

STRUCTURE ELECTRONIQUE DES MOLECULES: MODELE DE LEWIS ET METHODE VSEPR DE GILLESPIE

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

Karl Popper (1902-1994)

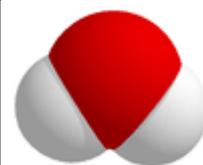
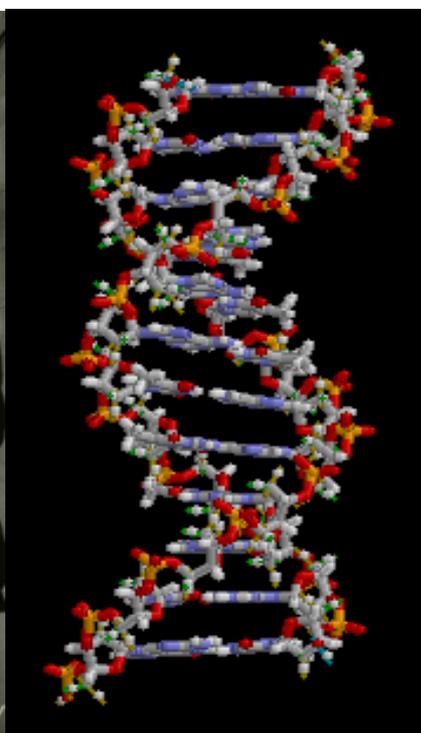
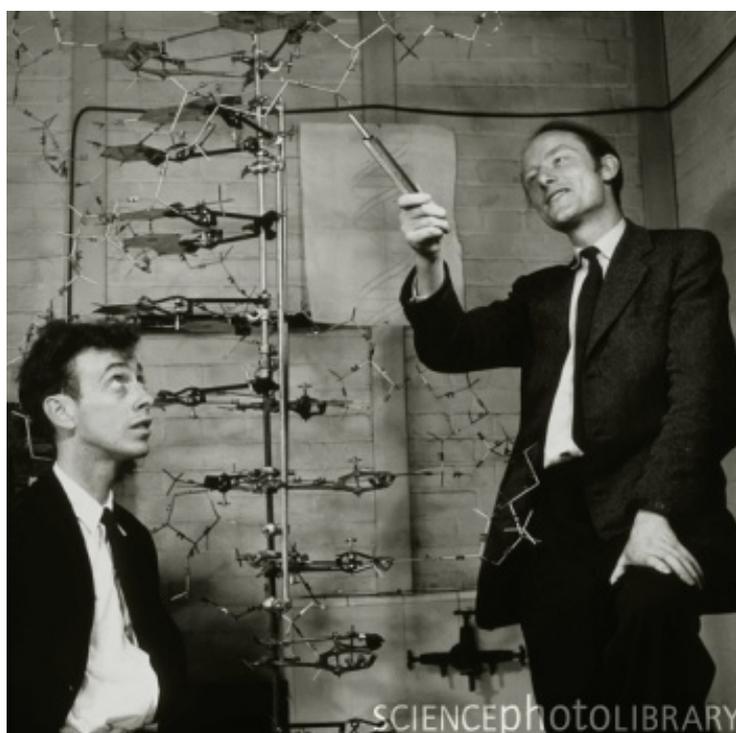
I -INTRODUCTION A LA LIAISON CHIMIQUE

1. DE L'ATOME AUX EDIFICES POLYATOMIQUES

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

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

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



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

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

Le passage spontané de l'état atomique à l'état d'édifice polyatomique résulte d'une loi générale en thermodynamique sur l'évolution des systèmes :

Tout système évolue spontanément vers l'état qui minimise son énergie libre.

Les interactions qui assurent la cohésion d'une molécule isolée ne dépendent, en première approximation, que de la structure électronique des atomes qui constituent cette molécule. Les molécules sont des assemblages d'atomes liés par des liaisons chimiques résultant d'interactions entre les électrons les plus externes des atomes, c'est-à-dire les **électrons de valence**. Les électrons de cœur sont trop liés au noyau pour pouvoir participer aux liaisons chimiques.

De nombreuses questions se posent à nous : pourquoi tous les atomes ne peuvent-ils former des molécules ? Il existe H_2 mais pas He_2 . De quoi dépend la proportion dans laquelle les atomes d'éléments chimiques différents s'unissent ? Il existe O_3 mais pas H_3 .

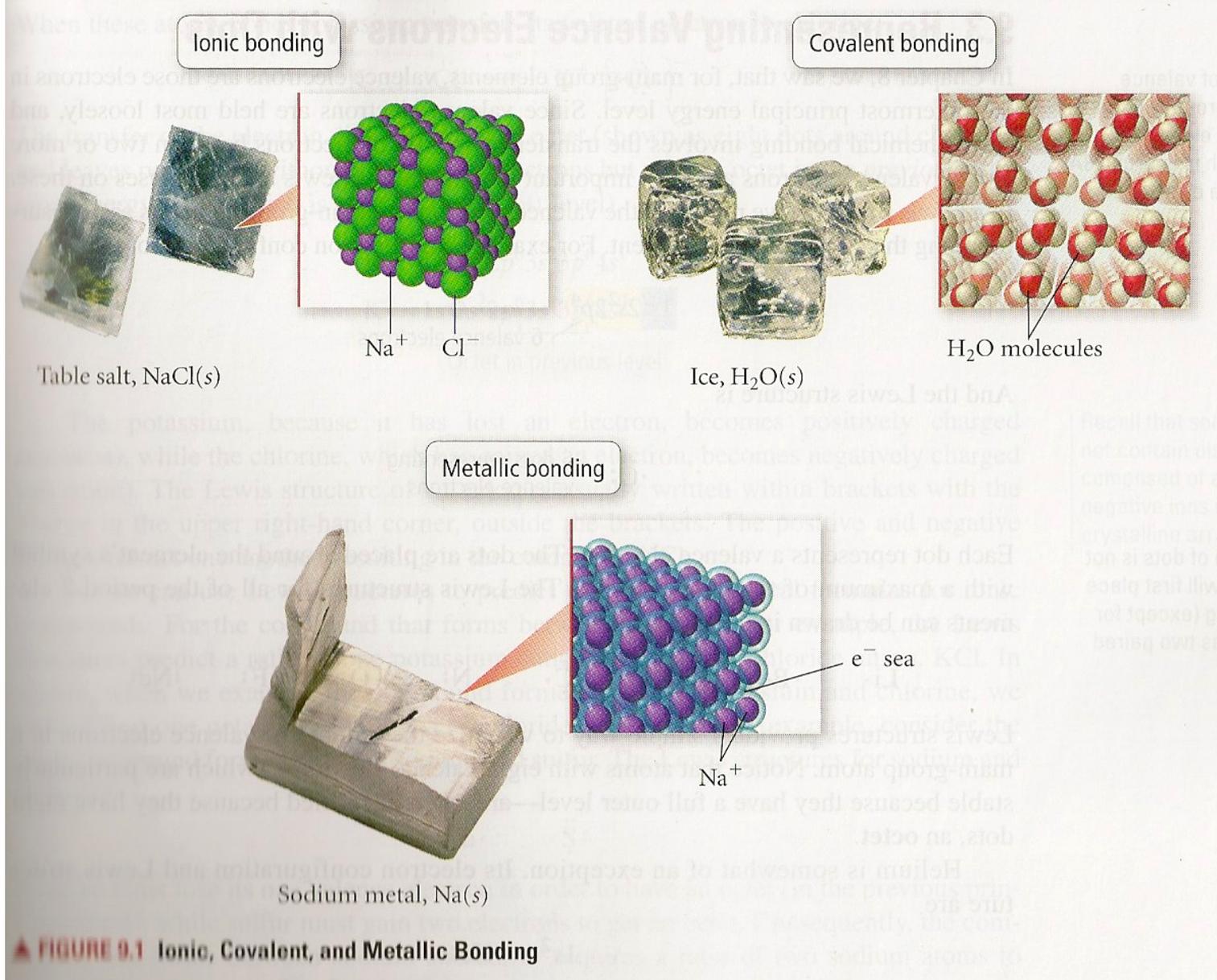
Qu'est-ce qui définit la géométrie des molécules dans l'espace ? CO_2 est linéaire alors que SO_2 est triangulaire.

Pour répondre à ces questions nous allons utiliser des modèles simples : celui de **Lewis** pour la formation des liaisons et celui de **Gillespie** pour prédire la géométrie des molécules. Ces deux modèles permettent de prévoir le plus souvent la structure des molécules.

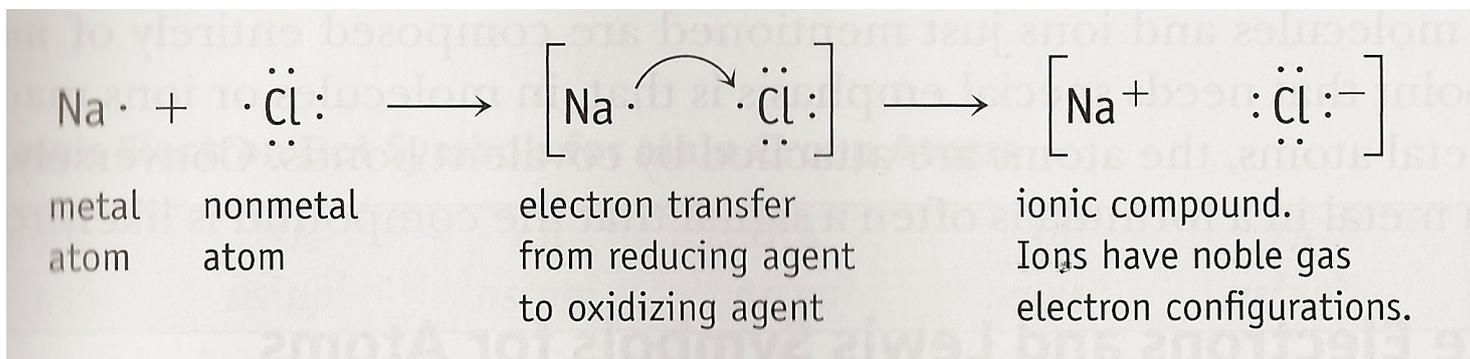
2. RAPPELS SUR LA LIAISON CHIMIQUE

Nous avons déjà parlé de la liaison chimique dans le chapitre intitulé « Structure électronique des atomes », nous allons faire ici quelques rappels.

Lorsqu'une réaction chimique a lieu entre deux atomes, leurs électrons de valence se réorganisent pour qu'une force attractive, **une liaison chimique**, prenne naissance entre les atomes. Il y a trois types principaux de liaison : **ionique, covalente et métallique**, et leur formation peut être comprise, dans une première approche, par le modèle de Lewis (cf. figure 9.1). Dans ce chapitre nous allons nous restreindre à l'étude des liaisons ionique et covalente. Nous parlerons de la liaison métallique dans l'étude des cristaux.

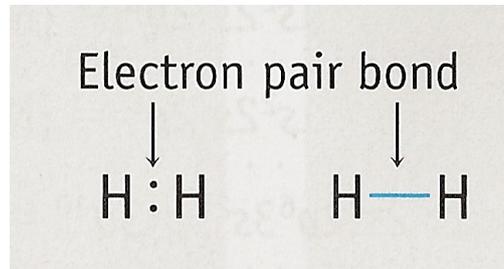
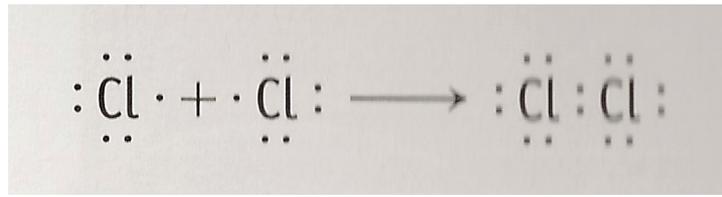


⇒ Une **LIAISON IONIQUE** se forme quand un ou plusieurs électrons de valence sont échangés d'un atome à un autre, il y a donc création d'un ion positif et d'un ion négatif. Comme nous l'avons déjà vu, c'est ce qu'il se passe quand un atome de sodium (un métal électropositif) réagit avec un atome de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



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

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



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

Table 8.1 Lewis Electron Dot Symbols for Main Group Atoms

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

Table 8.1 Core and Valence Electrons for Several Common Elements

Element	Periodic Group	Core Electrons	Valence Electrons	Total
<i>Main Group Elements</i>				
Na	1A	$1s^22s^22p^6 = [\text{Ne}]$	$3s^1$	$[\text{Ne}]3s^1$
Si	4A	$1s^22s^22p^6 = [\text{Ne}]$	$3s^23p^2$	$[\text{Ne}]3s^23p^2$
As	5A	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10} = [\text{Ar}]3d^{10}$	$4s^24p^3$	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^3$
<i>Transition Elements</i>				
Ti	4B	$1s^22s^22p^63s^23p^6 = [\text{Ar}]$	$3d^24s^2$	$[\text{Ar}]3d^24s^2$
Co	8B	$[\text{Ar}]$	$3d^74s^2$	$[\text{Ar}]3d^74s^2$
Mo	6B	$[\text{Kr}]$	$4d^55s^1$	$[\text{Kr}]4d^55s^1$

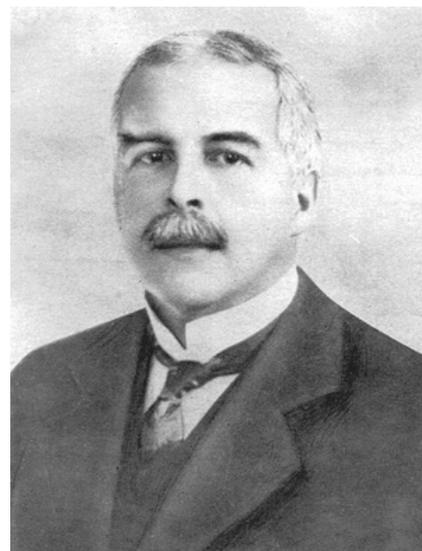
II-LA LIAISON COVALENTE LOCALISEE: LE MODELE DE LEWIS (1916)

1. LA LIAISON COVALENTE

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

On retiendra :

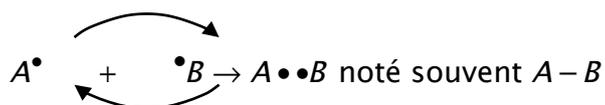
Une liaison covalente est une mise en commun de deux électrons : on parle de doublet de liaison ou doublet liant.



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

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

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



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



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

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

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

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

2-1 Règle du duet

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

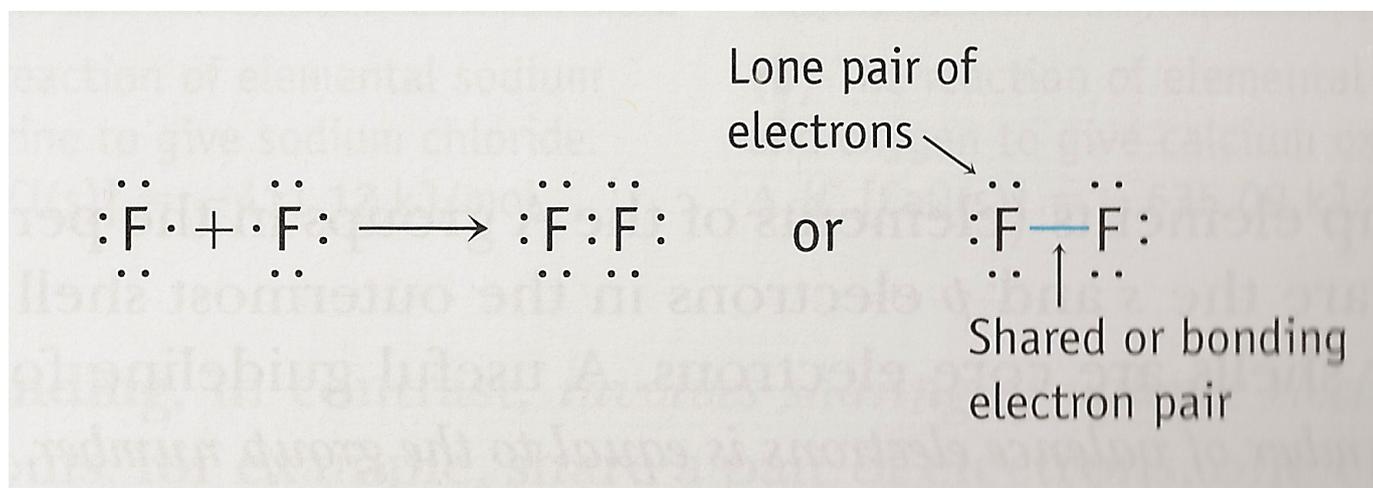
2-2 Règle de l'octet

Cette règle concerne les atomes de la **deuxième ligne** du tableau périodique (ex : ${}_6C, {}_7N, {}_8O, {}_9F...$) Ces derniers tendent à acquérir la configuration électronique de valence du néon ($Ne: 2s^2 2p^6$). Ils s'entourent donc de **8 électrons**, on dit aussi qu'ils sont saturés à 8 électrons.

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



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





↑
Octet of electrons around each N atom (six in triple bond and two in lone pair)

3. LES LIMITES DU MODELE DE L'OCTET

3-1 Etat de valence

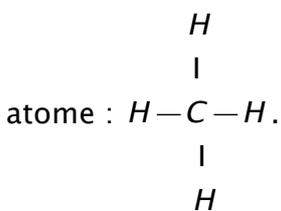
Pour certains atomes (C, Be, B), la structure électronique de valence dans l'état fondamental ne permet pas de comprendre la valence de l'atome observé expérimentalement. On est donc amené à construire un état de valence hypothétique. Il ne s'agit que d'un mode pratique de construction.

Exemple :

→ Atome de carbone

${}_6C : 1s^2 2s^2 2p^2$ soit une valence de 2. Expérimentalement, on observe une valence de 4, le méthane CH_4 est tétraédrique. On considère donc l'état de valence suivant pour le carbone : $1s^2 2s^1 2p^3$ soit

$\cdot\overset{\cdot}{C}\cdot$, une valence de 4. Le schéma de Lewis du méthane respecte ainsi la règle de l'octet pour chaque



→ Il en va de même pour Be qui est en fait bivalent, on écrit alors $\cdot Be \cdot$. B est en fait trivalent, on

écrit alors $\cdot\overset{\cdot}{B}\cdot$.

3-2 Electron célibataire

Prenons l'exemple du monoxyde d'azote NO .

Il est construit à partir de $\cdot\overset{\cdot}{N}\cdot$ et $\cdot\overset{\cdot}{O}\cdot$ soit la formule de Lewis suivante $\cdot\overset{\cdot}{N}=\overset{\cdot}{O}\cdot$. Il s'agit d'un **radical libre**

que l'on a déjà rencontré en cinétique chimique. L'oxygène (plus électronégatif) est bien entouré de 8 électrons mais l'azote n'est entouré que de 7 électrons. La règle de l'octet n'est plus respectée.

L'azote possède un **électron célibataire**.

3-3 Cas des ions : édifices chargés

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

Exemple :

→ Ion hydroxyde HO^-

Construction à partir de $\overline{O} \bullet \ominus$ et $\bullet H$ soit $\ominus \overline{O-H}$.

→ Ion nitronium NO_2^+

Construction à partir de $\bullet \overset{\cdot}{N} \bullet^+$ et 2 $\bullet \overline{O} \bullet$ soit $\overline{O} = N^{\oplus} = \overline{O}$. Dans ce cas, on a la présence de **double liaisons** (c'est une **liaison multiple**).

→ Ion oxonium H_3O^+

Construit à partir de l'oxygène trivalent $\bullet \overline{O} \bullet^{\oplus}$ ce qui donne
$$\begin{array}{c} H - \overline{O}^{\oplus} - H \\ | \\ H \end{array}$$
. Cette fois l'électronégativité

n'est pas respectée.

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

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

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

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

Exemples: le phosphore

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

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

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

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

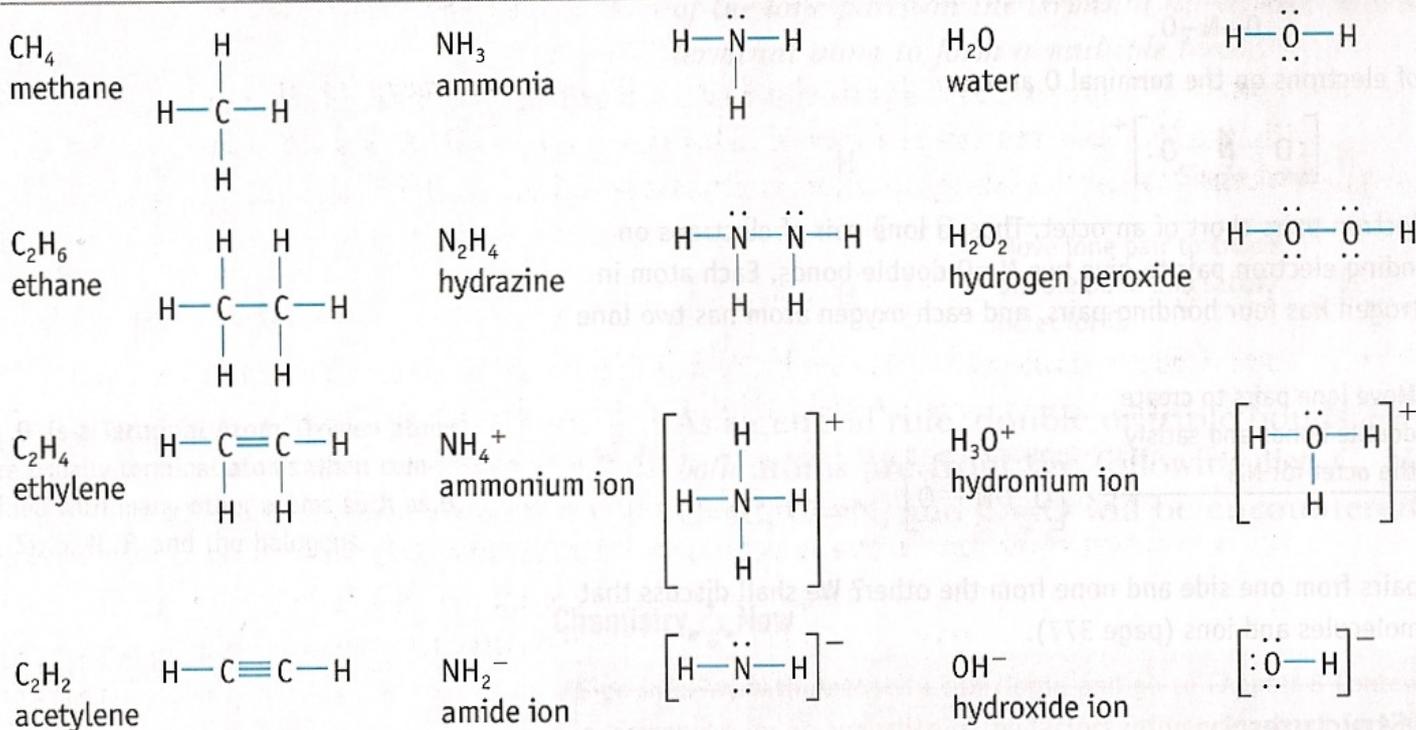


Table 8.4 Lewis Structures of Common Oxoacids and Their Anions

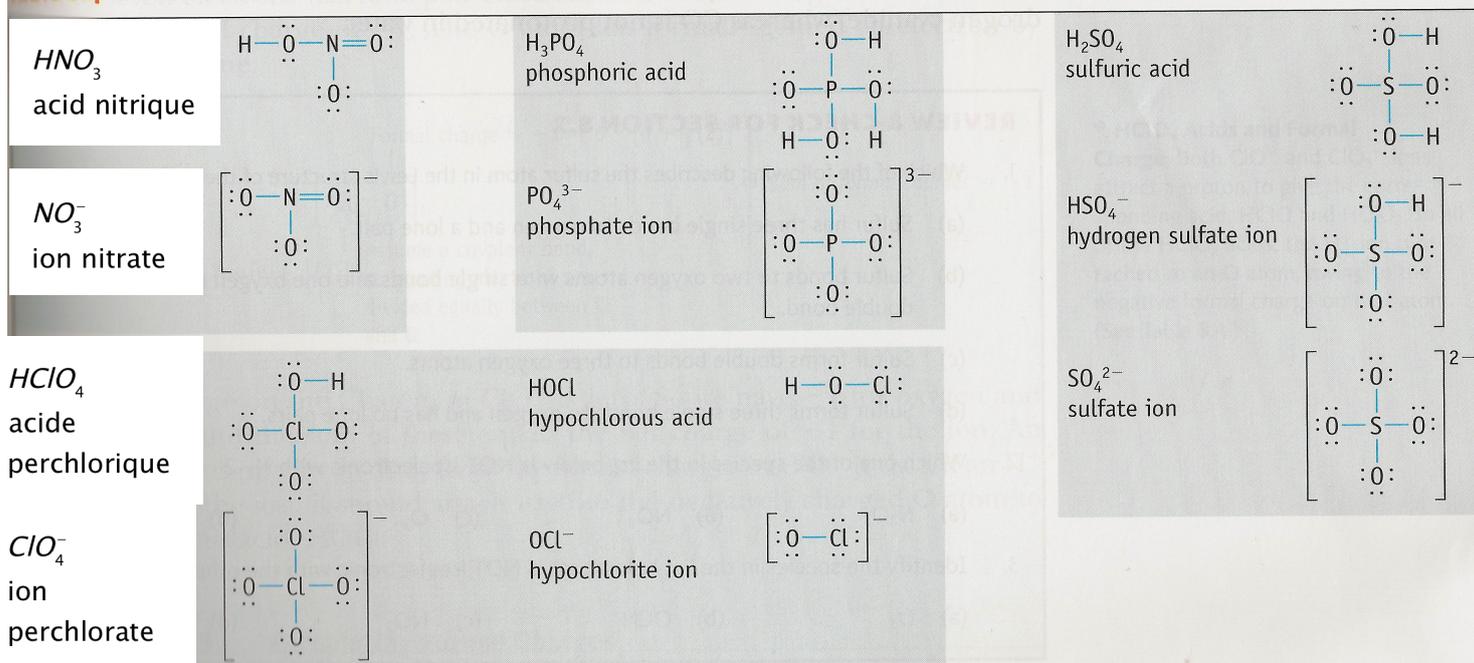


Table 8.5 Some Common Isoelectronic Molecules and Ions

Formulas	Representative Lewis Structure	Formulas	Representative Lewis Structure
BH_4^-, CH_4, NH_4^-	$\left[\begin{array}{c} H \\ \\ H-N-H \\ \\ H \end{array} \right]^+$	CO_3^{2-}, NO_3^-	$\left[\begin{array}{c} \ddot{O}-N=O: \\ \\ :O: \end{array} \right]^-$
NH_3, H_3O^+	$\begin{array}{c} \ddot{N} \\ \\ H-N-H \\ \\ H \end{array}$	$PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^-$	$\left[\begin{array}{c} \ddot{O}: \\ \\ \ddot{O}-P-\ddot{O}: \\ \\ \ddot{O}: \end{array} \right]^{3-}$
CO_2, OCN^-, SCN^-, N_2O NO_2^+, OCS, CS_2	$\ddot{O}=\ddot{C}=\ddot{O}$		

La structure de Lewis des molécules n'apporte aucun renseignement sur la géométrie des molécules. Il faut donc compléter ce modèle. C'est ce qu'a fait Gillespie en 1957.

III - GEOMETRIE DES EDIFICES POLYATOMIQUE : METHODE VSEPR

1. METHODE

La méthode **VSEPR** (pour **Valence Shell Electronic Pair Repulsions**), basée sur la répulsion des paires électroniques de la couche de valence, permet une prévision qualitative de la géométrie des édifices polyatomiques.

R. J. Gillespie postule que, en première approximation, pour les espèces ne comportant pas de liaisons multiples :

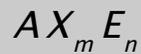


Ronald J. Gillespie, (21 août 1924), est professeur émérite de chimie à l'université Canadienne Mc Master.

Les paires électroniques (liantes ou non liantes) qui entourent un atome se repoussent mutuellement et se localisent dans des positions qui minimisent les répulsions électroniques. Elles sont alors les plus éloignées les unes des autres.

Pour les espèces comportant des liaisons multiples, on considère en première approximation, qu'une liaison multiple se comporte comme une liaison simple. Il suffit de connaître le nombre total d'atomes liés à l'atome central quelle que soit la nature de ces liaisons.

Dans ces conditions, la formule VSEPR du composé au niveau de l'atome central A s'exprime par une expression du type :

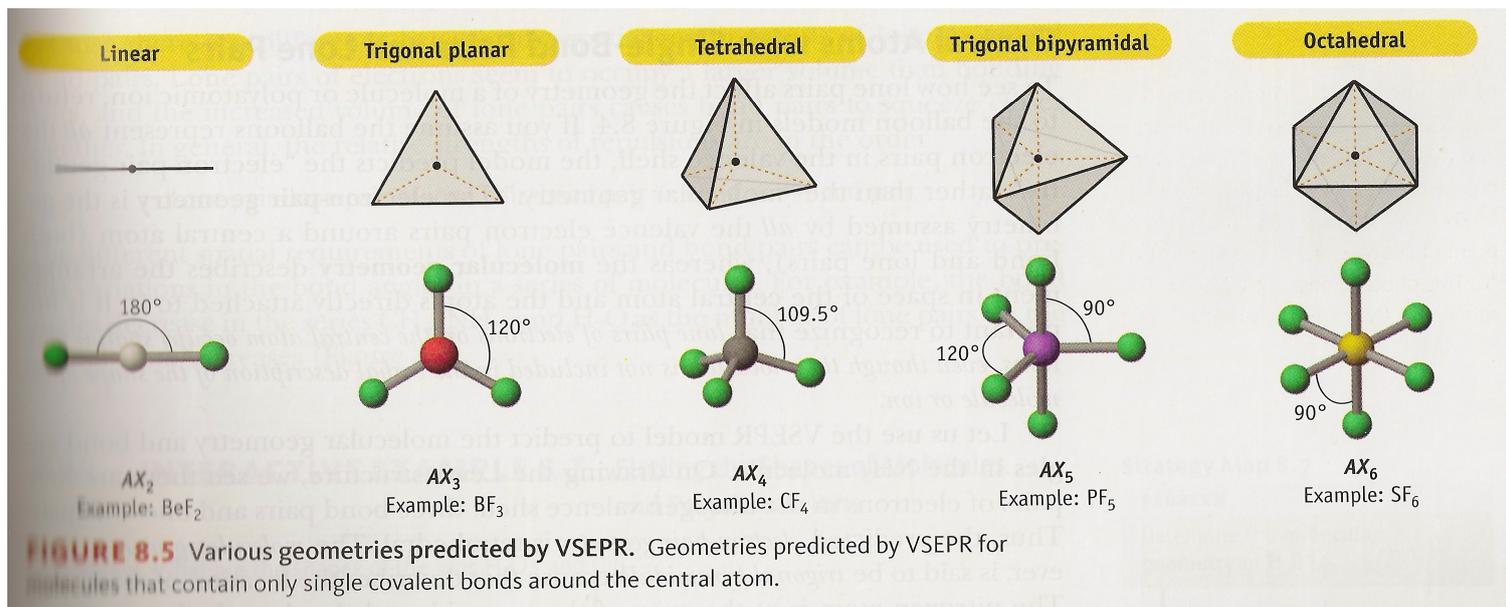


→ m indique le nombre d'atomes X auxquels est lié l'atome central A

→ n celui des entités non liantes E (doublets libres ou électron célibataire) qu'il possède en propre.

Il est **indispensable de connaître la représentation de Lewis** d'un édifice avant de rechercher la formulation VSEPR au niveau d'un de ses atomes.

La figure ci-dessous donne les diverses formes prévues par la théorie pour les molécules les plus simples sans doublet non liant ou électrons célibataires ($n = 0$).



2. MODIFICATION DES ANGLES DE LIAISON

Les paires électroniques autour de l'atome central A (doublet liant, doublet non liant, électron célibataire) ne sont pas toujours équivalentes, les répulsions électroniques diffèrent selon les doublets mis en jeu.

2-1 Influence des doublets libres

Les interactions répulsives se classent ainsi :

Répulsion (doublet non liant \leftrightarrow doublet non liant) > répulsion (doublet non liant \leftrightarrow doublet liant) > répulsion (doublet liant \leftrightarrow doublet liant).

Un doublet non liant E provoque l'ouverture des angles $E-A-X$ et la diminution des angles de liaison $X-A-X$.

2-2 Influence d'un électron célibataire

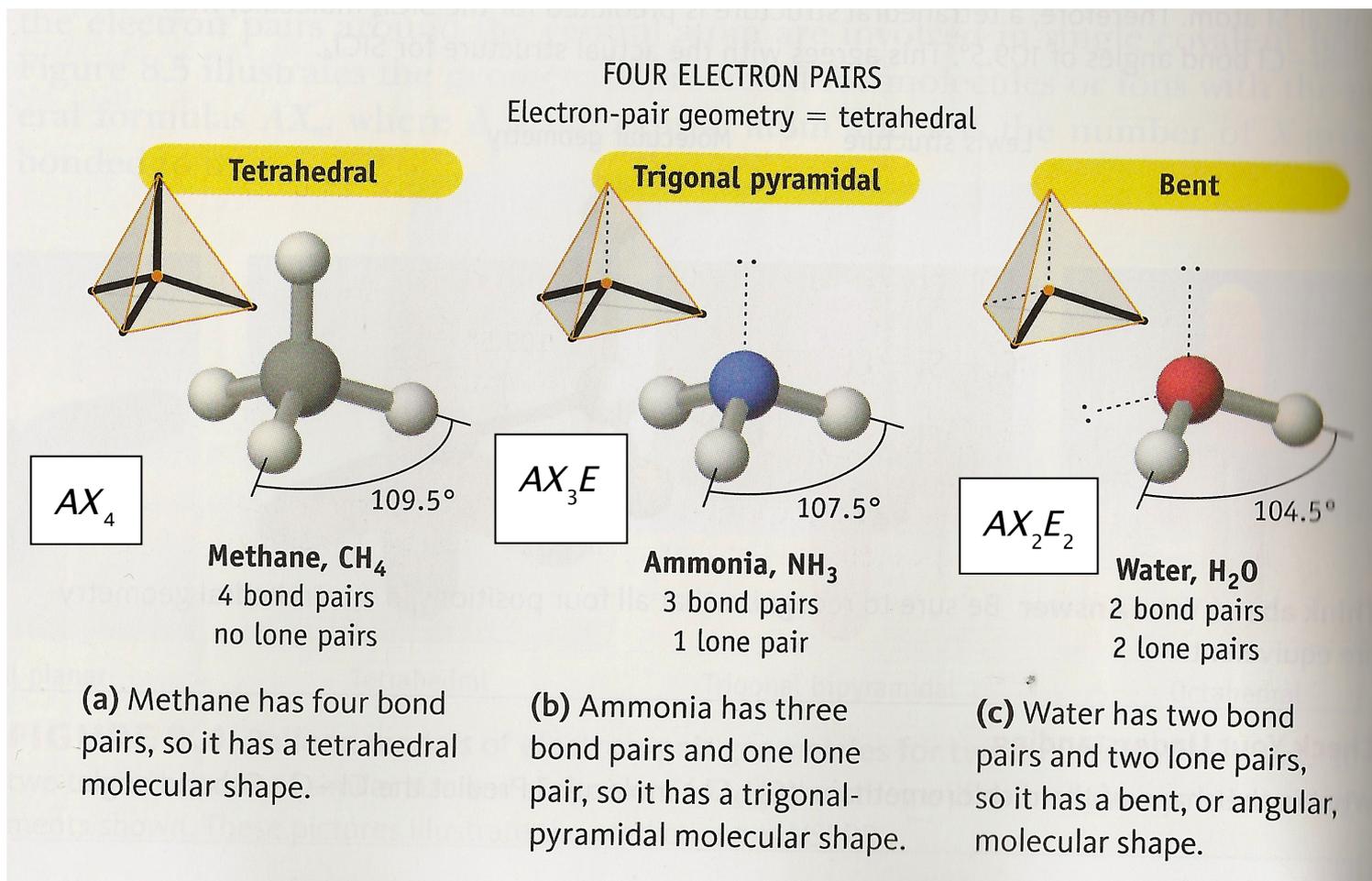
Un électron célibataire est moins répulsif qu'un doublet.

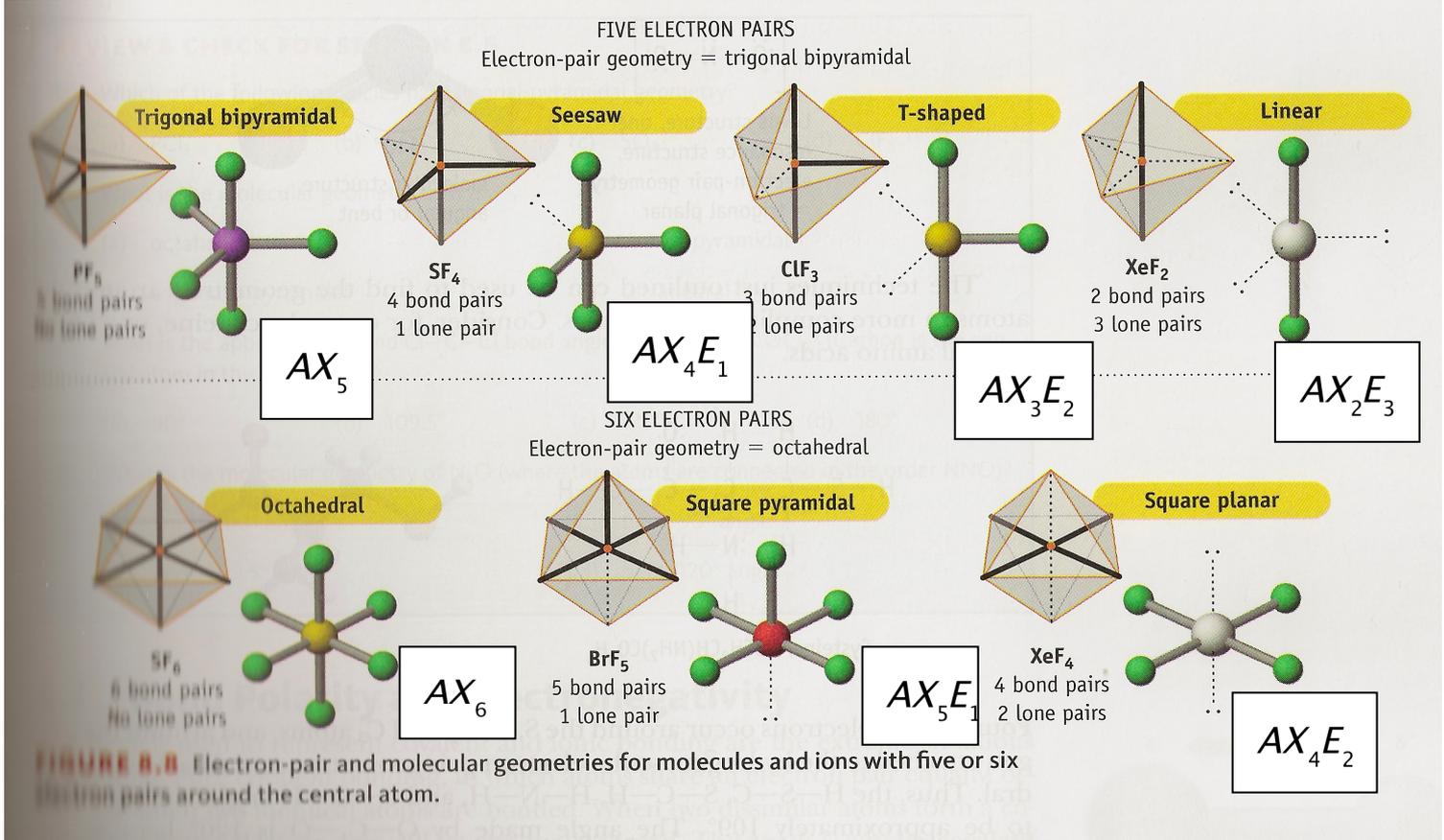
2-3 Influence des liaisons multiples

Les liaisons multiples, constituées d'au moins deux doublets d'électrons, sont plus répulsives que des liaisons simples et sont responsables de la modification des angles de liaison au niveau des atomes concernés.

Les figures ci-dessous résument les situations décrites précédemment.

Effet des doublets non liants

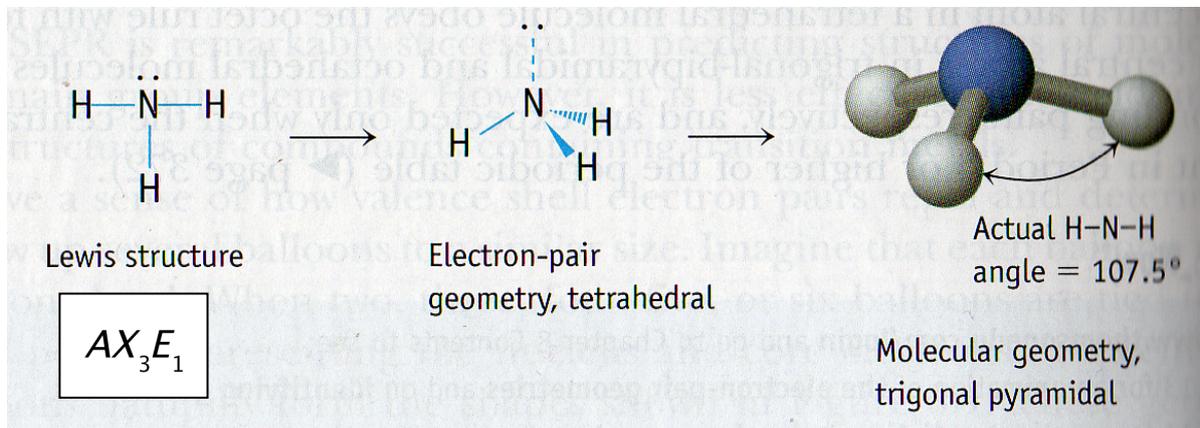




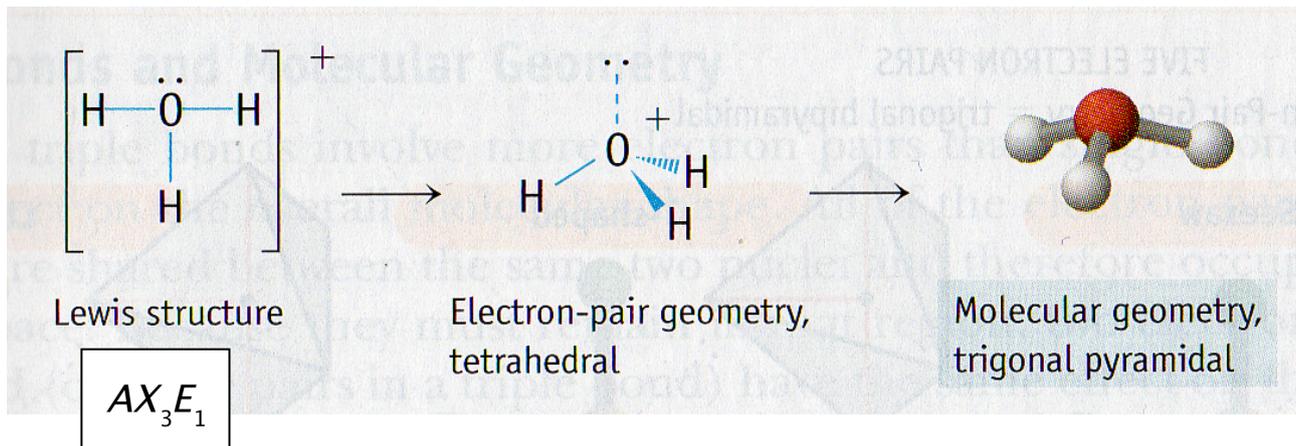
2-4 Exemples

Voici quelques exemples qui montrent que la méthode VSEPR permet facilement de trouver la géométrie de molécules simples.

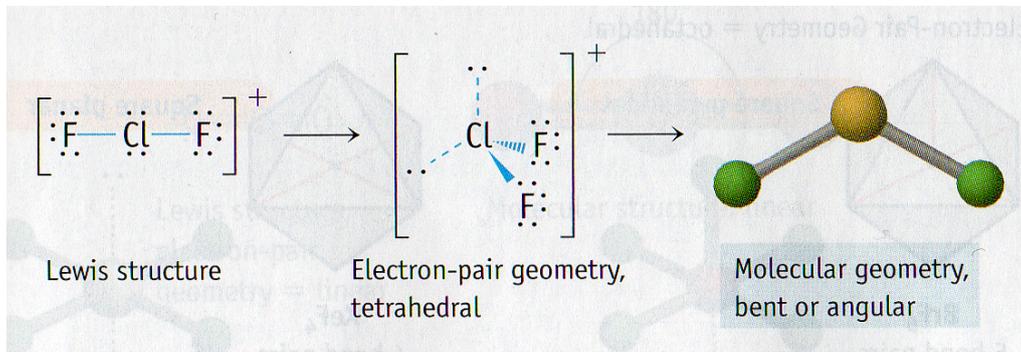
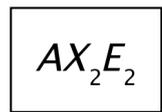
→ L'ammoniac



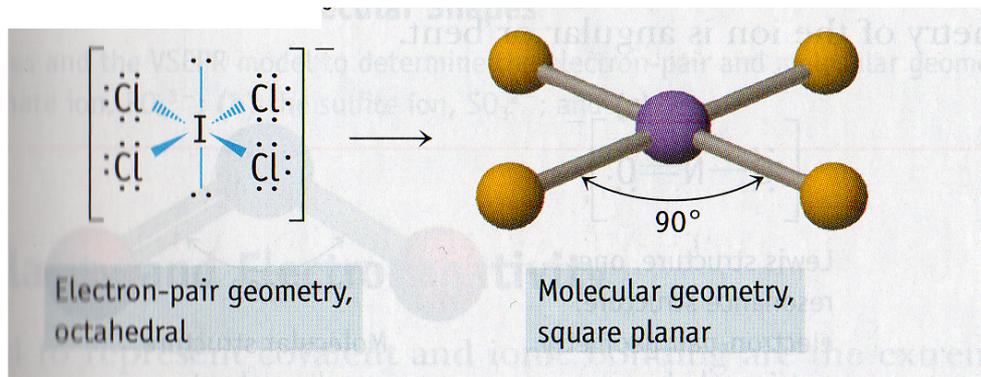
→ L'ion oxonium (ou hydronium)



→ L'ion ClF_2^+



→ L'ion ICl_4^-



→ Le dioxyde de carbone

