

Structure électronique des molécules.

Illustrations des relations structure-propriétés.

Dans ce chapitre seront présentées trois théories non quantiques de la liaison chimique :

- Théorie de **Lewis** (1915) : liaison localisée.
- Théorie de la **mésomérie** : liaison délocalisée.
- Théorie de **Gillespie** (**V.S.E.P.R.**) : géométrie des édifices chimiques.

La connaissance de la répartition des électrons dans la structure, ainsi que celle de la géométrie des espèces polyatomiques sont importantes pour comprendre un certain nombre de propriétés physico-chimiques des molécules, ions et radicaux.

I-	Liaison chimique localisée. Formule de Lewis.	p. 2
	1- Formation de liaison entre deux atomes.	p. 2
	2- Théorie de Lewis (1915).	p. 3
	a. Electrons de cœur, électrons de valence.	p. 3
	b. La liaison covalente.	p. 3
	c. La règle de l'octet.	p. 3
	d. Formule de Lewis.	p. 4
	3- Hypervalence et règle des dix-huit électrons.	p. 7
	a. Un cas d'hypervalence : les éléments de la 3 ^{ème} période.	p. 7
	b. Règle des dix-huit électrons.	p. 8
	4- Insuffisance de la théorie de Lewis : le dioxygène.	p. 9
	5- Longueur et énergie de liaison.	p. 10
II-	Liaison chimique délocalisée : la mésomérie.	p. 11
	1- Insuffisances de la théorie de Lewis.	p. 11
	2- Existence de plusieurs écritures de Lewis.	p. 11
	3- Règles de la mésomérie.	p. 12
	4- Autres exemples.	p. 13
	5- Conséquences de la conjugaison.	p. 15
III-	Théorie de Gillespie (V.S.E.P.R).	p. 17
	1- Le principe.	p. 17
	2- Les différentes géométries possibles.	p. 18
	3- Evolution des angles de liaison.	p. 20
	4- Position des doublets liants et non liants.	p. 20
	5- Influence de l'électronégativité.	p. 21
	6- Conclusion.	p. 21
IV-	Illustration des relations structure propriétés.	p. 22
	1- Moment dipolaire : molécule polaire, apolaire.	p. 22
	a. Définition du moment dipolaire.	p. 22
	b. Molécules diatomiques.	p. 22
	c. Molécules polyatomiques.	p. 23
	d. Ionicité d'une liaison.	p. 23
	2- Réactivité.	p. 24

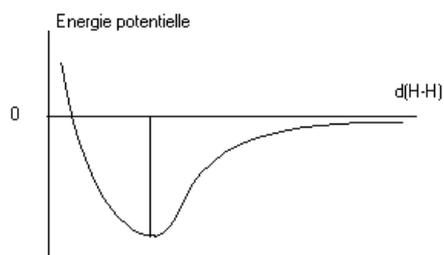
I- Liaison chimique localisée. Formules de Lewis.

Cette théorie est la première concernant la liaison chimique covalente.

Certains atomes comme H et C s'assemblent pour former des molécules comme H₂, CH₄ ou C₂H₆ tandis que d'autres atomes comme He ou Ar restent stables à l'état atomique. Cette théorie permet d'interpréter pourquoi il en est ainsi et de donner la répartition électronique des électrons de valence dans la structure polyatomique.

1- Formation de liaison entre deux atomes.

Deux atomes d'hydrogène s'assemblent pour former la molécule de dihydrogène car l'énergie potentielle de cette association est inférieure à deux fois l'énergie potentielle d'un atome d'hydrogène dans son état fondamental. Pour la molécule de dihydrogène cela se comprend en observant le diagramme $E_p = f(d_{\text{H-H}})$.



Commentaires :

Lorsque les deux atomes sont à l'infini l'un de l'autre, l'énergie potentielle d'interaction est choisie nulle.

Lorsque les atomes se rapprochent, la force d'attraction entre les deux noyaux devient importante pour une distance entre les deux noyaux inférieure à 0,2 nm ce qui correspond à une interpénétration entre les domaines de présence de l'électron de chaque atome. Cette force d'attraction correspond à l'attraction des deux protons par chacun des électrons.

Lorsque les noyaux se rapprochent trop, un terme répulsif entre en jeu. Il correspond à la répulsion entre les deux noyaux.

La somme des énergies potentielles d'attraction et de répulsion donne la courbe présentant un puits de potentiel correspondant à la distance d'équilibre entre les noyaux dans la molécule de dihydrogène.

Sur l'exemple de la molécule de dihydrogène, on définit :

* **La longueur de liaison** : distance entre les deux atomes pour le minimum d'énergie potentielle d'interaction : $d_{\text{H-H}} = 0,074 \text{ nm}$.

* **L'énergie de liaison** : énergie libérée lors de la formation de la liaison ou énergie à fournir à la molécule pour rompre la liaison : $E_1 = D_{\text{H-H}} = 435 \text{ kJ.mol}^{-1}$

2- Théorie de Lewis (1915).

a- Electrons de coeur, électrons de valence.

Pour un atome, les électrons des couches profondes sont les **électrons de coeur**. Ils se trouvent beaucoup plus près du noyau que les électrons de la couche externe et interagissent donc très peu avec l'extérieur. Par contre les électrons de la couche externe interagissent bien avec l'extérieur et sont appelés **électrons de valence**. Ils participent donc à la formation des liaisons.

Pour l'étude des liaisons, on s'intéressera donc uniquement aux électrons de valence. Des atomes situés dans la même colonne de la classification périodique ont des couches de valence similaires. Ils formeront donc les mêmes types de liaisons et auront le même type de propriétés chimiques.

b- La liaison covalente.

Une liaison covalente entre deux atomes est une mise en commun de deux électrons appartenant aux deux atomes formant la liaison. Les deux électrons mis en commun forment alors un doublet de liaison.

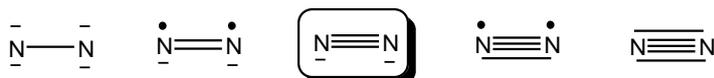
La molécule de dihydrogène est constituée de deux atomes d'hydrogène possédant chacun un électron de valence (configuration $1s^1$ dans l'état fondamental).



Un doublet de liaison est représenté par un tiret (c'est un **doublet liant**). Il s'agit ici d'une liaison covalente simple. Nous verrons d'autres exemples présentant des liaisons covalentes multiples.

c- La règle de l'octet.

Pour une molécule comme N_2 , on a à priori le choix entre plusieurs structures, en appariant plus ou moins d'électrons :



Y-a-t-il une règle permettant de choisir entre ces différentes structures possibles ?

Dans la molécule de dihydrogène, chaque atome d'hydrogène est entouré de deux électrons ce qui leur confère une structure électronique de gaz rare [He]. Par ailleurs les gaz rares existent à l'état atomique et sont extrêmement peu réactifs. La structure électronique de gaz rare semble donc correspondre à un système très stable.

La stabilité maximale d'une molécule ou d'un ion est obtenue lorsque chaque atome de la deuxième ou de la troisième période de la classification périodique est entouré d'un octet d'électrons, soit quatre doublets liants ou non liants.
L'atome d'hydrogène tend à s'entourer de deux électrons.

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

Il est possible dans certains cas que le maximum de quatre doublets d'électrons ne soit pas atteint (déficience électronique) ou soit dépassé (atome des autres périodes ou hypervalence).

d- Représentation de Lewis.

Pour représenter la structure électronique d'une molécule, on représente les électrons seuls (électrons célibataires ou libres) par un point et les doublets liants ou non liants par un trait. Pour éviter les confusions, on entourera les signes + et - correspondant aux charges formelles présentées sur la structure.

Pour savoir si un atome porte une charge formelle, il faut faire le bilan des électrons de chaque atome sachant que pour un doublet liant les électrons sont partagés entre les deux atomes formant la liaison. Puis on compare le résultat avec le nombre d'électrons de valence de l'atome seul.

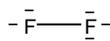
Deux méthodes sont possibles pour obtenir les formules de Lewis :

- Une méthode rapide, qui fonctionne dans les cas simples consiste à compter le nombre d'électrons de valence présents dans la structure, à en déduire le nombre de doublets à placer, puis à les répartir entre les atomes en essayant de respecter au maximum la règle de stabilité maximale.
- Une deuxième méthode plus longue mais qui marche à tous les coups, en plaçant les électrons de valence autour de chaque atome, puis en construisant petit à petit le squelette de la molécule en vue d'obtenir une stabilité maximale. Il est alors possible d'avoir à déplacer quelques électrons.

Ces deux méthodes vont être illustrées à l'aide des nombreux exemples suivants.

* Molécules diatomiques :

F₂ (présence de **doublets non liants**) :

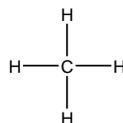


HF :

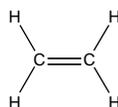


* Molécules polyatomiques :

CH₄ :



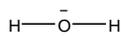
C₂H₄ (liaison double) :



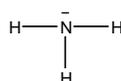
C₂H₂ (liaison triple) :



H₂O :



NH₃ :

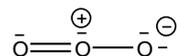


HCN (deux possibilités, charges formelles) :



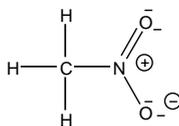
Ces deux formules de Lewis possibles correspondent aux deux sites bases de Lewis de l'ion cyanure CN^- . La formule encadrée est celle correspondant à l'acide cyanhydrique, mais la théorie de Lewis ne permet pas de le prévoir.

O_3 :



Il semble, en observant cette représentation que les deux liaisons OO dans cette molécule ne sont pas équivalentes, ce qui ne paraît pas logique. Nous verrons donc grâce à la théorie de la mésomérie que cette représentation ne donne qu'environ 50% de la réalité.

$\text{CH}_3\text{-NO}_2$:

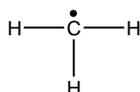


Il y a aussi un problème de mésomérie au niveau des liaisons NO qui en fait sont équivalentes.

Dans toutes les espèces chimiques précédemment observées la règle de l'octet était toujours vérifiée, mais comme nous allons le voir dans les exemples suivants, ce n'est pas toujours le cas.

* Radicaux :

• CH_3 : il n'y a que 7 électrons de valence dans cette structure donc la règle de l'octet ne peut pas être vérifiée.



Comme nous l'avons vu dans le cours de cinétique, on peut appliquer l'A.E.Q.S à cette entité car, ne vérifiant pas la règle de l'octet elle est plutôt haute en énergie. Cependant il existe tout de même des espèces ne vérifiant pas la règle de l'octet et relativement stable !!! Il faut donc faire attention aux indications données dans les textes.

NO :

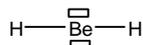


* Espèces déficientes en électrons :

Ce sont des **acides de Lewis** : espèce susceptible d'accepter un doublet d'électrons.

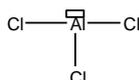
Pour ces composés la règle de l'octet n'est pas vérifiée. Il leur manque au moins une paire d'électrons (**lacune électronique**) par rapport à la règle de l'octet.

BeH_2 :

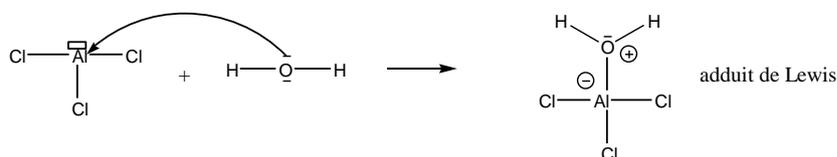


Une lacune électronique peut être représentée par un petit rectangle matérialisant la « case » vide correspondant au manque d'un doublet d'électrons.

AlCl_3 :

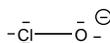


Un acide de Lewis est susceptible de réagir avec une **base de Lewis** (espèce susceptible de céder un doublet d'électrons) :

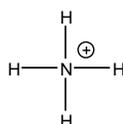


* Ions complexes :

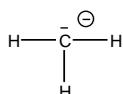
ClO^- :



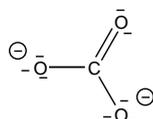
NH_4^+ :



CH_3^- :



CO_3^{2-} :



On verra sur cet exemple que la théorie de la mésomérie permet de justifier pourquoi les trois liaisons CO de cet ion sont équivalentes, ce qui est logique.

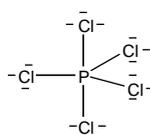
3- Hypervalence et règle des dix-huit électrons.

La règle de l'octet peut être dépassée pour des éléments de la troisième période et au delà. C'est donc une des limites de la règle de l'octet. Dans certains cas (règle des 18 électrons) c'est analogue à la règle de l'octet, mais dans d'autres cas un atome pourra se voir entourer de plus d'électrons que le gaz rare qui le suit (hypervalence).

a- Un cas d'hypervalence : les éléments de la troisième période.

Pour les éléments de la troisième période ceci correspond à une violation de la règle de l'octet.

L'atome de phosphore P ($Z = 15$) possède 5 électrons de valence comme l'azote N ($Z = 7$). Or PCl_5 existe et pas NCl_5 :

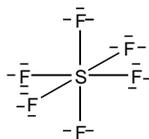


Les électrons entourant un atome doivent pouvoir se placer dans une case quantique accessible du point de vue énergétique. Pour les éléments de la troisième période (remplissage 3s, 3p), les orbitales atomiques 3d sont relativement proches des O.A 3s et 3p ce qui laisse la possibilité de placer plus de 8 électrons autour de P, ce qui n'est pas le cas pour N.

Dans ce cas, il se trouve que la formation de deux liaisons supplémentaires (stabilisation) compense énergétiquement l'utilisation de cases quantiques plus hautes en énergie (3d). Ceci n'est bien sûr qu'une interprétation et non une justification et seule une étude quantique avec calcul d'énergie nous permettrait de justifier l'existence de PCl_5 et la non existence de NCl_5 (utilisation de 3s ou 3p trop consommatrice d'énergie et géométriquement non favorable : taille trop différente).

On sait que plus les OA remplies sont de nombre quantique principal élevé plus elles sont proches en énergie. Il est donc clair que les phénomènes d'hypervalence seront de plus en plus fréquents quand on descendra dans la classification périodique. En effet l'utilisation d'une OA au-dessus des OA de valence demandera de moins en moins d'énergie.

SF_6 :

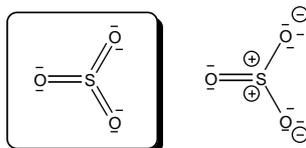


Pour les espèces suivantes on pourrait écrire une formule de Lewis vérifiant la règle de l'octet et présentant des charges formelles mais l'expérience prouve que ces formules de Lewis ne sont valables qu'à environ 10%. Donc dans le cas où l'écriture d'une formule hypervalente permet de diminuer le nombre de charges formelles c'est la formule hypervalente qui représente au mieux la réalité, bien sûr si l'atome a le droit d'être hypervalent. La forme vérifiant la règle de l'octet interviendra alors dans le phénomène de mésomérie.

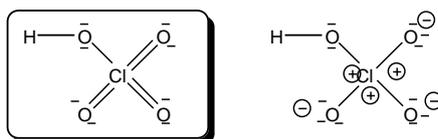
SO₂ :



SO₃ :



HClO₄ :



Tous les atomes à partir de la troisième période ont le droit d'être hypervalents.

b- Règle des dix-huit électrons.

Pour les quatrième et cinquième période, les orbitales atomiques de valence sont ns, (n-1)d et np, sauf si d est complète Ceci permet donc d'avoir dix-huit électrons autour de l'atome.

Par extension, on pourrait aussi parler de la règle des 32 électrons pour les sixième et septième périodes (OA de valence ns, (n-2)f, (n-1)d, np), mais quand on descend dans la classification périodique les composés formés sont de moins en moins covalents.

Règle de dix-huit électrons :

Les atomes des périodes 4 et 5 de la classification périodique tendent à s'entourer de 18 électrons ce qui leur confère la structure électronique du gaz rare qui les suit.

Cas des complexes de métal de transition :

Attention, ce ne sont pas vraiment des liaisons covalentes. Les ligands (eau, ammoniac ici) apportent au métal deux électrons (c'est une liaison dative ou donneur-accepteur ou encore acide-base de Lewis, voir chapitre de chimie des solutions sur les complexes). Pour ces complexes on ne donnera pas de représentation mais on fera juste un décompte électronique autour du métal central.

Complexe	cation	ligand	Nb total d'électrons
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	6	6×2	18
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	9	4×2	17
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	8	6×2	20

On remarque en observant ce tableau qu'il existe des complexes déficitaires en électrons, des complexes vérifiant la règle des 18 électrons et des complexes hypervalents. De 16 à 20 électrons, les complexes sont en général stables. Des complexes à moins de 16 électrons sont souvent des intermédiaires réactionnels, intervenant dans des mécanismes de catalyse par les complexes de métaux de transition ou lors de réaction de transformation de complexes.

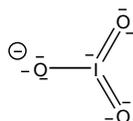
Cas des atomes à O.A d remplie (bloc p) :

Dans ce cas on ne représente pas les électrons d car la sous-couche est totalement remplie et géométriquement, ils sont en dessous.

I_2 : règle des 18 électrons vérifiée.



IO_3^- : composé hypervalent.

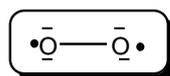
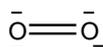


4- Insuffisance de la théorie de Lewis : le dioxygène.

Une espèce chimique dans laquelle tous les électrons sont appariés est dite **diamagnétique**. Elle ne possède pas de moment magnétique de spin intrinsèque.

Une espèce chimique dans laquelle il y a un ou des électrons célibataires est dite **paramagnétique**. Elle possède un moment magnétique de spin intrinsèque.

Expérimentalement, il a été trouvé pour la molécule de dioxygène un moment magnétique non nul en désaccord avec ce qui était prévu par la théorie de Lewis. Seule la théorie des orbitales moléculaires permettra de justifier ce résultat :



Théorie de Lewis

5- Longueur et énergie de liaison.

Longueur de liaison

Liaison	C-C	C=C	C≡C	
Longueur (pm)	154	134	120	
Observations				
l diminue quand l'indice de liaison augmente				

Energie de liaison

Liaison	C-C	C=C	C≡C	
Energie (kJ.mol ⁻¹)	345	615	812	
Observations				
L'énergie de liaison augmente quand on passe d'une liaison simple à double à triple				

Les liaisons sont d'autant plus courtes que la liaison est multiple

$$d(A-B) > d(A=B) > d(A\equiv B)$$

Les énergies de liaison sont d'autant plus fortes que la liaison est multiple

$$E_\ell(A\equiv B) > E_\ell(A=B) > E_\ell(A-B)$$

L'énergie par doublet liant diminue au fur et à mesure que la multiplicité augmente :

$$E_\ell(A=B) < 2 E_\ell(A-B)$$

$$E_\ell(A\equiv B) < 3 E_\ell(A-B)$$

A-B	d _{AB}	D _{AB}	A-B	d _{AB}	D _{AB}	A-B	d _{AB}	D _{AB}	A-B	d _{AB}	D _{AB}
H-H*	74	436	H-C	109	415	H-N	101	390	H-O	96	463
H-F	92	570	H-Cl	127	432	H-Br	141	366	H-I	161	298
C-C	154	345	C=C	134	615	C≡C	120	812			
C-N	147	305	C=N	126	615	C≡N	116	890			
C-O	143	356	C=O	120	743	C≡O	113	1076			
C-F	135	439	C-Cl	177	327	C-Br	194	276	C-I	214	213
N-N	145	159	N=N	125	418	N≡N*	110	945			
N-O	145	210									
O-O	147	143	O=O*	121	498	O-F	142	190			
F-F*	142	159	F-Cl	163	251	F-Br	176	250	F-I	191	271
Cl-Cl*	199	243	Cl-Br	214	218	Cl-I	232	211			
Br-Br*	229	193	Br-I	254	179	I-I*	267	151			

Dans une ligne de gauche à droite, la longueur de liaison diminue :

$$l_{C-H} > l_{N-H} > l_{O-H}$$

Dans une colonne de haut en bas, la longueur de liaison augmente :

$$L_{F-H} < l_{Cl-H} < l_{Br-H} < l_{I-H}$$

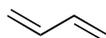
II- Liaison chimique délocalisée : la mésomérie.

Il existe des édifices chimiques pour lesquelles la description par une seule structure de Lewis n'est pas correcte et conduit à des prévisions erronées concernant les propriétés de ces édifices (longueur et angle de liaison, réactivité, polarité).

1- Insuffisances de la théorie de Lewis.

Exemple 1 :

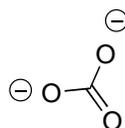
La formule prévue par la théorie de Lewis pour le butadiène est:



Or la longueur des liaisons carbone-carbone des extrémités vaut 0,136 nm supérieur à ce que l'on attend pour une liaison double localisée (0,134 nm), et la longueur de la liaison carbone-carbone centrale vaut 0,148 nm inférieure à ce que l'on attend pour une liaison simple localisée (0,154 nm).

Exemple 2 :

La formule prévue par la théorie de Lewis pour l'ion carbonate est:

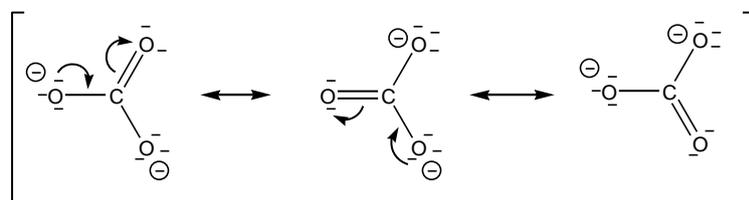


Or la longueur des liaisons carbone-oxygène est la même pour toutes les liaisons (129 pm).

Il y a donc un phénomène que ne prend pas en compte la théorie de Lewis et qui s'interprète par la théorie de la mésomérie ou de la liaison délocalisée.

2- Existence de plusieurs écritures de Lewis.

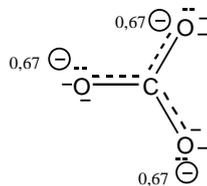
Pour l'ion carbonate il n'y a pas de raison de privilégier un atome d'oxygène par rapport aux deux autres en formant pour lui une double liaison avec l'atome de carbone central. Une façon plus satisfaisante de décrire cet ion consiste à le représenter par trois structures de Lewis correspondant à la localisation successive de la double liaison sur chaque liaison CO :



Ce ne sont pas des flèches d'équilibre chimique car l'ion carbonate est représenté par l'ensemble de ces trois structures simultanément. Puisque les trois liaisons ont la même longueur, le poids de chacune de ces formules de Lewis est identique et vaut 1/3. Parfois l'ensemble de ces formules est mis entre crochet. On représente par des flèches les déplacements de paires d'électrons permettant le passage d'une forme à une autre.

On dit alors qu'il y a **résonance**, **mésomérie** ou **conjugaison** entre trois **mésomères** ou **formes mésomères**. La double liaison est alors dite **conjuguée**.

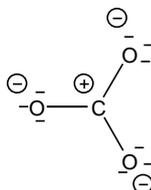
La structure est alors un hybride de résonance correspondant à la moyenne pondérée des différentes formes mésomères. Dans le cas de l'ion carbonate cela peut se représenter de la manière suivante :



Chaque liaison CO est donc partiellement double avec un indice de 1,33.

Chaque oxygène porte deux doublets non liants et un doublet non liant partiel, ainsi qu'une charge de 2/3 négative.

Il existe une quatrième forme mésomère de poids relatif beaucoup plus faible, car la règle de l'octet n'est pas vérifiée pour l'atome de carbone. C'est pourquoi on ne la représente pas :



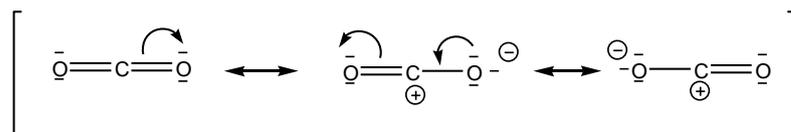
On demandera donc en général de représenter les formes mésomères principales, c'est à dire celles qui permettront d'interpréter les propriétés physicochimiques de l'entité considérée.

3- Règles de la mésomérie.

Pour écrire les formes mésomères on peut déplacer des doublets liants de liaisons multiples et des doublets non liants sans modifier le squelette de la structure étudiée.

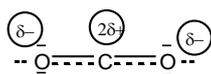
Pour écrire les formes mésomères principales, on commence par écrire la structure ou les structures équivalentes de Lewis, puis s'il n'y a qu'une seule structure principale les formes mésomères faisant apparaître deux charges formelles supplémentaires en respectant l'électronégativité des éléments.

Un exemple avec plusieurs formules de Lewis équivalentes a déjà été traité précédemment avec l'ion carbonate. Voyons maintenant un exemple avec une seule formule de Lewis principale : le dioxyde de carbone CO₂.



L'atome d'oxygène étant plus électronégatif que l'atome de carbone le mouvement électronique principal s'effectue vers l'oxygène. Il y a donc une forme mésomère de poids très important et deux formes mineures mais intéressantes pour comprendre la réactivité du dioxyde de carbone avec un carbone appauvri en électrons (léger caractère acide de Lewis).

L'hybride de résonance est donc le suivant :

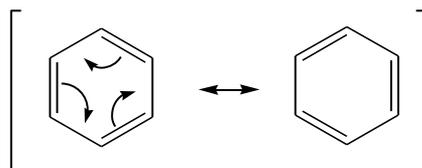


Voici maintenant les quelques règles permettant de savoir entre deux formes mésomères quelle est celle de poids relatif le plus important.

- * S'il y a deux formes mésomères dont une ne vérifie pas la règle de l'octet, cette dernière aura le poids le plus faible.
- * Un mésomère neutre est plus probable qu'un mésomère portant des charges formelles.
- * Les charges formelles sont portées par les atomes en accord avec leur électronégativité.
- * Plus il y a de charges formelles, moins le mésomère est probable.
- * Un mésomère portant des charges formelles est d'autant plus probable que les charges sont éloignées les unes des autres.
- * Eviter si possible les électrons célibataires.

La délocalisation est un facteur de stabilité. Plus une molécule est conjuguée plus elle est stable.

Ceci explique en partie la stabilité particulière du benzène :



Ce sont les formules de Kékulé, pour lesquelles on écrit conventionnellement l'hybride de résonance suivant :

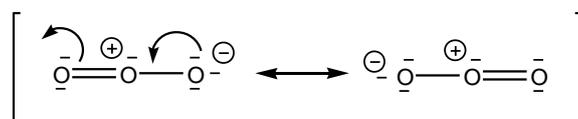


Cette délocalisation cyclique à 6 électrons est particulière ; la molécule est alors dite **aromatique**, elle présente un phénomène d'**aromaticité** et est plus stable qu'une molécule linéaire à trois doublets conjugués comme l'hexa-1,3,5-triène :

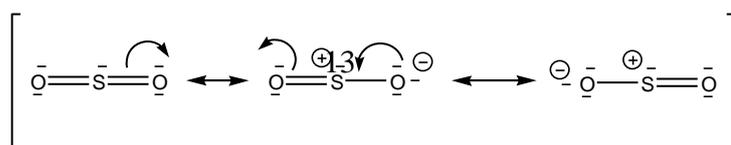


4- Exemples.

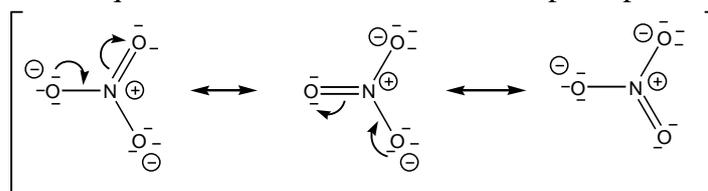
Ecriture des formes mésomères principales pour O_3 , SO_2 , NO_3^- , le butadiène et HCCCHO .



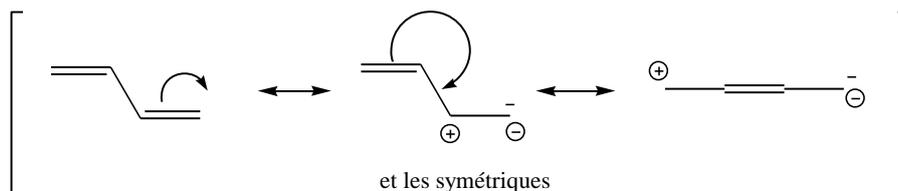
Les deux liaisons OO sont donc équivalentes.



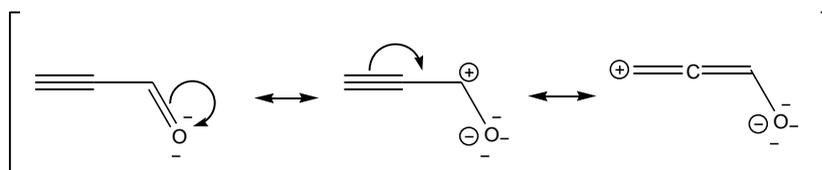
La polarité des liaisons dans SO_2 est beaucoup plus faible que dans O_3 , bien que ces deux molécules soient isoélectroniques, car leurs formes mésomères principales sont différentes.



Les trois liaisons NO sont équivalentes.



Ce qui explique le caractère partiellement double des différentes liaisons CC du butadiène.



Ce qui explique le caractère électrophile (léger acide de Lewis) des deux carbones des extrémités de la chaîne carbonée.

On peut remarquer que pour les deux derniers exemples la troisième forme mésomère a un poids relatif plus important que la seconde car les deux charges formelles sont plus éloignées.

5- Conséquences de la conjugaison.

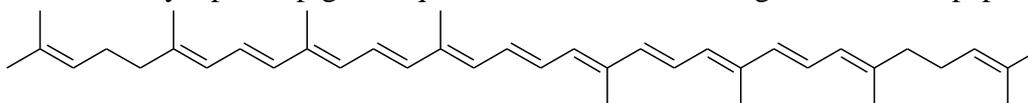
Absorption de photons UV-Vis :

Toutes les molécules absorbent des photons dans l'UV lointain, mais les molécules conjuguées peuvent absorber des UV proches et même dans le visible si la conjugaison est très importante ou si des doublets non liants d'hétéroatome y participent.

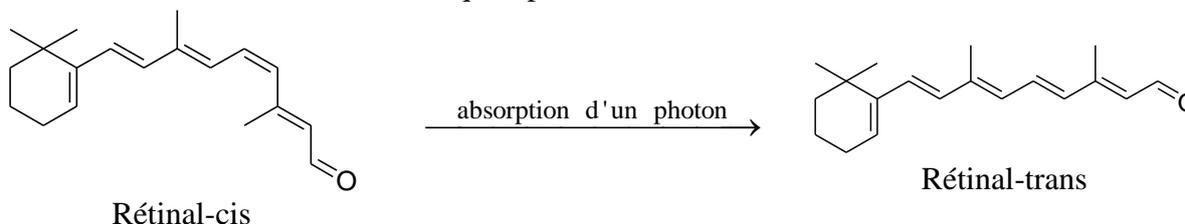
L'absorption de photons peut induire une réaction photochimique par excitation de la molécule ou provoquer une couleur si elle se fait dans le visible.

Exemples :

- le lycopène : pigment qui colore la tomate, l'orange, l'abricot, le paprika:

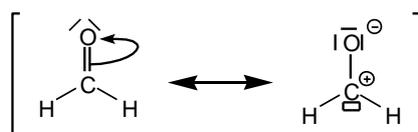


- le rétinol: bâtonnets qui tapissent le fond de la rétine.



Par absorption de photons du visible, la molécule de cis-rétinal s'isomérise en molécule de trans-rétinal. C'est une **réaction photochimique**. La forme de cette molécule est donc modifiée ce qui est à l'origine de la création de l'information «lumière» ou «absence de lumière»

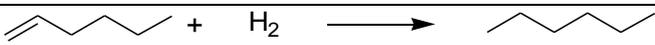
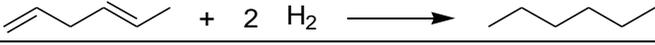
Apparition de sites réactionnels (obtenus par la théorie de la mésomérie) :

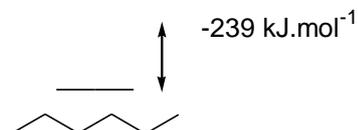
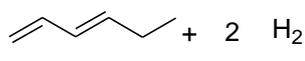
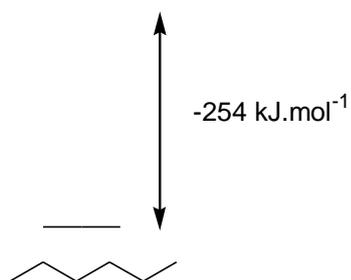
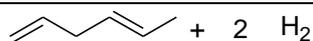


⇒ **Prévision de la réactivité des réactifs chimique.**

Stabilité des systèmes conjugués :

Un système conjugué est toujours plus stable qu'un système non-conjugué.

Réaction	Energie reçue par le système au cours de la réaction (kJ.mol ⁻¹)
	- 127
	- 253
	- 254
	- 239



La conjugaison apporte de la stabilité au système.

Energie de résonance

$$E_R = E(\text{système non conjugué}) - \text{Energie}(\text{système conjugué})$$

Dans l'exemple ci-dessus, l'énergie de résonance vaut $E_R = 254 - 239 = 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

III- Théorie de Gillespie (V.S.E.P.R).

Cette théorie permet de manière simple d'étudier la géométrie des édifices atomiques (molécules, ions), qui précise la répartition spatiale des électrons. On appelle aussi cette théorie VSEPR pour Valence Shell Electron Pair Repulsion, ce qui signifie littéralement « répulsion des paires d'électrons de la couche de valence ».

1- Le principe.

On considère un édifice atomique à atome central A lié par p liaisons covalentes (simple, double ou triple) avec p atomes notés X, et possédant q doublets électroniques non liants notés E. La molécule obtenue s'écrit donc symboliquement AX_pE_q . L'atome A possède donc $p+q$ directions de doublets (liants et non liants confondus). Ce nombre total de directions va fixer la géométrie de la molécule : on considère tout simplement la répulsion électrostatique entre les doublets qui sont donc des zones de l'espace chargées négativement ; comme ils se repoussent, ils auront tendance à se positionner le plus loin possible les uns des autres....

Gillespie postule que tous les directions s'éloignent au maximum les unes de autres de façon à minimiser les énergies de répulsion.

On peut affiner ce modèle :

- un doublet libre est légèrement plus « encombrant » qu'un doublet liant : il occupe donc plus d'espace. Il se produira donc une légère déformation de la géométrie de base. (Voir les exemples de CH_4 et H_2O , qui correspondent à la structure tétraédrique). La répulsion non liant-non liant est plus forte que la répulsion liant-non liant, qui est elle même plus forte que la répulsion liant-liant.
- une double liaison ne compte que pour une direction dans la théorie de Gillespie, mais celui-ci sera plus encombrant qu'un doublet simple.
- si plusieurs géométries sont possibles, la plus stable est celle qui laisse le plus de place aux doublets les plus encombrants (minimisation de l'énergie).

2- Les différentes géométries possibles.

La somme $p+q$ définit donc la géométrie moléculaire :

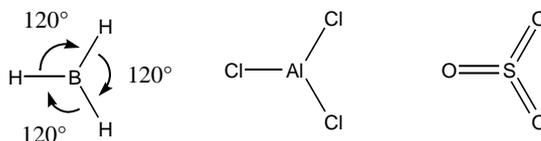
valeur de $p+q$	Géométrie des doublets	exemples géométrie des molécules	
2	linéaire	AX_2	BeH ₂ , CO ₂ , HCN
3	Trigonale (plane)	AX_3 , $q=0$, triangulaire	BH ₃ , AlCl ₃ , SO ₃
		AX_2E , $q=1$, coudée	SO ₂ , NO ₂ ⁻ , NOCl
4	tétraédrique	AX_4 , $q=0$, tétraédrique	CH ₄ , NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻
		AX_3E , $q=1$, pyramide à base triangulaire	NH ₃
		AX_2E_2 , $q=2$, coudée	H ₂ O, ClO ₂ ⁻
5	Bipyramide à base triangulaire	AX_5 , $q=0$	PCl ₅ , Fe (CO) ₅
		AX_4E_1 , $q=1$, tétraèdre non régulier	TeCl ₄
		AX_3E_2 , $q=2$, en T	BrF ₃
		AX_2E_3 , $q=3$, linéaire	I ₃ ⁻
6	octaédrique	AX_6 , $q=0$, octaèdre	SF ₆
		AX_5E_1 , $q=1$, pyramide à base carrée	BrF ₅
		AX_4E_2 , $q=2$, carrée	ICl ₄ ⁻

Suivant le nombre de doublets non liants, la forme de la molécule est plus ou moins éloignée de la géométrie de base. Nous allons développer deux effets dans les prochains paragraphes.

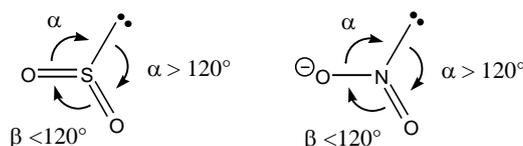
AX_2



AX_3

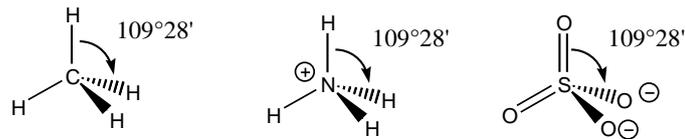


AX_2E



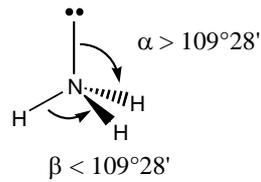
Il y a deux angles égaux dans NO₂⁻ à cause de la mésomérie.

AX₄

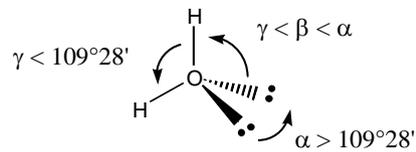


Ces trois structures tétraédriques sont régulières. C'est évident pour les deux premières et pour la troisième c'est à cause du phénomène de mésomérie.

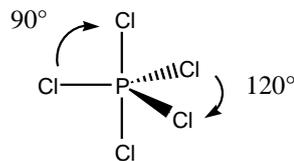
AX₃E



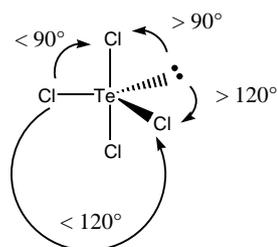
AX₂E₂



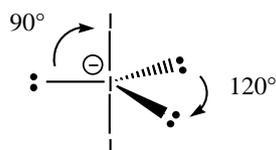
AX₅



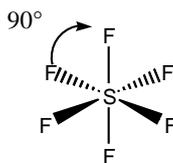
AX₄E



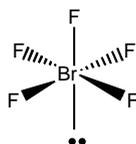
AX₂E₃



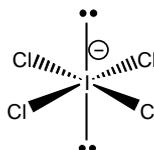
AX₆



AX₅E



AX₄E₂



3- Evolution des angles de liaison.

Voir les schémas des structures avant cette partie.

Exemple :

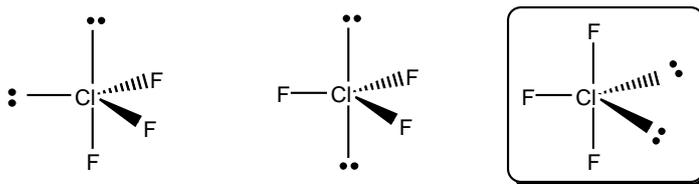
Les molécules CH₄, NH₃ et H₂O correspondent toutes les trois à p+q = 4. la molécule de méthane a une structure parfaitement tétraédrique, avec des angles entre les liaisons de 109°28'. Dans la molécule d'ammoniac, l'angle entre deux liaisons NH est réduit à 107°, et dans la molécule d'eau, les deux liaisons forment un coude avec un angle de 104°30' environ : la structure de base tétraédrique est donc légèrement déformée; les doublets non liants sont un peu plus encombrants et repoussent donc un peu plus les doublets liants qui se trouvent donc plus proches que dans la structure symétrique.

Ceci se généralise sans problème : la structure de base peut se trouver légèrement déformée suivant que les doublets sont liants ou non liants.

4- Position des doublets liants et non liants.

Prenons l'exemple de la molécule ClF₃ : pour le Cl, on compte donc 3 doublets liants avec les 3 atomes de fluor, et deux doublets non liants. La règle de l'octet n'est pas respectée, ce qui n'est pas illogique puisque le Chlore est sur la troisième ligne. On a donc p+q = 5 ; la structure de base est bipyramidale à base triangulaire. Il reste à savoir où sont les doublets non liants : il faut les placer de façon à minimiser l'énergie de répulsion entre les doublets : le cas où l'angle entre les deux doublets non liants est de 90° est à écarter car la répulsion entre les doublets non liants serait très forte ; il reste le cas où on les met à l'opposé (angle de 180°) ou avec un angle de 120°. On pourrait penser à première vue que le premier cas est plus avantageux, mais bien que la répulsion entre les doublets non liants soient minimisée, il faut tenir compte des doublets liants qui interagissent avec les non-liants : on aura 6 interactions avec angle de 90°, contre 4 seulement dans le deuxième cas de figure. Il n'est pas évident de conclure...

L'expérience montre que c'est la structure en T (légèrement déformée) qui l'emporte :



5- Influence de l'électronégativité.

Electronégativité de l'atome central :

Expliquer les valeurs d'angles observées pour les molécules suivantes :

NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
$HNH = 107,3^\circ$	$HPH = 93,3^\circ$	$HAsH = 91,8^\circ$	$HSbH = 91,3^\circ$

Electronégativité de X :

Expliquer les valeurs d'angles XCOX observées pour la série suivante :

$HCH = 116,5^\circ$	$ClCCl = 111,8^\circ$	$FCF = 107,7^\circ$

6- Conclusion.

Cette théorie très simple permet de rendre compte de la géométrie des molécules à moindres frais. La plupart des résultats obtenus correspondent avec l'expérience et avec la théorie des orbitales moléculaires qui est plus récente, plus complète, mais aussi plus longue et plus délicate à mettre en œuvre. Il existe par ailleurs des propriétés des édifices chimiques qui ne correspondent pas à la description de la géométrie par la méthode VSEPR (H_2O : les deux doublets non liants ne sont pas équivalents).

IV- illustrations des relations structure-propriétés.

Nous avons déjà parlé dans les parties précédentes de l'influence de la structure sur les longueurs et les angles de liaison. Nous allons donc voir dans cette dernière partie l'influence de la structure sur la polarité et très succinctement sur la réactivité.

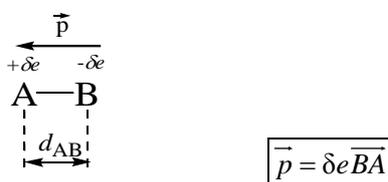
1- Moment dipolaire : molécule polaire, apolaire.

a- Définition du moment dipolaire.

Un dipôle électrostatique est un système de deux charges ponctuelles opposées de valeur absolue $q = \delta e$, placées en A et B, distants de d_{AB} . Un moment dipolaire lui est associé, dont la norme est :

$$\mu = \delta e d_{AB}$$

Le vecteur moment dipolaire est dirigé vers la charge positif et parallèle à la droite définie par les deux charges :



unité : C.m

Echelle microscopique 1 D(Debye) = $1/3 \cdot 10^{-29}$ C.m

Pour un ensemble de charges, on considère la somme des charges positives au barycentre G_+ de ces charges et la somme des charges négatives au barycentre G_- de ces charges.

b- Molécules diatomiques.

α - Homonucléaires.

Pour des molécules homonucléaires, les barycentres des charges positives et négatives sont confondus, donc le moment dipolaire est nul. Ces molécules sont **apolaires**.

β - Hétéronucléaires.

HCl : Cl est plus électronégatif que H donc c'est une molécule **polaire** de moment dipolaire 1,11 D.

c- Molécules polyatomiques.

Chaque liaison polarisée correspond à un moment dipolaire. Le moment dipolaire global est la somme vectorielle de tous les moments dipolaires associés à des liaisons polarisées.

$$\vec{P}_{\text{molécule}} = \sum_{\text{liaisons polaires}} \vec{p}_i$$

Les molécules suivantes sont-elles polaires ?

Formule brute	Formule de Lewis, géométrie et polarité
H₂O 1,85 D	
CO₂	
CCl₄	
NH₃	
PCl₅	

d- Ionicité d'une liaison.

Afin de traduire quantitativement le caractère apolaire (A-B), polaire (A^{δ+}-B^{δ-}) ou complètement ionique (A⁺-B⁻) d'une liaison, on exprime son ionicité δ .

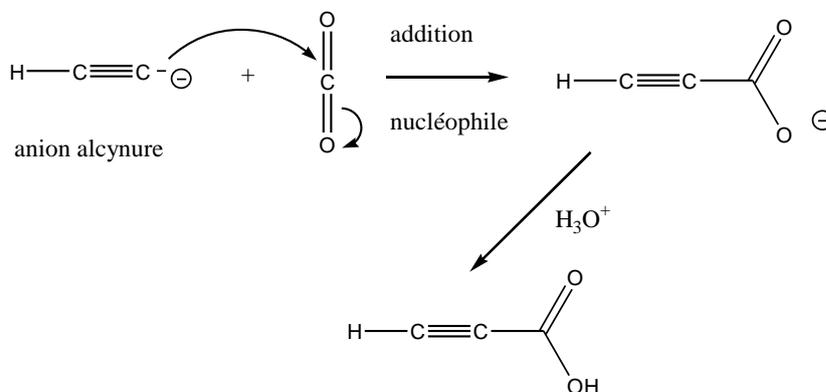
$$\delta = \frac{\delta e}{e} = \frac{p}{P_{\text{séparation de charge totale}}}$$

Pour la molécule d'acide chlorhydrique HCl en phase gazeuse, le moment dipolaire vaut 1,11 D et la longueur de liaison vaut 127,5 pm. On en déduit donc l'ionicité de la liaison par le calcul suivant :

$$\delta = \frac{1,11}{1 \times 127,5 \cdot 10^{-12}} \times \frac{10^{-29}}{3} = 0,18 = 18\%$$

2- Réactivité.

Nous avons vu grâce à la théorie de la mésomérie que CO_2 est une molécule possédant un carbone électrophile (« qui aime les électrons ») et qui va donc bien réagir avec les nucléophiles (« qui aiment les noyaux ») :



C'est une synthèse magnésienne d'acide carboxylique (vu plus tard).

CONCLUSION.

La connaissance des structures chimiques est très importante, pour comprendre, interpréter et éventuellement prévoir les différentes propriétés physicochimiques de la matière.

Les modèles abordés ici sont non quantiques et les interprétations abordées ici pour les interactions entre structures (interaction entre dipôles électrostatiques) et la réactivité sont purement électrostatique, ce qui est relativement simpliste et souvent erroné.

Il faudrait en fait utiliser des théories quantiques comme la théorie des orbitales moléculaires pour donner une interprétation plus juste de ces phénomènes.