

Chapitre 4

Première approche des molécules : modèle de Lewis de la liaison covalente et modèle VSEPR de la géométrie

Introduction

Dans la nature, on rencontre rarement les éléments sous forme d'atomes isolés (sauf les gaz rares He, Ne etc.). Les éléments se trouvent sous forme d'atomes liés entre eux dans des molécules (elles-mêmes à l'état solide -cristaux moléculaires-, liquide ou gazeux), ou sous forme de solides métalliques ou encore sous forme d'ions dans des cristaux ioniques solides. Diverses questions se posent pour comprendre l'architecture de la matière à l'échelle supra-atomique :

- Pourquoi les atomes ou ions s'associent-ils entre eux au lieu de rester isolés ? Et dans quelles proportions ? Il s'agit pour cela de comprendre l'origine et la nature de la liaison chimique.
- Quelles sont les structures et les propriétés des molécules ?
 - structure : grandeurs géométriques
On utilise pour cela des méthodes expérimentales comme la diffraction (des rayons X, des neutrons thermiques, des électrons).
 - longueurs de liaison
 - angles de liaison
 - propriétés : grandeurs énergétiques
 - énergies de liaison (méthodes expérimentales : thermochimie, spectroscopie)
 - potentiels d'ionisation (méthodes expérimentales : ESCA, spectroscopie de photoélectrons)

Les chimistes ont élaboré des modèles permettant de calculer des grandeurs géométriques et énergétiques et de les comparer aux grandeurs expérimentales. Cependant, les premiers modèles de la liaison chimique étaient purement qualitatifs.

Historique :

- Berzélius : interprétation des liaisons comme des interactions électriques ;
- Newlands : loi des octaves (lié à la saturation à 8 électrons de la couche de valence pour le 2e période) ;
- Mendeleïev (1869) : périodicité des propriétés chimiques (nombre de liaisons engagées par des atomes de la même famille identique) ;
- Thomson (1904-1907) : rôle des électrons de la couche externe dans la formation des liaisons ;
- Lewis et Kossel (1916) : liaison due à un « doublet d'électrons », issu de la mise en commun de deux électrons externes par deux atomes ; modèle fondé sur la couche externe et la règle de l'octet (duet pour H) ;
- 1916 également : liaison ionique (autre type de liaison) ;
- Langmuir (1919-1921) : étend l'idée de doublet de liaison au cas où les deux électrons proviennent du même atome ;
- Heitler et London (1927) : traitement de la molécule de dihydrogène H_2 , première application de la physique quantique à la liaison chimique. « Théorie de la liaison de valence ».
- Mulliken (fin années 1920) : théorie des Orbitales Moléculaires (autre application de la physique quantique à la liaison chimique)
- Pauling et Slater (1931) : théorie de l'hybridation des orbitales et de la mésomérie.
- Hartree-Fock (méthode SCF -Self-Consistent Field- : champ auto-cohérent)) : calculs aujourd'hui effectués par des programmes informatiques (dont calculs itératifs) pour calculer les énergies et les densités électroniques.

4.1 Liaison et stabilité des molécules

4.1.1 Interaction entre deux atomes

Il existe entre deux atomes deux types d'interaction électrostatique :

- interaction répulsive :
 - entre leurs nuages électroniques (chargés négativement) ;
 - entre leurs noyaux (chargés positivement).
- interaction attractive : entre le noyau de l'un (chargé positivement) et les électrons de l'autre (chargés négativement).

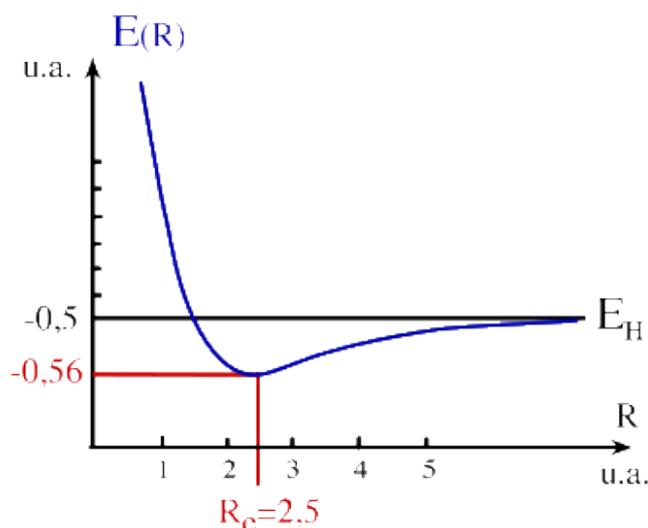
Pour comprendre l'origine de la liaison, imaginons que deux atomes d'hydrogène, initialement à l'infini se rapprochent peu à peu.

A l'infini aucune interaction entre eux n'existe (l'énergie interaction électrostatique varie de façon inversement proportionnelle à la distance).

A mesure qu'ils se rapprochent : des interactions attractives et répulsives coexistent.

- D'abord, c'est l'attraction (énergie négative) qui l'emporte : noyau 1 - électron 2 et noyau 2 - électron 1 ;
- A courte distance (environ 0,1 nm, ordre de grandeur d'un diamètre atomique), c'est la répulsion des nuages électroniques (énergie positive) qui l'emporte.

On peut tracer la courbe de l'énergie potentielle du système en fonction de la distance internucléaire R : $E_p(R)$.

FIGURE 4.1 – Energie potentielle de l'ion moléculaire H_2^+

4.1.2 Longueur de liaison

Il existe nécessairement une distance où les forces attractives et répulsives se compensent : c'est la distance internucléaire d'équilibre (ou longueur de liaison), notée R_e ou d , distance internucléaire correspondant à l'abscisse du minimum d'énergie. C'est une position d'équilibre du système.

NB : la liaison subit en fait des oscillations autour de la position d'équilibre, comme un ressort (des niveaux d'énergie vibrationnels sont associés à ce phénomène).

4.1.3 Energie de liaison

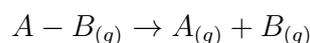
Le système constitué des deux noyaux et des deux électrons liés entre eux (molécule H_2) existe -est stable- si son énergie est inférieure à celle des atomes isolés à l'infini, ce qui est le cas.

$$E(H - H) < E(H) + E(H)$$

Définition : l'énergie de liaison est l'énergie libérée lors de la formation de la liaison à partir des atomes initialement à l'infini.

C'est en valeur absolue la différence d'énergie entre le système constitué des « atomes isolés à l'infini » et le système constitué des « atomes liés à la distance R_e » c'est-à-dire la molécule à sa position d'équilibre.

Elle correspond également à l'énergie de dissociation de liaison : énergie à fournir à la molécule à 0K pour casser la liaison (séparer les atomes à l'infini).



Les enthalpies (sorte d'énergie) de dissociation de liaison notées $D\Sigma(A - B)$, se trouvent dans les tables et bases de données de valeurs expérimentales¹.

1. par exemple, le « Handbook of physics and chemistry »

Ordres de grandeur des énergies de liaison : quelques centaines de kJ/mol.

Exemple : énergie de la liaison H-H dans la molécule de dihydrogène

$$D\Sigma(H-H) = 436 \text{ kJ mol}^{-1}$$

NB : parfois l'énergie de liaison est définie comme le minimum de la courbe $E_p(R)$; elle est alors négative.

4.1.4 Grandeurs de liaison

Les grandeurs géométriques caractérisant les liaisons dans une molécule sont :

- les longueurs de liaison (R_e ou d) : ordres de grandeur nm
- les angles de liaison = angle entre deux liaisons qui se joignent

Exemple de longueur de liaison : dans la molécule de dihydrogène $d = 0,074 \text{ nm}$ et le rayon covalent (moitié de la distance) : $r_c = 0,037 \text{ nm}$

4.2 Modèle de Lewis et Kossel

4.2.1 Modèle de Lewis de la liaison covalente

Pourquoi deux atomes d'hydrogène peuvent s'associer pour former une molécule de H_2 , et pas deux atomes d'Hélium ?

Le modèle de Lewis de la covalence précise dans quelles conditions une liaison peut se former : la liaison covalente est assurée par un doublet d'électrons commun à deux atomes, appelé « doublet de liaison ». Il est constitué d'*électrons de valence* et peut avoir deux origines. La compréhension de la formation des liaisons requiert donc de connaître la couche de valence de chaque atome.

4.2.1.1 Structure de Lewis d'un atome

C'est la représentation formelle de sa couche de valence.

- un point représente un électron célibataire
- deux points accolés ou un trait représente un doublet d'électrons appariés (dans une *case quantique* - notion non connue à l'époque de Lewis).

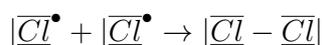
Exemples :

4.2.1.2 Premier cas : schéma de la covalence



Chaque atome apporte un électron célibataire de sa couche de valence. Ces deux électrons s'apparient pour constituer le doublet commun.

Exemples :

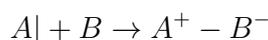


1	2	13	14	15	16	17	18
H·							He :
Li·	·Be·	·B·	·C·	·N·	·O·	·F·	·Ne·
Na·	·Mg·	·Al·	·Si·	·P·	·S·	·Cl·	·Ar·
K·	·Ca·				·Se·	·Br·	·Kr·
Rb·	·Sr·				·Te·	·I·	·Xe·
Cs·	·Ba·						

FIGURE 4.2 – Représentation de Lewis de la couche de valence d’atomes des six premières périodes. Source : http://www.roymech.co.uk/Related/Chemistry/Lewis_dot_structure.html

4.2.1.3 Deuxième cas : schéma de la coordinence

L’un des deux atomes (le donneur) fournit un doublet d’électrons déjà constitué dans sa couche de valence. L’autre atome (l’accepteur) reçoit ce doublet dans une lacune électronique (case quantique vacante) de sa couche de valence. Le donneur porte alors une charge formelle positive, l’accepteur une charge formelle négative.



NB : la somme des charges formelles vaut 0 si la molécule est neutre, et vaut q charge de l’ion s’il s’agit d’un ion moléculaire.

Remarque importante : une fois la liaison constituée, il est impossible de dire à quel atome appartiennent les électrons du doublet commun. Aucune différence avec la liaison covalente du premier cas.

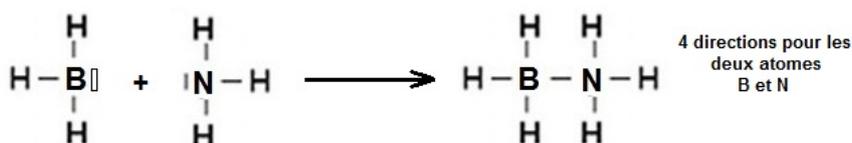


FIGURE 4.3 – liaison de coordinence dans NH_3BF_3

4.2.1.4 Conclusion

Les conditions nécessaires à la formation d’une liaison sont :

- les deux atomes possèdent chacun un électron célibataire (dans la configuration fondamentale de leur couche de valence, ou dans une configuration légèrement excitée : *cf. infra*)
- l’un des atomes possède un doublet d’électrons dans sa couche de valence, l’autre une case quantique vacante (lacune électronique).

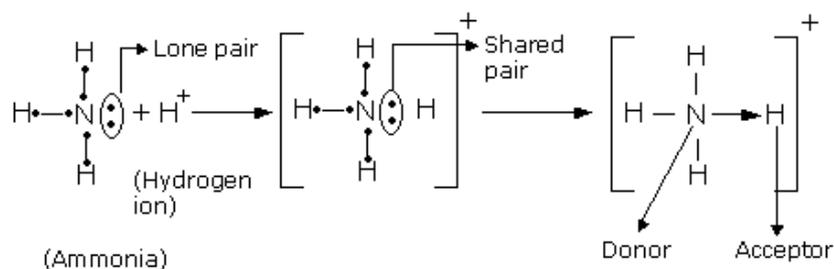


FIGURE 4.4 – liaison de coordinence dans l’ion ammonium. Noter qu’une fois la liaison formée, les 4 liaisons sont indiscernables (espèce symétrique). La charge positive est attribuée à N (donneur du doublet d’électrons)

4.2.1.5 Corollaire

Dans le modèle de Lewis, les gaz rares, dont la couche de valence est saturée et ne comporte que des électrons appariés, ne peuvent pas engager de liaison. Exemple : $He\bullet\bullet$ couche de valence saturée à 2 électrons donc He_2 n’existe pas.

4.2.1.6 Liaisons multiples

Si deux atomes possèdent plusieurs électrons célibataires sur leur couche de valence, alors ils peuvent mettre en commun plusieurs doublets d’électrons.

- 2 doublets mis en commun : liaison double
- 3 doublets mis en commun : liaison triple

Exemples :

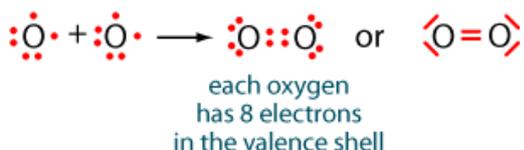


FIGURE 4.5 – liaison double

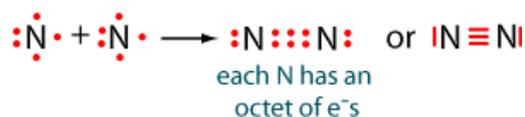


FIGURE 4.6 – liaison triple

4.2.2 Construction des molécules dans le modèle de Lewis

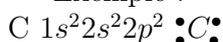
4.2.2.1 États de valence des atomes ou des ions. Notion de valence.

Définition : Valence

Nombre de liaisons que peut former un atome.

Parfois la valence est unique, parfois plusieurs valences peuvent exister.

Exemple :



2 électrons célibataires donc 2 liaisons covalentes possibles (valence 2).

Or le méthane de formule CH_4 existe (4 liaisons covalentes). Comment l'expliquer ? Pour rendre compte de l'existence de molécules dans lesquelles C engage 4 liaisons, il faut imaginer une structure électronique de C comportant non pas 2 mais 4 électrons célibataires.

Etat fondamental de valence

La valence la plus basse est donnée par le nombre d'électrons célibataires de la couche de valence, dans la configuration fondamentale de l'atome (obtenue par la règle de Klechkovski).

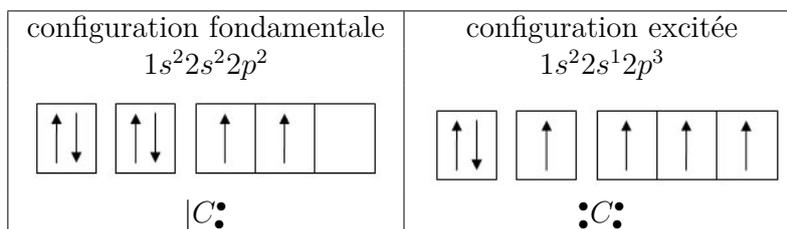
Autres états de valence

Ils sont obtenus à partir de configurations légèrement excitées. Elles sont virtuelles. Ce sont des intermédiaires permettant de comprendre l'existence d'états de valence supérieurs.

Pour créer ces configurations excitées, on sépare des doublets d'électrons appariés et on place les électrons dans des cases quantiques vacantes de la même sous-couche (éléments de la 2^{ème} période) ou de sous-couches supérieures (éléments de la 3^{ème} période : sous couche 3d vacante proche en énergie).

La valence maximale est obtenue lorsqu'on a ainsi fait apparaître le nombre maximal d'électrons célibataires (*i.e.* tous les électrons de la couche de valence sont alors célibataires). Elle correspond à une stabilisation maximale de la molécule (chaque liaison contribue à abaisser l'énergie).

Exemple : carbone



NB : en fait, les OA 2s et 2p sont recombinaées en orbitales hybrides notées sp^3 (théorie de l'hybridation des orbitales, très utile en chimie organique).

4.2.2.2 Règle de l'octet

Règle de l'octet :

La stabilité maximale pour une molécule ou un ion moléculaire, est obtenue lorsque chaque atome de la 2^{ème} ou de la 3^{ème} période est entouré de 4 paires d'électrons soit 8 électrons (octet) sur sa couche externe, et que les atomes d'hydrogène sont entourés d'une seule paire d'électrons (duet).

Cela revient à ce que chaque atome adopte la configuration électronique externe du gaz rare qui le suit.

NB : ces paires d'électrons peuvent être des paires liantes ou des paires non liantes.

4.2.2.3 Méthode de construction des molécules

On cherche à décrire la structure des molécules, c'est-à-dire les liaisons qui existent entre les atomes et plus généralement le rôle de tous les électrons des couches externes

de tous les atomes. On prend pour point de départ la configuration électronique externe (fondamentale ou légèrement excitée) des atomes constitutifs de la molécule.

Méthode :

- décompter tous les électrons de valence des atomes constitutifs de la molécule,
- écrire les enchainements entre atomes en créant au moins une liaison entre chaque atome (en respectant leur valence et en étant réaliste),
- placer les électrons non utilisés sous forme de doublets de telle sorte que la règle de l'octet soit vérifiée pour chaque atome,
- placer si nécessaire les charges réelles et les charges formelles.

Exemple : H_2O .

H : 1 électron de valence \rightarrow 2 électrons

O : 6 électrons de valence \rightarrow 6 électrons

Au total, la molécule compte 8 électrons de valence.

Enchaînement : H-O-H

4 sont utilisés, restent 4 à placer : ils complètent l'octet autour de O.



FIGURE 4.7 –

4.2.2.4 Vérification : formules pour calculer le nombre de liaisons et de doublets non liants

Attention, ces formules s'appliquent uniquement si la règle de l'octet est respectée pour tous les atomes (pas d'octets incomplets ou de dépassements de l'octet).

Nombre d'électrons de valence total : n_v

Nombre d'électrons à saturation : $n_s = \text{nombre d'atomes de 2e et 3e période} \times 8 + \text{nombre de H} \times 2$

On en déduit :

Nombre de liaisons : $n_l = \frac{n_s - n_v}{2}$

Nombre de doublets non liants : $n_{nl} = \frac{2n_v - n_s}{2}$

4.2.2.5 Electrons liants ou non liants

Définitions :

Les doublets d'électrons assurant les liaisons sont dits liants.

Les doublets d'électrons appartenant en propre à un atome sont dits non-liants (ou nommés doublets libres).

4.2.2.6 Calcul des charges formelles

Soit q_a la charge formelle portée par un atome a et n_a son nombre d'électrons de valence.

$$q_a = n_a - n_{e^{-}nl_a} - n_{e^{-}l_a}$$

$$= n_a - (\text{nombre d'électrons non liants de a}) - (\text{nombre d'électrons liants de a})$$

Exemple : NH_3BF_3

sur N : $q_N = 5 - 0 - 4 = +1$

sur B : $q_B = 3 - 0 - 4 = -1$

4.2.3 Mésonérie

4.2.3.1 Position du problème

Pour certaines molécules ou certains ions, plusieurs schémas de Lewis sont possibles, pour un même enchaînement d'atomes.

Exemple : ion nitrate NO_3^-

N : 5 électrons de valence $\rightarrow 5$

O : 6 électrons de valence $\times 3 \rightarrow 18$

charge négative = électron $\rightarrow 1$

Nombre total d'électrons de valence : 24

Il existe trois schémas de Lewis qui diffèrent par la position de la double liaison N=O et qui mettent en jeu des atomes d'oxygène non équivalents par les charges formelles et la nature simple ou double de la liaison entre N et O. Or l'expérience montre que les trois atomes d'oxygène sont équivalents et les trois longueurs de liaisons identiques. L'ion nitrate est alors correctement représenté par une *superposition* de trois structures de Lewis nommés *formes mésomères*.

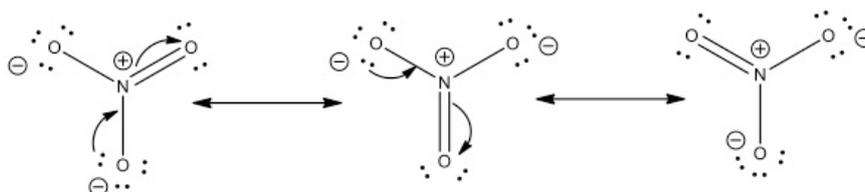


FIGURE 4.8 – Formes mésomères de l'ion nitrate NO_3^-

4.2.3.2 Définition : formes mésomères

Définition : formes mésomères

Les formes mésomères sont des structures de Lewis d'une même molécule, ne différant que par une localisation différente de certains doublets de liaison ou de doublets non liants (et non par l'ordre d'enchaînement des atomes).

Dénomination : *formes mésomères* ou *formes résonantes* ou *formes limites*.

On passe d'une forme limite à une autre par déplacement de doublets d'électrons, dits *délocalisables*.

NB : électrons délocalisables : appartenant à des liaisons de type π - cf chapitre suivant-

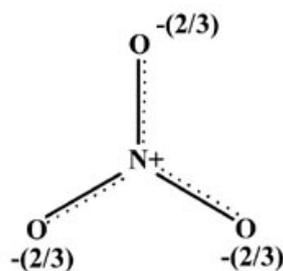


FIGURE 4.9 – L’ion nitrate NO_3^- représenté par une structure unique, superposition des trois formes mésomères

ou certains doublets libres, conjugués avec des liaisons multiples).

NB : ce passage n’est ni un équilibre chimique entre les formes, ni une succession au cours du temps des diverses formes.

Définition : hybride de résonance

La molécule est la *superposition* (au sens des superpositions quantiques de fonctions d’onde) des formes mésomères. On l’appelle un *hybride de résonance*.

Si les formes sont équivalentes, leur poids dans la superposition est identique. Sinon :

Ordre de priorité indiquant l’ordre des poids des diverses formes mésomères :

- les formes respectant l’octet et non chargées ont le poids le plus élevé,
- puis les formes respectant l’octet et chargées,
- puis les formes ne respectant pas l’octet.

Lorsqu’il s’agit d’un ion moléculaire ou d’une forme mésomère comportant des charges, la forme la plus stable est celle dont les charges + sont placées sur les atomes les plus électropositifs Représentation : on représente entre accolades { } les trois formes mésomères reliées par des doubles flèches, ou bien la forme résultant de la superposition.

Propriété : une molécule possédant des formes mésomère est stabilisée en énergie (*cf. infra* exemple du benzène).

4.2.3.3 Exemple : la molécule de benzène C_6H_6

La molécule de benzène est une molécule cyclique aromatique (dont certains d’électrons sont délocalisables : nombre=6=4n+2 avec n=1).

Historiquement, au XIXe siècle le chimiste Kékulé proposa une structure alternant liaisons carbone-carbone simples et doubles.

Cependant, expérimentalement, une seule longueur de liaison C-C peut être mesurée : $d(C - C) = 0,139$ nm, intermédiaire entre la longueur d’une liaison simple (0,154 nm) et celle d’une liaison double (0,134 nm). Cette observation s’explique par l’existence de plusieurs formes mésomères, impliquant 6 électrons délocalisables (dits électrons π , qui se trouvent dans des orbitales $2p_z$ perpendiculaires au plan de la molécule). Les deux formes majoritaires font alterner liaisons simples et liaisons doubles ; comme elles ont le même poids, la molécule réelle -superposition de ces formes- comporte des liaisons

carbone-carbone intermédiaires entre liaison simple et liaison double.

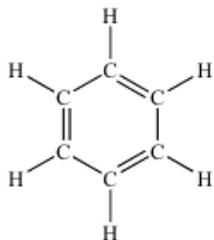


FIGURE 4.10 – une structure de Lewis du benzène (une forme mésomère)

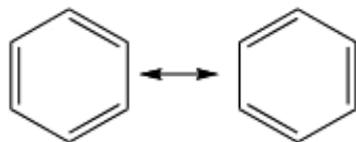


FIGURE 4.11 – les deux formes mésomères majoritaires



FIGURE 4.12 – l'hybride de résonance

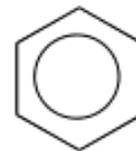


FIGURE 4.13 – l'hybride de résonance

NB : dans la dernière représentation, le cercle représente la liaison délocalisée constituée par 6 électrons délocalisés.

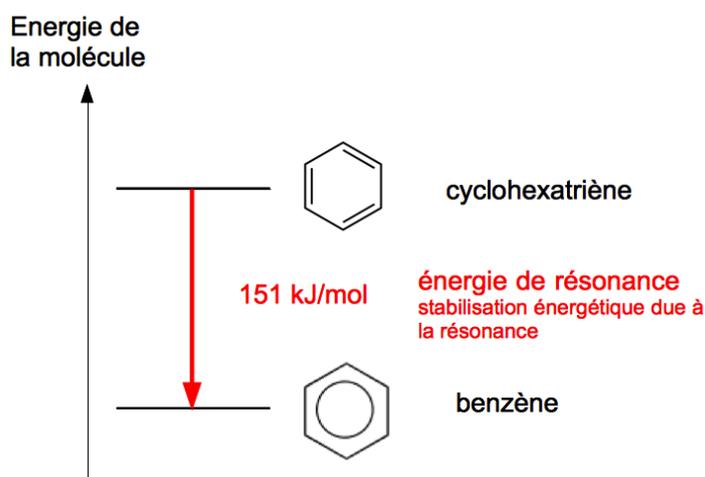


FIGURE 4.14 – Stabilité du benzène en raison de la résonance (mésomérie).

4.2.3.4 Autres exemples de formes mésomères

Molécules conjuguées

Cette α -énone comporte des doubles liaisons conjuguées : les quatre électrons de ces

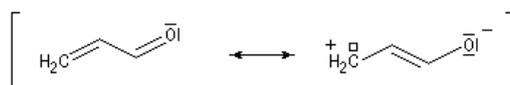


FIGURE 4.15 – Formes mésomères de l' α -énone

deux liaisons sont donc délocalisables. La première forme mésomère est très majoritaire



FIGURE 4.16 – Formes mésomères de l’oxyde de diazote (oxyde nitreux)

(respecte l’octet et ne contient pas de charges) comparée à la deuxième. Cependant c’est cette deuxième forme qui permet d’expliquer l’existence d’une charge partielle positive sur le carbone extrémal et négative sur l’oxygène, responsables de la réactivité de cette molécule.

Oxyde de diazote N_2O

La première forme mésomère a un poids supérieur à la seconde, car la charge négative est placée sur l’oxygène, plus électronégatif que l’azote.

4.2.4 Validité du modèle de Lewis

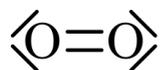
4.2.4.1 Justification du modèle de Lewis

Selon Lewis, la liaison covalente résulte de la mise en commun de deux électrons. Initialement il s’agissait d’une intuition, qui a rencontré une objection : deux électrons se repoussent donc comment pourraient-ils former une liaison entre deux atomes ? La justification de l’intuition de Lewis a été apportée ultérieurement, par la physique quantique : la liaison est assurée par deux électrons appariés dans une orbitale moléculaire (théorie des orbitales moléculaires, cf. chapitre suivant). Quant à la mésomérie, elle est décrite par la théorie quantique de la liaison de valence.

4.2.4.2 Limites du modèle de Lewis

- limites de la règle de l’octet :
Les atomes de début de ligne peuvent avoir des *octets incomplets* par exemple BeH_2 ou BF_3 .
Les atomes de la 3e période et suivantes peuvent constituer des *molécules hypervalentes*, c’est-à-dire dont certains atomes s’entourent de plus de 8 électrons (10 ou 12) : *dépassement de l’octet*. Il existe une généralisation de l’octet pour les périodes suivantes, la *règle des 18 électrons*, valable pour les composés organo-métalliques, mais d’usage restreint et comportant des exceptions,
- le modèle de Lewis est mal adapté pour les structures comportant des électrons délocalisés (il faut faire appel aux formes mésomères),
- le modèle de Lewis ne justifie pas la géométrie des molécules (distances et angles),
- le modèle de Lewis ne rend pas compte de la différence de réactivité chimique, dans les liaisons multiples, entre les liaisons σ et les liaisons π due à leur différence de nature,
- le modèle de Lewis ne rend pas compte de l’équivalence des 4 liaisons de CH_4 ,
- le modèle de Lewis ne peut pas prévoir l’existence de l’ion moléculaire H_2^+ (la liaison y est assurée par un unique électron),

- le modèle de Lewis est faux pour le dioxygène : en effet cette molécule est paramagnétique donc possède des électrons célibataires, alors que le modèle de Lewis prévoit que tous les électrons soient appariés.



4.3 Géométrie des molécules. Modèle VSEPR

4.3.1 Qu'est-ce que la géométrie d'une molécule ?

C'est la disposition dans l'espace des atomes qui la constituent. Pour la décrire il faut donner :

- les longueurs de liaison (distances entre les noyaux des atomes liés)
- les angles de liaison (angles que forment entre elles les liaisons ayant un atome commun)
- les angles dièdres (angles entre les plans contenant les liaisons d'un atome et d'un autre atome auquel il est lié).

La géométrie d'une molécule résulte de la minimisation de l'énergie potentielle, qui dépend de la nature et de la force des interactions.

Mesures de la géométrie : diffraction des rayons X

Calculs de la géométrie : calculs de minimisation de l'énergie potentielle (programmes informatiques).

Le modèle VSEPR est un modèle qualitatif qui fournit *l'orientation des liaisons autour d'un atome central* (ou plusieurs atomes considérés successivement). Les angles entre liaisons sont également prévisibles, mais seulement en cas de molécule symétrique.

4.3.2 Principe du modèle VSEPR ou modèle de Gillespie-Nyholm

Le modèle VSEPR (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*) a été développé par Sidgwick, Powell, Nyholm et Gillespie en 1957.

Valence Shell Electron Pair Repulsion signifie *Répulsion des Paires Electroniques de la Couche de Valence*.

Il s'appuie sur le modèle de Lewis des molécules.

On considère une molécule de type AX_mE_n où :

A = atome central

Les électrons de valence de A sont soit engagés dans des *liaisons avec des atomes* (notés X, en nombre m) par des paires liantes -liaisons simples, doubles ou triples-, soit restent sous forme de *paires non liantes* (notées E, en nombre n).

Définition : loge = région dans l'espace occupée par une paire liante ou non liante.

Nombre de loges $l=m+n$

NB : une liaison multiple occupe une loge, tout comme une liaison simple.

Hypothèse : toutes les paires liantes ou non liantes de la couche externe de A sont situées à la même distance de A, autrement dit sur une sphère.

Principe du modèle : les paires d'électrons de valence, liantes ou non liantes, s'éloignent le plus possible les unes des autres de façon à minimiser leur répulsion.

Le problème revient à placer $l=m+n$ points sur une sphère de façon à ce qu'ils soient les plus éloignés possibles les uns des autres. Cette disposition définit la *figure de répulsion*.

4.3.3 Règles de base du modèle VSEPR

4.3.3.1 Figures de répulsion

Selon le nombre de doublets de la couche de valence et donc de loges $l=n+m$, les doublets se localisent dans l'espace conformément à l'une des figures de répulsion représentées ci-dessous. Les directions dans lesquelles se trouvent les doublets liants correspondent aux directions des liaisons.

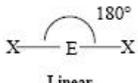
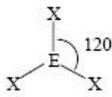
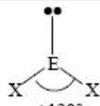
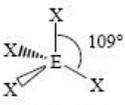
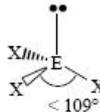
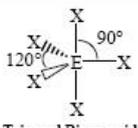
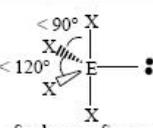
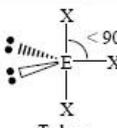
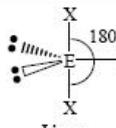
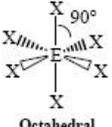
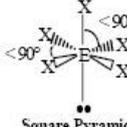
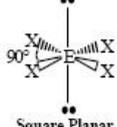
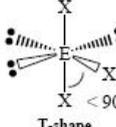
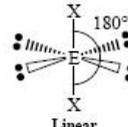
VSEPR Geometries					
Steric No.	Basic Geometry 0 lone pair	1 lone pair	2 lone pairs	3 lone pairs	4 lone pairs
2	 Linear				
3	 Trigonal Planar	 Bent or Angular			
4	 Tetrahedral	 Trigonal Pyramid	 Bent or Angular		
5	 Trigonal Bipyramid	 Sawhorse or Seesaw	 T-shape	 Linear	
6	 Octahedral	 Square Pyramid	 Square Planar	 T-shape	 Linear

FIGURE 4.17 – Figures de répulsion (correspondant à la géométrie de base) avec les angles et exemples de géométries. Source : Wikipedia/CC BY-SA. http://it.wikipedia.org/wiki/Teoria_VSEPR

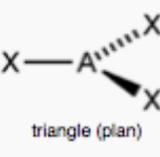
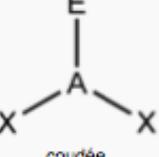
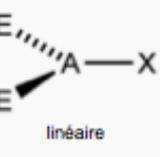
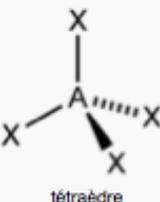
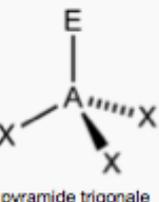
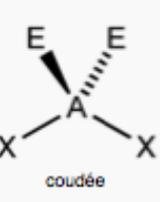
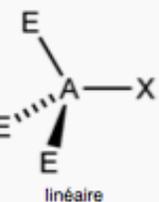
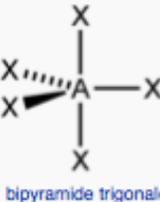
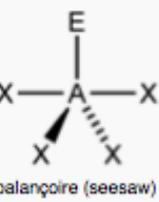
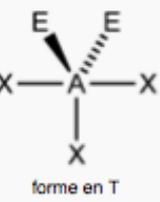
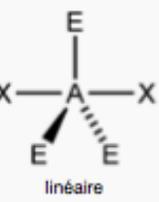
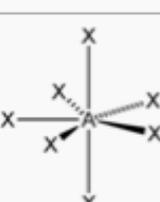
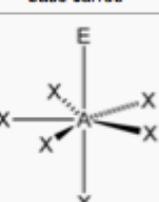
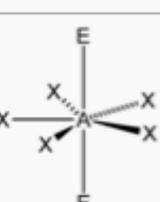
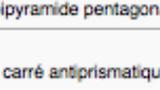
Nombre stérique m+n	Géométrie de base 0 doublet non-liant n=0	1 doublet non-liant n=1	2 doublets non-liants n=2	3 doublets non-liants n=3
1	 linéaire			
2	 linéaire	 linéaire		
3	 triangle (plan)	 coudée	 linéaire	
4	 tétraèdre	 pyramide trigonale	 coudée	 linéaire
5	 bipyramide trigonale	 balançoire (seesaw)	 forme en T	 linéaire
6	 octaèdre	 pyramide à base carrée	 carré (plan)	
7	 bipyramide pentagonale	 pyramide pentagonale	 pentagone (plan)	
8	 carré antiprismatique			

FIGURE 4.18 – Figures de répulsion (correspondant à la géométrie de base) et exemples de géométries, *termes français*. Source : Wikimedia Commons/CC BY-SA. <http://commons.wikimedia.org/wiki/VSEPR?uselang=fr>

4.3.4 Géométrie des molécules

4.3.4.1 Définition

Le nombre total de loges $l=m+n$ détermine la *figure de répulsion*.

Le nombre m d'atomes X autour de A permet de trouver la *géométrie* (position relative des atomes).

Molécule de type AX_n : la géométrie s'identifie à la figure de répulsion.
Molécule de type AX_mE_n : la géométrie est la partie de la figure de répulsion qui contient les atomes.

Exemples : CH_4 , NH_3 et H_2O

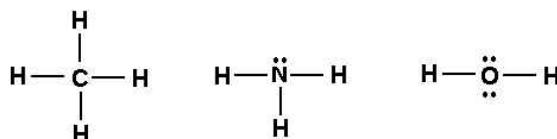


FIGURE 4.19 – Structures de Lewis de CH_4 , NH_3 et H_2O

Dans les trois cas, le nombre total de doublets est $l=m+n=4$ donc la figure de répulsion est un tétraèdre.

CH_4 : type AX_4 donc géométrie = figure = tétraèdre



NH_3 : type AX_3E donc géométrie = sous-ensemble de la figure, ici pyramide à base triangulaire (le 4^e sommet du tétraèdre est occupé par le doublet non liant de N).



H_2O : type AX_2E_2 donc géométrie = sous-ensemble de la figure, ici géométrie coudée ou en « V » (deux sommets du tétraèdre sont occupés par les doublets non liants de O).

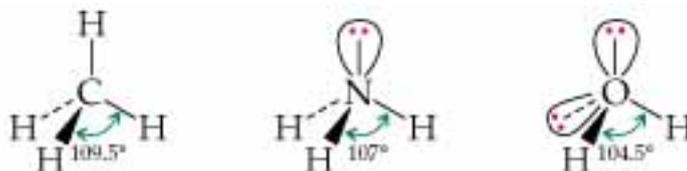


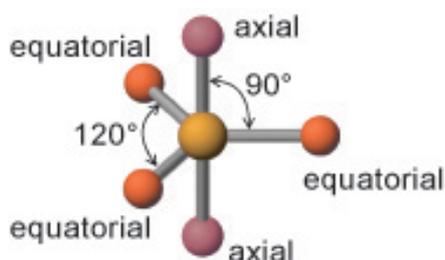
FIGURE 4.20 – Géométries (avec les angles) de CH_4 , NH_3 et H_2O

4.3.4.2 Cas particulier de la bipyramide trigonale

Dans cette figure de répulsion il existe deux positions non équivalentes : les deux positions axiales (angles de 90° avec le plan) et les trois positions équatoriales (angles de

120 ° entre elles).

Dans le cas d'une molécule comportant des doublets libres ou des liaisons multiples, la répulsion exercée par ceux-ci étant supérieure à celle exercée par les liaisons simples, la géométrie la plus stable est celle où ces doublets libres ou liaisons multiples sont le plus loin possible des autres doublets, à savoir situés dans le plan équatorial (angles 120 °). Si deux doublets libres sont présents, la géométrie la plus stable correspond à celle où les deux doublets sont le plus éloignés possible, à savoir en positions axiales.



Exemple : SF_4

Molécule de type AX_4E (atome central S) donc $l=m+n=4+1=5$

Figure de répulsion : bipyramide trigonale

Le doublet libre est placé en position équatoriale.

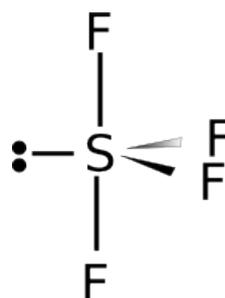
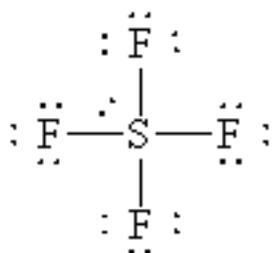


FIGURE 4.21 – Structure de Lewis de SF_4

FIGURE 4.22 – Géométrie de SF_4

4.3.5 Affinage du modèle VSEPR

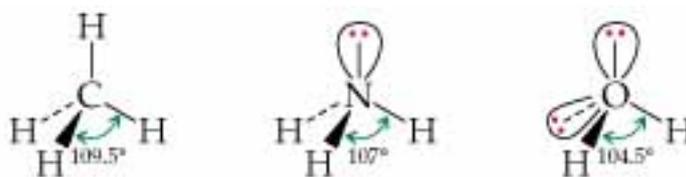
C'est seulement pour des molécules de type AX_n totalement symétriques que les angles entre liaisons sont connus. Pour les molécules dont l'atome central est relié à des atomes différents entre eux, les molécules de type AX_nE_m et les molécules admettant des liaisons multiples, les angles sont modifiés par rapport aux angles idéaux.

4.3.5.1 Doublets non liants

La répulsion exercée par un doublet non liant est plus forte que celle exercée par un doublet liant : cela conduit à une diminution des angles des liaisons opposées.

Exemple : molécules dérivées de AX_4

molécule	CH_4	NH_3	H_2O
angles	109 ° 28'	107 ° 36'	104 ° 30'

FIGURE 4.23 – Géométries (avec les angles) de CH_4 , NH_3 et H_2O

La présence d'un puis de deux doublets non liants referme de plus en plus l'angle entre les liaisons.

4.3.5.2 Liaisons multiples

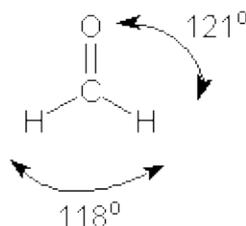
La répulsion exercée par une liaison multiple (double : 4 électrons ; triple : 6 électrons) est plus forte que celle exercée par une liaison simple (2 électrons) : cela conduit également à une diminution des angles des liaisons opposées.

Exemple : méthanal H_2CO

Type de molécule : AX_3 (Atome central : C)

figure = géométrie = triangle plan.

Les angles théoriques valent 120° . Leur valeur est modifiée du fait de la double liaison $C=O$.



4.3.5.3 Electronégativité

Si l'atome central est relié à un atome différent, donc d'électronégativité χ différente, le doublet de liaison est déplacé vers l'atome le plus électronégatif des deux.

Si c'est l'atome central : la répulsion du côté de l'atome central est plus importante, ce qui conduit à un élargissement des angles.

Si c'est l'atome lié à lui : la répulsion du côté de l'atome central est moindre, ce qui conduit à un rapprochement des liaisons et donc une diminution des angles.

Exemple : Comparaison des angles entre NH_3 et NF_3 d'une part, entre H_2O et F_2O d'autre part.

$\chi(F) > \chi(N)$ donc l'angle dans NF_3 diminue par rapport à NH_3 où $\chi(H) < \chi(N)$

$\chi(F) > \chi(O)$ donc l'angle dans F_2O diminue par rapport à H_2O où $\chi(H) < \chi(O)$

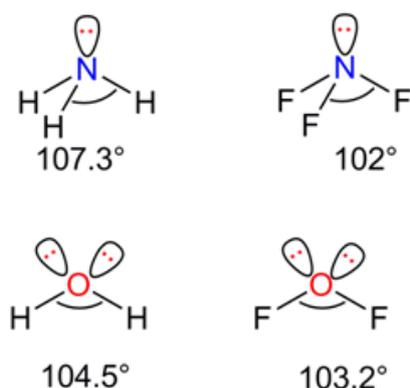


FIGURE 4.24 – Comparaison des angles entre NH_3 et NF_3 d'une part, entre H_2O et F_2O d'autre part.

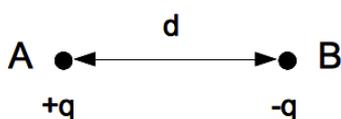
4.4 Polarité des molécules. Moment dipolaire électrique.

Certaines molécules possèdent des propriétés électriques : elles constituent de petits dipôles électriques. Cela explique leurs interactions intermoléculaires et leur réactivité chimique.

4.4.1 Rappel de physique : dipôle électrique ; moment dipolaire électrique

4.4.1.1 Dipôle électrique

Deux charges positive et négative de même valeur absolue, situées à une distance d l'une de l'autre, constituent un dipôle électrique.



4.4.1.2 Moment dipolaire électrique

Le moment dipolaire électrique $\vec{\mu}$ est une grandeur vectorielle caractérisant un dipôle électrique, possédant comme norme qd et dirigé de la charge négative vers la charge positive (convention des physiciens).

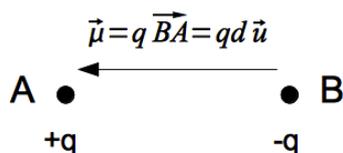
Unité : C.m

$$\vec{\mu} = q\overrightarrow{BA} = qd\vec{u}$$

où \vec{u} vecteur unité dirigé de B (charge négative) vers A (charge positive).

$$\mu = qd$$

où q charge en Coulomb (C), d distance entre les charges (nm).



4.4.1.3 Unité dérivée de moment dipolaire : le Debye

Les moments dipolaires mis en jeu à l'échelle des molécules sont très petits (de l'ordre de $10^{-29} C.m$) de sorte que le C.m n'est pas une unité adaptée.

Définition : le Debye² est la valeur du moment dipolaire d'un dipôle constitué de deux charges +e et -e situées à une distance d'un Angström.

$$1Debye = ed = 1,602.10^{-19}.10^{-10} = 3,335\,64 \times 10^{-30} \text{ C m}$$

Calcul d'un moment dipolaire en Debye :

$$\mu_D = 48 \frac{q}{e} d_{nm}$$

où q est la charge de chaque pôle, e la charge élémentaire et d_{nm} la distance entre les charges en nm.

Démonstration :

$$\mu_D = \frac{\mu_{C.m}}{3,33.10^{-30}} = \frac{qd_m}{3,33.10^{-30}}$$

$$\mu_D = \frac{\frac{q}{e} e d_m}{3,33.10^{-30}}$$

$$\mu_D = \frac{1,602.10^{-19}.10^{-9}}{3,33.10^{-30}} \cdot \frac{q}{e} d_{nm}$$

$$\mu_D = 48 \frac{q}{e} d_{nm}$$

4.4.2 Origine de la polarité des molécules

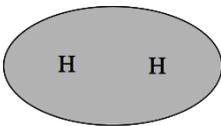
Dans un atome isolé, le barycentre des charges positives est constitué par le noyau (quasi-ponctuel) et le barycentre des charges négatives (les électrons) est confondu avec ce dernier, car le nuage électronique d'un atome isolé est à symétrie sphérique. L'atome n'est pas un dipôle.

Dans certaines molécules, les barycentres positifs et négatifs ne coïncident pas, ce qui crée un dipôle électrique. De telles molécules sont dites *polaires*.

4.4.3 Cas d'une molécule diatomique ou d'une liaison

Comparaison d'une molécule diatomique symétrique (H_2) et d'une molécule diatomique dissymétrique (HCl).

2. système d'unités CGS et non SI

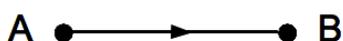
H_2	HCl
Doublet liant également réparti entre les 2 atomes de H car identiques	Doublet liant plus attiré par Cl, plus électronégatif
	
Nuage électronique symétrique Les barycentres des charges positives et négatives sont confondus (au milieu du segment internucléaire) La liaison est non polarisée La molécule est apolaire	Nuage électronique dissymétrique Le barycentre des charges négatives est décalé vers le chlore La liaison est polarisée La molécule est polaire

4.4.4 Liaison polarisée

Définition :

Une *liaison polarisée* existe entre deux atomes d'électronégativité différente : le plus électronégatif attire vers lui les électrons de la liaison. Elle est représentée par une flèche dirigée dans le sens de la polarisation : de l'atome le plus électropositif vers l'atome le plus électronégatif.

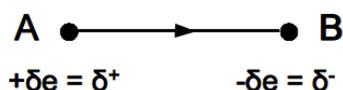
Ainsi, si B est plus électronégatif que A :



4.4.5 Charges partielles

Définition :

Dans une liaison polarisée, l'atome le plus électronégatif possède une *charge partielle négative* notée $-\delta e$ ou δ^- , le plus électropositif une *charge partielle positive* notée $+\delta e$ ou δ^+ , égales en valeur absolues puisque la molécule est globalement neutre. Comme il s'agit de charges partielles et non entières, on a : $0 < \delta < 1$.

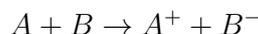


4.4.5.1 Relation entre les charges partielles et le type de liaison

Suivant la valeur de δ on peut formellement distinguer trois types de liaisons :
 si $\delta = 0$ la liaison n'est pas polarisée : liaison purement covalente (cas des liaisons dans les molécules diatomiques homonucléaires),
 si $0 < \delta < 1$ la liaison est polarisée : liaison iono-covalente (cas des liaisons entre deux atomes différents, comme dans les molécules diatomiques hétéronucléaires),
 si $\delta = 1$ (dès 0,9) : la liaison est purement ionique (cas limite : modèle de la liaison ionique).

Remarques sur la liaison ionique :

elle correspondrait au transfert d'un électron de l'atome le moins électronégatif vers l'atome le plus électronégatif, ce qui aurait pour résultat la formation de deux ions, un cation et un anion, entre lesquels s'établirait une liaison due à l'attraction électrostatique.



Cependant les liaisons purement ioniques n'existent pas, c'est un modèle. Même pour NaF, espèce dont la différence d'électronégativité entre les atomes est très importante ($\chi(\text{Na}) = 0,9$; $\chi(\text{F}) = 4$ donc $\Delta\chi = 3,1$), la charge partielle vaut 0,9 et non 1.

Conclusion :

Il existe un seul type de liaison, iono-covalente, plus ou moins polarisée suivant la différence d'électronégativité.

Exemples :

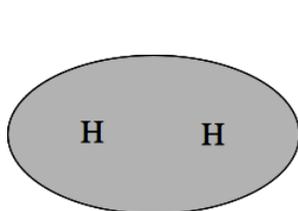


FIGURE 4.25 – Liaison covalente : $\delta = 0$

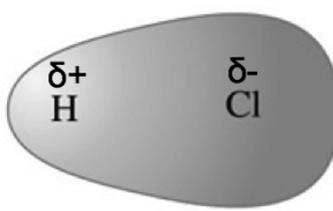


FIGURE 4.26 – Liaison iono-covalente : $\delta = 0,16$

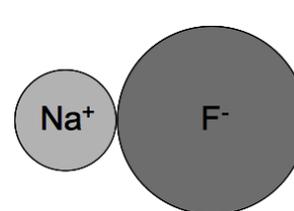


FIGURE 4.27 – Liaison quasi-ionique : $\delta = 0,9$

4.4.6 Moment dipolaire d'une molécule polaire, moment dipolaire d'une liaison

4.4.6.1 Moment dipolaire moléculaire

Définition :

une molécule polaire, du fait de la dissymétrie de son nuage électronique, possède un *moment dipolaire* créé par la non coïncidence du barycentre des charges positives G^+ (affecté de la somme $+q$ des charges positives des noyaux) et du barycentre des charges négatives G^- (affecté de la somme $-q$ des charges négatives des électrons). Ce moment est défini par :

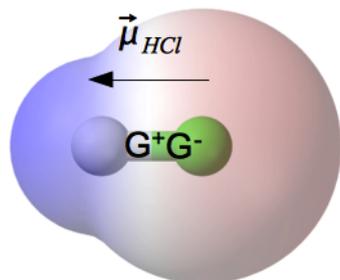
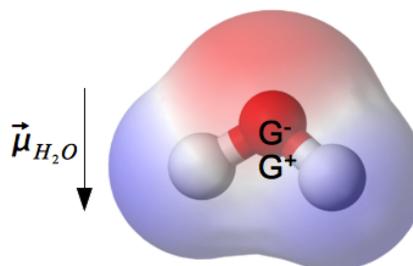
$$\vec{\mu} = q\overrightarrow{G^-G^+}$$

de norme (l étant la distance $l = \|\overrightarrow{G^-G^+}\|$) :

$$\mu = ql$$

Le moment dipolaire moléculaire est mesuré expérimentalement (*via* la constante diélectrique d'une substance diélectrique -comme un milieu solide ou liquide constitué de molécules polaires- ou par spectroscopie). En général, il ne coïncide pas avec la direction d'une liaison sauf pour les molécules diatomiques hétéronucléaires).

Exemples :

FIGURE 4.28 – Moment dipolaire de HCl , molécule polaire ($\mu = 1,07D$)FIGURE 4.29 – Moment dipolaire de H_2O , molécule polaire ($\mu = 1,85D$)

Molécule	HF	HCl	HBr	HI	SO_2
Moment dipolaire (D)	1,83	1,08	0,82	0,44	1,61
Molécule	H_2O	H_2S	NH_3	CO	H_2CO
Moment dipolaire (D)	1,85	0,95	1,49	0,11	2,33

TABLE 4.1 – Moments dipolaires de molécules, en Debye

4.4.6.2 Moment dipolaire de liaison

Dans une molécule diatomique, le moment dipolaire de la molécule s'identifie avec celui de l'unique liaison. Dans le cas d'une molécule polyatomique, on peut définir formellement un moment dipolaire pour chaque liaison (sans réalité physique : seul le moment global en possède une).

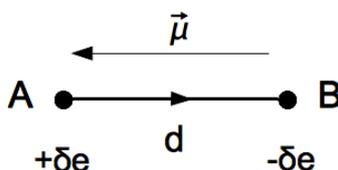
Dans tous les cas, le moment de liaison est défini pour une liaison A-B par :

$$\vec{\mu} = \delta e \overrightarrow{BA}$$

où δ est la valeur absolue de la charge partielle portée par chaque atome. Sa norme vaut (d étant la longueur de liaison : $d = ||\overrightarrow{BA}||$) :

$$\mu = \delta e d$$

Cette définition est équivalente à la précédente pour une molécule diatomique.



Moment de liaison exprimé en Debye :

$$\mu = 48 \frac{q}{e} d = 48 \delta d \text{ où } d \text{ en nm}$$

Exemples :

Liaison	H - C	C - O	C = O	C - N	C - Cl	C - I
Moment dipolaire (D)	0,4	0,74	2,3	0,22	1,46	1,19

TABLE 4.2 – Moments dipolaires de liaisons, en Debye

4.4.6.3 Lien entre le moment dipolaire moléculaire et les moments dipolaires de liaison

En première approximation :

$$\vec{\mu}_{\text{molécule}} \simeq \sum \vec{\mu}_{\text{liaisons}}$$

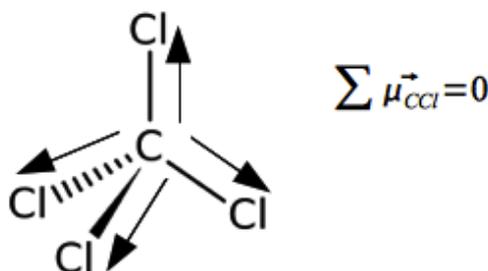
On peut donc décomposer le moment dipolaire d'une molécule polyatomique en moments dipolaires de liaison, dont il serait la résultante. On a pu ainsi de proche en proche établir les valeurs des moments dipolaires électriques de chaque type de liaison.

Inversement, il est possible de calculer approximativement le moment dipolaire d'une molécule, en effectuant la somme vectorielle des moments dipolaires de liaison -ce qui nécessite la connaissance de la géométrie de la molécule. Cependant il s'agit d'une méthode approchée, en effet les moments dipolaires de liaison varient suivant l'environnement de la liaison (ex. présence d'un doublet non liant sur un des deux atomes) donc de la molécule.

4.4.6.4 Influence de la géométrie sur l'existence d'un moment dipolaire

Il peut arriver qu'une molécule dont les liaisons sont polarisées, soit néanmoins globalement apolaire, par raison de symétrie : lorsque la géométrie est telle que la somme vectorielle des moments dipolaires de liaison est nulle.

Exemple : CCl_4 (tétrachlorométhane, utilisé comme solvant en chimie organique).
 $\mu_D(CCl) = 1,46D$ mais $\mu(CCl_4) = 0$ strictement.
 En effet CCl_4 a une géométrie tétraédrique : la somme vectorielle des moments de liaison est nulle.



4.4.6.5 Application à la détermination de la géométrie d'une structure moléculaire

La valeur du moment dipolaire (nul ou non nul, plus ou moins élevé) fournit des informations sur la structure dans l'espace d'une molécule.

Exemple : dichloroéthylène.

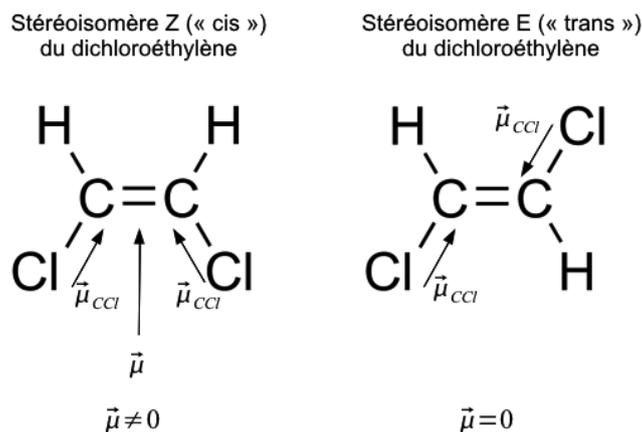
Il comporte deux stéréoisomères : la valeur non nulle ou nulle du moment dipolaire permet

de déduire la position des substituants Chlore.

Dans le Z-dichloroéthylène, le moment dipolaire est non nul car les moments dipolaires de liaison s'additionnent.

Dans le E-dichloroéthylène, le moment dipolaire est nul car les moments de liaison se compensent exactement par raison de symétrie.

NB : les moments des liaisons CH sont nettement plus petits que ceux des liaisons CCl et n'ont pas été représentés.



4.4.7 Caractère ionique partiel d'une liaison

Définition :

caractère ionique partiel d'une liaison :

$$c.i.p. = \frac{\mu}{\mu_{ionique}} = \delta$$

où $\mu_{ionique} = ed$ moment dipolaire de la liaison si elle était purement ionique et où δ est la fraction de charge partielle.

c.i.p. exprimé en pourcentage ionique :

$$c.i.p. = 100\delta\%$$

4.4.8 Exemples

4.4.8.1 Exemple : molécule diatomique hétéronucléaire HCl

Expérimentalement, on mesure : $\mu = 1,07D$

Direction : $\chi(H) = 2,1$; $\chi(Cl) = 3,2$ donc H est moins électronégatif que Cl : H porte une charge partielle positive, Cl une charge partielle négative, donc $\vec{\mu}$ est dirigé de Cl vers H.

$$\mu_{ionique} = ed(C.m) = 48d(nm)(D) = 48 \cdot 0,136 = 6,53D$$

$$c.i.p. = \delta = \frac{1,07}{6,53} = 0,164 = 16,4\% \text{ de caractère ionique partiel.}$$

Conclusion : dans HCl, H porte une charge partielle de 0,16e, Cl de -0,16e.

NB : longueur de liaison : $d = 0,136 \text{ nm}$

On retrouve à l'inverse μ par la calcul : $\mu = \delta ed(C.m) = 48d(nm)$

4.4.8.2 Exemple : molécule triatomique H_2O

Expérimentalement, on mesure un moment dipolaire de valeur : $\mu_{H_2O} = 1,85D$.

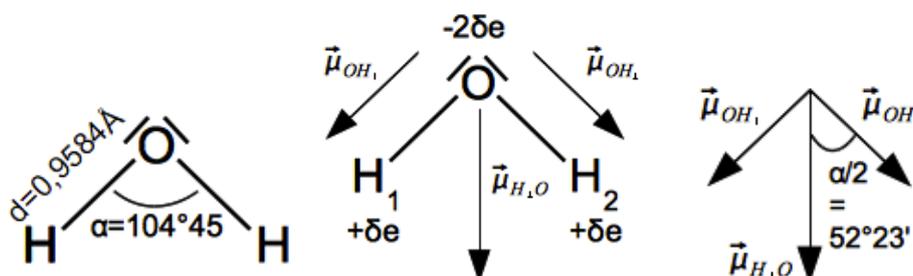
Direction : par raison de symétrie, le moment dipolaire de H_2O est dirigé suivant la bissectrice de l'angle \widehat{HOH} .

Sens : de l'oxygène vers un point équidistant entre les deux hydrogènes.

Justification : le sens du dipôle dépend des signes des charges partielles :

$\chi(H) = 2,1$; $\chi(O) = 3,5$ donc H est moins électronégatif que O : H porte une charge partielle positive, O une charge partielle négative.

La molécule d'eau est équivalente à un dipôle, dont la charge négative se situerait sur l'oxygène et la charge positive se trouverait en un point virtuel équidistant des deux hydrogènes.



Calcul du moment dipolaire de liaison (formel) :

$$\vec{\mu}_{H_2O} = \vec{\mu}_{OH_1} + \vec{\mu}_{OH_2}$$

$$\mu_{H_2O} = 2\mu_{OH}\cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)$$

$$\mu_{OH} = \frac{\mu_{H_2O}}{2\cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)}$$

$$\mu_{OH} = \frac{1,85}{2\cos\left(\frac{104^\circ 45'}{2}\right)} = \frac{1,85}{2\cos(52^\circ 23')}$$

$$\mu_{OH} = 1,51D$$

Calcul des charges partielles :

$$\mu_{OH} = 48\delta d(nm)$$

$$\delta = \frac{\mu_{OH}}{48d(nm)} = \frac{1,51}{48 \cdot 0,09584} = 0,328 \simeq 0,33$$

$$c.i.p. = 32,8\% \simeq 33\%$$

Conclusion : dans H_2O , chaque H porte une charge partielle de 0,33e, O de -0,66e.

