

Yves Jean
François Volatron

Structure électronique des molécules

1. De l'atome aux molécules simples

3^e ÉDITION

DUNOD

Yves Jean est professeur à l'Université Paris Sud (centre d'Orsay). Il enseigne la théorie des orbitales moléculaires et ses applications en licence et magistère de physico-chimie moléculaire, en maîtrise de chimie, en DEA de chimie inorganique et en DEA de chimie informatique et théorique. Son domaine de recherche concerne l'étude théorique de la structure et de la réactivité des complexes des métaux de transition. Il a effectué ses travaux au sein du laboratoire de chimie théorique puis du laboratoire de chimie-physique de l'Université Paris Sud (Orsay) et a rejoint récemment le laboratoire hétéro-éléments et coordination de l'Ecole polytechnique de Palaiseau.

François Volatron, ancien élève de l'ENS de Saint Cloud, agrégé de chimie et docteur d'état, est directeur de recherche au CNRS. Actuellement, il enseigne la théorie des orbitales moléculaires à l'École supérieure de physique et chimie industrielles de Paris, dans le cadre du Magistère interUniversitaire (ENS Ulm) et dans celui de la préparation à l'agrégation de chimie (ENS Cachan). En recherche, il se consacre principalement à l'application de la théorie des orbitales moléculaires aux problèmes de structure et de réactivité en chimie organique et organométallique (laboratoire de chimie-physique d'Orsay).

Des mêmes auteurs :

Yves Jean et François Volatron, *Structure électronique des molécules. 2. Géométrie, réactivité et méthode de Hückel*, Dunod (2003)

ISBN : 978-2-10-007921-6

Illustration de couverture : © Production Perig. Adobe Stock

<p>Ce pictogramme mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.</p> <p>Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans</p>	<p>établissements d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.</p> <p>Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20 rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).</p>
	

© Edisciences pour la 2^e édition

© Dunod, 2020 pour la nouvelle présentation

11, rue Paul Bert 92240 Malakoff

www.dunod.com

ISBN : 978-2-10-082486-1

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2^o et 3^o a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Avant-propos

Cet ouvrage s'adresse en priorité aux titulaires d'un baccalauréat scientifique, étudiants en deux premières années universitaires ou élèves des classes préparatoires aux grandes écoles. Nous avons opté pour une présentation qualitative, non mathématique, de la structure électronique des atomes et des petites molécules. La raison principale de ce choix est d'ordre pédagogique : l'appareil mathématique nécessaire pour un traitement exact est si important que l'effort demandé à des étudiants de première et deuxième années paraît disproportionné par rapport aux applications traitées qui s'arrêtent le plus souvent aux tout petits systèmes, contenant deux électrons au plus. Il nous paraît donc plus judicieux d'aborder la structure électronique des atomes et des molécules par une approche plus qualitative qui, si elle ne permet pas le plus souvent d'obtenir des informations numériques précises, permet néanmoins d'interpréter de nombreux résultats expérimentaux. Par exemple, il est très facile de comprendre pourquoi le potentiel d'ionisation diminue dans la série H-F, H-Cl, H-Br, H-I, et augmente quand on passe de CS_2 à CO_2 . Donner aux étudiants une méthode d'analyse leur permettant d'interpréter ces tendances expérimentales nous paraît beaucoup plus important que de leur faire entreprendre le calcul précis, au demeurant très difficile, du potentiel d'ionisation de l'une ou l'autre de ces molécules.

Dans le premier chapitre, il est rappelé comment les théories de Lewis et de Gillespie permettent une première approche de la structure électronique et de la géométrie des molécules. L'intérêt de ces méthodes simples, utilisées par tous les chimistes, est mis en évidence. Leurs limites d'application, leurs échecs, y compris pour de petites molécules (le paramagnétisme de O_2 par exemple), sont mentionnés en fin de chapitre pour montrer la nécessité qu'il y a de développer un modèle plus exact de la structure électronique des molécules. Dans le deuxième chapitre, les caractéristiques essentielles de la structure électronique des atomes, éléments constitutifs des molécules, sont présentées. Le niveau est élémentaire et le contenu de ce chapitre est en relation directe avec la suite de l'ouvrage. De nombreux éléments traditionnellement présentés à ce niveau (comme le modèle atomique de Bohr) ont été volontairement écartés car ils ne sont pas indispensables pour la suite du cours.

En revanche, d'autres aspects sont largement développés : représentation conventionnelle des orbitales atomiques, évolution des propriétés atomiques dans la classification périodique, relation entre l'énergie des orbitales et le potentiel d'ionisation ou l'affinité électronique, influence de l'électronégativité, etc. Partant des orbitales atomiques des atomes constitutifs de la molécule, les orbitales moléculaires (OM) sont construites en commençant par les systèmes les plus simples que l'on puisse imaginer : ceux où il n'y a que deux atomes portant chacun une orbitale atomique (chapitre 3). La plupart des règles concernant la construction des OM sont introduites dans ce chapitre : règles pour l'interaction d'orbitales de même énergie, d'énergies différentes, importance du recouvrement, du nombre d'électrons mis en jeu, etc. Une première approche du rôle de la symétrie est également présentée, qui permet de transposer les résultats obtenus sur les petits systèmes comme H_2 ou HeH^+ à des molécules organiques (éthylène, méthanal) au travers de la séparation σ/π . Dans les chapitres 4 et 5 la structure électronique des molécules de type AH_2 linéaires, AH , AH_2 coudées, A_2 et AB est analysée. Chaque molécule est divisée en deux fragments, et les OM sont construites par interaction des orbitales de fragment. À la présentation traditionnelle, qui consiste à étudier les molécules par nombre d'atomes croissant (diatomiques, triatomiques), nous avons préféré présenter ces différentes familles de molécules selon l'ordre croissant de difficulté dans la construction des OM : celle-ci fait en effet apparaître des interactions à deux (molécules AH_2 linéaires), trois (molécules AH et AH_2 coudées) ou quatre (molécules A_2 et AB) orbitales de fragment. Enfin, le chapitre 6 est consacré à une introduction à la chimie des éléments de transition au travers de la théorie du champ cristallin. Cette théorie est appliquée à l'étude de la structure électronique des complexes octaédriques ; certaines propriétés physico-chimiques qui en découlent (propriétés optiques, magnétiques, etc.) sont également présentées. Finalement, un lien est établi entre la description obtenue et celle résultant de la théorie des OM étudiée dans les chapitres 4 et 5. Dans ces trois derniers chapitres, les propriétés de symétrie sont largement utilisées mais l'analyse reste essentiellement descriptive : en particulier, aucune connaissance préalable de la théorie des groupes n'est requise.

Chaque chapitre est suivi d'un questionnaire « Vrai ou Faux » permettant à l'étudiant de vérifier l'acquisition de ses connaissances. Les réponses sont données en fin d'ouvrage, leur justification pouvant toujours être trouvée dans le chapitre correspondant. D'autre part, près de quatre-vingt exercices d'application sont proposés, les solutions ou des indications en facilitant la résolution étant également fournies.

Enfin, si l'ensemble de l'ouvrage est rédigé de façon à être accessible à tout étudiant de premier cycle, quelques rares paragraphes sont d'un degré de difficulté un peu supérieur. Ils sont présentés accompagnés d'un filet dans la marge et peuvent être ignorés à un premier niveau de lecture.

Table des matières

AVANT-PROPOS	V
CHAPITRE 1 • DE LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE AUX MOLÉCULES	1
1.1. Généralités sur la classification périodique	2
1.1.1. Description sommaire des trois premières périodes	2
1.1.2. Électrons de cœur, électrons de valence	3
1.1.3. Systèmes à huit électrons de valence	3
1.1.4. Notion d'électronégativité	4
1.2. Théorie de Lewis	5
1.2.1. Structures de Lewis	5
1.2.2. Classification de certains réactifs	9
1.2.3. Moment dipolaire des molécules diatomiques	11
1.3. Résonance (ou mésomérie)	13
1.3.1. Exemples : ion carbonate (CO_3^{2-}) et benzène (C_6H_6)	13
1.3.2. Sélection des formes mésomères	15
1.3.3. Application : structure de l'aniline	15
1.4. Géométrie des molécules	16
1.4.1. Représentation des molécules dans l'espace : modèle de Cram	16
1.4.2. Théorie VSEPR	18
1.4.3. Extension de la théorie VSEPR	20
1.4.4. Moment dipolaire d'une molécule polyatomique	22
1.5. Conclusion	23
VRAI OU FAUX ?	25
EXERCICES	26

CHAPITRE 2 • ÉLÉMENTS D'ATOMISTIQUE	29
2.1. Éléments de mécanique quantique	29
2.1.1. Équation de Schrödinger	29
2.1.2. Quelques propriétés importantes des fonctions propres	31
2.2. Atome d'hydrogène	32
2.2.1. Solutions de l'équation de Schrödinger	33
2.2.2. Description des fonctions propres	36
2.2.3. Spin de l'électron	44
2.2.4. Atomes hydrogénoïdes	44
2.3. Atomes polyélectroniques	45
2.3.1. Approximation orbitalaire	45
2.3.2. Expression mathématique et nomenclature des orbitales atomiques	46
2.3.3. Énergie des orbitales atomiques	47
2.3.4. Configuration électronique d'un atome	48
2.3.5. Règle de Hund	49
2.3.6. Électrons de cœur, électrons de valence	51
2.4. Structure de la classification périodique	51
2.4.1. Analyse par périodes	51
2.4.2. Analyse par colonnes : les familles	54
2.5. Exemples de calculs sur les atomes polyélectroniques	55
2.5.1. Notion d'écran	55
2.5.2. Calcul de la charge effective : règles de Slater	56
2.5.3. Rayon des orbitales, rayon atomique	57
2.6. Évolution des propriétés atomiques	58
2.6.1. Calculs sur les orbitales atomiques	58
2.6.2. Relations avec les propriétés expérimentales	62
2.6.3. Echelles d'électronégativité	67
2.6.4. Electronégativité, énergie et rayon des orbitales	69
VRAI OU FAUX ?	70
EXERCICES	71
CHAPITRE 3 • INTERACTION DE DEUX ORBITALES ATOMIQUES SUR DEUX CENTRES	73
3.1. Approximations fondamentales	73
3.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer	73
3.1.2. Approximation orbitalaire	74
3.1.3. Expression des OM : théorie LCAO	74
3.2. Construction des OM	75
3.2.1. Interaction de deux OA identiques	76
3.2.2. Interaction de deux OA différentes	81
3.2.3. Orbitales de recouvrement nul	84
3.3. Application à quelques systèmes diatomiques simples	84
3.3.1. Règles de remplissage	84

3.3.2. Systèmes à deux ou quatre électrons	85
3.3.3. Énergie totale de la molécule. Exemple de H ₂	86
3.3.4. Systèmes à un ou trois électrons	87
3.4. Recouvrements et symétries	88
3.4.1. Recouvrement 1s/1s	88
3.4.2. Recouvrement entre orbitales 2p « parallèles »	89
3.4.3. Recouvrement 1s/2p	89
3.4.4. Notion de symétrie	91
3.5. Autres exemples d'interaction à deux orbitales	94
3.5.1. Séparation σ/π	94
3.5.2. Système π de l'éthylène	94
3.5.3. Système π du méthanal	96
3.5.4. Systèmes π de l'acétylène	97
3.6. Conclusion	98
VRAI OU FAUX ?	99
EXERCICES	100
CHAPITRE 4 • MOLÉCULES AH₂ LINÉAIRES, AH, ET AH₂ COUDÉES	103
4.1. Molécules AH ₂ linéaires	104
4.1.1. Propriétés de symétrie des orbitales de fragment	104
4.1.2. OM des molécules AH ₂ linéaires	107
4.1.3. Application : structure électronique de BeH ₂	108
4.2. Règles d'interaction de trois orbitales	109
4.2.1. Position du problème	109
4.2.2. Règles pour la construction des OM	110
4.3. Structure électronique des molécules AH	111
4.3.1. Position du problème	111
4.3.2. Forme des OM σ	112
4.3.3. Structure électronique de l'hydruure de lithium (LiH)	113
4.3.4. Structure électronique du fluorure d'hydrogène (FH)	115
4.3.5. Conclusion sur les molécules AH	119
4.4. Molécules AH ₂ coudées	120
4.4.1. Symétrie des orbitales de fragment	120
4.4.2. Diagramme d'interaction et forme des OM : exemple de H ₂ O	122
4.4.3. Structure électronique de H ₂ O	124
VRAI OU FAUX ?	126
EXERCICES	127
CHAPITRE 5 • MOLÉCULES DIATOMIQUES A₂ ET AB	131
5.1. Molécules diatomiques homonucléaires A ₂	132
5.1.1. Position du problème	132
5.1.2. Construction des OM π	133
5.1.3. Construction des OM σ	134

5.1.4. Diagramme d'OM pour les molécules A_2 ($A = \text{Li}, \dots, \text{Ne}$)	139
5.1.5. Structure électronique des molécules A_2 ($A = \text{Li}, \dots, \text{Ne}$)	141
5.1.6. Longueurs de liaison, énergies de liaison	144
5.2. Molécules diatomiques hétéronucléaires AB	145
5.2.1. Construction des OM π	146
5.2.2. Construction des OM σ	146
5.2.3. OM et structure électronique du monoxyde de carbone (CO)	147
VRAI OU FAUX ?	151
EXERCICES	152
CHAPITRE 6 • INTRODUCTION À LA CHIMIE DES ÉLÉMENTS DE TRANSITION THÉORIE DU CHAMP CRISTALLIN	155
6.1. Métaux de transition du bloc d	155
6.1.1. Description des orbitales d	156
6.1.2. Rayons des orbitales, rayons atomiques	158
6.1.3. Potentiels d'ionisation	159
6.1.4. Affinité électronique	160
6.1.5. Électronégativité	160
6.2. Complexes des métaux de transition	161
6.2.1. Classification des ligands	161
6.2.2. Décompte d'électrons	163
6.3. Théorie du champ cristallin : complexes octaédriques	165
6.3.1. Levée de dégénérescence des orbitales d	165
6.3.2. Champ faible, champ fort	166
6.3.3. Applications	168
6.4. Théorie des OM : complexes octaédriques	169
6.4.1. Généralités	169
6.4.2. OM de l'octaèdre	170
6.4.3. Généralisation : règle des 18 électrons	173
VRAI OU FAUX ?	176
EXERCICES	177
CORRIGÉS DES EXERCICES (ÉLÉMENTS DE RÉPONSE)	181
INDEX	195

Chapitre 1

De la classification périodique aux molécules

La connaissance de la structure électronique des molécules est cruciale pour comprendre leur géométrie, leurs propriétés physico-chimiques et leur réactivité. Aussi les chimistes ont-ils essayé de donner des molécules une représentation qui traduise le mieux possible la répartition des électrons dans l'espace et leur plus ou moins grande capacité à assurer la cohésion moléculaire. Au début du xx^e siècle, on a pu montrer que les modèles purement classiques de l'atome (et donc des molécules) ne pouvaient rendre compte de certaines propriétés importantes, comme l'existence de spectres d'absorption et d'émission. Cela a conduit, vers 1925, au développement d'une nouvelle théorie, la mécanique quantique, dont on sait à présent qu'elle seule peut donner une description satisfaisante des systèmes contenant des particules très légères comme les électrons. C'est donc à partir de la mécanique quantique que se sont développées des théories précises de la structure électronique des atomes et des molécules, parmi lesquelles la théorie des orbitales moléculaires dont une introduction est présentée dans cet ouvrage.

Il existe cependant des modèles plus simples que ceux issus de la mécanique quantique et qui sont toujours utilisés pour décrire les molécules. Il s'agit de la théorie de Lewis, grâce à laquelle on obtient rapidement le schéma des liaisons dans une molécule, et de la théorie VSEPR, développée par Gillespie, qui permet de prédire sa géométrie. Ces deux modèles, que considère principalement ce premier chapitre, donnent souvent des informations importantes sur la structure électronique de la molécule et même sur sa réactivité, et sont de ce fait utilisés par tous les chimistes. Malgré leurs limites, ils constituent un préalable indispensable à une étude basée sur des modèles plus précis mais aussi plus complexes. Leur mise en œuvre nécessite quelques connaissances générales sur les propriétés électroniques des atomes qui sont rappelées en début de chapitre.

1.1 GÉNÉRALITÉS SUR LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE

Il y a plus d'un siècle, Mendelév a proposé de classer les éléments chimiques (63 étaient connus à l'époque) dans un tableau qui regroupe dans chaque colonne des éléments ayant des propriétés chimiques voisines (ces éléments constituent ce qu'on appelle une *famille*). Rappelons qu'à cette époque on ne disposait d'aucune information sur la structure de l'atome (noyau + électrons), ni bien sûr d'aucun modèle théorique susceptible d'en décrire les propriétés. Il est donc remarquable de constater que le tableau proposé par Mendelév reste, à quelques exceptions près, celui qui est utilisé de nos jours, et que les cases laissées libres à l'époque ont été comblées petit à petit par des éléments découverts ultérieurement.

1.1.1 Description sommaire des trois premières périodes

Aujourd'hui, nous savons relier cette classification à la structure électronique des atomes. Rappelons brièvement que chaque atome est constitué par :

- un *noyau*, contenant lui-même des protons et des neutrons. Les protons, au nombre de Z (*numéro atomique*), portent une charge positive ($+e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ coulomb), alors que les neutrons sont électriquement neutres. La charge du noyau est donc $+Ze$;

- Z *électrons*, portant chacun une charge négative égale à $-e$, en interaction électrostatique avec le noyau.

L'atome est donc globalement neutre.

Revenons maintenant à la classification périodique dont les trois premières périodes (ou lignes) sont données ci-dessous (table 1.1). Le tableau se lit ligne par ligne, et de gauche à droite (H, He, Li, ..., Ne, Na, ..., Ar). La place de l'élément est directement reliée à son nombre d'électrons (ou de protons) Z : lorsque l'on passe d'une case à l'autre, Z augmente d'une unité. Il y a donc 1 électron pour l'hydrogène (H), 2 pour l'hélium (He), 3 pour le lithium (Li), 10 pour le néon (Ne), 14 pour le silicium (Si), etc. Si l'on se souvient que les colonnes du tableau regroupent les éléments d'une même famille, on est amené à conclure que les propriétés des éléments ne varient pas de façon régulière avec Z , mais de façon *périodique* (d'où le nom de classification périodique). Ainsi, les propriétés chimiques du fluor (F, 9 électrons) sont-elles extrêmement différentes de celles du néon qui n'a pourtant qu'un électron supplémentaire. À l'inverse, les propriétés du néon et de l'argon (Ar) sont très semblables bien que leurs nombres d'électrons diffèrent de 8.

Table 1.1 Trois premières périodes de la classification périodique.
Dans chaque case sont indiqués le symbole de l'élément et son numéro atomique.

<i>1^{re} période</i>	1 H							2 He
<i>2^e période</i>	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
<i>3^e période</i>	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar

1.1.2 Électrons de cœur, électrons de valence

Cette périodicité des propriétés chimiques provient de l'organisation « en couches » des électrons dans l'atome. Le passage de la première à la deuxième ligne traduit le fait que la première couche a été remplie. Elle ne peut donc contenir que deux électrons. De même, le passage de la deuxième à la troisième ligne se fait lorsque la deuxième couche est remplie : elle peut donc contenir huit électrons puisqu'il y a huit éléments sur la deuxième ligne (*). Les électrons occupant la dernière couche électronique sont appelés *électrons de valence*, et ceux situés dans les couches inférieures, *électrons de cœur*. On constate alors que les éléments d'une même colonne (donc appartenant à une même famille) ont le même nombre d'électrons de valence. Ainsi le carbone (C) et le silicium (Si) ont-ils tous deux quatre électrons de valence, le carbone ayant par ailleurs deux électrons de cœur (première couche remplie) et le silicium dix (deux premières couches remplies). Notons cependant que la colonne la plus à droite regroupe des éléments à deux (He) ou à huit (Ne, Ar) électrons de valence. La caractéristique commune de ces éléments est d'avoir une couche de valence complètement remplie. La similitude des propriétés des éléments d'une même colonne conduit donc à penser que les électrons responsables des propriétés chimiques sont ceux qui sont situés sur la dernière couche (électrons de valence).

Le regroupement par familles est largement utilisé par les chimistes qui ont donné des noms particuliers à certaines d'entre elles. Dans la première famille (colonne de gauche de la classification périodique), les éléments ne possèdent qu'un seul électron dans leur couche de valence : ce sont les métaux alcalins (**). La seconde famille (deux électrons dans la couche de valence) est celle des alcalino-terreux. L'avant-dernière famille (sept électrons dans la couche de valence) est celle des halogènes ; enfin, les éléments de la dernière famille (couche de valence complète) sont appelés les gaz rares.

1.1.3 Systèmes à huit électrons de valence

Parmi les différentes familles de la classification périodique, celle des gaz rares se singularise car tous les éléments qui la constituent présentent une réactivité chimique pratiquement nulle : ils n'ont pas tendance à former des liaisons fortes avec d'autres atomes. L'origine de cette inertie chimique est attribuée à la saturation à deux électrons (He) ou, plus généralement, à huit électrons (Ne, Ar) de la couche de valence. Cela est confirmé par l'étude des ions monoatomiques possédant eux aussi une couche de valence saturée. Ces ions sont obtenus soit en ajoutant un électron aux halogènes qui possèdent déjà sept électrons dans leur couche de valence (par exemple $\text{Cl} + e^- \rightarrow \text{Cl}^-$), soit en retirant le seul électron de valence des métaux alcalins (par exemple $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e^-$). Ces différents ions ont eux aussi une réactivité chimique très réduite par rapport à celle des atomes dont ils sont issus.

(*) Mentionnons que les choses se compliquent par la suite. Par exemple, le passage de la troisième à la quatrième ligne correspond effectivement au début du remplissage de la quatrième couche mais une partie de la couche trois (qui peut contenir 18 électrons) n'est pas encore remplie. Cela sera analysé en détail dans le chapitre 2.

(**) L'hydrogène qui ne possède qu'un seul électron présente un comportement particulier dans cette famille. C'est la seule exception notable à la notion de famille dans la classification périodique.

1.1.4 Notion d'électronégativité

Les halogènes trouvent donc une plus grande stabilité chimique en admettant un électron supplémentaire dans leur couche de valence. Cette propriété – observée pour l'atome isolé – se manifeste aussi au sein d'une molécule : un atome d'halogène aura toujours tendance à attirer les électrons de l'atome voisin pour essayer de compléter sa couche de valence. À l'inverse, un atome de métal alcalin tendra à céder son électron de valence. Il y a donc à l'intérieur d'une molécule une réorganisation électronique due à la présence d'atomes « avides » d'électrons et d'autres qui cherchent à s'en « séparer ». Tous les éléments de la classification périodique appartiennent de façon plus ou moins affirmée à l'une ou l'autre de ces deux catégories : la grandeur qui rend compte de cette tendance est l'*électronégativité*.

Plus un atome attire à lui les électrons dans une molécule, plus il est électronégatif.

L'électronégativité mesure une tendance et n'est pas définie d'une façon univoque : plusieurs définitions ont été proposées et seront exposées dans le chapitre suivant. L'évolution de l'électronégativité dans la classification périodique est cependant toujours la même, quelle que soit la définition choisie : elle croît du bas vers le haut et de la gauche vers la droite de la classification périodique (table 1.2). Cette dernière tendance est facile à expliquer : les éléments les plus à gauche (peu d'électrons de valence) auront plutôt tendance à les céder (éléments peu électronégatifs ou électropositifs). À l'inverse, ceux situés à droite auront tendance à accepter des électrons pour compléter leur couche de valence (à l'exception, bien sûr, des gaz rares dont la couche est déjà remplie). Pour la fraction de la classification périodique donnée dans la table 1.2, l'atome le plus électronégatif est donc le fluor, le moins électronégatif le sodium.

Table 1.2 Électronégativité des éléments des trois premières périodes (échelle de Pauling).

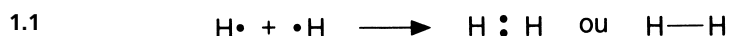
H 2,2						
Li 1,0	Be 1,6	B 2,0	C 2,6	N 3,0	O 3,4	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,3	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,2

1.2 THÉORIE DE LEWIS

1.2.1 Structures de Lewis

1.2.1.1 Paires de liaison, paires libres

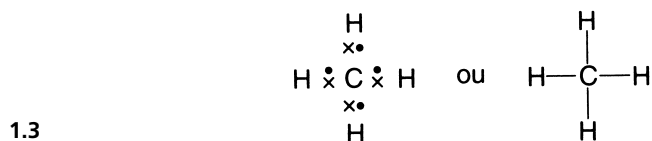
La description la plus simple de la liaison a été proposée par Lewis vers 1915 : la liaison entre deux atomes provient du partage (ou de la mise en commun) de deux électrons de valence. Selon les cas, chaque atome lié apporte un électron pour former la liaison, ou bien les deux électrons proviennent du même atome. Considérons par exemple la molécule de dihydrogène H_2 : chaque atome étant constitué d'un proton et d'un électron, la liaison se forme par la mise en commun des deux seuls électrons du système (**1.1**). On représente les deux électrons qui assurent la liaison soit par deux points, soit, plus fréquemment, par un trait reliant les deux atomes. Les deux électrons assurant la liaison forment ce qu'on appelle une *paire de liaison* ou une *paire liée*.



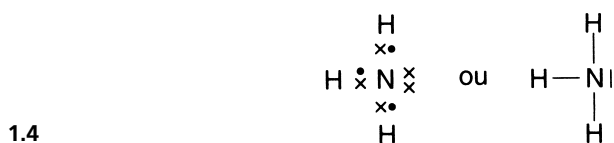
Lorsqu'un atome possède plus d'un électron de valence, il peut engager plusieurs liaisons avec différents atomes. Un cas très simple est celui de la molécule BeH_2 : le béryllium possède deux électrons de valence (représentés par une croix en **1.2**) qui peuvent chacun être partagés avec un atome d'hydrogène.



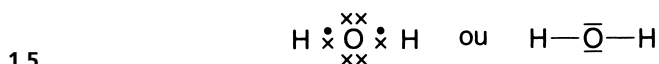
De même, le carbone, qui possède quatre électrons de valence (\times), pourra engager quatre liaisons avec quatre atomes d'hydrogène de façon à former la molécule de méthane CH_4 (**1.3**). Notons que le schéma ainsi obtenu ne représente que la répartition des liaisons dans la molécule et ne donne *aucune indication sur sa géométrie spatiale*. Il ne faut donc pas confondre cette représentation avec celle de la structure de la molécule dans l'espace dont l'étude sera abordée ultérieurement (§ 1.4).



Il arrive souvent qu'un atome engage moins de liaisons que ne pourrait lui permettre le nombre de ses électrons de valence. Il reste alors sur l'atome des électrons qui ne participent pas aux liaisons et qui, pour cette raison, sont appelés électrons *non liants*. Ces électrons, qui sont regroupés deux par deux, forment une ou plusieurs *paires libres* (par opposition aux paires liées) et restent localisés sur l'atome. Par exemple, dans la molécule d'ammoniac NH_3 , l'azote, qui possède cinq électrons de valence (\times), est entouré de trois atomes d'hydrogène. Trois des cinq électrons sont utilisés pour former trois liaisons $N-H$. Il reste alors deux électrons non liants qui forment une paire libre. Celle-ci est conventionnellement représentée par une barre située à côté de l'atome d'azote (**1.4**).



Un schéma de liaison analogue peut être construit pour la molécule d'eau H_2O . L'oxygène, qui possède six électrons de valence (\times), peut en partager deux avec les deux atomes d'hydrogène ; il reste alors quatre électrons non liants qui se regroupent en deux paires libres (1.5).

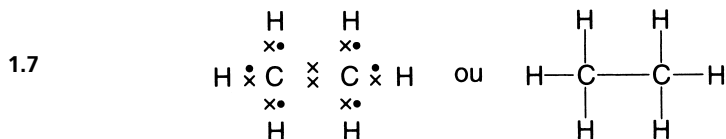


De même, dans la molécule de fluorure d'hydrogène (HF), il y a une liaison entre le fluor et l'hydrogène, et trois paires libres sur le fluor (1.6).



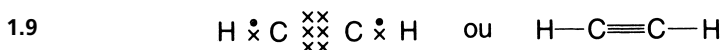
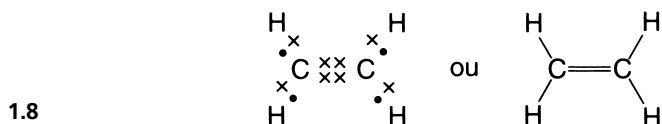
Le schéma représentant l'ensemble des liaisons et des paires libres au sein d'une molécule porte le nom de *structure de Lewis* de la molécule.

Nous n'avons jusqu'à présent considéré que les cas où un atome possédant plus d'un électron de valence forme une molécule en se liant avec des atomes d'hydrogène. Le schéma de liaison entre deux atomes quelconques est parfois aussi simple à traiter. Dans l'éthane C_2H_6 , chaque carbone utilise trois électrons pour former trois liaisons $\text{C} - \text{H}$. Il reste alors deux électrons (un sur chaque carbone), qui sont mis en commun pour former une liaison $\text{C} - \text{C}$ (1.7).



Dans d'autres molécules, plusieurs paires d'électrons peuvent être mises en commun par deux atomes. Selon que deux ou trois paires d'électrons sont partagées, les deux atomes sont dits doublement ou triplement liés. Prenons l'exemple de l'éthylène C_2H_4 : deux électrons par carbone sont utilisés pour former les liaisons $\text{C} - \text{H}$. Il reste quatre électrons (deux sur chaque carbone) qui sont mis en commun pour former deux liaisons. Un double trait symbolise l'existence de ces deux liaisons (1.8). Une analyse similaire montre que les deux atomes de carbone sont triplement liés dans la molécule d'acétylène C_2H_2 (1.9). La multiplicité de la liaison entre deux atomes établie selon cette théorie est directement reliée à la force de leur interaction : plus les liaisons sont nombreuses, plus les atomes sont fortement liés. Ceci se traduit d'un point de vue géométrique par une diminution de la distance entre

les atomes. Par exemple, la triple liaison dans l'acétylène C_2H_2 (120 pm) est plus courte que la double liaison dans l'éthylène C_2H_4 (134 pm), elle-même plus courte que la simple liaison dans l'éthane C_2H_6 (154 pm). D'autre part, l'énergie à fournir pour séparer les deux atomes de carbone augmente avec le nombre de liaisons : 351 kJ mole⁻¹ pour la liaison simple (C — C), 623 kJ mole⁻¹ pour la liaison double (C = C) et, enfin, 834 kJ mole⁻¹ pour la liaison triple (C ≡ C).



1.2.1.2 La règle de l'octet

Même pour des molécules très simples, la construction de la structure de Lewis peut se heurter à un certain nombre de difficultés. Par exemple, pour la molécule de diazote N_2 , on peut envisager trois schémas différents de liaisons selon la répartition des dix électrons (cinq paires) entre paires libres et paires liées : les deux atomes d'azote peuvent être simplement liés et posséder chacun deux paires libres, ou être triplement liés et ne posséder qu'une seule paire libre, ou encore être liés cinq fois. Une règle (dite *règle de l'octet*) permet de choisir la structure qui représente le plus fidèlement la molécule.

La stabilité maximale d'une molécule est obtenue lorsque chaque atome de la deuxième ou troisième période est entouré de *quatre paires* d'électrons (libres ou liées). Les atomes de la première période (hydrogène et hélium) ne cherchent à s'entourer que d'une seule paire d'électrons.

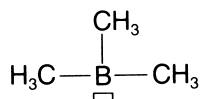
Cette règle peut se justifier par analogie avec la grande stabilité chimique des gaz rares qui possèdent huit électrons de valence (deux pour l'hélium). Si l'on revient à l'exemple de la molécule de diazote, la structure pentaliée ne peut donc pas convenir car chaque atome a cinq paires d'électrons dans son voisinage. Dans la structure simplement liée où chaque azote possède deux paires libres, il n'y a plus que trois paires autour de chacun d'eux. C'est donc la structure triplement liée, où chaque atome possède une paire libre, qui représente le mieux la molécule N_2 (**1.10**).



La règle de l'octet est pratiquement universelle pour les atomes des deuxième et troisième périodes. Il faut cependant noter quelques exceptions.

- *Les composés déficitaires en électrons* : il est parfois impossible d'entourer chaque atome de quatre paires d'électrons. Le triméthyleborane $B(CH_3)_3$ en est une illustration : le bore possède trois électrons de valence qui lui permettent de former une liaison avec chacun des atomes de carbone. Il est donc entouré de trois paires d'électrons, ce qui représente un défaut d'une paire par rapport à la règle de l'octet. Ce défaut peut être symbolisé par une case vide placée à côté de l'atome déficient (**1.11**).

1.11



• *Les composés hypervalents* : les éléments de la troisième période (essentiellement du silicium au chlore) peuvent former des composés dans lesquels ils sont entourés de plus de quatre paires d'électrons. Par exemple, dans PCl_5 et dans SF_6 , le phosphore et le soufre sont respectivement entourés de cinq et de six paires d'électrons (1.12).

1.12

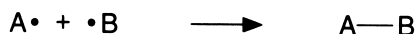


1.2.1.3 Charges formelles

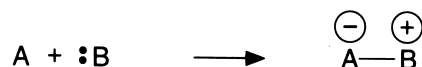
La formation d'une liaison peut se faire de deux façons différentes selon que chaque atome apporte un électron ou que les deux sont fournis par le même atome. Dans le premier cas (1.13a), elle ne se traduit, pour chacun des partenaires, ni par une perte ni par un gain d'électron puisque la paire d'électrons est partagée. Par contre, si les deux électrons sont apportés par le même atome (1.13b), leur mise en commun se traduit par une perte pour celui qui en avait deux à l'état isolé, et par un gain pour son partenaire qui n'en avait aucun. Pour faire apparaître ces éventuels transferts électroniques, on attribue à chaque atome dans la molécule un nombre d'électrons calculé à partir des deux règles suivantes :

- Une *paire de liaison* est partagée de façon égale entre les deux atomes liés (un électron par atome).
- Les deux électrons d'une *paire libre* sont attribués à l'atome sur lequel elle est localisée.

1.13a



1.13b



Remarque : Il ne faut pas confondre ce décompte, dans lequel on partage chaque paire liée entre deux atomes, avec celui effectué pour vérifier la règle de l'octet dans lequel la paire tout entière est considérée comme étant dans le voisinage de l'atome.

Ce décompte d'électrons est formel car il répartit de façon égale les deux électrons d'une paire liée entre les deux atomes, sans tenir compte de leur électronégativité relative. Une fois cette répartition effectuée, on compare le nombre d'électrons attribué à un atome (n_e) à son nombre d'électrons de valence (n_v). Si ces deux nombres sont égaux, aucune charge n'apparaît (1.13a). S'ils sont différents (1.13b), l'atome porte une *charge formelle* (CF) qui est positive (déficit d'électrons) ou négative (excès d'électrons). Ainsi, la molécule HCN est représentée par une structure de Lewis dans laquelle chaque atome est neutre alors que la structure de Lewis de CNH fait apparaître une séparation de charges. La molécule étant neutre, la somme des charges formelles est bien sûr égale à zéro. D'une façon plus générale, la somme des charges formelles est égale à la charge portée par l'espèce étudiée.

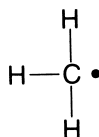
		Paires liées	Paires libres	n_e	n_v	CF
H—C≡N	H	1	0	1	1	0
	C	4	0	4	4	0
	N	3	1	5	5	0
\ominus \oplus C≡N—H	H	1	0	1	1	0
	C	3	1	5	4	-1
	N	4	0	4	5	+1

1.2.2 Classification de certains réactifs

La détermination de la structure de Lewis d'une molécule permet en général d'avoir une description simple de sa *structure électronique* qui peut permettre de comprendre certains aspects de sa réactivité. Trois grandes familles de réactifs peuvent être décrites simplement à partir de ces structures.

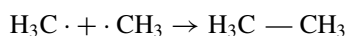
1.2.2.1 Les radicaux

Il n'est pas toujours possible de regrouper les électrons par paires (libres ou liées) comme nous l'avons fait jusqu'à présent. C'est évidemment le cas pour les molécules dont le nombre total d'électrons de valence est impair. Par exemple, dans le radical méthyle CH_3 qui possède sept électrons de valence, le carbone partage trois de ses quatre électrons avec ceux des atomes d'hydrogène. Le quatrième ne peut trouver de partenaire pour former une paire libre ou une paire liée, et reste seul sur le carbone (1.14). Les molécules possédant ainsi un électron « célibataire » (ou non apparié) sont appelées des *radicaux*.



1.14

Le centre radicalaire est généralement entouré de sept électrons de valence, et, d'après la règle de l'octet, tend à compléter sa couche de valence à huit électrons afin d'acquiescer une plus grande stabilité. La solution la plus simple est la *dimérisation* du radical de façon à ce que l'électron célibataire de chaque partenaire puisse être partagé dans la paire de liaison nouvellement formée :



Cette réaction est cependant peu fréquente car il y a généralement peu de radicaux dans le milieu réactionnel, ce qui rend leur rencontre fortement improbable. En général, un radical