.

Toutes les solutions d'électrolytes ne conduisent pas l'électricité avec la même efficacité. Par exemple, une solution à 0.1 M (mole/litre) de HgCl_2 est moins bonne conductrice qu'une solution à 0.1 M de CaCl_2 . Aussi, la première est appelée 'électrolyte faible', la deuxième 'électrolyte fort'.

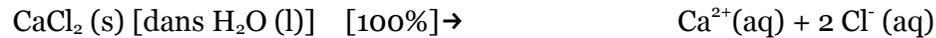
Quand un **électrolyte fort** comme CaCl_2 est mis en solution, pratiquement toutes les unités de CaCl_2 se désintègrent (ou se 'dissocient') en ions libres, qui sont capables de conduire un courant électrique.

Au contraire, quand un '**électrolyte faible**' comme HgCl_2 est dissout dans l'eau, une partie seulement des HgCl_2 se dissocie; la majeure partie se trouve en solution sous forme de molécules neutres $\text{HgCl}_2(\text{aq})$ non dissociées. Une telle solution contiendra beaucoup moins d'ions libres qu'une solution de CaCl_2 de même concentration et sera donc moins bon conducteur.

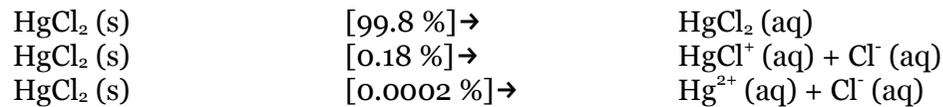
Quelques règles générales:

- > les acides HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 sont des électrolytes forts. Les autres acides sont pour la plupart des électrolytes faibles.
- > les hydroxydes solubles des métaux des groupes I et II sont des électrolytes forts. La plupart des autres bases sont des électrolytes faibles.
- > la plupart des sels donnent des électrolytes forts.
- > halogénures et cyanures des métaux lourds (Hg , Pb , ...) sont souvent des électrolytes faibles.
- > la plupart des composés organiques sont des non-électrolytes, à l'exception des acides et bases organiques, qui sont des électrolytes faibles.

Dans le cas d'un électrolyte fort, on a une réaction dominante:



Dans le cas d'un électrolyte faible, on a simultanément les réactions suivantes:



On appelle **degré de dissociation** d'un composé l'étendue du phénomène de dissociation de ce composé en ions en solution.

Une mesure directe de ce degré de dissociation est la **conductivité électrique** de la solution qui, rapportée à une concentration totale de une mole du composé, donne la conductivité molaire (en $\text{cm}^2 \cdot \text{Ohm}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$). En effet, la solution conduit d'autant mieux le courant que le composé est dissocié en ions.

Par exemple, la conductivité d'un électrolyte fort comme HCl est de $391 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$, celle d'un électrolyte faible comme HgCl_2 vaut 2.

Pour comprendre l'origine de ces grandes différences dans les degrés de dissociation entre électrolytes forts (dissociés à près de 100%) et électrolytes faibles (généralement dissociés à moins de 10%), il faut remonter aux propriétés de la liaison chimique.

J-2. On appelle liaison ionique la force électrostatique qui lie des ions de charges opposées

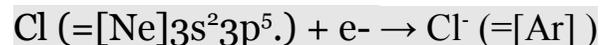
Considérons d'abord une réaction entre des atomes de Sodium, de configuration $\text{Na} = [\text{Ne}]3s^1$, et de Chlore, $\text{Cl} = [\text{Ne}]3s^23p^5$.

Si l'atome de Sodium perd son électron $3s^1$, il en résulte un ion dont la configuration est celle du Néon. La réaction d'ionisation s'écrit:



L'ion Na^+ ainsi produit, avec cette configuration de gaz rare, est relativement stable vis à vis d'une ionisation supplémentaire. On a vu en effet que le deuxième potentiel d'ionisation est beaucoup plus élevé que le premier.

L'atome de Chlore, de son côté, s'il accepte un électron, donne naissance à un ion chlorure dont la configuration électronique, ($[\text{Ne}]3s^23p^6$), est celle du gaz rare Argon:



Ainsi, Sodium et Chlore, par le transfert d'un électron de l'atome de Sodium à l'atome de Chlore, atteignent tous deux une configuration de gaz rare. Ce transfert d'électrons peut être décrit par l'équation suivante, qui est la somme des deux précédentes:



Les ions Sodium et Chlore ayant des charges opposées, ils s'attirent l'un l'autre, et la **force électrostatique** qui les lie est appelée **liaison ionique**.

J-3. Les états d'oxydation des métaux de transition

De nombreux ions couramment observés sont absents de la figure D2-1.

L'Argent, par exemple, avec sa configuration $[\text{Ar}]5s^14d^{10}$, devrait perdre 11 électrons, ou en gagner 7, pour atteindre une configuration de gaz rare. Le tableau C1-1 indique qu'une grande quantité d'énergie serait nécessaire pour arracher 11 électrons. De même, ajouter 7 électrons à la configuration de l'atome paraît énergétiquement difficile, chaque électron additionnel devant vaincre des forces répulsives de plus en plus élevées à mesure que la charge négative de l'ion ainsi formé augmente. De ce fait, les ions atomiques de charge supérieure à trois sont, de manière générale, assez rares.

Il apparaît donc exclu, sauf conditions extrêmes, que l'argent puisse atteindre par ionisation une configuration de gaz rare; par contre, l'atome Ag, en perdant son électron 5s, atteint une configuration électronique externe $4s^24p^64d^{10}$, soit **18 électrons sur la couche externe**, qui est connue pour être relativement stable.

Cette stabilité particulière d'une configuration de type $ns^2np^6nd^{10}$ de la couche externe est connue sous le nom de 'règle des 18 électrons'. Les métaux qui forment couramment des ions à 18 électrons externes sont signalés sur la figure D2-1. Ils apparaissent à l'extrémité des séries de transition 3d, 4d et 5d, leur charge augmente de gauche à droite (de Cu^+ à Ga^{3+} , de Ag^+ à Sn^{4+} , de Au^+ à Pb^{4+} respectivement).

Une autre configuration électronique externe qu'on trouve souvent dans les ions est illustrée par l'exemple du Thallium (Tl, Z=81). La configuration de l'atome étant $[\text{Xe}]6s^25d^{10}6p^1$, la perte de l'électron $6p^1$, lui donne une configuration $[\text{Xe}]5d^{10}6s^2$. Ce n'est pas une configuration à 18 électrons, ni de gaz rare, mais c'est une configuration qui, du fait toutes les sous couches sont remplies, est aussi relativement stable. D'autres ions de comportement similaire sont mentionnés sur la figure D2-1: In, Sn, Pb, Sb, Bi.

Indium et Thallium peuvent deux électrons supplémentaires pour donner respectivement In^{3+} et Tl^{3+} , qui ont une configuration à 18 électrons. De même, Étain et Plomb peuvent exister sous forme Sn^{4+} et Pb^{4+} .

Les configurations électroniques fondamentales des ions des métaux de transition sont relativement faciles à déduire. Nous avons vu en C16 que, dans les atomes neutres, les orbitales 3d se remplissent après l'orbitale 4s. Cet ordre de remplissage provient de l'ordre des niveaux d'énergie des atomes neutres, mais, si l'atome est ionisé, cet ordre se trouve modifié de telle sorte que les orbitales 3d sont de moindre énergie que la 4s. Une situation comparable apparaît pour les orbitales 4d et 5s, ainsi que pour 5d et 6s. Aussi, l'ordre de remplissage des ions de métaux de transition est régulier:



Ainsi, la configuration d'un atome de Nickel est $[\text{Ar}]4s^23d^8$, mais celle de l'ion Ni^{2+} est $[\text{Ar}]3d^8$, et non $[\text{Ar}]4s^23d^6$.

J-4. Les cations sont plus petits, et les anions plus gros que les atomes dont ils dérivent

Atomes et ions étant deux espèces différentes, on doit s'attendre à ce que les **rayons ioniques** diffèrent des **rayons atomiques**. Par exemple, dans un atome de sodium, la distance moyenne d'un électron 3s au noyau est plus grande que celle des électrons 1s, 2s ou 2p au noyau, puisque l'électron 3s est situé sur la couche M (n=3). Quand un atome de Sodium perd cet électron 3s, seules les couches K et L sont occupées, et le rayon

de l'ion est de ce fait plus petit que celui de l'atome. De plus, l'excès de charges positives tire les électrons restants vers le noyau et entraîne une contraction du nuage électronique. En conséquence, les ions positifs sont toujours plus petits que les atomes neutres correspondants.

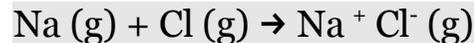
Dans le cas d'un alcalino-terreux M (par exemple Mg) qui perd deux électrons externes s pour donner un ion M^{2+} , l'effet de la charge en excès sur la contraction des électrons restants est encore plus fort que pour les alcalins.

A l'inverse, quand un atome d'un non-métal gagne un (ou des) électrons et devient un anion, l'addition d'électrons augmente les forces de répulsion entre électrons et entraîne une expansion du nuage électronique. En conséquence, les ions négatifs sont toujours plus gros que les atomes neutres correspondants.

J-5. Calcul de l'énergie d'une paire d'ions

Après ces considérations assez qualitatives, nous allons voir maintenant, par le calcul, que l'énergie des produits ionisés est plus basse que celle des réactifs atomiques.

Considérons la réaction:



Des réactions de ce type peuvent être étudiées au laboratoire en envoyant un faisceau d'atomes de sodium sur des atomes de chlore et en observant les produits gazeux formés. La variation d'énergie de la réaction peut être étudiée en la divisant en plusieurs étapes examinées séparément:

1. Un électron est arraché à l'atome de Sodium. L'énergie nécessaire à ioniser une mole de sodium est de 496 kJ.
2. L'électron enlevé au Sodium est donné au Chlore. Ce processus libère de l'énergie, et cette énergie est appelée '**affinité électronique**' du Chlore. Elle vaut -348 kJoule / mole.
3. Les ions de Chlore et de Sodium sont amenés au contact l'un de l'autre. L'ion chlore a un rayon de 181 pm, l'ion sodium de 95 pm (picomètre, $1 \text{ pm} = 10^{-3} \text{ nm} = 10^{-12} \text{ m}$). Les centres des deux ions sont donc distants de 276 pm. Cette distance est appelée séparation de paire ionique à l'équilibre.

L'étape 1 met en jeu l'énergie d'ionisation déjà discutée en C1.

Concernant l'étape 2, l'énergie mise en jeu dans la réaction d'addition d'un électron à un atome gazeux:



est appelé première **affinité électronique**, EA_1 , de l'atome A.

Par exemple, pour le Chlore $EA_1 [\text{Cl (g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- \text{ (g)}] = -348 \text{ kJ/mole}$.

Le signe est ici négatif car de l'énergie est libérée dans ce processus.

Noter que l'affinité électronique d'un atome A (g) est l'opposé du premier potentiel d'ionisation de l'ion A⁻ (g):

$$I_1 [A^- (g) \rightarrow A (g) + e^-] = - E(A_1)$$

De même qu'on définit des potentiels d'ionisation successifs, on peut définir des affinités électroniques première, deuxième, etc.

Par exemple, pour l'oxygène,

$$EA_1 [O (g) + e^- \rightarrow O^- (g)] = - 136 \text{ kJ/mole}$$

$$EA_2 [O^- (g) + e^- \rightarrow O^{2-} (g)] = + 780 \text{ kJ/mole}$$

On note que la deuxième affinité est positive:

il faut fournir de l'énergie pour vaincre les forces de répulsion entre l'ion négatif O⁻(g) et l'électron.

Affinités électroniques de quelques éléments (en kJ.mole⁻¹):

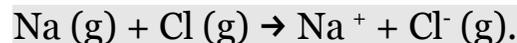
Atome	EA ₁	Atome	EA ₁	EA ₂	EA ₃
H	-72	O	-136	780	
F	-333	S	-200	590	
Cl	-348	Se	-210	420	
Br	-324	N	-58	800	1300
I	-295				

Revenons à Na (g) + Cl (g) → Na⁺ Cl⁻ (g).

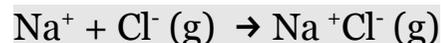
Nous pouvons écrire, pour les deux premières étapes:



On obtient ainsi, en additionnant ces deux réactions, une variation d'énergie égale à I₁ + EA₁ = +148 kJ/mole pour la réaction



A ce stade, nous avons produit des ions Na⁺ et Cl⁻ en phase gazeuse, c'est à dire tellement éloignés l'un de l'autre que ce sont pratiquement des entités isolées. On doit maintenant calculer la variation d'énergie mise en jeu dans la réaction



c'est à dire dans le processus consistant à les amener de cet état initial, où l'énergie d'interaction est supposée nulle, à leur association sous forme d'une paire d'ions séparés d'une distance d'équilibre de 276 picomètres.

Pour calculer cette énergie, nous utilisons la loi de Coulomb, selon laquelle l'énergie d'interaction entre deux ions est proportionnelle au produit

de leurs charges électriques, Z_1 et Z_2 , et inversement proportionnelle à la distance d qui les sépare: $E = k \cdot Z_1 \cdot Z_2 \cdot (1/d)$.

Dans le cas présent, on a, pour la formation d'une paire NaCl,

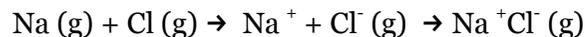
$$E = 2.31 \cdot 10^{-16} \cdot (+1)(-1) / 276 = -8.37 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Le signe négatif traduit le fait que, du fait de l'attraction entre ions de charge opposées, leur rapprochement dégage de l'énergie: l'énergie de la paire d'ions à 276 pm est plus basse que celle du système de deux ions éloignés l'un de l'autre.

Pour l'énergie de formation d'une mole de paires ioniques NaCl, on tient compte du Nombre D'Avogadro ($6.02 \cdot 10^{23}$):

$$E = (-8.37 \cdot 10^{-19} \text{ Joules/paire}) \cdot (6.02 \cdot 10^{23} \text{ paires/mole}) = -504 \text{ kJ/mole}$$

Au total, le bilan énergétique de la réaction globale, c'est à dire des étapes (1+2) et 3:



s'obtient en sommant les énergies mise en jeu à chaque étape: $\Delta E = 148 - 504 = -356 \text{ kJ/mole}$

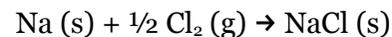
La formation d'une mole de paires ioniques NaCl à partir d'une mole d'atomes de Sodium et d'une mole d'atomes de Chlore dégage une énergie de 356 kJ. Le fait que de l'énergie est dégagée signifie que l'énergie de la paire ionique est plus basse que celle des deux atomes séparés.

Les liaisons purement ioniques sont les plus simples des liaisons chimiques. Elles résultent simplement de l'attraction électrostatique, suivant la Loi de Coulomb, entre particules de charges opposées. Il suffit de connaître les charges des ions mis en jeu et la distance entre ions dans la paire à l'équilibre pour calculer la valeur de l'énergie dégagée par la formation de la liaison. Inversement, le contraire de cette valeur donne l'énergie qu'il faut fournir pour casser la liaison ionique et séparer complètement les ions.

Les calculs que l'on vient de faire s'appliquent uniquement au cas de paires ioniques en milieu gazeux, où les distances entre paires sont importantes. Dans le cas de la formation d'un cristal, par exemple, dans la cristallisation de chlorure de sodium, l'énergie dégagée est plus élevée car chaque ion est entouré de six ions de charges opposées, ce qui produit une stabilité additionnelle par rapport au cas du chlorure de sodium gazeux.

J-6. La formation de solides ioniques à partir des éléments est un processus exothermique

Nous avons évoqué jusqu'ici des réactions simplifiées, entre atomes gazeux et composés gazeux. En réalité, la réaction met en jeu, à la température ambiante, le chlore sous forme de molécules diatomiques, le sodium élémentaire sous forme métal, et le chlorure de sodium sous forme cristallisée. On peut donc l'écrire:



On peut, au moins par la pensée, diviser cette réaction en plusieurs étapes:

1. Vaporiser 1.0 mole de Sodium métal, de manière à produire des atomes de Sodium dispersés, comme isolés les uns des autres. L'énergie correspondante est l'énergie de vaporisation du sodium; elle est de +93 kJ/mole

2. Dissocier 0.5 mole de Cl_2 (g) en 1.0 mole d'atomes de Chlore, ce qui nécessite une énergie de +122 kJ/mole Cl
3. Ioniser une mole de Sodium gazeux. L'énergie nécessaire est, comme on l'a vu en D5 (étape 1), de +496 kJ/mole.
4. Ajouter la mole d'électrons ainsi produite à une mole de Chlore gazeux, pour les ioniser. L'énergie nécessaire est, comme on l'a vu en D5 (étape 2), de -348 kJ/mole.
5. Amener en contact les ions isolés de sodium et chlore ainsi produits, de manière à cristalliser une mole de chlorure de sodium. L'énergie dégagée dans ce processus est appelé l'**énergie de réseau**; elle vaut, pour NaCl, -780 kJ/mole. On voit qu'elle est plus grande, en valeur absolue, que celle calculée en D5 pour la formation d'une mole de paires NaCl isolées. Ce supplément d'énergie vient, comme on l'a dit, de ce que chaque ion Na^+ et Cl^- est entouré, dans le réseau du cristal de NaCl, de six ions, de Cl^- et Na^+ respectivement, ce qui produit des forces coulombiennes supplémentaires.

Ces cinq étapes peuvent être résumées par les réactions suivantes, chacune avec une énergie dégagée ou consommée:

- | | | |
|----|---|--|
| 1. | $\text{Na (s)} \rightarrow \text{Na (g)}$ | $\Delta H_{\text{vap}} = +93 \text{ kJ/mole}$ |
| 2. | $\frac{1}{2} \text{Cl}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{Cl (g)}$ | $\Delta H_{\text{diss}} = +122 \text{ kJ/mole Cl}$ |
| 3. | $\text{Na (g)} \rightarrow \text{Na}^+ \text{ (g)} + \text{e}^-$ | $I_1 = +496 \text{ kJ/mole}$ |
| 4. | $\text{Cl (g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- \text{ (g)}$ | $EA_1 = -348 \text{ kJ/mole}$ |
| 5. | $\text{Na}^+ \text{ (g)} + \text{Cl}^- \text{ (g)} \rightarrow \text{NaCl (s)}$ | $\Delta H_{\text{ER}} = -780 \text{ kJ/mole}$ |

En additionnant ces cinq équations membre à membre, on obtient la réaction globale; en additionnant les variations d'énergie successives, on obtient la variation d'énergie correspondant à la réaction globale:



On note que la réaction dégage une quantité d'énergie assez importante, qui provient essentiellement de l'étape de cristallisation.

K. Formules de Lewis

Dans la réaction d'un métal avec un non-métal pour former un composé ionique, les électrons des couches externes sont complètement transférés d'un atome à l'autre, produisant ainsi une attraction électrostatique – c'est la liaison ionique. En 1916, le chimiste américain G.N. Lewis propose une liaison chimique d'un autre type, dans lequel les deux atomes partagent, mettent en commun, une paire d'électrons – c'est la liaison covalente.

L'idée de Lewis précède de quelques dix ans la naissance de la mécanique quantique, qui lui donnera à la notion de liaison covalente une base théorique solide.

Les liaisons covalentes rendent possible la formation d'un très grand nombre de composés. Ceux-ci sont en général de mauvais conducteurs de l'électricité; beaucoup sont liquides ou gazeux à température ambiante.

Ce chapitre est consacré d'abord aux méthodes introduites par Lewis pour l'écriture des formules moléculaires.

On verra ensuite les moyens de caractériser les liaisons de caractère intermédiaire entre ionique et covalent.

K-1. Une liaison covalente peut être décrite comme le partage de deux électrons par deux atomes

Considérons la molécule de chlore, Cl_2 .

La formule de Lewis d'un atome ('electron – dot formula') consiste à représenter uniquement les électrons de valence de l'atome. Le nombre d'électrons de valence, pour un élément d'un groupe principal (groupes 1 à 8 dans une dénomination moderne, ou groupes IA à VIIA et gaz rares dans la dénomination classique), est égal au numéro d'ordre du groupe.

Pour un atome de chlore, élément du groupe 7 (ou VIIA), les électrons de valence sont au nombre de 7, et il lui suffit d'un électron supplémentaire pour avoir 8 électrons sur sa couche externe et acquérir une configuration analogue à celle de l'argon.

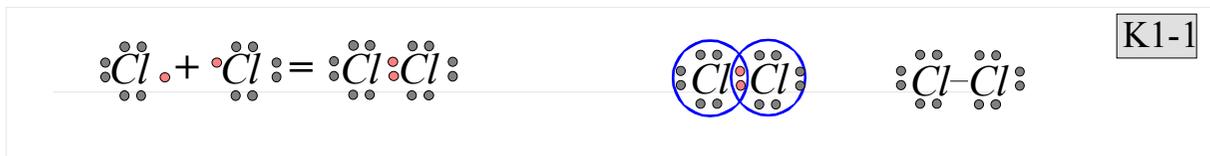
Un atome de Cl, dans une molécule de chlore, Cl_2 , peut recevoir cet électron de l'autre atome de Cl de la molécule, mais celui-ci ne va pas le donner spontanément. Les deux atomes ont la même tendance à gagner un électron.

Un atome de chlore a une affinité électronique élevée (- 348 kJ/mole), mais il a une énergie d'ionisation encore plus élevée (1260 kJ/mole), qui fait qu'il ne perd pas un électron aussi facilement.

De manière générale, une liaison ionique ne peut donner naissance à un composé binaire que si un des réactifs atomique est un métal d'énergie d'ionisation relativement faible, et l'autre un non-métal doté d'une affinité électronique relativement élevée.

La formation d'une liaison ionique dans une molécule Cl_2 paraît donc exclue, mais il existe un moyen par lequel les deux atomes de chlore peuvent, simultanément, acquérir une configuration d'argon. En effet, si les deux atomes partagent une paire d'électrons, on obtient la répartition d'électrons suivante, dans laquelle chaque atome de chlore porte 8 électrons sur sa couche externe:

Une telle liaison, où une paire d'électrons de **valence** est **commune** à deux atomes, est appelée liaison covalente (= **valence commune**).



Dans une **formule de Lewis** d'une molécule, la paire électronique de liaison covalente est représentée par une ligne, et les autres électrons de valence des atomes sont représentés par leur formule electron-dot.

Quand Cl_2 se solidifie (sous une atmosphère, cela se passe à $-101\text{ }^\circ\text{C}$), il forme un cristal moléculaire, qui, à la différence d'un cristal ionique, est constitué de molécules. Le fait que la température de solidification est assez basse par rapport à celle d'un cristal ionique indique que l'attraction entre molécules est assez faible par rapport à celle mentionnée pour le cas d'un composé ionique comme le chlorure de sodium (voir en D6). Les molécules de chlore étant neutres, il n'y a pas cette attraction électrostatique qui stabilise les composés ioniques.

Pour les molécules diatomiques comme celles des gaz halogènes (Cl_2 , ainsi que F_2 , Br_2 , I_2), on peut définir une **longueur de liaison**. Dans la réalité, les deux atomes vibrent autour d'une position moyenne, mais la distance moyenne entre les deux noyaux est bien définie, et c'est cette distance qu'on appelle longueur de liaison. Comme le montre le tableau suivant, la longueur de liaison augmente avec la valeur de Z.

Molécule	Distance	Énergie de liaison (kJ/mole)
Cl_2 -	128 pm	155
F_2 -	198 pm	243
Br_2 -	228 pm	192
I_2 -	266 pm	152

K-2. Faire respecter la règle de l'octet dans les formules de Lewis

Quand on écrit la formule de Lewis d'une molécule, on essaie de faire en sorte que soit respectée la règle de l'octet, suivant laquelle chaque élément forme des liaisons covalentes telles que huit électrons occupent sa couche de valence. On a vu que cette règle vient de la stabilité particulière des configurations de gaz rare.

Les non-métaux de la période 2 du tableau périodique (Carbone, Azote, Oxygène, Fluor) atteignent la configuration du néon quand ils s'entourent de huit électrons de valence.

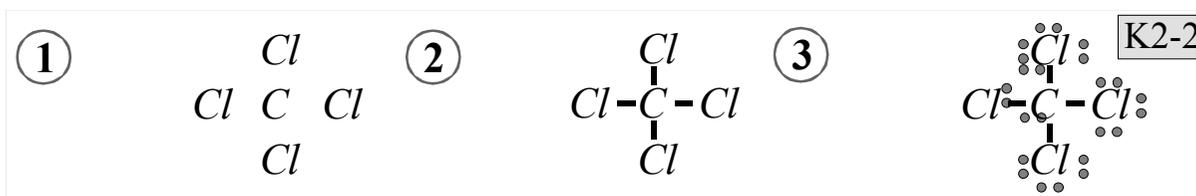
Par exemple, on peut obtenir du difluorure d'oxygène, OF_2 , en faisant barboter du gaz fluor dans une solution aqueuse de soude. Les formules de Lewis des atomes en présence donnent assez directement (figure E2-1) un moyen d'écrire une formule de Lewis du composé OF_2 dans lequel les atomes ont tous les trois une configuration électronique externe à huit électrons.



Plus généralement, pour écrire la formule de Lewis d'une molécule dont on se donne la formule brute, X_nY_m , on peut suivre la procédure

suivante:

1. Ranger les éléments suivant la configuration la plus probable. Il y a souvent un élément présent en moins grand nombre que les autres (O dans l'exemple OF_2 , C dans le cas de CCl_4), et on peut partir, dans la plupart des cas, de l'hypothèse qu'il se trouve en position centrale (configuration F O F). Il arrive parfois qu'on soit amené à procéder par essai-erreur pour trouver la bonne configuration des atomes.
2. Calculer le nombre total d'électrons de valence de la molécule (pour OF_2 : $(1 \times 6) + (2 \times 7) = 20$, pour CCl_4 : $(1 \times 4) + (4 \times 7) = 32$).
3. Placer les liaisons covalentes probables dans la molécule (par exemple F – O – F)
4. Réarranger les électrons de valence restants sous forme de paires autour de chaque atome, de façon à ce que chacun satisfasse à la règle de l'octet.



Dans le cas de CCl_4 (figure E2-2), on part de l'hypothèse (1) d'une position centrale de l'atome de C par rapport aux atomes de Cl. Sur les 32 électrons de valence disponibles, huit sont utilisés pour réaliser quatre liaisons covalentes Carbone-Chlore (2), et les 24 qui restent sont affectés aux Cl (3), ce qui donne bien sur chaque chlore huit électrons de valence (dont deux engagés dans une liaison covalente avec C), et sur le carbone huit électrons, tous dans des liaisons de valence avec un chlore.

K-3. Les atomes d'hydrogène, dans les formules de Lewis, sont presque toujours en position terminale

Il y a des exceptions importantes à la règle de l'octet; l'une d'entre elles concerne l'hydrogène. Le gaz rare le plus proche de l'hydrogène est l'hélium. L'hydrogène a donc besoin de seulement deux électrons, et non huit, pour avoir une configuration de gaz rare.

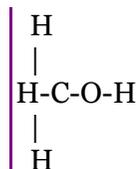
On a par exemple, pour les réactions $2 \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ et $\text{H} + \text{F} \rightarrow \text{HF}$:



Du fait que l'hydrogène a sa couche de valence complète avec seulement deux électrons, il ne peut entrer que dans une liaison covalente avec un autre atome et se trouve donc presque toujours en position terminale dans une formule de Lewis.

Par exemple, pour écrire la formule de Lewis du méthanol (ou alcool méthylique) CH_3OH , on supposera que les hydrogènes sont en positions terminales, et que, par conséquent, les atomes restants, C et O sont liés l'un à l'autre. La base de la formule sera alors C-O, et les hydrogènes doivent être placés en fonction de cette disposition: l'Oxygène, qui a six électrons de valence, passe à huit en formant deux liaisons covalentes,

tandis que le Carbone, qui a quatre électrons de valence peut passer à huit en formant quatre liaisons. On obtient ainsi la formule:



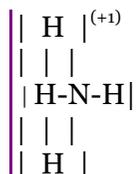
K-4. On peut, dans une formule de Lewis, assigner des charges formelles aux atomes

Il arrive souvent, quand on écrit des formules de Lewis, que la règle de l'octet soit satisfaite par différents arrangements d'atomes, de liaisons et de paires d'électrons non liées. On se demande alors lequel de ces arrangements décrit le mieux les liaisons dans l'espèce considérée. Pour aider à répondre à cette question, on peut assigner une charge à chaque atome de la molécule ou de l'ion. Ces charges sont dites 'formelles' car elles ne correspondent pas nécessairement à des charges réelles, puisqu'on utilise, pour les définir, des règles arbitraires.

Pour définir les charges formelles, on fait l'hypothèse que chaque paire d'électrons mise en commun est partagée également entre les deux atomes, et on assigne un de ces électrons à chaque atome. Les paires d'électrons non partagées sont assignées à l'atome sur lequel elles sont situées. La charge formelle d'un atome dans une formule de Lewis est alors calculée suivant l'équation suivante:

Charge formelle = (Nombre total d'électrons de valence de l'atome) – (Nombre total d'électrons non partagés) - $\frac{1}{2}$ (Nombre total d'électrons partagés)

Exemple 1: l'ion ammonium NH_4^+ , qui a pour formule



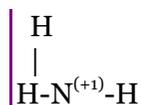
Dans cet ion, chaque hydrogène a un électron de valence et partage deux électrons avec l'atome d'azote.

Charge formelle de H = $1 - 0 - \frac{1}{2}(2) = 0$

L'atome d'azote a cinq électrons de valence, et, dans NH_4^+ , partage huit électrons dans ses quatre liaisons covalentes avec les hydrogènes.

Charge formelle de N = $5 - 0 - \frac{1}{2}(8) = +1$

On peut alors écrire NH_4^+ , sous la forme





Exemple 2: Nous avons déjà mentionné OF_2 , le difluorure d'oxygène, et représenté ses liaisons sous la forme (1) F-O-F, en suivant le principe de commencer par mettre en position centrale l'atome 'solitaire' O. On aurait pu aussi proposer la formule (2), F – F – O, qui respecte tout autant la règle de l'octet, mais qui prédit une structure tout à fait différente, comportant une liaison F-F et une O-F, alors que la première comporte deux liaisons O-F.

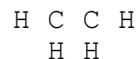
Les charges formelles peuvent être utilisées ici pour guider le choix entre les deux formules. Dans la formule (1), les charges formelles sur O et sur F sont nulles. Dans la formule (2), l'atome F central a une charge formelle +1, l'oxygène une charge formelle -1 (on peut écrire cette formule F – F⁽⁺⁾ – O⁽⁻⁾). On sait que le fluor, étant le plus réactif des non-métaux, tend à gagner des électrons et non à en perdre, de sorte qu'une charge formelle de +1 sur un atome F central apparaît chimiquement peu raisonnable. C'est ainsi qu'on est amené à préférer la forme F-O-F comme forme stable de OF_2 .

Exemple 3: Pour H_2O_2 , doit on préférer HH-O-O ou H-O-O-H ?

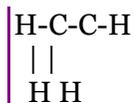
K-5. Il n'est pas toujours possible de respecter la règle de l'octet en utilisant uniquement des liaisons simples

Dans toutes les molécules abordées jusqu'ici, il y a, après l'affectation des liaisons covalentes (étape 3 de E2), juste ce qu'il faut d'électrons de valence pour être utilisé à l'étape 4.

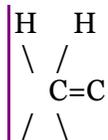
Nous considérons maintenant le cas où il n'y pas assez d'électrons pour satisfaire la règle de l'octet pour chaque atome en utilisant seulement des liaisons simples. La molécule d'éthylène, C_2H_4 , en donne un exemple. On dispose d'abord les atomes comme suit:



Il y a au total $(4 \times 1) + (2 \times 4) = 12$ électrons de valence. On en utilise 10 pour lier les atomes:



Il reste seulement deux électrons de valence, alors qu'il en faudrait quatre pour que la règle de l'octet soit satisfaite pour les deux atomes de carbone. Dans ce type de situation, on ajoute une liaison covalente pour chaque paire d'électrons manquante. Ce qui donne, dans le cas de l'éthylène, une liaison supplémentaire entre les deux carbones:

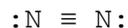




Quand deux atomes sont liés par deux paires d'électrons, on parle de '**liaison double**'.

Une liaison double est plus solide et plus courte qu'une liaison simple entre les mêmes atomes.

Il est possible aussi d'avoir une liaison triple, comme dans le cas de N_2 . Il y a en effet 10 électrons de valence dans N_2 . Une liaison en utilise deux, il en reste huit, c'est à dire quatre pour chaque N. Il manque alors quatre électrons pour que chaque N ait ses huit électrons. En ajoutant deux liaisons N – N, nous obtenons la formule

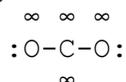


où chaque N satisfait la règle de l'octet.

Exemple de CO_2

On commence par disposer les atomes, avec C au centre: O C O.

Il y a au total 16 ($1 \cdot 4 + 2 \cdot 6$) électrons de valence. Avec des liaisons simples, comme dans



la règle de l'octet n'est pas satisfaite.

Par contre, avec deux liaisons doubles, $O=C=O$, nous obtenons la formule de Lewis suivante:



où chaque atome a huit électrons de valence.

K-10. L'électronégativité, une propriété périodique

Bien que nous ayons présenté séparément les liaisons ioniques et covalentes, la plupart des liaisons ne sont ni purement ioniques, ni purement covalentes, mais présentent des caractères intermédiaires entre ces deux types.

En introduisant le concept de charge formelle, nous avons assigné arbitrairement, par exemple dans le cas de la liaison H-Cl, chacun des électrons de la liaison covalente à un atome. Les charges formelles de H et de Cl dans HCl sont égales à 0. Cette procédure, bien que formelle et arbitraire, est souvent utile. En assignant des charges formelles, on suppose implicitement que les électrons de la liaison sont partagés à égalité par les l'atome de chlore et l'atome d'hydrogène. On sait cependant que des atomes différents, pris isolément, ont des énergies d'ionisation et des affinités électroniques différentes, et on peut supposer que, quand ils sont liés par une liaison covalente, ils attirent les électrons de manière différente.

Pour une discussion plus quantitative, on introduit le concept d'électronégativité, qui mesure la force par laquelle, dans une molécule, un atome

donné attire les électrons engagés dans ses liaisons covalentes avec les autres atomes. Plus l'électronégativité d'un atome est élevée, plus forte est l'attraction qu'il exerce sur les électrons de ses liaisons covalentes.

L'électronégativité est une quantité qui n'est pas directement mesurable, et plusieurs échelles d'électronégativité ont été proposées. La plus couramment utilisée est celle proposée par Linus Pauling dans les années 1930.

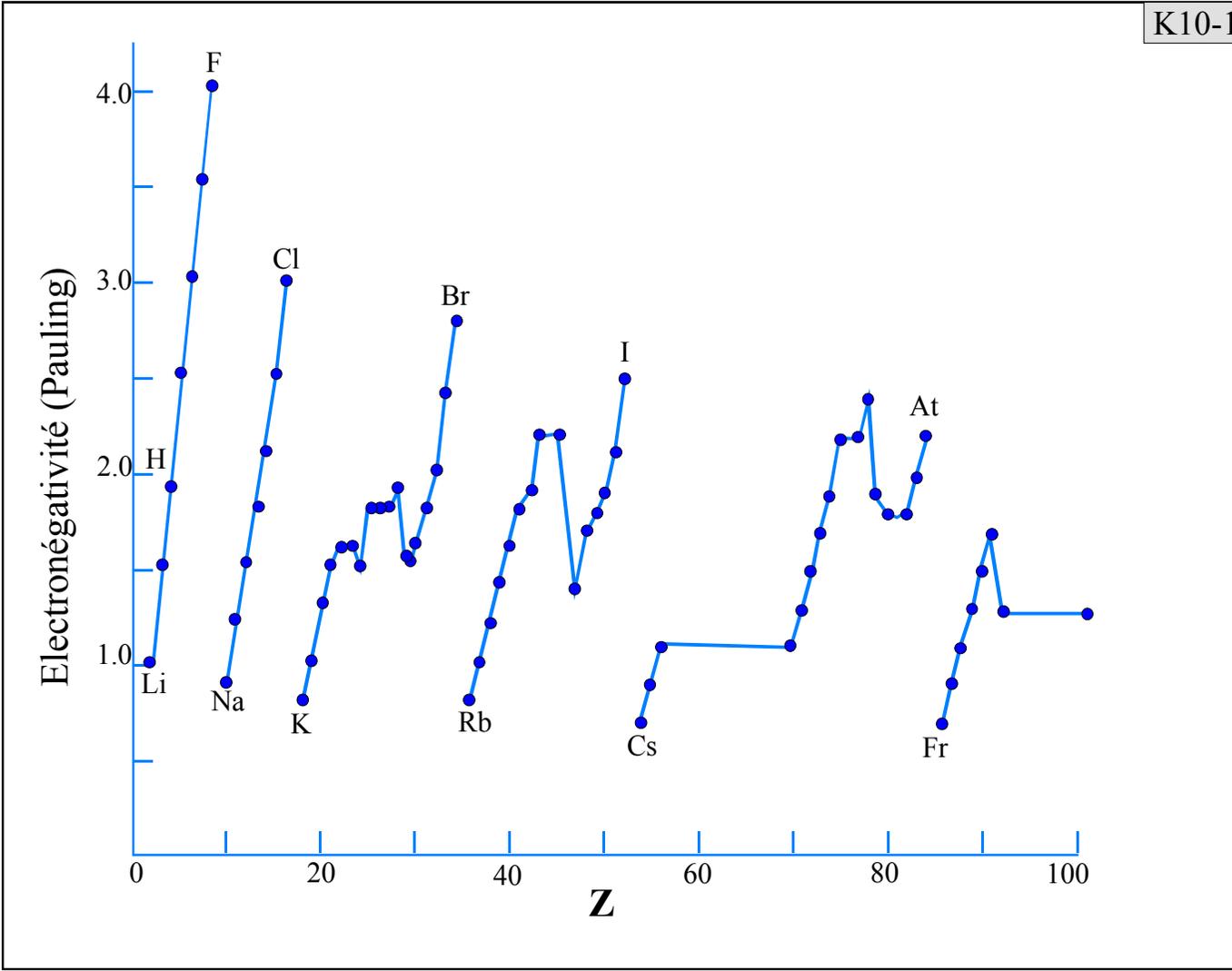
L'échelle d'électronégativité de Pauling est basée sur les différences entre les énergies de liaisons dans les molécules hétéro-nucléaires (molécules comprenant deux atomes différents) AB et dans les molécules homo-nucléaires A₂ et B₂.

Si X_A et X_B sont les électronégativités de A et B,
si E_{AB}, E_{A₂}, E_{B₂} les énergies de liaison des molécules AB, A₂, B₂,
la relation de Pauling s'écrit

$$| X_A - X_B | = 0.102 [E_{AB} - (E_{A_2} \cdot E_{B_2})^{1/2}]$$

où 0.102 est un facteur de conversion d'unités. Cette relation ne met en jeu que la différence entre les électronégativités de deux atomes. Pour assigner une valeur spécifique à chaque élément, il faut assigner à un élément donné une valeur arbitraire, et c'est au Fluor, le plus électronégatif des éléments, que Pauling a assigné la valeur 4.0.

En reportant les électronégativités des éléments en fonction de leur nombre atomique, on met en évidence le caractère périodique de cette propriété. On note que l'électronégativité, pour les deux premières périodes du tableau périodique, augmente de gauche à droite, à mesure qu'augmente le caractère non-métallique de l'élément. A l'inverse, l'électronégativité décroît de bas en haut d'une colonne, du fait que l'attraction du noyau sur les électrons externes décroît quand la taille de l'atome augmente.



L'ordre des électronégativités les plus utiles à connaître concerne les éléments suivant

F > O > N = Cl > C = S > H = P
 4.0 3.5 3.0 2.5 2.1

K-11. On peut utiliser l'électronégativité pour prédire la polarité d'une liaison chimique

C'est la différence d'électronégativité entre les deux atomes engagés dans une liaison covalente qui détermine la manière dont les deux électrons sont partagés.

Si les électronégativités sont comparables, les électrons sont également partagés par les atomes, la liaison est dite '**purement covalente**', ou '**liaison non polaire**'. C'est le cas par exemple dans les molécules homo-nucléaires diatomiques (Cl_2 , H_2 , O_2 , ...) [homo-nucléaires = noyaux identiques].

Si les électronégativités diffèrent, les électrons ne sont pas partagés de manière égale par les atomes, la liaison est dite '**liaison polaire**'. Le cas extrême d'une liaison polaire apparaît quand la différence d'électronégativité est élevée, supérieure à, disons, 2.0. Dans ce cas, la paire d'électron se trouve complètement sur l'atome le plus électronégatif, et on a une '**liaison purement ionique**'.

HCl nous donne un exemple de liaison polaire. L'électronégativité d'un atome d'hydrogène est de 2.1, celle du chlore de 3.0. La différence étant de 0.9, les électrons ne sont pas partagés également. L'électronégativité du chlore étant supérieure à celle de l'hydrogène, l'atome de chlore attire la paire d'électrons plus fortement que ne le fait l'atome d'hydrogène. Les électrons de liaison sont légèrement 'décalés' vers l'atome de chlore; celui-ci acquiert de ce fait une charge négative partielle, et l'hydrogène une charge positive partielle, ce qui se traduit par une polarisation de la liaison.

En notant par δ les charges partielles, on peut écrire H-Cl sous la forme $\delta^+\text{H} - \text{Cl}^{\delta-}$.

Les $\delta +$ et $-$ représentent seulement des fractions de la charge d'un électron. D'un point de vue de mécanique quantique, les δ traduisent le fait que les deux électrons ont une probabilité plus élevée de se trouver près de l'atome de chlore que de celui d'hydrogène.

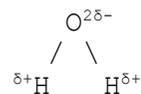
On dit dans ces cas que la liaison HCl est '**liaison partiellement ionique**'.

Un autre exemple: ClF.

Les deux atomes considérés sont électronégatifs, mais l'électronégativité de F vaut 4.0, celle de Cl 3.0. La liaison Chlore-Fluor est donc polaire. La paire d'électron a un peu plus de chances de se trouver près du Fluor. On peut représenter Cl-F sous la forme $\delta^+\text{Cl} - \text{F}^{\delta-}$.

Un autre exemple: H_2O

Dans ce cas, les différences d'électronégativité conduisent au schéma



K-12. Les molécules polyatomiques à liaisons polaires peuvent être polaires ou non-polaires

La polarité d'une molécule polyatomique peut être mesurée par le moment du dipole qu'elle constitue. On a l'habitude de représenter ce moment par une flèche \rightarrow pointant de la charge + vers la charge -. On peut écrire par exemple $\text{H} \rightarrow \text{Cl}$, $\text{Cl} \rightarrow \text{F}$ (en fait, on écrit la flèche au-dessus de la

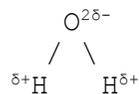
liaison, comme on écrit un vecteur en mathématique).

Le moment d'un dipôle est un vecteur, orienté le long de la liaison, et qui est égal au produit de la longueur de liaison par la charge nette sur l'un ou l'autre des atomes. Les moments dipolaires des différentes molécules peuvent être mesurés expérimentalement. Le moment du dipôle est d'autant plus grand que la différence d'électronégativité entre les deux atomes est élevée.

Dans le cas de molécule polyatomiques (comportant plus de deux atomes), le moment dipolaire est la somme vectorielle des moments des différentes liaisons diatomiques. Par exemple, la molécule de CO_2 comprend deux liaisons doubles $\text{C}=\text{O}$, on l'écrit donc $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. Chaque liaison $\text{C}=\text{O}$ est polaire, puisque O est plus électronégatif que C, mais la molécule est linéaire. Les deux liaisons sont donc colinéaires, les moments dipolaires sont des vecteurs opposés l'un de l'autre, et leur somme est nulle. Les polarités des deux liaisons s'annulent mutuellement, le moment de la molécule est nul, la molécule CO_2 est une molécule non polaire.

On voit ici que le caractère non polaire de la molécule traduit sa géométrie linéaire. Inversement, le moment dipolaire d'une molécule nous renseigne sur sa géométrie.

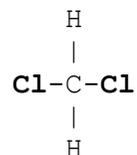
Dans le cas de H_2O , les liaisons O-H sont polaires, O étant plus électronégatif que H. On pourrait écrire H_2O comme CO_2 , c'est à dire H-O-H, mais en fait H_2O a un moment dipolaire élevé. Cela vient de ce que l'angle H-O-H ne vaut pas 180° , mais 104° , ce qui correspond au schéma non linéaire



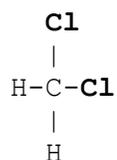
L. Prédire la géométrie des molécules

L-1. Les formules de Lewis ne décrivent pas la forme des molécules

Les formules de Lewis décrivent les liaisons entre atomes dans une molécule mais ne donnent pas sa forme réelle. Prenons l'exemple du dichlorométhane, CH_2Cl_2 . Une formule de Lewis possible de cette molécule est:



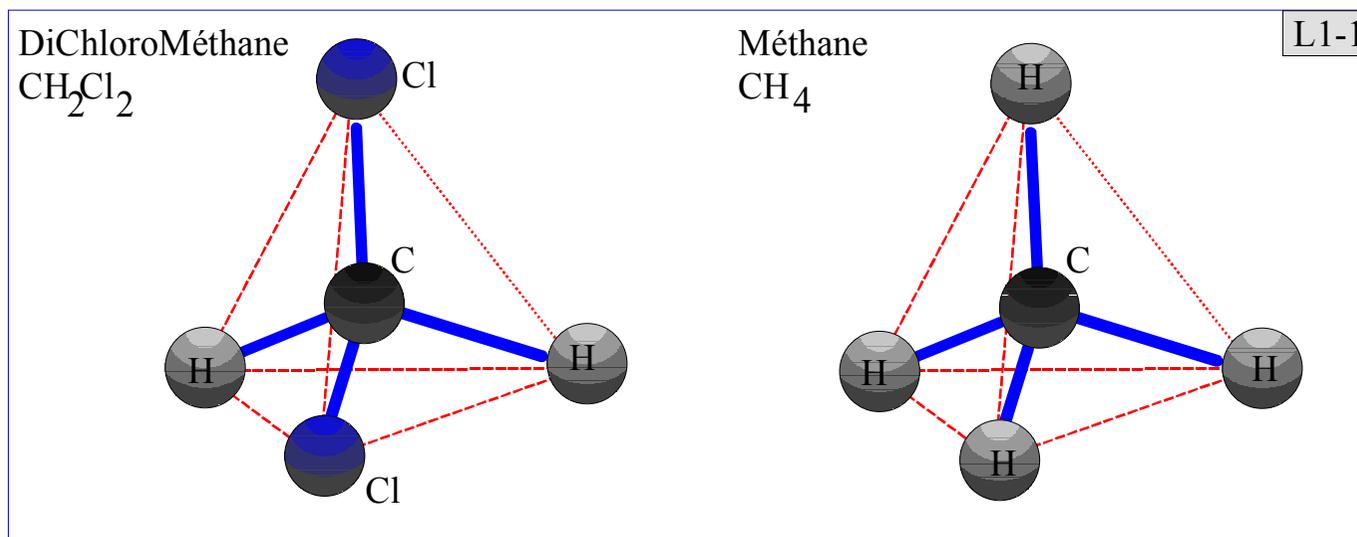
Si cette formule représente une molécule planaire, avec les cinq atomes dans le même plan, alors la formule suivante



représente une géométrie distincte: les atomes de chlore sont à 180° l'un de l'autre dans un cas, à 90° l'un de l'autre dans le deuxième cas.

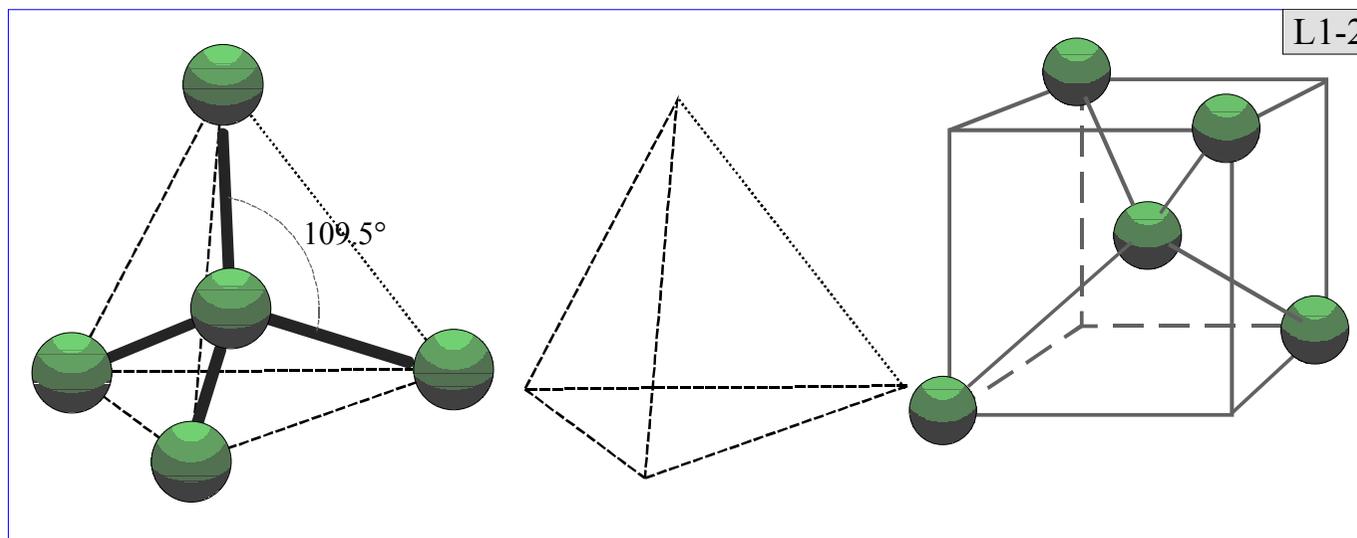
De tels composés, qui ont, pour la même formule chimique, présente des molécules de géométries différentes, sont des **isomères géométriques**. Ce sont des espèces moléculaires chimiquement distinctes, aux propriétés chimiques et physiques différentes; par exemple, un point d'ébullition différent, qui donne une possibilité de séparer les différentes espèces isomères par distillation.

Dans le cas du dichlorométhane, il se trouve que l'on n'a jamais observé d'isomères, ce qui conduit à chercher comment les liaisons C-H et C-Cl peuvent être orientées de manière à ce qu'il n'y ait qu'une géométrie, correspondant aussi bien à la première formule de Lewis qu'à la deuxième. On vient de voir que cette géométrie est nécessairement non planaire. Un tel arrangement a été proposé simultanément, en 1874, par Van't Hoff en Hollande et Le Bel en France: représenter la molécule par un tétraèdre régulier avec les H et Cl aux quatre sommets et le carbone au centre (figure F1-1) permet d'avoir des angles constants entre les liaisons H-C ou Cl-C. Suivant la manière dont on projette un tel arrangement sur un plan, on obtiendra l'une ou l'autre des représentations de Lewis. Cette géométrie est celle de la molécule de méthane, CH_4 .



A propos du tétraèdre régulier

Comme illustré ci-dessous (F1-2), un tétraèdre régulier comprend 4 sommets équidistants et 4 faces équivalentes, qui sont des triangles équilatéraux. On peut obtenir une telle figure en reliant quatre des huit sommets d'un cube; le centre du tétraèdre correspond alors au centre du cube, et cette représentation permet de calculer plus facilement l'angle de $109,5^\circ$.



L-2. Les quatre sommets d'un tétraèdre régulier sont équivalents

Dans la molécule de méthane, tous les angles H-C-H ont la même valeur, $109,5^\circ$. L'hypothèse de Van't Hoff et Le Bel marque le début de la stéréochimie, ou chimie structurale, qui étudie la forme et la taille des molécules. De nombreuses méthodes de mesure ont été développées, la plupart basées sur la spectroscopie (interaction des molécules avec un rayonnement électromagnétique, par exemple infra-rouge), qui permet de calculer les angles entre liaisons et les distances entre molécules.

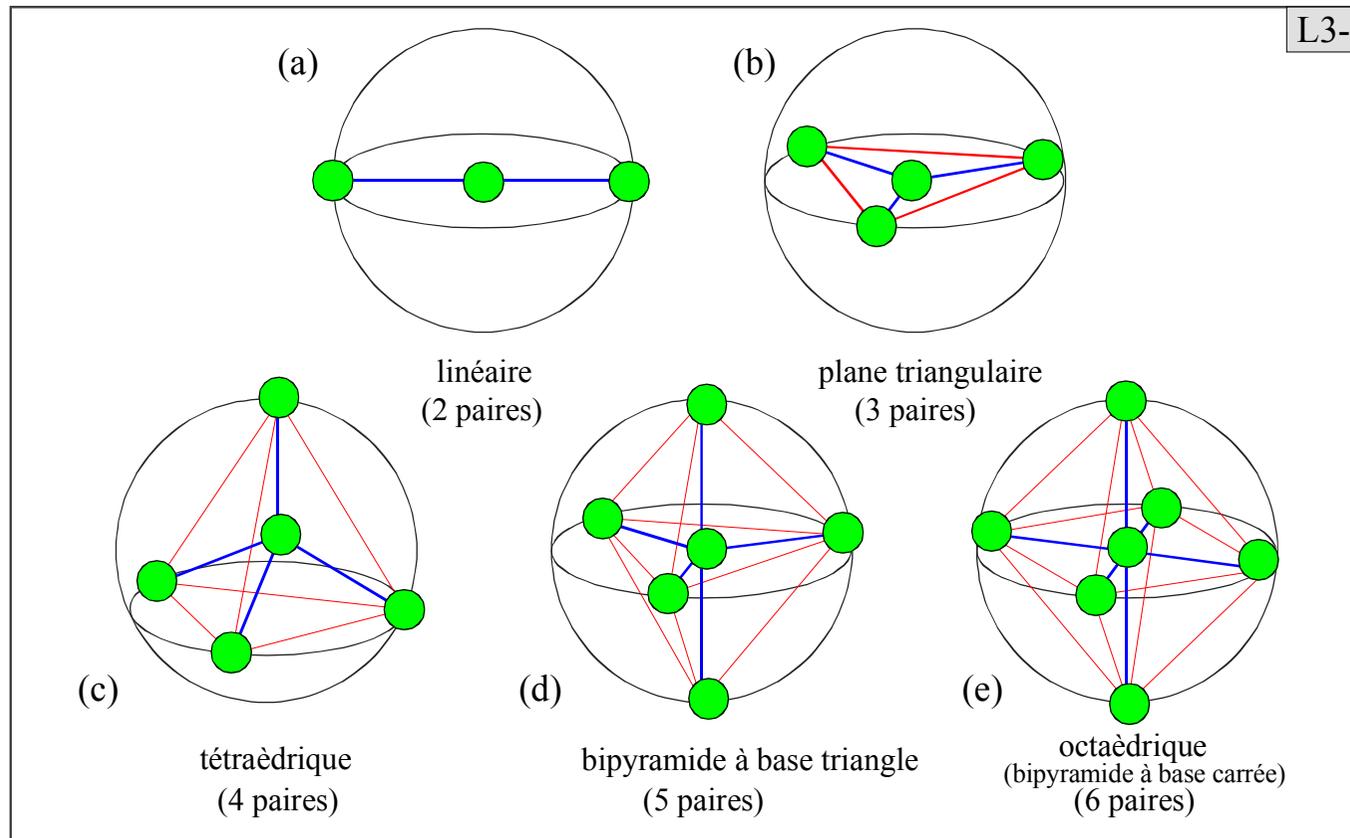
L-3. La théorie VSEPR (Valence-Shell Electron-Pair Repulsion), Répulsion entre Paires d'électrons des Couches de Valence

Une théorie assez simple permet de prédire les formes des molécules polyatomiques. Cette théorie est basée sur le nombre total de doublets d'électrons, qu'il s'agisse de paires liées (entrant dans des liaisons) ou libres, de la couche de valence de l'atome central de la molécule. Le postulat de base est que la géométrie de la molécule tend à minimiser les répulsions entre les doublets d'électrons de la couche de valence de l'atome central. Autrement dit, les doublets tendent à se localiser, dans la couche de valence, le plus loin possible les uns des autres. Un point important de ce modèle est que les doublets libres, non engagés dans des liaisons, contribuent à la structure au même titre que les liaisons elles-mêmes.

Deux doublets

Prenons, pour commencer, l'exemple du Chlorure de Béryllium, BeCl_2 , dont la formule peut s'écrire Cl-Be-Cl. L'atome central béryllium n'a pas de doublet électronique libre; il a deux liaisons covalentes, et donc deux doublets liés sur sa couche de valence. Ces deux doublets se repoussent

l'un l'autre et peuvent minimiser leur répulsion mutuelle en se positionnant le plus loin possible l'un de l'autre. Si on se représente cet atome central comme une sphère, avec les deux doublets de liaison covalente sur cette sphère, ceux-ci seront diamétralement opposés. Alors, l'angle de liaison Cl-Be-Cl vaut 180° , et on obtient une molécule linéaire (figure F3-1, a). Ce que l'on prédit ici est bien vérifié par les mesures faites sur du BeCl_2 gazeux.



Trois doublets

Passons maintenant à une molécule comportant trois doublets liés sur la couche de valence de l'atome central. C'est le cas du trifluorure de bore, BF_3 . On peut l'écrire sous la forme



Les trois doublets de liaison peuvent minimiser leur répulsion en maximisant leur distance mutuelle, et pour cela se disposent au trois sommets d'un triangle équilatéral, les quatre atomes étant alors dans un même plan (figure F3-1, b). L'angle des liaisons F-B-F est alors de 120° , et c'est bien ce que donne la mesure expérimentale.

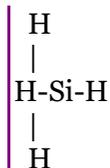
L-4. Le nombre de doublets de la couche de valence détermine la forme de la molécule

Quatre Doublets

Le **Méthane**, CH_4 , est un exemple de molécule avec quatre liaisons covalentes autour d'un ion central. Les quatre doublets maximisent leur éloignement mutuel en se situant aux sommets d'un tétraèdre régulier (figure F3-1, c). Le principe de minimisation des répulsions entre doublets permet d'expliquer cette structure de tétraèdre régulier, déjà mentionnée, avec l'angle de $109,5^\circ$ entre les liaisons.

Un autre exemple est donné par le **Silane**, SiH_4 , qu'on peut considérer comme un analogue du Méthane (le Silicium est situé sur la même colonne que le Carbone, à la période suivante), et qui est utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs pour la préparation de silicium ultra-pur.

La formule du Silane, en notation de Lewis, est



Il y a quatre doublets sur la couche de valence du Silicium, et on peut prévoir que la molécule du silane a la forme d'un tétraèdre régulier.

Cinq Doublets

Dans le cas où la molécule comporte cinq doublets sur la couche de valence de l'atome central, formant cinq liaisons covalentes, comme dans le cas du pentachlorure de phosphore, PCl_5 , l'arrangement qui minimise les répulsions entre doublets est une bi-pyramide à base triangle (figure F3-1, d). On notera que les trois sommets situés sur le plan équatorial de la sphère (Fig. 3-1) forment un triangle équilatéral, et que les sommets situés aux pôles se situent à la verticale du centre de ce triangle. On appelle les premiers les sommets 'équatoriaux', les seconds sont appelés 'axiaux'. Ces deux groupes ne sont pas géométriquement équivalents.

Six Doublets

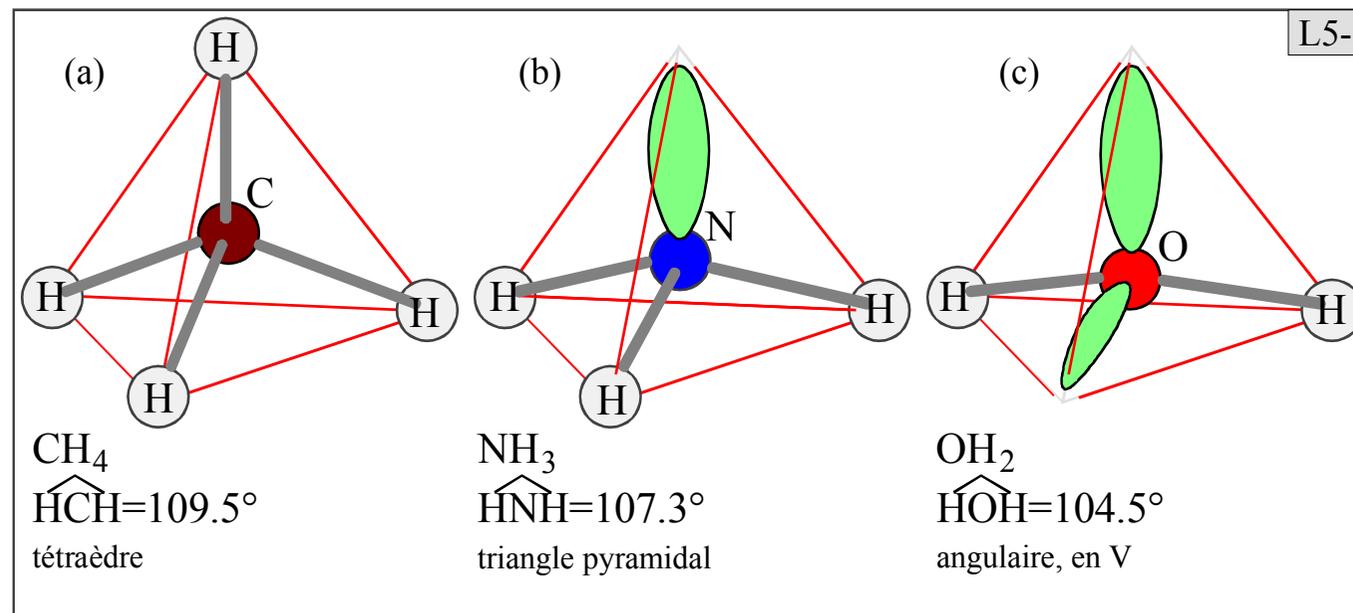
SF_6 , hexafluorure de soufre, est un exemple de molécule avec six doublets sur la couche de valence du soufre. La forme prévue par le modèle

VSEPR est une bipyramide à base carrée (figure F3-1, e), qu'on peut aussi décrire comme un octaèdre régulier, où tous les angles des liaisons F-S-F sont égaux à 90° . Un caractère important de cette géométrie est que les six sommets sont équivalents, et il n'y a, c'est un fait expérimental, aucun moyen physique ou chimique de distinguer les différents atomes de soufre de la molécule.

L5. La présence de doublets libres dans la couche de valence a un effet sur la forme des molécules

Dans tous les cas décrits jusqu'ici, les doublets de la couche de valence sont engagés dans des liaisons covalentes; ce sont des 'doublets liés'. On considère maintenant le cas où la couche de valence comporte aussi des doublets libres.

Prenons l'exemple de l'Ammoniac, NH_3 . L'atome d'hydrogène comporte quatre doublets sur sa couche de valence. Trois d'entre eux sont engagés dans des liaisons covalentes, le dernier est libre. Les quatre doublets se repoussent mutuellement et tendent à se répartir aux quatre coins d'un tétraèdre, comme dans le cas du méthane. Les trois atomes d'hydrogène forment un triangle équilatéral, et l'atome d'azote se situe juste au-dessus du centre de ce triangle, au-dessus du plan qu'il définit (figure F5-1, b).



La molécule NH_3 a ainsi la forme d'un **trépied**, dont les trois pieds sont les liaisons N-H. Les paires d'électrons engagées dans les liaisons sont localisées entre les atomes qu'elles lient; par contre, le doublet non lié, lié uniquement à l'atome central, est moins localisé. Il est plus dispersé, prend plus de place autour de l'atome central. Aussi, la répulsion est plus importante entre un doublet libre et un doublet lié qu'entre deux doublets liés engagés dans deux liaisons covalentes adjacentes. La conséquence est que l'angle de liaison H-N-H est un peu plus faible ($107,3^\circ$) que

dans le tétraèdre régulier (109,5°).

De même, si on considère H₂O, dont la formule est



les quatre doublets de la couche de valence de l'oxygène s'orientent vers les sommets d'un tétraèdre (figure F5-1, c), avec deux sommets non occupés par des H, ce qui donne à la molécule une forme en V. Les deux doublets libres prennent plus de place autour de l'atome d'oxygène que les deux doublets liés. On s'attend alors à ce que la répulsion est plus grande entre ces deux doublets libres qu'entre doublet libre et doublet lié, ou entre doublets liés. De manière générale, l'ordre de décroissance de la répulsion entre doublets est le suivant:

libre-libre > libre-lié > lié-lié.

L'angle de liaison H-O-H est plus petit que dans un tétraèdre régulier, et même inférieur à celui de la liaison H-N-H dans la molécule NH₃. En effet, il est mesuré à 104,5°.

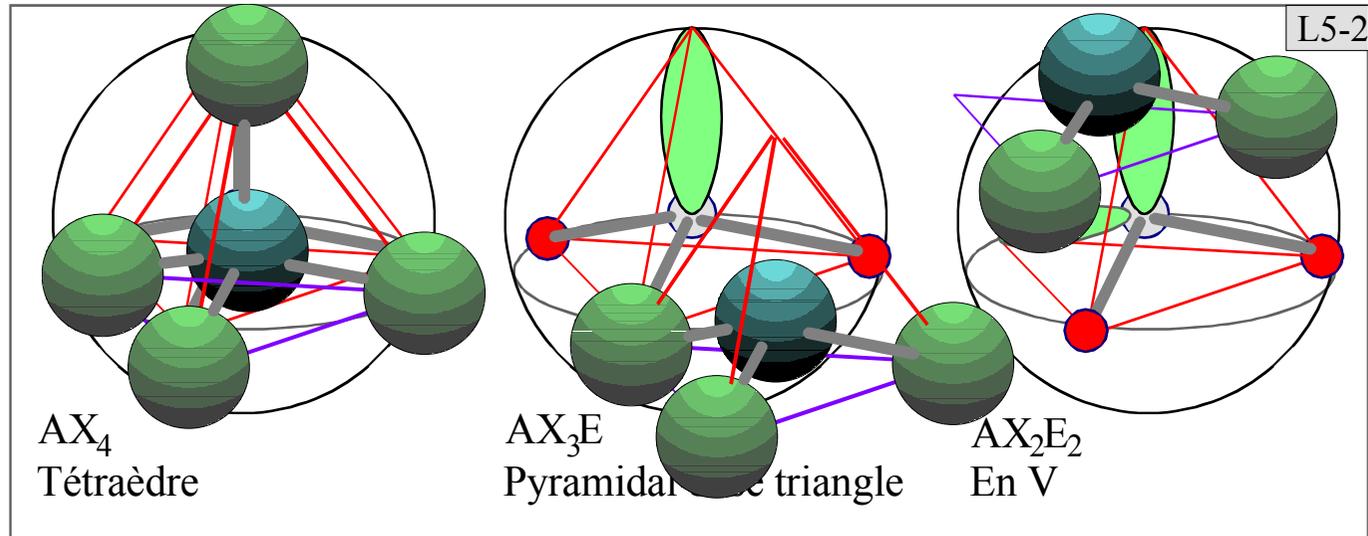
Plus généralement, on peut classer les molécules suivant la terminologie suivante.

Soit A un atome central, X un atome lié à cet atome, et E une paire d'électron non liée. L'atome X est appelé **ligand**. Les molécules décrites ici peuvent être écrites



où m est le nombre de ligands, et n le nombre de doublets libres. Dans cette nomenclature, la molécule de méthane entre dans la classe AX₄, l'ammoniac est du type AX₃E, et la molécule d'eau de type AX₂E₂.

On donne en figure L5-2 les géométries des différentes classes avec m+n=6.



M. La liaison covalente

On a vu comment la mécanique quantique décrit la distribution des électrons dans un atome en terme d'**orbitales atomiques**.

Nous allons voir maintenant comment des **orbitales moléculaires** se forment par le recouvrement des orbitales atomiques des différents atomes d'une molécule.

M-1. Une orbitale moléculaire est une combinaison des orbitales atomiques de différents atomes

Commençons par la plus simple des molécules neutres, la molécule d'hydrogène, diatomique, H_2 . On peut résoudre de manière très précise, à l'aide d'un ordinateur, l'équation de Schrödinger qui décrit le mouvement des électrons dans la molécule H_2 . On se donne deux noyaux positionnés à une distance donnée l'un de l'autre. On inclut ensuite les deux électrons et on résout l'équation, pour obtenir les fonctions d'onde et les énergies qui décrivent les deux électrons. La fonction d'onde correspondant à l'énergie la plus basse, qui est la fonction d'onde de l'état fondamental, nous donne les cartes de distribution de la densité électronique autour des deux noyaux. Sur la figure M1-1, on montre comment cette densité électronique évolue en fonction de la distance entre les deux noyaux.

Quand la distance inter-atomique est assez grande, les deux atomes n'interagissent pratiquement pas; les densités électroniques sont comparables à celles qu'ont chaque électron dans son atome respectif, chacun sur son orbitale 1s.

Quand la distance décroît, les deux orbitales 1s en viennent à se recouvrir mutuellement. On voit ainsi apparaître une **orbitale moléculaire**, ainsi nommée parce qu'elle s'étend sur l'ensemble de la molécule.

La figure M1-1 représente, en vis-à-vis des cartes de densité électronique calculées pour différentes distances, les énergies d'interactions correspondantes. On note que ces énergies sont négatives pour toutes les distances pour lesquelles les deux atomes s'attirent mutuellement. Le signe négatif signifie que la formation d'une liaison H-H libère de l'énergie. L'énergie d'interaction passe par un minimum pour une distance inter-atomique de 74 pm, qui correspond à la valeur observée pour la liaison H-H.

M-2. La plus simple des espèces diatomiques: l'ion H_2^+ .

On présente ici les bases de la **théorie des orbitales moléculaires**, qui va nous permettre de comprendre pourquoi, par exemple, deux atomes d'hydrogène tendent à se lier pour former une molécule diatomique stable, alors que deux atomes d'hélium ne tendent pas à se lier. Cette théorie a été développée dans les années 1930 par le chimiste allemand Friedrich Hund et le chimiste américain Robert Mulliken. On considère pour commencer le cas plus simple des molécules diatomiques.

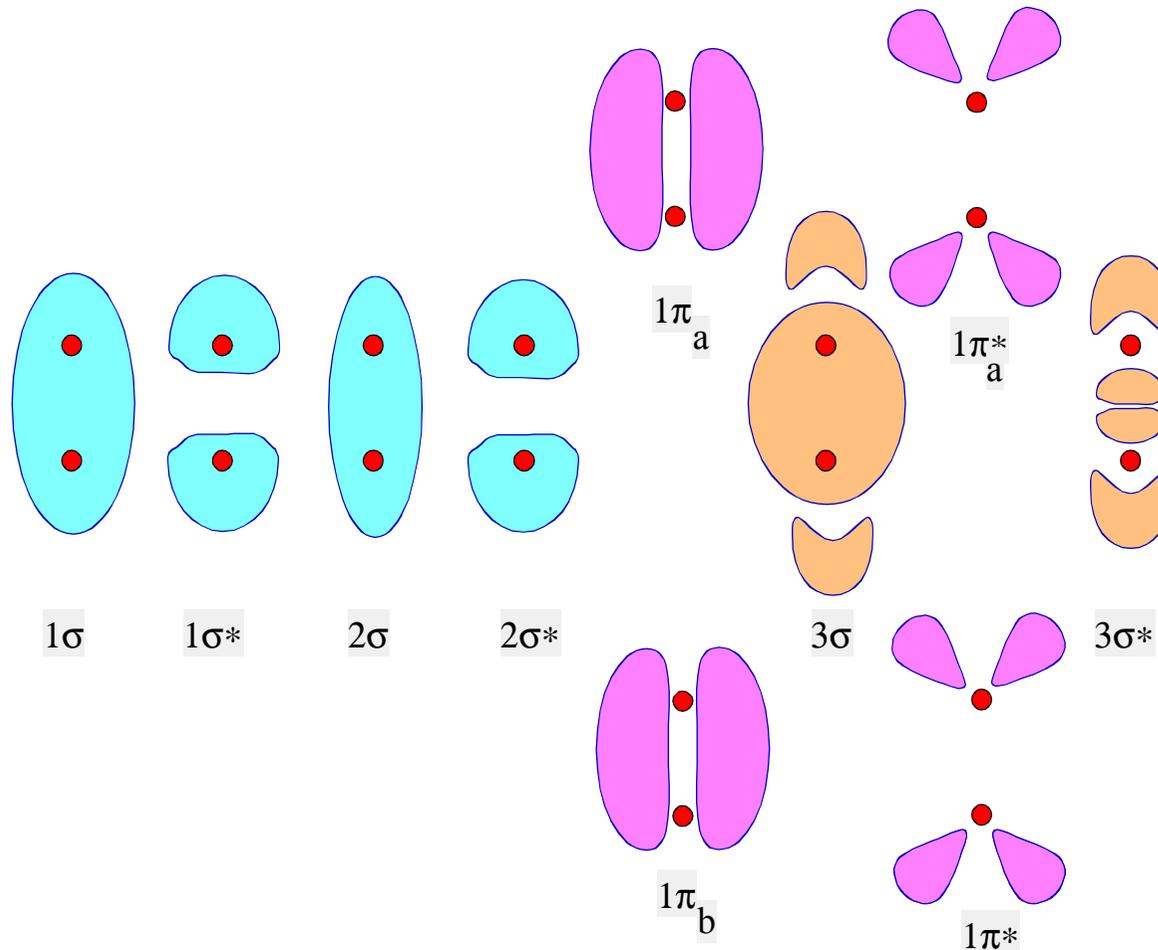
On a décrit la structure électronique des atomes en terme d'orbitales atomiques basées sur la série d'orbitales calculées pour l'atome d'hydrogène. Du fait que l'atome d'hydrogène n'a qu'un électron, il est relativement simple de calculer ses orbitales atomiques à partir de l'équation de Schrödinger et on peut se servir de ces orbitales comme approximations de celles d'atomes plus complexes. Un système à un électron, pour le cas de molécules homo-nucléaires diatomiques, correspond à l'ion moléculaire H_2^+ , qui comporte deux protons et un électron, et qui est stable par rapport à un système comportant un atome H et un ion H^+ séparés.

L'équation de Schrödinger de H_2^+ , comme celle de H, est relativement facile à résoudre, et on obtient un ensemble de fonctions d'onde, ou

orbitales, et un ensemble correspondant d'énergies. Ces orbitales s'étendent autour des deux noyaux de la molécule ionisée et sont donc appelées orbitales moléculaires. On a vu, dans le cas des atomes, comment les orbitales atomiques de l'hydrogène peuvent être utilisées pour comprendre les structures électroniques d'atomes plus complexes. On peut de la même façon se servir des orbitales de H_2^+ pour comprendre les structures électroniques de molécules plus complexes.

Les premières orbitales de H_2^+ sont illustrées sur la figure M-2.1. Chaque dessin représente en projection la surface qui englobe une probabilité donnée de trouver l'électron l'intérieur du volume limité par cette surface. Les deux premières orbitales ont une symétrie axiale; autrement dit, vues suivant l'axe inter-nucléaire (qui joint les deux noyaux), elles présentent une section circulaire. Comme les orbitales atomiques s ont également une section circulaire, ces orbitales moléculaires sont appelées orbitales σ (sigma, lettre grecque correspondant à la lettre s).

La figure montre que les deux premières orbitales σ sont différentes. La première est concentrée entre les deux noyaux: un électron de cette orbitale moléculaire a de grandes chances de se trouver entre les deux noyaux, et tend donc à tirer les deux noyaux l'un vers l'autre. On dit que c'est une orbitale liante.



La deuxième, par contre, montre une distribution de l'électron plus éloignée des deux noyaux: un électron de cette orbitale moléculaire a peu de chances de se trouver entre les deux noyaux et tend à éloigner les deux noyaux l'un de l'autre. On dit que c'est une **orbitale anti-liante**.

De plus, en tout point du plan équidistant des deux noyaux, cette orbitale a une valeur nulle. Il s'agit donc, comme on l'a vu pour les orbitales atomiques, d'une **surface nodale**, et l'on sait que, plus une orbitale a de surfaces nodales, plus son énergie est élevée.

Une orbitale moléculaire liante est désignée par une lettre grecque simple, une orbitale anti-liante est par une lettre grecque suivie d'un '*'.

Les deux orbitales suivantes sont également de section circulaire; ce sont des orbitales σ , l'une liante, 2σ , l'autre anti-liante, $2\sigma^*$.

On trouve ensuite, par ordre d'énergie croissante, deux orbitales dont la forme est différente de celles des orbitales σ et σ^* : elles ne présentent pas de symétrie cylindrique quand on les observe suivant l'axe des noyaux, et leur section, vue suivant cet axe, ressemble à celle des orbitales atomiques p. Aussi sont elles dénommées orbitales moléculaires π .

On trouve ensuite une orbitale σ , appelée 3σ , et deux orbitales π , dénommées π^* car elles ont un plan nodal qui passe entre les deux noyaux.

La figure ne présente que les premières des orbitales de l'ion considéré; il y en a d'autres, plus énergétiques, mais celles ci suffisent pour discuter des molécules diatomiques de la deuxième période du tableau.

De même qu'on utilise les orbitales de l'atome d'hydrogène pour décrire les configurations d'atomes multi-électrons, on peut utiliser les orbitales moléculaires calculées pour H_2^+ pour écrire les configurations électroniques de molécules diatomiques. Comme dans le cas des atomes, chaque orbitale moléculaire est occupée par deux électrons au plus. La molécule d'hydrogène, H_2 , contient deux électrons, situés, avec des spins opposés, dans l'orbitale 1σ : la configuration électronique s'écrit $(1\sigma)^2$.

Une molécule He_2 aurait quatre électrons. Deux occuperaient l'orbitale 1σ , et les deux autres devraient occuper $1\sigma^*$. On aurait alors deux électrons dans une orbitale liante et deux dans une anti-liante. Les premiers tendraient à lier les deux noyaux, les deux autres à les éloigner. Les deux effets s'annulent et il n'y a pas de force de liaison nette. On explique ainsi que la molécule He_2 n'a jamais été obtenue expérimentalement.

Plus généralement, on définit un ordre de liaison par l'expression

$$\frac{1}{2} [(\text{nombre d'électrons en orbitales liantes}) - (\text{nombre d'électrons en orbitales anti-liantes})]$$

Un ordre de liaison de $\frac{1}{2}$ correspond à une liaison à un électron, un ordre de 1 à une liaison simple (= deux électrons), un ordre de 2 à une double liaison.

M-3. La théorie des orbitales moléculaires permet de prédire les configurations électroniques moléculaires

Configurations électroniques des molécules diatomiques des éléments de la deuxième période		
Espèce	Configuration (fondamentale)	Ordre de liaison
Li_2	$(1\sigma)^2(1\sigma^*)^2(2\sigma)^2$	1
Be_2	$(1\sigma)^2(1\sigma^*)^2(2\sigma)^2(2\sigma^*)^2$	0 (inconnu)
B_2	$(1\sigma)^2(1\sigma^*)^2(2\sigma)^2(2\sigma^*)^2(1\pi_a)^1(1\pi_b)^1$	1
C_2	$(1\sigma)^2(1\sigma^*)^2(2\sigma)^2(2\sigma^*)^2(1\pi)^4$	2
N_2	$(1\sigma)^2(1\sigma^*)^2(2\sigma)^2(2\sigma^*)^2(1\pi)^4(3\sigma)^2$	3
O_2	$(1\sigma)^2(1\sigma^*)^2(2\sigma)^2(2\sigma^*)^2(1\pi)^4(3\sigma)^2(1\pi_a^*)^1(1\pi_b^*)^1$	2
F_2	$(1\sigma)^2(1\sigma^*)^2(2\sigma)^2(2\sigma^*)^2(1\pi)^4(3\sigma)^2(1\pi^*)^4$	1
Ne_2	$(1\sigma)^2(1\sigma^*)^2(2\sigma)^2(2\sigma^*)^2(1\pi)^4(3\sigma)^2(1\pi^*)^4(3\sigma^*)^2$	0 (inconnu)

M-4. Les liaisons des molécules polyatomiques peuvent être décrites en termes d'orbitales de liaison

La théorie des orbitales moléculaires peut aussi être appliquée aux molécules polyatomiques. On construit des orbitales moléculaires qui

combinent les orbitales atomiques de tous les atomes de la molécule, et, à l'aide des diagrammes de niveaux d'énergie de ces orbitales, on distribue les électrons dans les différentes orbitales en suivant le principe d'exclusion de Pauli. Comme les orbitales moléculaires sont des combinaisons des orbitales atomiques de tous les atomes de la molécule, elles sont en général distribuées sur l'ensemble de la molécule.

Il existe une méthode alternative, appelée théorie de la liaison de valence (*valence-bond theory*, Linus Pauling, vers 1930) qui est équivalente à celles des orbitales moléculaires. Elle est dérivée de l'observation que de nombreuses liaisons chimiques ont des propriétés (longueur de liaison, énergie de liaison) assez constantes d'une molécule à l'autre.

Par exemple, la liaison Carbone- Hydrogène a, dans un grand nombre de molécules, une longueur d'environ 110 pm et une énergie de 400 kJ/mole. On en déduit que, dans de nombreux cas, les liaisons entre les atomes d'une molécule polyatomique peuvent être analysées en termes d'orbitales qui sont 'localisées' entre deux atomes liés l'un à l'autre.

Dans le cas de la molécule de méthane, CH₄, chaque hydrogène est lié au carbone central par une liaison covalente. Les électrons de liaison, et les orbitales qui les décrivent, sont localisés le long des lignes joignant C aux différents H. On dit que ces électrons occupent des orbitales localisées, et que deux électrons constituent une liaison covalente localisée.

On peut utiliser, pour traiter des molécules polyatomiques, concurremment la théorie des orbitales moléculaires, qui s'appliquera aux orbitales π , qui sont en général délocalisées, et la théorie des liaisons de valence, pour traiter des orbitales σ , qui sont localisées.

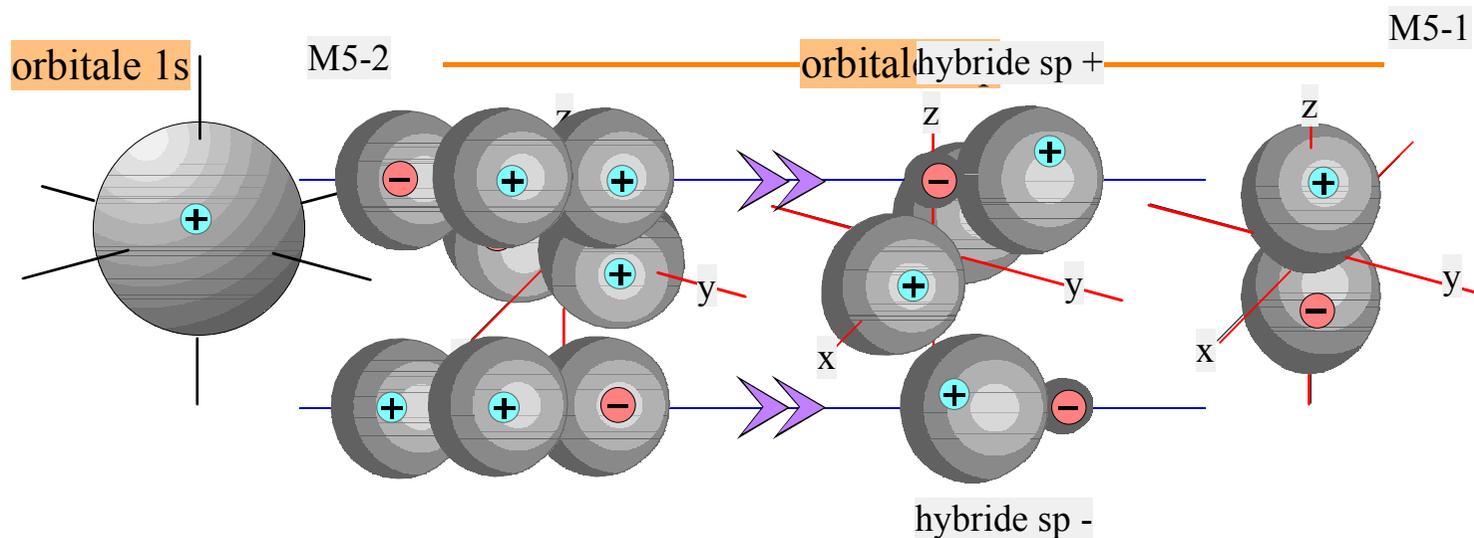
M-5. Les orbitales hybrides sont des combinaisons des orbitales atomiques du même atome

La molécule polyatomique la plus simple est celle de l'hydrure de béryllium, BeH₂. D'après l'approche VSEPR, c'est une molécule linéaire symétrique, avec les deux liaisons Be-H orientées à 180° l'une de l'autre. On s'attend donc à avoir deux orbitales de liaisons équivalentes localisées le long de l'axe H-Be-H.

Pour décrire ces liaisons, on introduit la notion d'orbitale hybride, qui est définie comme une combinaison des orbitales atomiques du même atome. Dans le cas, de BeH₂, il s'agit des orbitales atomiques de valence de l'atome de Be, qui sont des orbitales 2s et 2p. Du fait de la géométrie de BeH₂, on doit obtenir deux orbitales hybrides qui ont la même symétrie.

Avant de discuter de la formation d'une orbitale hybride par combinaison d'orbitales atomiques, on doit revenir sur les propriétés de celles-ci: les orbitales atomiques sont décrites par des fonctions mathématiques dont le signe peut être positif ou négatif. Par exemple, une orbitale 1s est partout positive, mais une orbitale 2p a une valeur positive sur un lobe, négative sur l'autre. Ces valeurs sont des propriétés algébriques de l'orbitale et ne doivent pas, bien sûr, être confondues avec le signe de la charge électrique de l'électron, qui reste négatif ...

La combinaison d'une orbitale 2s avec une 2p, comme illustré sur la figure, conduit à un 'renforcement' de l'orbitale hybride dans la région où les deux orbitales ont le même signe, et à une compensation partielle dans les régions où elles sont de signes opposés.



Dans le cas de BeH_2 , on obtient deux orbitales hybrides, qui sont appelées sp , car elles se forment par combinaison de l'orbitale $2s$ avec chacune des orbitales $2p$.

Les orbitales sp présentent deux caractéristiques importantes:

- = chacune possède un large domaine de signe positif qui peut se combiner avec l'orbitale $1s$ d'un hydrogène;
- = elles sont disposées à 180° l'une de l'autre.

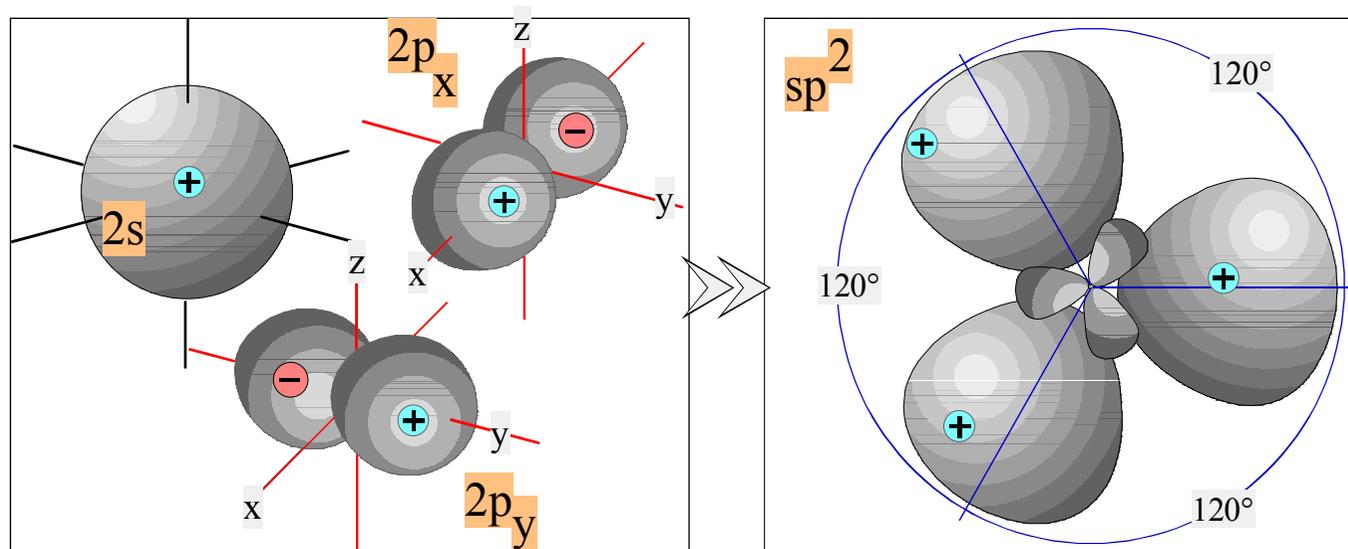
Les deux orbitales $2p$ inoccupées, non utilisées pour former des orbitales hybrides, se disposent perpendiculairement l'une à l'autre et normalement à l'axe formé par les orbitales sp .

On peut ensuite former deux orbitales de liaison covalente en combinant, ou superposant, chaque orbitale sp avec une orbitale $1s$ d'un atome d'hydrogène.

M-6. Les orbitales hybrides sp^2 présentent une symétrie planaire trigonale

La molécule BF_3 est un exemple de molécule à trois liaisons covalentes équivalentes. La molécule est planaire trigonale et chaque liaison $\text{F}_\text{B}\text{-F}$ forme un angle de 120° . La couche de valence de l'atome de bore contient les orbitales $2p$, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$. En combinant l'orbitale $2s$ avec **deux** des orbitales $2p$, nous obtenons trois orbitales hybrides équivalentes qui se distribuent à 120° l'une de l'autre. Ces orbitales, formées à partir d'une $2s$ et deux $2p$, sont appelées **orbitales sp^2** .

Chacune des trois orbitales sp^2 de l'atome de bore forme une orbitale de liaison localisée avec la $2p$ d'un atome de fluor. Ces trois orbitales de liaison présentent une symétrie de révolution autour de leur axe; ce sont donc des orbitales σ .



A noter

<> quand on combine une orbitale 2s avec une 2p, on obtient deux orbitales hybrides sp ; q

<> quand on combine une orbitale 2s avec deux 2p, on obtient trois orbitales hybrides sp^2 .

Ces exemples illustrent le "principe de conservation" des orbitales:

<> si on combine les orbitales atomiques d'un atome, ou si on superpose les orbitales atomiques de différents atomes, pour former des orbitales hybrides, le nombre d'orbitales moléculaires obtenues est égal au nombre d'orbitales atomiques mises en jeu.

M-7. Les orbitales hybrides sp^3 pointent vers les sommets d'un tétraèdre

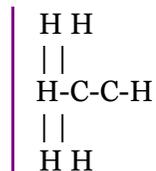
La théorie VSEPR prédit que la molécule de **méthane**, CH_4 , a la forme d'un **tétraèdre**, avec quatre liaisons carbone - hydrogène équivalentes.

On doit donc, dans le cadre de la théorie de la liaison de valence, construire **quatre orbitales de liaison équivalentes** sur l'atome de carbone. Si on combine l'orbitale 2s et les trois orbitales 2p de l'atome de carbone, on obtient quatre orbitales hybrides équivalentes, chacune pointant vers le sommet d'un tétraèdre. De telles orbitales sont appelées **orbitales sp^3** , (formées de **une** s et **trois** p ..., et donnant quatre orbitales hybrides).

Les quatre **orbitales de liaison σ** localisées sont formées par superposition de chacune des orbitales sp^3 avec l'orbitale 1s d'un hydrogène. Il y a, dans CH_4 , $4 + (4 \times 1) = 8$ électrons de valence. Chacune des quatre orbitales de liaison localisées est occupée par deux électrons de spin

opposés.

Les orbitales hybrides sp^3 permettent aussi de décrire les liaisons dans des **molécules sans atome central**. Par exemple, pour **l'éthane**, dont la formule de Lewis s'écrit



Autour de chacun des atomes de carbone, les liaisons se disposent suivant un tétraèdre, et on peut les décrire à l'aide d'orbitales hybrides sp^3 dérivant de chacun des deux atomes de carbone de la molécule. L'orbitale de liaison carbone-carbone est formée du recouvrement de deux orbitales sp^3 , une pour chaque carbone, et les six orbitales de liaison carbone-hydrogène de la molécule d'éthane résultent du recouvrement des six orbitales restantes des deux carbones, avec les orbitales atomiques $1s$ des atomes d'hydrogène. On note qu'il y a au total, dans une molécule d'éthane, sept orbitales de liaison et $(6.1) + (2.4) = 14$ électrons de valence. Ces 14 électrons se distribuent sur sept orbitales, de sorte que chaque orbitale comporte deux ions de spins opposés.

On doit insister ici sur le fait que les orbitales hybrides comme sp^3 sont des constructions 'a posteriori': ce n'est pas la géométrie associée à une combinaison donnée d'orbitales qui détermine la géométrie de la molécule, mais c'est plutôt la géométrie de la molécule qui détermine quels types d'orbitales hybrides permettront de décrire les liaisons dans cette molécule.