
ARCHITECTURE DE LA MATIÈRE

PARTIE 2

CHARLES TUCHENDLER



MPSI 4 – LYCÉE SAINT-LOUIS

ANNÉE 2019/2020

Table des matières

CHAPITRE VI	STRUCTURE ÉLECTRONIQUE ET GÉOMÉTRIE DES MOLÉCULES	1
I	Structure électronique des molécules : modèle de Lewis (1916)	2
I.1	Formule de Lewis des atomes	2
I.2	Hypothèse de Lewis : la liaison covalente	4
I.2.a	Notion de liaison covalente	4
I.2.b	Longueur et énergie de la liaison covalente	5
I.3	Règles de l'octet et du duet - Principe de Lewis	6
I.4	Formules satisfaisant la règle de l'octet	8
I.5	Formules ne satisfaisant pas la règle de l'octet	9
I.5.a	Composés déficitaires en électrons	9
I.5.b	Composés hypervalents	10
I.5.c	Composés présentant un nombre impair d'électrons de valence	10
I.5.d	Conclusion	10
II	Théorie de Gillespie et méthode VSEPR (1957)	11
II.1	Représentation des molécules dans l'espace	11
II.2	Principe général de la méthode - HP	12
II.3	Géométrie des molécules pour $(n+p)$ compris entre 2 et 6	13
II.4	Déformation des molécules	14
II.4.a	Influence du nombre de paires libres	14
II.4.b	Influence de l'électronégativité de l'atome central A	15
II.4.c	Influence de l'électronégativité de X	15
II.5	Polarité des liaisons - Moment dipolaire	16
II.6	Précisions sur les longueurs et l'énergie de liaison	17

CHAPITRE VI

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE ET GÉOMÉTRIE DES MOLÉCULES

Sommaire

I Structure électronique des molécules : modèle de Lewis (1916)	2
I.1 Formule de Lewis des atomes	2
I.2 Hypothèse de Lewis : la liaison covalente	4
I.2.a Notion de liaison covalente	4
I.2.b Longueur et énergie de la liaison covalente	5
I.3 Règles de l'octet et du duet - Principe de Lewis	6
I.4 Formules satisfaisant la règle de l'octet	8
I.5 Formules ne satisfaisant pas la règle de l'octet	9
I.5.a Composés déficients en électrons	9
I.5.b Composés hypervalents	10
I.5.c Composés présentant un nombre impair d'électrons de valence	10
I.5.d Conclusion	10
II Théorie de Gillespie et méthode VSEPR (1957)	11
II.1 Représentation des molécules dans l'espace	11
II.2 Principe général de la méthode - HP	12
II.3 Géométrie des molécules pour $(n+p)$ compris entre 2 et 6	13
II.4 Déformation des molécules	14
II.4.a Influence du nombre de paires libres	14
II.4.b Influence de l'électronégativité de l'atome central A	15
II.4.c Influence de l'électronégativité de X	15
II.5 Polarité des liaisons - Moment dipolaire	16
II.6 Précisions sur les longueur et énergie de liaison	17

Introduction

Nous avons étudié jusqu'à présent la configuration électronique des atomes, c'est-à-dire la répartition des électrons d'un atome dans les différentes couches et sous-couches de son diagramme énergétique. Nous avons distingué les électrons de valence des électrons de coeur, les premiers étant les plus éloignés du noyau et par conséquent les plus en interaction avec l'extérieur. A l'état naturel, les différents atomes se retrouvent en effet la plupart du temps associés les uns aux autres pour former des molécules.

Histoire – Introduction de la liaison chimique

En 1916, l'anglais Gilbert Lewis propose une théorie de la liaison chimique des atomes d'une molécule. Cette théorie développe une méthode de répartition des électrons de valence des atomes dans une molécule permettant de rendre compte des conditions de formation des liaisons chimiques. Nous l'étudierons au paragraphe I.

En 1957, Ronald Gillespie propose une théorie permettant en plus d'expliquer simplement la structure géométrique de molécules à partir de la répartition entre les atomes des électrons de valence. Il offre donc la possibilité de comprendre l'architecture des édifices polyatomiques ce qui est tout à fait remarquable. Nous aborderons cette théorie au paragraphe II.

Pour comprendre comment des molécules se forment, il faut rappeler le principe de moindre action : un système est d'autant plus stable que son énergie est basse et, si son évolution est libre, il tendra toujours à minimiser son énergie.

Méthode VI.1 – Structure des molécules - principe de moindre action

En s'associant, les atomes forment des édifices dont l'énergie globale est plus faible que la somme des énergies des atomes pris individuellement. **Les liaisons chimiques sont donc le résultat d'une réaction chimique dont la première étape est la mise en contact des atomes grâce à leur nuage électronique.** Comme nous l'avions supputé, ce sont les électrons de valence qui vont intervenir dans cette réaction, les électrons de coeur étant trop fortement attirés par le noyau pour pouvoir participer à l'établissement des liaisons chimiques.

I Structure électronique des molécules : modèle de Lewis (1916)

I.1 Formule de Lewis des atomes

Définition VI.1 – Formule de Lewis

La **formule de Lewis** d'un atome est une représentation **symbolique** des **électrons de valence** de cet atome dans son état fondamental.

Méthode VI.2 – Représentation des cases quantiques

Dans cette représentation, on répartit les électrons de valence sur **quatre emplacements** comportant chacun au **maximum deux électrons**, ceux-ci en occupant le maximum d'emplacement.
Pour l'hydrogène et l'hélium, il n'y a qu'**un seul emplacement** pouvant accueillir deux électrons.

Exercice VI.1 – Formules de Lewis de quelques éléments

Cas de l'hydrogène, du carbone et de l'azote.

Méthode VI.3 – Electrons célibataires et doublets non liants

Autour du symbole de l'élément, on schématise les électrons de valence **célibataires par des points** et les électrons de valence **appariés par des tirets**. Lorsqu'une case est vide, on la représente par un rectangle et on parle de **lacune électronique**. Deux électrons occupant une même OA forment ce qu'on appelle un **doublet**.

Exercice VI.2 – Formules de Lewis de quelques éléments

Cas de l'hélium, de l'oxygène et du chlore ainsi que du lithium, du béryllium, du bore, du brome, et de l'ion H^+ ainsi que de l'ion Br^- .

Remarques :

- ★ En réalité, les quatre emplacements correspondent aux OA de valence ns , np_x , np_y , np_z .
- ★ Cette représentation correspond à l'état fondamental de l'atome **SEUL**. Ce n'est pas toujours l'état de l'atome prêt à former des liaisons.

Propriété VI.1 – Cadre de l'utilisation de la formule de Lewis

- ★ **On utilisera cette représentation uniquement pour les trois premières périodes (lignes) de la classification périodique.** Cela nous permettra déjà de comprendre l'écriture des premières structures de Lewis et donc de nos premières molécules.
- ★ On emploiera aussi cette notation pour les autres éléments de la classification périodique, mais cette représentation n'indiquera dès lors que les électrons des OA ns , np_x , np_y , np_z et non l'ensemble des électrons de valence.

I.2 Hypothèse de Lewis : la liaison covalente

I.2.a Notion de liaison covalente

Définition VI.2 – Liaison covalente

La liaison covalente résulte de la mise en commun de deux électrons de valence entre deux atomes. Au niveau microscopique, la liaison chimique traduit le recouvrement spatial axial de deux orbitales atomiques le long de l'axe internucléaire. Le doublet d'électrons qui réalise ce recouvrement est appelé **doublet liant** ou "paire électronique liée". Deux cas peuvent être envisagés :

- ★ soit chaque atome fournit un électron pour former la liaison,
- ★ soit l'un des deux atomes apporte deux électrons tandis que l'autre atome les accepte dans une de ses lacunes électroniques.

Exercice VI.3 – Exemple de liaisons covalentes

- ★ Chaque atome fournit un électron de valence : cas du dihydrogène, du dichlore et de l'ammoniac.
- ★ L'un des deux atomes fournit les deux électrons de valence : cas de l'ion ammonium.

Définition VI.3 – Acide et base de Lewis

- ★ On appelle **base de Lewis** une molécule qui peut **donner** un doublet d'électrons pour former une liaison chimique.
- ★ On appelle **acide de Lewis** une molécule qui peut **accepter** un doublet d'électrons pour former une liaison chimique.

Remarque : dans les deux cas résultant de l'hypothèse de Lewis, une fois la liaison formée, il devient impossible de retrouver l'origine des électrons de la paire liante.

Méthode VI.4 – Notation dans le cas de liaisons multiples

Lorsqu'un atome possède plusieurs électrons de valence, il peut former plusieurs liaisons covalentes.

- ★ Une **liaison double** est la mise en commun de quatre électrons, soit **deux doublets** :
- ★ Une **liaison triple** est la mise en commun de six électrons, soit **trois doublets** :

Remarque : le nombre de liaisons formées par un atome n'est pas forcément égal au nombre d'électrons de valence qu'il possède. Les électrons non liants se regroupent en paires et constituent des **doublets non liants**.

Définition VI.4 – Radical

Lorsque, dans une molécule, il reste un ou plusieurs électrons non apparié(s), il est représenté par un point. La molécule dont il fait partie est alors appelée **radical**.

Exercice VI.4 – Autres exemples

Cas du dioxyde de carbone et du monoxyde d'azote.

Toutes les représentations précédentes des molécules correspondent à des "schémas de Lewis".

Définition VI.5 – Schéma de Lewis

On appelle **schéma de Lewis d'une molécule** la représentation donnant la répartition des électrons de valence d'une molécule en doublets d'électrons liants et non liants ainsi que les éventuelles lacunes électroniques.

Remarques :

- ★ C'est une **représentation plane qui ne tient pas compte de la géométrie réelle** de la molécule.
- ★ Le fait de s'associer permet aux atomes de partager entre eux des électrons et ainsi de rapprocher leur configuration électronique de celle des gaz rares.

I.2.b Longueur et énergie de la liaison covalente**Définition VI.6 – Energie de liaison**

On appelle **énergie de liaison** E_{AB} l'énergie qu'il faut fournir par mole de matière pour casser la liaison entre deux atomes A et B, les espèces étant considérées à l'état gazeux.

Propriété VI.2 – Ordre de grandeur de l'énergie de liaison

L'ordre de grandeur de l'énergie de liaison est de quelques 100 kJ.mol⁻¹.

Liaison	H ₂	O ₂	N ₂	F ₂	Cl ₂	HF	HCl	HBr
E_{AB} (en kJ.mol ⁻¹)	436	498	945	158	243	568	432	366

Définition VI.7 – Longueur de liaison

On appelle **longueur de liaison** L_{AB} la distance moyenne entre les noyaux de deux atomes liés par une liaison chimique.

Propriété VI.3 – Ordre de grandeur de longueur de liaison

L'ordre de grandeur de la longueur de liaison est de quelques 100 10⁻¹² m (picomètre).

Liaison	H ₂	O ₂	N ₂	F ₂	Cl ₂	HF	HCl	HBr
L_{AB} (en pm)	74	121	110	142	199	92	127	141

I.3 Règles de l'octet et du duet - Principe de Lewis

Propriété VI.4 – Stabilité d'un ion : nombre de doublets environnants

- ★ L'expérience montre que les ions les plus stables ont la même configuration électronique que le gaz rare le plus proche de l'élément dont ils sont issus dans la classification périodique :
 - l'ion lithium (I) et l'ion béryllium (II) :
 - les ions sodium (I), magnésium (II), fluorure et oxyde :
 - les ions potassium (I), calcium (II), chlorure et sulfure :
 - l'ion bromure :
 - l'ion iodure :
- ★ Dans de nombreuses molécules, les atomes présents sont toujours au contact de un ou de quatre doublets (liants ou non-liants) :
 - l'eau :
 - le chlorure d'hydrogène :
 - l'oxyde de calcium :
 - l'iodure de potassium :

Théorème 1 – Règles de l'octet et du duet

Lors de la formation d'une molécule ou d'un ion, les atomes tendent à acquérir la configuration du gaz noble le plus proche : soit par perte d'électron(s), soit par gain d'électron(s), soit en partageant une ou plusieurs paires d'électrons.

Les gaz nobles comportant 8 électrons de valence (respectivement 2 pour l'hélium), un atome cherche à s'entourer d'un octet (resp. d'un duet) d'électrons, c'est-à-dire de 4 (resp. 1) doublets liants ou non liants.

Remarques :

- ★ Cette règle doit être **impérativement respectée** pour les éléments **C, N, O, F et H**.
- ★ Cette règle comporte de nombreuses exceptions :
 - Be et Mg seront déficitaires en électrons de valence par rapport à cette règle.
 - Les éléments suivants de la troisième période : Al, Si, P, S adopteront fréquemment des configurations ne respectant pas la règle de l'octet. Ils présentent en effet la particularité d'avoir des OA 3d très proches des 3s et 3p.

Exercice VI.5 – Illustrations sur quelques exemples

Représenter les formules de Lewis du méthane, de l'éthylène, de l'acétylène, de l'eau et de l'ammoniac.

Définition VI.8 – Valence

La **valence d'un atome** est alors le **nombre de liaisons covalentes simples** que peut former cet atome.

C'est aussi le nombre d'atomes d'hydrogène que l'on peut unir à cet atome.

Exercice VI.6 – Exemples d'éléments de valences différentes

- ★ Atome monovalent :
- ★ Atome divalent :
- ★ Atome trivalent :
- ★ Atome tétravalent :

Définition VI.9 – Hypervalence

On appellera **hypervalent**, un élément ne respectant pas la règle de l'octet et **pouvant être entouré de plus de quatre** doublets d'électrons.

Pour établir la formule de Lewis d'une molécule, il est possible de partir des représentations de Lewis mais cela demande une certaine habitude face aux nombreuses situations particulières que l'on peut rencontrer. On expose dans ce qui suit les différentes étapes que l'on peut suivre pour établir correctement des formules de Lewis satisfaisant la règle de l'octet.

I.4 Formules satisfaisant la règle de l'octet

Définition VI.10 – Nombre total d'électron de valence

La seule donnée qu'il faudra utiliser pour trouver la formule de Lewis des molécules sera le nombre total d'électrons de valence $N_{v,mol}$ d'une molécule. Ce nombre est obtenu en sommant les électrons valence N_{v_i} de chacun des i éléments de la molécules et en tenant compte de la charge globale \mathcal{C} de celle-ci.

$$N_{v,mol} = \left(\sum_{i, \text{éléments}} N_{v_i} \right) - \mathcal{C}$$

Définition VI.11 – Insaturation (HP)

Une **insaturation** correspond à une liaison multiple ou à la présence d'un cycle dans la molécule considérée. La formule suivante permet de calculer le nombre d'insaturations d'une molécule :

$$N_I = \frac{1}{2}(6(N - N_H) + 2 - N_{v,mol})$$

- ★ N_I est le nombre d'insaturations cherché.
- ★ N correspond au nombre d'atomes de la molécule et N_H au nombre d'atomes d'hydrogène.
- ★ $N_{v,mol}$ au nombre total d'électrons de valence de la molécule.

Définition VI.12 – Charge formelle

Le modèle de Lewis attribue des **charges formelles** aux atomes au sein des molécules ou des ions. La charge formelle C_F portée par un atome de la molécule se calcule à l'aide de la formule suivante :

$$C_F = N_{V_{at}} - N_{V_{at,app}}$$

- ★ $N_{V_{at}}$ le nombre d'électrons de valence de l'atome seul.
- ★ $N_{V_{at,app}}$ le nombre d'électrons de valence apparent de l'atome au sein de l'édifice considéré : il est égal au nombre d'électrons des doublets non liants de l'atome dans l'édifice auxquels s'ajoutent la moitié des électrons des doublets liants que l'atome engage avec les autres atomes de l'édifice.

Exercice VI.7 – Cas de la molécule de NO_2^+ et NO_3^-

Donner la formule de Lewis en explicitant chaque calcul.

Propriété VI.5 – Mésonérie

Plusieurs schémas de Lewis, respectant la règle de l'octet pour chaque atome, peuvent correspondre à une même molécule. La formule de Lewis la plus plausible est celle :

- ★ qui minimise le nombre de charges formelles,
- ★ pour laquelle les charges formelles sont en accord avec l'électronégativité des atomes,
- ★ qui minimise les répulsions électrostatiques.

Remarques :

- ★ On constate en général que plus une molécule possède de formes mésomères, plus sa stabilité chimique est grande.
- ★ On représente l'ensemble des formes mésomères entre crochets et en les séparant les unes des autres par une double flèche \leftrightarrow .

Exercice VI.8 – Cas de NO_2^+ et de OCN^-

Donner les différentes formes mésomères.

I.5 Formules ne satisfaisant pas la règle de l'octet

Nous rencontrons trois types de situation pour lesquelles les formules de Lewis des composés étudiés ne respecteront pas la règle de l'octet.

I.5.a Composés déficitaires en électrons**Propriété VI.6 – Éléments déficitaires en électrons**

Pour certains composés comportant les éléments Be, B, Mg et Al, le nombre d'électrons de valence n'est pas suffisant pour que chaque atome respecte la règle de l'octet.

Exercice VI.9 – Exemples de composés déficitaires en électrons

Donner les formules de Lewis de BeH_2 et AlCl_3 .

Remarque : ces composés comportent une ou plusieurs **lacunes électroniques** (acide de Lewis) et présentent une grande réactivité même s'ils sont effectivement stables.

I.5.b Composés hypervalents

Propriété VI.7 – Cas des éléments de la troisième période et des suivantes

Pour certains composés comportant les éléments Si, P, S, Cl et plus généralement à partir de la troisième période de la classification périodique, on peut observer **plus de quatre doublets d'électrons** autour d'un atome.

Remarques :

- ★ Dans ces composés, c'est souvent l'atome central qui est hypervalent.
- ★ Dans la recherche de la formule de Lewis la plus plausible, on préférera une formule comportant un élément hypervalent à une formule comportant des charges formelles (ex. H_2SO_4).

Exercice VI.10 – Exemples de composés hypervalents

Donner les formules de Lewis de PCl_5 et SF_6 .

I.5.c Composés présentant un nombre impair d'électrons de valence

Propriété VI.8 – Cas des molécules présentant un nombre impair d'électrons de valence

Lorsque le nombre total d'électrons de valence est impair, il est impossible que tous les atomes de la molécule possède un nombre pair d'électrons et qu'ils puissent tous respecter la règle de l'octet. La molécule est alors un radical (ex : NO).

I.5.d Conclusion

Méthode VI.5 – Ecrire la formule de Lewis d'une molécule donnée

- ① Calculer $N_{v,mol}$, puis en déduire le nombre de doublets à placer, le nombre d'électrons célibataires.
- ② Calculer N_I et en déduire le nombre de liaisons multiples pour une molécule respectant la règle de l'octet.
- ③ Ecrire un squelette polyatomique et distribuer les paires liantes (plusieurs possibilités) en se servant de N_I .
- ④ Distribuer les paires non liantes pour que C, N, O, F, H vérifie la règle de l'octet (ou du duet).
- ⑤ Calculer les charges formelles pour chaque atome notées C_F .
- ⑥ Choisir la ou les formules les plus plausibles.
- ⑦ Rechercher les formes hypervalentes possibles ne respectant pas la règle de l'octet.

Remarques :

- ★ On ne cherchera qu'en dernier recours une molécule cyclique.
- ★ L'atome central est le plus souvent le moins électronégatif (ex : CO_2 , NO_2^+).
- ★ Très souvent, H se trouve sur l'atome le plus électronégatif (ex : HNO_2).

II Théorie de Gillespie et méthode VSEPR (1957)

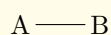
II.1 Représentation des molécules dans l'espace

La représentation sur une feuille de papier d'une structure à trois dimensions est facilitée par l'emploi de convention de dessin. Plusieurs convention sont actuellement utilisées et chacune d'elles est adaptée à un domaine spécifique de la chimie.

Dans ce chapitre sur la structure des molécules nous utiliserons la représentation de Cram dont les principes sont les suivants.

Définition VI.13 – Représentation de Cram

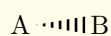
- ★ La liaison de deux atomes liés dans le plan de la feuille est représentée par un trait plein :



- ★ La liaison entre un atome A situé dans le plan de la feuille et un atome B situé devant ce plan est représenté par un triangle allongé plein pointant vers l'atome A dans le plan de la feuille :



- ★ La liaison entre un atome A dans le plan de la feuille et un atome B situé derrière ce plan est représenté par un triangle rempli de pointillés pointant toujours vers l'atome A du plan de la feuille :



Exercice VI.11 – Exemples types

Lorsque nous représenterons des molécules dans l'espace, nous serons amené à utiliser quelques formes géométriques simples comme suit :

Ces diverses figures seront les plus couramment rencontrées dans les exercices et sont donc par conséquent utiles à connaître.

II.2 Principe général de la méthode - HP

Selon la théorie V.S.E.P.R.¹, la forme d'une molécule peut être déduite à partir du décompte des paires électroniques de liaison et des paires électroniques libres (ou non-liantes) portées par chaque atome.

Définition VI.14 – Théorie V.S.E.P.R.

La théorie V.S.E.P.R. considère que les paires électroniques (qu'elles soient liantes ou non-liantes) se disposent les unes par rapport aux autres de manière **à minimiser les répulsions électrostatiques**.

Méthode VI.6 – Notation V.S.E.P.R.

Si un atome A a n voisins qui lui sont liés dans un édifice polyatomique et que cet atome A porte p doublets non liants ou électrons célibataires, alors l'atome étudié est du type :



Remarque : le nombre total de doublet ($n + p$) correspond au nombre de directions de l'espace occupées par des doublets électroniques (liants et non liants) autour de l'atome étudié. Leur géométrie de répartition est telle que les répulsions sont minimales.

Définition VI.15 – Géométries de base

$n + p$	2	3	4	5	6
Géométrie de répartition	linéaire	triangulaire	tétraédrique	bipyramide à base triangulaire	octaédrique


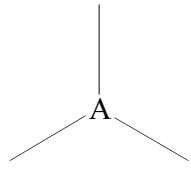
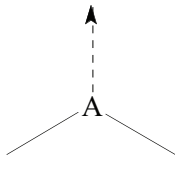
Propriété VI.9 – Théorie V.S.E.P.R.

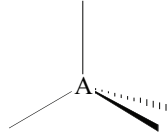
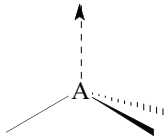
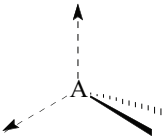
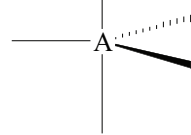
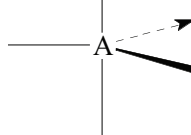
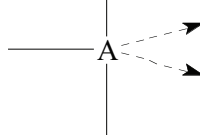
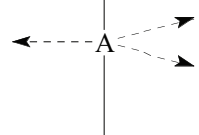
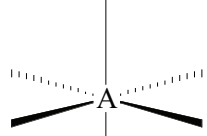

La théorie V.S.E.P.R. repose sur plusieurs approximations sous-jacentes :

- ★ un doublet non-liant occupe le même volume de l'espace qu'une liaison, on considère alors que les répulsions entre les différents types de doublets sont identiques,
- ★ un électron célibataire occupe le même volume qu'un doublet non-liant,
- ★ les liaisons multiples se comportent comme des liaisons simples,
- ★ la géométrie ne dépend pas de la nature des atomes liés par un doublet liant.

1. Pour "Valence Shell Electron Pair Repulsion" en anglais ("répulsion des paires d'électrons de valence" en français).

II.3 Géométrie des molécules pour $(n+p)$ compris entre 2 et 6

$n+p$	Géométrie de la molécule en théorie VSEPR
2	 AX₂ linéaire
3	<div style="display: inline-block; width: 45%; text-align: center;">  AX₃ triangle </div> <div style="display: inline-block; width: 45%; text-align: center;">  AX₂E forme en V </div>

$n+p$	Géométrie de la molécule en théorie VSEPR
4	<div style="display: inline-block; width: 33%; text-align: center;">  AX₄ tétraèdre </div> <div style="display: inline-block; width: 33%; text-align: center;">  AX₃E pyramide </div> <div style="display: inline-block; width: 33%; text-align: center;">  AX₂E₂ forme en V </div>
5	<div style="display: inline-block; width: 25%; text-align: center;">  AX₅ bipyramide à base triangulaire </div> <div style="display: inline-block; width: 25%; text-align: center;">  AX₄E tétraèdre irrégulier </div> <div style="display: inline-block; width: 25%; text-align: center;">  AX₃E₂ forme en T </div> <div style="display: inline-block; width: 25%; text-align: center;">  AX₂E₃ Linéaire </div>
6	<div style="display: inline-block; width: 45%; text-align: center;">  AX₆ octaèdre </div> <div style="display: inline-block; width: 45%; text-align: center;">  AX₅E pyramide à base carrée </div>

ATTENTION A NE PAS CONFONDRE :

- ☞ la **géométrie de répartition des doublets**, donnée par l'ensemble des doublets et qui prend donc en compte à la fois les doublets liants et non-liants ;
- ☞ la **géométrie réelle de la molécule** qui est donnée uniquement par les **doublets liants**, puisque les doublets non liants ne sont pas observables.

Remarque : il y a correspondance de ces deux géométries si la molécule n'a que des doublets liants.

Exercice VI.12 – Structure V.S.E.P.R. de quelques molécules

Molécule	Type	Géométrie de la molécule
ClF_3		
CO_2		
PBr_3		
PBr_5		
SO_4^{2-}		
NO_2		

II.4 Déformation des molécules

La théorie V.S.E.P.R. ne permet pas d'expliquer les petites variations observées autour des géométries car elle ne distingue pas les répulsions des doublets liants et des doublets non liants.

Propriété VI.10 – Remarques supplémentaires

On peut pourtant noter que :

- ★ les doublets liants sont moins volumineux que les doublets non liants,
- ★ la densité électronique est plus grande dans une liaison multiple que dans une liaison simple,
- ★ les électronégativités des atomes jouent un rôle.

Toutes ces remarques vont entraîner une déformation de la molécule par rapport au cas idéal posé par la théorie VSEPR.

II.4.a Influence du nombres de paires libres

Les molécules CH_4 , NH_3 et H_2O ont quatre directions de l'espace qui sont occupées ($n + p = 4$) par des doublets. Dans le cas idéal de la V.S.E.P.R., les angles $\text{H}-\text{A}-\text{H}$ où A est l'atome central, sont ceux d'un tétraèdre parfait ($109^\circ 28'$).

Les mesures expérimentales montrent que ce n'est pas toujours le cas :

Expérience VI.1 – Rôle des paires non-liantes

Molécule	Géométrie	Angle au sommet
CH_4	AX_4	$109,5^\circ$
NH_3	AX_3E_1	$107,3^\circ$
H_2O	AX_2E_2	$104,5^\circ$

Propriété VI.11 – Effet des paires non liantes

L'angle au sommet diminue quand le nombre de paires non liantes augmente.

Interprétation 1 – Effet des paires non liantes

Ce résultat peut s'expliquer si on considère que les paires non liantes occupent un volume de l'espace plus important que les paires liantes. Les répulsions entre paires non-liantes sont donc plus importantes que celles entre une paire liante et une paire non-liante. Ces dernières sont elles-mêmes plus importantes que les

Interprétation 1 - suite: Effet des paires non liantes

répulsions entre paires liantes.

Dans NH_3 , la paire non liante repousse beaucoup plus les paires liantes que dans CH_4 ; ces dernières ont alors tendance à se rapprocher donc l'angle au sommet diminue.

II.4.b Influence de l'électronégativité de l'atome central A

Les molécules AH_3 où A est un atome de la colonne 15, ont une géométrie pyramidale (type AX_3E).

Expérience VI.2 – Effet de l'électronégativité de l'atome central

Pourtant les angles de liaisons $\text{H}-\text{A}-\text{H}$ varient :

Molécule	Angle au sommet
NH_3	$107,3^\circ$
PH_3	$93,3^\circ$
AsH_3	$91,8^\circ$
SbH_3	$91,3^\circ$

Propriété VI.12 – Effet de l'électronégativité de l'atome central

L'angle au sommet diminue quand on descend la colonne de l'azote, c'est-à-dire lorsque l'électronégativité de l'atome central diminue.

Interprétation 2 – Effet de l'électronégativité de l'atome central

Plus l'atome est électronégatif, plus le nuage électronique de la paire liante est déformé et se localise dans le proche voisinage de l'atome central A. Les répulsions entre les paires liantes augmentent donc avec la valeur de l'électronégativité, ce qui a tendance à ouvrir l'angle au sommet.

II.4.c Influence de l'électronégativité de X**Expérience VI.3 – Effet de l'électronégativité d'un atome périphérique**

Les molécules PX_3 avec X appartenant à la colonne des halogènes, ont une géométrie pyramidale, mais des angles de liaisons $\text{X}-\text{P}-\text{X}$ différents :

Molécule	Angle au sommet
PF_3	$98,0^\circ$
PCl_3	$100,3^\circ$
PBr_3	$101,5^\circ$
PI_3	$102,0^\circ$

Propriété VI.13 – Effet de l'électronégativité d'un atome périphérique

L'angle au sommet diminue lorsque l'électronégativité de l'atome périphérique augmente. Le phénomène observé ici est inverse du précédent.

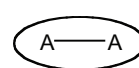
Interprétation 3 – Effet de l'électronégativité d'un atome périphérique

Quand on descend dans une colonne du tableau périodique, l'électronégativité diminue, la densité électronique augmente donc dans le proche voisinage de l'atome central A. Comme les répulsions entre doublets liants augmentent, l'angle au sommet augmente.

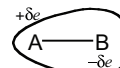
11.5 Polarité des liaisons - Moment dipolaire

Si les deux atomes d'une liaison A–B n'ont pas la même électronégativité, le **plus électronégatif des deux va avoir tendance à attirer à lui les électrons du double liant**, qui devient dissymétrique.

L'atome le plus électronégatif porte alors une **charge partielle** négative $-\delta e$, et l'autre atome une charge partielle $+\delta e$ ($0 < \delta < 1$).

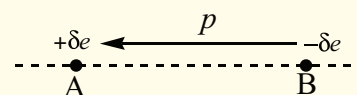


atomes identiques

 $\chi_B > \chi_A$ **Définition VI.16 – Liaison polarisée**

La liaison entre les atomes A et B est dite **polarisée** et les deux atomes constituent un **dipôle électrostatique**. On définit le **moment dipolaire** \vec{p} de la liaison par :

$$\vec{p} = \delta e d \vec{u}_{- \rightarrow +}$$



L'unité de moment dipolaire dans le système international est le C.m mais on utilise usuellement le Debye (D) tel que : $1 \text{ D} = \frac{10^{-29}}{3} \text{ C.m} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$.

Exercice VI.13 – Etude de la polarité d'une molécule

Calculer la charge partielle δ associée à la liaison σ de la molécule H–F sachant que la distance interatomique est de 92 pm et que le moment dipolaire expérimental pour cette molécule vaut 1,82 D.

Représenter la molécule de fluorure d'hydrogène en indiquant les charges partielles et en orientant le moment dipolaire.

Propriété VI.14 – Moment dipolaire d'une molécule

Une molécule possède un moment dipolaire global \vec{p}_{total} si la somme vectorielle des moments dipolaires de chaque liaison est non nulle :

$$\vec{p}_{\text{total}} = \sum_{\text{liaisons}} \vec{p}_{\text{liaisons}}$$

Définition VI.17 – Molécule polaire

Une molécule qui possède un moment dipolaire global non nul est une **molécule polaire**; sinon elle est **apolaire**. Une molécule peut être apolaire même si toutes ses liaisons sont polaires.

N.B. : on parle également de moment dipolaire permanent et de moment dipolaire induit (voir cours d'électrostatique)

Exercice VI.14 – Etude de la polarité de quelques molécules

Etudier CO_2 , CH_4 , H_2O , NH_3 .

II.6 Précisions sur les longueur et énergie de liaison**Définition VI.18 – Rappel liaison simple : liaison σ**

Une liaison σ est une liaison simple entre deux atomes.

Elle constitue le **squelette d'une molécule**, puisque c'est la première liaison à s'établir.

Elle correspond au recouvrement spatial axial de deux orbitales atomiques selon l'axe de la molécule.

Elle est caractérisée par une **libre rotation des atomes**.

Cette liaison a une énergie importante (jusqu'à 500 kJ.mol^{-1}).

Liaison	H–H	O–H	C–O	C–C	C–H	O–O
D (en kJ.mol^{-1})	431	460	356	347	410	142

Définition VI.19 – Liaison double : liaison π

Une liaison π ne peut s'établir que si une liaison σ préexiste déjà entre les deux atomes.

Elle correspond au recouvrement latéral de deux orbitales atomiques de type p ou d.

La présence d'une liaison π bloque la rotation autour de la liaison.

Une liaison π est plus fragile (moins énergétique) qu'une liaison σ : elles sont donc généralement responsables de la **réactivité des molécules**.

Exercice VI.15 – Exemple dans le cas du carbone et de l'hydrogène

Ainsi, la liaison double de l'éthène $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ est constituée d'une liaison σ d'énergie 347 kJ.mol^{-1} et d'une liaison π d'énergie 255 kJ.mol^{-1} .

La triple liaison est constituée de l'éthyne $\text{HC}\equiv\text{CH}$, est constituée d'une liaison σ d'énergie 347 kJ.mol^{-1} et deux liaisons π d'énergie 245 kJ.mol^{-1} chacune.

Définition VI.20 – Multiplicité

La **multiplicité** d'une liaison est le nombre total de liaisons σ et π formées entre deux atomes.

Liaison	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{HC}\equiv\text{CH}$
Multiplicité	1	2	3
Longueur de la liaison (en pm)	154	134	120
Energie (en kJ.mol^{-1})	347	602	837

Propriété VI.15 – Conclusion sur l'énergie et la longueur d'une liaison

- ★ La longueur d'une liaison diminue quand la multiplicité de la liaison augmente.
- ★ L'énergie de la liaison augmente avec la multiplicité de la liaison.

Remarque : dans le cas général, on ne peut pas corréler la longueur des liaisons à leur énergie. Ceci n'est possible que si un seul paramètre varie (nature des atomes ou multiplicité).