

Sébastien Bourdreux
Agrégation de Physique
Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand

**Structure électronique et géométrie
des molécules**
Illustrations des relations structure-propriétés

Table des matières

1 Liaison entre atomes	4
1.1 La liaison ionique	4
1.2 La liaison métallique	5
1.3 La liaison covalente	5
1.4 Dynamique de la liaison	6
2 Modèle de Lewis de la liaison covalente	7
2.1 Formation de liaisons	7
2.1.1 Règle de l'octet	8
2.1.2 Extension de l'octet : règle de Sidgwick	8
2.2 Liaisons multiples	9
2.3 Limites du modèle de Lewis	9
2.4 Ecriture des formules de Lewis moléculaires	10
2.4.1 Méthode d'écriture d'une formule de Lewis	10
2.4.2 Charges formelles	11
2.4.3 Insaturations	12
2.5 Approche de la mésomérie	13
3 Géométrie des molécules : théorie VSEPR	15
3.1 Position de la théorie VSEPR	15
3.2 Conséquences structurales	20
3.2.1 Les répulsions électroniques diffèrent selon les doublets mis en jeu	20
3.2.2 Un électron célibataire est moins répulsif qu'un doublet	21
3.2.3 Dans le cas des formes mésomères, la géométrie de l'espèce découle de celle de l'hybride de résonance	21
3.2.4 Limites du modèle de Gillespie	21
4 Relations entre la structure des espèces et leurs propriétés	22
4.1 Solubilité de l'acide chlorhydrique : le jet d'eau	22
4.2 Réactivité de quelques composés	22
4.2.1 Le monoxyde d'azote NO	22
4.2.2 Le monoxyde de carbone	23
4.2.3 Les radicaux	24
4.3 Acidité de Lewis - Chimie organique	24
4.4 Polarisation moléculaire	25
4.5 Inversion atomique : la molécule d'ammoniac	25
4.5.1 Etude structurale	25
4.5.2 Principe du maser à ammoniac	26

Niveau : Classes Préparatoires MPSI - PTSI

Prérequis :

Les structures étudiées ne font intervenir aucun élément au-delà de l'argon, à l'exception du brome et de l'iode.

Liaison covalente localisée : règle de l'octet

Des exemples, parmi lesquels celui des radicaux rencontrés dans le cours de cinétique chimique, montrent les limites de la règle de l'octet.

Formules de Lewis de molécules et d'ions polyatomiques simples

On rencontre des espèces pour lesquelles plusieurs formules de Lewis peuvent être proposées, mais l'étude en tant que telle de la mésomérie est hors programme.

Prévision de la géométrie de quelques ions et molécules simples par la méthode de répulsion des paires électroniques de la couche de valence (méthode VSEPR ou règles de Gillespie)

On se limite aux formules AX_nE_m avec $n + m \leq 4$ et aux formules AX_5 et AX_6 .

Introduction

1 Liaison entre atomes

Les molécules sont des assemblages d'atomes liés par des liaisons chimiques. Elles sont le résultat d'une réaction chimique dont la première étape est la mise en contact des atomes. Dans ces conditions, ce sont les électrons les plus externes, les électrons de valence, qui vont régir la liaison. Les électrons de coeur sont trop fortement attirés par le noyau pour contribuer à l'établissement des liaisons chimiques.

1.1 La liaison ionique

La stabilité de la configuration $1s^2$ ou $ns^2 np^6$ des gaz nobles n'est pas fortuite. La notion d'électronégativité repose sur la tendance, pour un atome isolé, à atteindre la structure du gaz noble voisin : un atome fortement électronégatif, comme un halogène par exemple, tend à attirer à lui un électron provenant d'un autre atome ; un atome faiblement électronégatif, comme un alcalin par exemple, cède facilement un électron de valence à un autre atome.

L'association d'un atome alcalin M et d'un atome d'halogène X se traduit par un transfert électronique conduisant à la création d'une paire d'ions ($M^+ + X^-$). Les calculs énergétiques montrent que l'association est très probable car conduisant à une énergie plus basse que celle du couple (Na,Cl).

La généralisation de cette analyse peut être faite pour deux éléments dont la différence d'électronégativité est grande (supérieure à 1,6 unités de Pauling) : en particulier, si M appartient au bloc s et X à l'extrémité du bloc p.

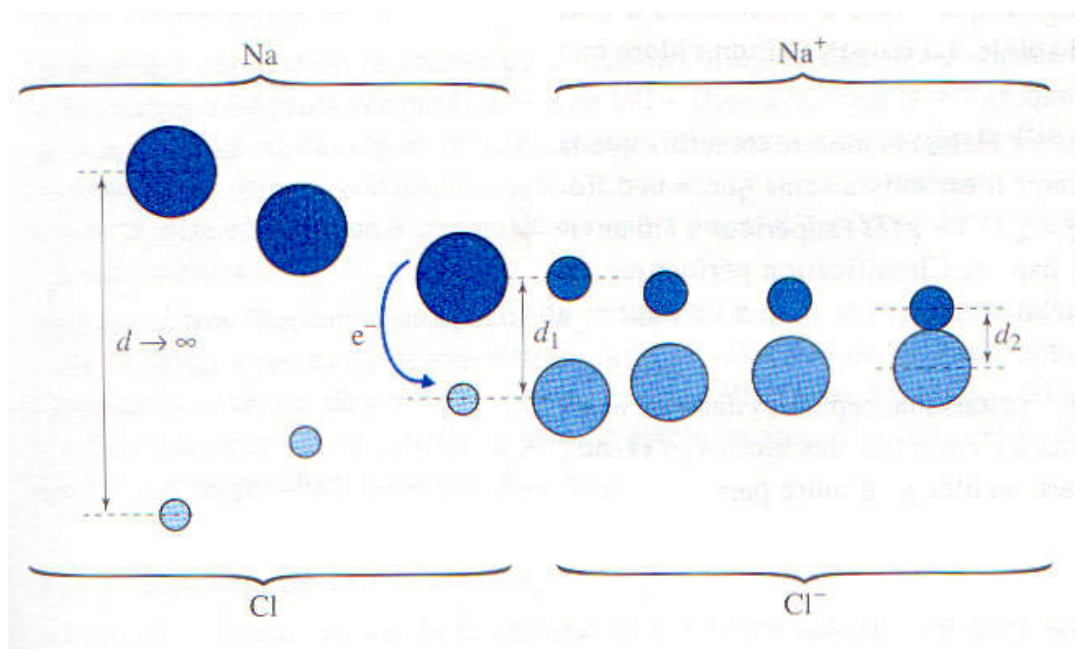


FIG. 1 – Evolution de la nature des espèces chimiques en fonction de la distance internucléaire d . Atomes et ions sont visualisés par des cercles de rayons proportionnels à leur taille réelle.

Exemple : le chlorure de sodium

Décrivons ce qui se passe lors du rapprochement d'un atome de sodium (métal fortement

électropositif) et d'un atome de chlore, tous deux gazeux, initialement infiniment éloignés l'un de l'autre.

A une certaine distance d_1 , l'atome de sodium ($R(\text{Na}) = 217 \text{ pm}$) perd un électron et devient un cation Na^+ ($R(\text{Na}^+) = 97 \text{ pm}$), alors que l'atome de chlore ($R(\text{Cl}) = 78 \text{ pm}$) se transforme simultanément en un anion Cl^- ($R(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm}$). Ces deux ions s'attirent mutuellement sous l'effet d'une force coulombienne, et s'ils deviennent tangents, la distance d_2 séparant leurs centres correspond à la somme de leurs rayons ioniques

$$d_2 = 278 \text{ pm}$$

Ce processus met en jeu une énergie E , que l'on peut décomposer, pour une mole d'atomes de chaque espèce, de la manière suivante :

- un premier terme mesurant l'énergie de première ionisation du sodium

$$E_{i1} = +496 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

- un deuxième terme correspondant à l'énergie d'attachement électronique du chlore ($\text{Cl} + e^- \rightarrow \text{Cl}^-$)

$$A = -350 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

- un dernier terme traduisant l'énergie potentielle coulombienne du système due à l'interaction des ions assimilés à des sphères tangentes,

$$E_p = \frac{z_1 z_2 \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 d_2} N_A = -499 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

On obtient donc que $E = -353 \text{ kJ.mol}^{-1}$. L'énergie globale d'un couple (Na^+, Cl^-) étant nettement plus basse que celle du couple (Na, Cl), la formation de la paire d'ions gazeux est donc très probable.

1.2 La liaison métallique

Lorsque la liaison met en oeuvre des éléments situés dans les blocs s, d ou f, des interactions coulombiennes persistent mais on doit utiliser un modèle différent. Tous les éléments présentent un caractère électropositif relativement marqué, surtout pour le bloc s. Ils ont tendance à perdre des électrons de valence et à former des cations; ces électrons, qui n'ont pas de receveur du type halogène (par exemple) constituent un ensemble négatif, le **gaz d'électrons**, libre de se déplacer autour des noyaux positifs et assurant la cohésion du *crystal*. La liaison est dite *métallique*.

1.3 La liaison covalente

Les éléments appartenant au bloc p ont généralement un caractère électronégatif assez marqué : ils ont tendance à capter un ou plusieurs électron(s) pour évoluer vers la configuration stable du gaz noble qui les suit dans la classification périodique. Mais où trouver ces électrons ? Les éléments considérés, auxquels il faut rajouter l'hydrogène, ayant des électronégativités proches, une liaison de type ionique n'est plus possible. C'est le cas par exemple de la liaison phosphore ($\chi = 2,19$) - chlore ($\chi = 3,16$), et l'existence de composés tels que PCl_3 ou PCl_5 ne s'explique qu'en considérant un type d'interactions différent, la liaison covalente.

1.4 Dynamique de la liaison

Entre deux atomes, il peut se manifester deux types d'interactions : des forces de répulsion entre les nuages électroniques et entre les noyaux, qui portent des charges de même signe, et des forces d'attraction entre les électrons de l'un et le noyau de l'autre, qui portent des charges de signes contraires.

Si deux atomes - d'hydrogène par exemple - très loin l'un de l'autre se rapprochent, il se manifeste d'abord entre eux une force d'attraction (qui l'emporte sur la répulsion). Ils s'attirent mutuellement, de plus en plus fortement au fur et à mesure que la distance diminue. Puis, lorsque la distance de leurs noyaux devient très petite (de l'ordre de la grandeur du diamètre atomique, 0,05 nm), la situation s'inverse : il se manifeste au contraire globalement une répulsion qui augmente très vite s'ils continuent à se rapprocher.

Entre les distances où les atomes s'attirent et celles où ils se repoussent, il existe une distance où les deux effets se compensent et pour laquelle les atomes se trouvent dans une position d'équilibre stable. S'ils s'éloignent un peu l'un de l'autre, la force d'attraction qui se manifeste aux plus grandes distances les rappelle l'un vers l'autre. Inversement, s'ils se rapprochent un peu, la force de répulsion qui se manifeste aux plus courtes distances tend à les écarter l'un de l'autre. Ils peuvent *osciller* autour de leur position d'équilibre, mais y sont toujours ramenés.

Ces oscillations ont réellement lieu : des atomes liés vibrent en permanence autour de leur position d'équilibre, comme deux masses réunies par un ressort. Les fréquences de ces vibrations sont caractéristiques des atomes concernés et de leur mode de liaison. Elles situent dans la gamme de fréquences du rayonnement infrarouge, dont l'absorption par la matière est susceptible d'exciter ces oscillations.

L'analogie avec le ressort est assez bonne : pour écarter ou rapprocher les deux atomes à partir de leur distance d'équilibre, il faut fournir un travail contre la force de rappel qui se manifeste alors, travail qui augmente l'énergie potentielle ; l'énergie potentielle du système formé par les deux atomes varie en fonction de leur distance, selon la courbe suivante : elle est minimale pour la distance d_{eq} et ne peut être que plus grande pour tout autre valeur, moins stable ¹, de la distance entre les noyaux.

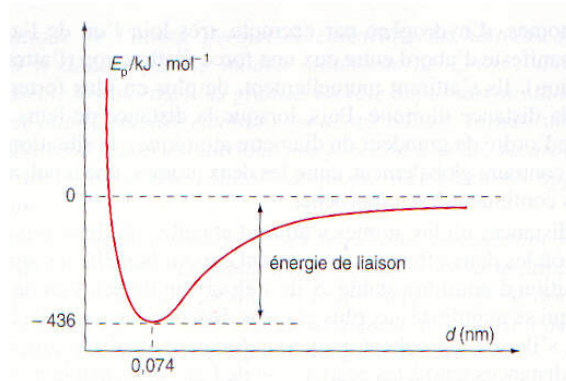


FIG. 2 – Variation de l'énergie potentielle du système formé par deux atomes d'hydrogène, en fonction de la distance entre leurs noyaux.

Souvent d'importance considérable, les interactions atomiques s'avèrent parfois inexistantes.

¹le passage spontané de l'état atomique à l'état composé ou non résulte de la loi générale d'évolution thermodynamique des systèmes : **tout système évolue spontanément vers l'état qui minimise son énergie globale.**

Ainsi les gaz nobles, éléments relativement inertes, sont monoatomiques et ne participent que très rarement à la formation de composés. Leur très faible réactivité provient de la grande stabilité que leur confère leur structure électronique.

Dans la molécule de dihydrogène, la liaison est en définitive assurée par les deux électrons, qui attirent à la fois les deux noyaux et les maintiennent unis. Ce type de liaison est appelé **liaison covalente**.

Mais pourquoi alors deux atomes d'hélium s'approchant l'un de l'autre ne s'unissent-ils pas ? Pourquoi les atomes d'hydrogène ne s'unissent-ils que par deux ?

Une liaison ne se forme pas systématiquement toutes les fois qu'un atome en rencontre un autre, certaines conditions doivent être remplies. Le modèle décrit par le physicien américain Gilbert Newton Lewis (1875 - 1946) décrit ces conditions, à partir de la configuration électronique externe des atomes.

2 Modèle de Lewis de la liaison covalente

2.1 Formation de liaisons

Bien qu'il lui fut impossible de justifier théoriquement ce concept (ce qui nécessite le principe d'exclusion de Pauli), Lewis imagine dès 1916 une réponse théorique aux problèmes d'interactions entre atomes voisins : la liaison covalente ou liaison par électrons partagés, est assurée par la mise en commun d'un doublet de deux électrons de valence entre les deux atomes. Ce doublet peut principalement avoir deux origines :

- par covalence pure : chacun des atomes fournit un des électrons de sa couche externe occupant seul une case quantique (on parle d'électron célibataire). Ces deux électrons s'apparient pour constituer un doublet liant



Exemples :

- la molécule de dichlore Cl_2
- la molécule d'ammoniac NH_3
- par coordinence : l'un des deux atomes (dit *donneur*) fournit un doublet déjà constitué dans ses couches externes. L'autre (l'*accepteur*) reçoit ce doublet (représenté par un tiret) dans une case vide de sa couche externe (représentée par un rectangle)/
- la molécule de HCl depuis H^+ et Cl^-
- l'ion ammonium NH_4^+ : il comporte 3 liaisons $N - H$ qui existaient déjà dans l'ammoniac et qui s'étaient formées par covalence, et une liaison $N - H$ qui se forme par coordinence. Cependant, les quatre liaisons $N - H$ sont indiscernables.

Le nombre de liaisons covalentes susceptibles d'être formées par un atome dépend non seulement du nombre d'électrons célibataires qu'il possède (liaisons covalentes classiques) mais aussi du nombre de doublets propres et d'orbitales vacantes (liaisons de coordination) qui l'entourent.

Parmi les électrons externes, donc, certains seulement participent à la formation de liaisons. Très fréquemment, il subsiste dans la couche externe des atomes (une fois les liaisons formées)

des doublets inemployés : cas de Cl_2 ou de HCl .

Les doublets assurant des liaisons sont dits *liants*. Les autres sont dits *non liants* ou *libres*, voire doublets n.

Exemples :

- dans l'ammoniac, l'azote possède trois doublets liants et un doublet libre
- dans l'eau, l'oxygène possède deux doublets liants et deux doublets non liants

La formation de liaisons ne conduit pas nécessairement à la saturation des couches externes par deux (règle du duet), huit (règle de l'octet) ou dix-huit électrons (règle de Sidgwick) pour se rapprocher de la structure de gaz rare ($He(2)$, Ne et $Ar(8)$ puis Kr et $Xe(18)$). Il s'agit évidemment des structures les plus stables directement envisageables, mais il peut parfois subsister dans la molécule des cases vides sur certains atomes. Ces cases vides sont notamment très importantes quant aux propriétés de ces espèces.

Exemple : l'hydrure de bore BH_3 est une molécule très utilisée en chimie organique, notamment pour l'hydratation des alcènes.

2.1.1 Règle de l'octet

A l'exclusion de l'hélium dont la couche de valence ne possède qu'un doublet ($1s^2$), tous les gaz nobles présentent une configuration de type $ns^2 np^6$; leurs huit électrons de valence constituent 4 doublets, cette répartition correspond à **un octet**.

Par analogie avec les composés ioniques dans lesquels les atomes tendent à présenter la structure électronique du gaz noble voisin, Lewis a suggéré que dans une molécule les atomes mettent en commun leurs doublets *afin que chacun tende vers cette même configuration*.

Les atomes d'une molécule partagent autant de doublets d'électrons qu'il leur en est nécessaire pour la réalisation de leurs octets. Un atome à N_v électrons de valence peut donc former

$$8 - N_v$$

liaisons covalentes.

Exemples : les cas du fluor, de l'oxygène, de l'azote et du carbone.

On retrouve ces configurations dans HF , H_2O , NH_3 et CH_4 ...

La règle de l'octet tombe en revanche en défaut dans le cas des hydrides de lithium, de béryllium et de bore : les atomes de ces éléments restent déficients en électrons, et on traduit l'absence d'autant de paires électroniques à l'aide de *lacunes*.

2.1.2 Extension de l'octet : règle de Sidgwick

La règle de l'octet présente un large champ d'application qui couvre assez correctement les propriétés des éléments des trois premières périodes de la classification périodique. Enoncée à une époque où la notion d'orbitale atomique était inconnue, elle ne s'applique plus au-delà, car les électrons d , dont Lewis ne soupçonnait même pas l'existence, interviennent dans les liaisons au même titre que les électrons s et p .

Puisque la réactivité de tout élément repose fondamentalement sur la recherche de la structure énergétiquement la plus stable, les gaz nobles constituent encore une fois une réponse possible au problème des éléments des périodes supérieures à 3. La configuration des gaz nobles supérieurs à l'argon ($Z = 18$) ont tous une configuration électronique en

$$(n-1)d^{10} ns^2 np^6$$

soit $N_v = 18$ électrons de valence. En application du principe de Lewis, on peut substituer une règle des dix-huit électrons à celle de l'octet :

A partir de la 4^{ème} période ($Z > 18$), un élément tend à constituer des doublets covalents en nombre tel qu'ils confèrent 18 électrons à sa couche de valence. Cet élément peut donc former

$$18 - N_v$$

liaisons covalentes.

2.2 Liaisons multiples

Des atomes peuvent mettre en commun plus d'un doublet électronique. Ils s'unissent alors par liaison double ou triple.

C'est le cas des molécules diatomiques homonucléaires de la seconde période telles que le dioxygène (O_2) ou le diazote (N_2).

Cas du néon

Chaque atome dispose d'entrée d'un octet propre : étant déjà dans un état stable, l'atome ne s'associe pas et reste isolé. Ne_2 ne peut pas se former, et on a ici la justification du caractère monoatomique et inerte des gaz nobles.

Cas du fluor

Avec $N_v = 7$ électrons de valence, chaque atome du fluor tend à "emprunter" un électron à son voisin en formant une liaison covalente $F - F$. Il en est de même pour les autres molécules de dihalogènes, ainsi que pour le dihydrogène.

Autre cas

Chaque élément doit former avec son voisin un nombre de liaisons d'autant plus grand que N_v est petit : on peut ainsi prévoir la formation d'une liaison double dans le dioxygène et d'une liaison triple dans le diazote. En revanche, les études menées par sublimation du graphite sur le carbone gazeux infirment l'existence d'une liaison quadruple pour le dicarbone.

Remarque

Les deux ou trois liaisons ne sont pas de même nature. En particulier, il leur correspond des énergies de liaison différentes ; elles peuvent être de type σ pour l'une (orbitale orientée selon un axe de référence Oz) ou de type π pour l'une ou les deux autres (orbitales orientées perpendiculairement à Oz). Ces types de liaisons, ainsi que les électrons qui en sont responsables, sont mis en évidence dans le cadre de la théorie quantique des orbitales moléculaires.

2.3 Limites du modèle de Lewis

Il est impossible de vérifier la règle de l'octet pour les molécules de BH_3 et de B_2 , chaque atome de bore ($N_v(B) = 3$) ne pouvant emprunter que les trois électrons dont dispose(nt) son(ou ses) voisin(s), alors qu'il lui en faudrait cinq.

Face à l'existence de ces molécules, Lewis a imaginé le concept d'*octet réduit* qui traduit leur caractère déficitaire ou **lacunaire** en électrons, et a prévu qu'elles auront tendance, à l'instar d'atomes au cortège électronique insaturé, à jouer le rôle d'accepteurs (liaisons de coordination) : cette prévision est confirmée pour BH_3 , mais pas pour B_2 ...

L'explication est équivalente en ce qui concerne le béryllium ($N_v(Be) = 2$), susceptible de former deux liaisons covalentes avec certains éléments, mais elle reste muette sur l'absence totale

de réactivité de cet élément en tant qu'accepteur de doublet ; le modèle de Lewis prévoit l'existence de Be_2 comme de B_2 , mais rien n'est confirmé expérimentalement.

De telles carences sont malheureusement loin d'être isolées. Même si elle est commode à utiliser, la règle de l'octet se trouve souvent incapable d'expliquer les résultats expérimentaux. Entre autres,

- l'existence du pentachlorure de phosphore PCl_5 où les liaisons $P - Cl$ sont simples, ce qui fait que 10 électrons (et non 8) gravitent autour du chlore
- les propriétés paramagnétiques, qui nécessitent la présence d'au moins un électron célibataire, en ce qui concerne le dibore B_2 et le dioxygène O_2 ; les électrons y étant tous appariés, ces molécules devraient être diamagnétiques
- la découverte de la réactivité des gaz nobles, dont la chimie a pris un remarquable essor dans les années 1960

L'absence de réponses cohérentes à ces problèmes démontre l'inadéquation du modèle de Lewis à une description globale de la liaison chimique. C'est la raison pour laquelle d'autres théories ont vu le jour depuis.

Cependant, l'utilité de ce modèle est loin d'être à remettre en question : outre son apport historique évident dans la compréhension des phénomènes scientifiques, il reste que certains aspects sous-tendus sont encore d'actualité : formules de Lewis, polarisation des liaisons, prévision de réactions, nombres d'oxydation, etc...

2.4 Ecriture des formules de Lewis moléculaires

En terme de représentation géométrique, décrire la structure d'une molécule consiste à positionner les différents atomes qui la composent, les uns par rapport aux autres, dans l'espace. Il s'agit par essence d'un mode de représentation *tridimensionnelle*.

La **représentation** ou **formule de Lewis** consiste en un schéma plan, visualisant les électrons de valence des éléments sous forme *bidimensionnelle*.

2.4.1 Méthode d'écriture d'une formule de Lewis

Procédons point par point :

1. Décompter l'ensemble N_e des électrons de valence de l'espèce considérée : il s'agit de la somme des N_v électrons de valence de chaque atome, modulée par la charge électrique dans le cas d'un ion de charge z positive ou négative

$$N_e = \left(\sum N_v \right) - z$$

Le nombre de doublets à répartir dépend alors de la parité de N_e ,

- $N_e/2$ doublets si N_e est pair
 - $(N_e - 1)/2$ doublets si N_e est impair
2. Disposer les symboles chimiques des atomes afin que les atomes terminaux entourent les atomes terminaux
 3. Utiliser les doublets pour former des liaisons simples entre atomes centraux et chacun de leurs voisins
 4. Compléter l'octet de chaque atome externe en lui rajoutant le nombre de doublets nécessaires (pas pour l'hydrogène ; les halogènes ne participent qu'à une liaison simple, et ont trois doublets libres)

5. Reporter tous les doubles restants (et l'électron célibataire quand N_e est impair) sur les atomes centraux et examiner si ceux-ci respectent ou non l'octet
6. Envisager une ou plusieurs liaisons multiples s'il manque des électrons pour satisfaire la règle de l'octet des atomes centraux
7. Attribuer à chaque atome sa charge formelle

Exemples : CH_3O^- , $HClO$ (acide hypochloreux) et H_3PO_3 (acide phosphoreux).

2.4.2 Charges formelles

La formation d'une ou de plusieurs liaisons covalentes modifie souvent le nombre d'électrons "localisés" autour de chacun des noyaux atomiques.

S'il n'apparaît aucune modification de leur cortège électronique lorsque chaque atome participe également à la création d'une paire, il n'en est plus de même, par exemple, lors de la création d'une paire de coordination : formellement, le donneur B perd un électron et le receveur A en gagne symétriquement un.

Afin de visualiser ces transferts, on définit un nombre apparent N_a d'électrons de valence en suivant les règles

Toute paire de liaison est considérée comme partagée équitablement entre les deux atomes qu'elle lie.
Les électrons d'un doublet libre appartiennent en propre à l'atome sur lequel celui-ci est situé.

Ce nombre est formel puisqu'il ne tient pas compte de la différence d'électronégativité entre les atomes mis en jeu dans la liaison. Chaque atome est caractérisé par sa **charge formelle** c_f issue de la comparaison entre son nombre réel N_v d'électrons de valence et le nombre apparent N_a :

$$c_f = (N_v - N_a) \times e$$

Il convient de respecter l'identité électrique de l'espèce :

it La somme des charges formelles des atomes constituant l'espèce chimique considérée est toujours égale à la charge électrique globale de celle-ci

- $\sum c_f = 0$ pour une molécule
- $\sum c_f = z.e$ pour un ion de charge z

L'ion méthanolate CH_3O^-

L'atome de carbone ($N_v = 6$) central présente 4 doublets de liaison. Son nombre apparent d'électrons de valence est donc $N_a = \frac{4 \times 2}{2} = 4$ et sa charge formelle est donc nulle.

Chaque atome d'hydrogène ($N_v = 1$) n'est entouré que d'une paire servant à la liaison donc $N_a = \frac{2 \times 1}{2} = 1$ et sa charge formelle est également nulle.

L'atome d'oxygène ($N_v = 6$) comporte une paire liante et trois paires libres, d'où $N_a = \frac{1 \times 2}{2} + 3 \times 2 = 7$. Sa charge formelle est donc $c_F = (6 - 7) \times e = -e$

La charge électrostatique de l'ion méthanolate

$$q = 1 \times 0 + 3 \times 0 + 1 \times (-e) = -e$$

égale à la charge de l'ion est portée par l'atome d'oxygène : on dit que cette charge est *localisée* sur l'atome d'oxygène.

L'acide hypochloreux $HClO$

On montre ici que tous les atomes ont une charge formelle nulle, et on vérifie que la molécule est bien électriquement neutre.

L'acide phosphoreux H_3PO_3

Le phosphore ($N_v = 5$) dispose de 4 paires électroniques servant aux liaisons, soit un nombre apparent $N_a = 4$ et une charge formelle $c_F = +e$.

Les trois atomes d'hydrogène disposent d'une paire de liaison, leur charge formelle est nulle.

Il en va de même pour les deux atomes d'oxygène O^1 et O^2 qui présentent deux paires liantes et deux paires libres.

L'atome d'oxygène O^3 , avec une paire liante et trois paires libres, a en revanche un nombre apparent $N_a = 7$ et ainsi une charge formelle $c_F = -e$.

La charge de l'acide phosphoreux $q = 1 \times e + 3 \times 0 + 2 \times 0 + 1 \times (-e) = 0$ est bien nulle mais la représentation de Lewis conduit à placer des charges sur deux atomes différents : positive sur le phosphore et négative sur l'oxygène O^3 .

Remarque

En terminale, on a montré que dans les ions ammonium NH_4^+ et hydroxyde HO^- tous les atomes d'hydrogène ont une charge formelle nulle : la charge électrique formelle est donc placée sur l'atome u bloc *p*. C'est aussi le cas dans l'ion tétrahydroaluminate (III), AlH_4^- .

Les notions de charge formelle et d'électronégativité ne peuvent donc pas être directement corrélées : bien qu'on observe

$$\chi(Al) < \chi(H) < \chi(N)$$

l'atome d'azote reçoit la charge (+) de NH_4^+ et l'aluminium la charge (-) de AlH_4^- ...

Remarque : rupture d'une liaison.

En cas de rupture d'une liaison covalente, par exemple au cours d'une réaction, on retrouve les deux schémas de la covalence pure et de la coordinence,

- les atomes peuvent se séparer en conservant chacun un électron du doublet qui leur était commun : on parle de rupture *homolytique*
- l'un d'eux conserve le doublet et l'autre voit l'une de ses cases externes se vider : c'est le schéma de la rupture *hétérolytique*.

2.4.3 Insaturations

La connaissance préalable des groupes fonctionnels d'une molécule facilite l'élaboration de sa représentation de Lewis ; cependant, leur mise en évidence pose tout le problème du passage de la formule brute à la formule développée, ce qui implique la prise en compte d'isoméries d'origines diverses : chaîne, position, fonction...

La propanone et le propanal, de formule brute C_3H_6O sont deux isomères ; une étude exhaustive montrerait que 4 alcools en C_3 répondraient aux mêmes critères : deux sont des énols (le groupement hydroxyle -OH est porté par un des carbones de la liaison $C = C$), le prop-1-èn-1-ol et le prop-1-èn-2-ol, le troisième un alcool à chaîne insaturée, le pro-2-èn-1-ol, et le dernier, le cyclopropanol, présente un squelette carboné cyclique. Les 5 premiers ont la caractéristique commune de posséder une double liaison ($C = O$ ou $C = C$) : ils présentent donc une **insaturation**. Par extension, il est logique d'admettre que le dernier également, un cycle est assimilé à une insaturation. Ceci se vérifie pour le cyclohexane et l'hexène, qui ont même formule brute C_6H_{12} et dérivent tous deux de l'hexane C_6H_{14} par départ formel de deux atomes H.

Le nombre d'insaturations d'un composé découle directement de la tendance de ses atomes à former un nombre déterminé de liaisons, conséquence de la règle de l'octet :

Le nombre N_i d'insaturations d'une molécule dépend des nombres N^{IV} , n^{III} et n^I d'atomes respectivement tétravalents ($C, Si...$), trivalents ($N, P, ...$) et monovalents ($H, F, Cl...$) selon le critère de l'octet. Le nombre d'atomes divalents n'intervient pas

$$N_i = \frac{2n^{IV} + n^{III} - n^I + 2}{2}$$

Comptent pour

- une insaturation : tout cycle, toute double liaison
- deux saturations : toute triple liaison

Le même calcul peut être fait pour un ion à condition d'ajouter la charge de l'ion au numérateur de l'expression de N_i .

Exemples :

- le nitrile C_4H_7N : 2 insaturations dues à la triple liaison $C \equiv N$
- l'acide carboxylique $C_4H_6O_2$: 2 insaturations dues à la liaison $C = O$ terminale, et à une double liaison $C = C$ ou à un cycle. Il peut donc s'agir des acides but-2-énoïque ou but-3-énoïque, ou de l'acide cyclopropylméthanoïque
- l'aldéhyde C_7H_6O : 5 insaturations dues à la double liaison $C = O$ du groupe fonctionnel pour l'une et par exemple au groupe phényl (un cycle et 3 doubles liaisons $C = C$), ce qui conduit au benzaldéhyde.

2.5 Approche de la mésomérie

Il arrive fréquemment que la méthode d'écriture de la formule de Lewis d'une molécule ou d'un ion conduise à plusieurs représentations possibles. Considérons par exemple le cas de l'ion nitrite NO_2^- .

Les données expérimentales prouvent que cet ion est coudé, les distances $N - O$ étant de même longueur (124 pm) et formant entre elles un angle de 115° . On peut aboutir aux deux formules de Lewis suivantes. Toutes les charges formelles sont nulles, à l'exception de l'atome O simplement lié qui porte la charge de l'ion. Mais ces structures ne rendent pas compte de l'identité des liaisons $N - O$.

Une autre représentation est envisageable, en associant simplement l'azote aux deux oxygène mais elle fait apparaître des charges formelles sur tous les atomes. Force est de constater que le modèle de Lewis ne permet pas, en localisant les doublets sur les divers atomes, d'expliquer la structure de l'ion nitrite.

L'existence de plusieurs formules de Lewis est liée à la possibilité de passer de l'une à l'autre par transfert électronique. Ceci se traduit

- par l'existence de charges opposées sur deux centres (exemple de l'acide phosphoreux)
- lorsqu'une liaison multiple est nécessaire pour satisfaire l'octet des atomes

On parle alors de **mésomérie**.

Quand plusieurs représentations de Lewis peuvent être écrites pour une espèce chimique et que celles-ci ne diffèrent que par la répartition des électrons autour des noyaux, l'espèce chimique ne peut pas être décrite correctement par une seule formule de Lewis.

La mésomérie consiste à utiliser l'ensemble de ces formules, dites *formes limites mésomères* ou encore *structures de résonance*. Aucune de ces formules n'a d'existence physique, et elles

doivent être considérées simultanément : la molécule réelle est une sorte de "moyenne" entre ces structures formelles et fictives ; elle a un certain degré de ressemblance avec chacune d'elles. Ce n'est pas un mélange entre ces formes limites, ni une structure qui vibrerait entre ces représentations. On parle d'un *hybride de résonance* entre les formes mésomères.

Cas de l'ion carbonate CO_3^{2-}

Compte tenu de sa double charge négative, l'ion carbonate présente $N_v = (1.4) + (3.6) - (-2) = 24$ électrons de valence, destinés à former 12 paires électroniques. Trois servent à la formation de liaisons moléculaires axiales σ , et il en reste 9 pour la constitution des divers octets.

En ce qui concerne le carbone, il convient dans ce but de réaliser des liaisons doubles $\text{C} = \text{O}$. On en déduit ensuite la structure suivante.

L'ion connaîtrait donc deux types de liaisons, une double $\text{C} = \text{O}$ et deux simples $\text{C} - \text{O}$, la première étant plus courte et plus solide que les deux autres. Or, l'expérience montre que les trois atomes O sont strictement équivalents, que les distances $\text{C} - \text{O}$ sont de 129 pm et que les angles $\text{O} - \text{C} - \text{O}$ mesurent tous 120° .

La solution passe donc par la prise en considération des deux autres formules de Lewis dans lesquelles $\text{C} = \text{O}^2$ et $\text{C} = \text{O}^3$ prennent elles aussi le comportement de liaisons doubles. Les trois représentations décrivent ainsi des *formes mésomères* distinctes, les deux charges (-) de l'ion étant réparties sur l'ensemble de la molécule. Aucune n'est totalement correcte et toutes sont équiprobables : ce sont des formes limites.

On obtient donc l'hybride de résonance suivant.

Autre exemple : l'ion sulfate.

Cas du benzène C_6H_6

Ce composé présente 4 insaturations.

La molécule comporte $N_e = (4.6) + (1.6) = 30$ électrons de valence, d'où 15 paires électroniques. Le cycle en C_6 induit 12 liaisons simples : 6 liaisons $\text{C} - \text{C}$ et 6 liaisons $\text{C} - \text{H}$. Il n'en reste que 3 pour satisfaire l'octet de chacun des atomes de carbone : ils peuvent former deux à eux une double liaison.

Les deux structures possibles décrivent des formes mésomères distinctes appelées *formules de Kékulé*, ont la même probabilité d'existence et ont pour conséquence l'identité de la liaison $\text{C} - \text{C}$ du benzène. On passe de l'une à l'autre en basculant les doubles liaisons les unes par rapport aux autres : elles sont dites **conjuguées**.

L'écriture conventionnelle traduit cette délocalisation de 3 doublets sur le cycle. On parle ici de résonance π , engendrant un surcroît de stabilisation au système. On utilise des définitions plus générales.

Un système est **conjugué** chaque fois que des doublets libres ou π entrent en résonance π .

Un système **aromatique** est un système carboné (ou avec des hétéroatomes) comportant $(4n + 2)$ électrons délocalisés appartenant à des liaisons conjuguées par résonance π sur n cycle plans adjacents.

On utilisera cependant les règles suivantes :

- les représentations de Lewis qui décrivent les configurations les plus stables d'une molécule ou d'un ion sont celles pour lesquelles la somme des valeurs absolues des charges formelles est minimale

- La ou les formules de Lewis les plus probables sont celles qui attribuent la charge négative à l'atome le plus électronégatif et la charge positive à l'atome le moins électronégatif

Vérifions ces lois sur l'exemple de l'ion sulfate.

La première règle élimine les premières formules pour lesquelles les charges formelles sont les plus nombreuses. La deuxième règle montre que les deux formules suivantes sont incompatibles avec le caractère plus électronégatif de l'oxygène... On résume les 6 formules possibles par l'hybride de résonance.

3 Géométrie des molécules : théorie VSEPR

3.1 Position de la théorie VSEPR

Le dioxyde de soufre est très soluble dans l'eau. Le dioxyde de carbone l'est beaucoup moins. Cette différence de comportement à l'échelle macroscopique s'interprète à l'échelle microscopique par des stéréochimies différentes des molécules. Les molécules CO_2 et SO_2 possèdent chacune deux atomes d'oxygène liés à un atome central. Le spectre infrarouge de CO_2 est en faveur d'une molécule linéaire tandis que celui de SO_2 montre qu'elle a une forme coudée. Ainsi, le moment dipolaire de SO_2 n'est pas nul ce qui lui permet d'interagir avec l'eau tandis que celui de CO_2 est nul par compensation des moments dipolaires de liaisons.

Autre exemple : les molécules H_2O et H_2S sont triangulaires et constituent à l'état liquide, d'excellents solvants des produits ioniques ; leurs homologues carbonés, CO_2 et CS_2 , sont linéaires et servent de solvants pour les molécules covalentes.

Dans la réalité, il ne suffit pas de connaître le nombre m d'atomes X associés à l'atome central A pour déterminer la structure de la molécule AX_m . En fait, c'est le nombre total N_e d'électrons de valence qu'elle possède qui va jouer un rôle prépondérant.

De nombreuses méthodes physico-chimiques concourent pour déterminer la stéréochimie moléculaire : spectrographie des rayons X, diffraction électronique et neutronique, spectroscopies (UV, I.R., Raman, micro-ondes etc). La RMN et la RPE (pour les radicaux) permettent également d'obtenir des informations précieuses notamment dans le domaine de la dynamique moléculaire. A l'heure actuelle on connaît de façon très précise les distances interatomiques et les angles entre les liaisons de dizaines de milliers de molécules. Un des aspects importants de la stéréochimie consiste à expliquer et si possible à prévoir la stéréochimie d'une molécule donnée.

En 1957 le chimiste canadien R.J Gillespie (université Mc Master Hamilton, Ontario) reprenant une idée émise par les britanniques N. Sigdwick et H. Powell, a développé les règles de la théorie de répulsion des électrons de la couche de valence (VSEPR de Valence Shell Electronic Pair Repulsions, répulsion des paires électroniques des couches de valence). La méthode VSEPR peut être considérée comme le prolongement dans le domaine stéréochimique de la description de la liaison chimique par appariement électronique de G.N. Lewis (1916). Les électrons de la couche de valence de la plupart des molécules et des ions stables sont en nombre pair (il existe des molécules possédant un nombre impair d'électrons comme NO_2 mais cela reste assez rare). Le principe de Pauli (1920) nous indique que seuls les électrons possédant des nombres quantiques de spin opposés évoluent dans une même région de l'espace car ils sont décrits par la même orbitale. Ces électrons peuvent être groupés par paires ou doublets.

Soit n le nombre de doublets liants d'une structure à considérer. Les paires d'électrons non employées pour décrire les liaisons constituent les doublets non liants notés E, au nombre de

m .

L'approximation de départ de la théorie consiste à assimiler les paires d'électrons à des charges électriques ponctuelles. Celles de la couche de valence évoluent à une distance comparable du noyau de l'atome. En première approximation, elles sont assujetties à se déplacer sur une sphère dont le centre est occupé par le noyau. L'arrangement géométrique qu'elles adoptent sur cette sphère est la conséquence de leur répulsion mutuelle. Bien qu'il ne s'agisse pas à proprement parler d'une interaction électrostatique entre charges ponctuelles, car le comportement des électrons est régi par les lois de la mécanique quantique, on obtient un résultat correct en recherchant l'arrangement qui rend maximum les distances entre les paires d'électrons. A ce premier niveau d'approximation, il n'y a pas de distinction à faire entre un doublet liant et un doublet non liant. Dans ces conditions, l'arrangement qui minimise la répulsion des doublets dépend seulement de leur nombre : $m + n$. Cela correspond aux figures géométriques suivantes en se limitant à la coordination six.

Le modèle de Gillespie constitue en fait un *processus de raisonnement* simple et efficace basé sur les remarques suivantes :

Toutes les paires liantes et non liantes, et éventuellement l'électron célibataire de la couche externe, se trouvent statistiquement à la même distance du noyau, comme s'ils se plaçaient à la surface d'une sphère dont le noyau occuperait le centre. Les électrons correspondants se repoussent mutuellement et se localisent dans les positions qui minimisent les répulsion électroniques.

Le modèle VSEPR revient donc à considérer qu'une paire libre (ou un électron célibataire) contribue à la structure moléculaire au même titre que les liaisons interatomiques. Comme l'axe d'une liaison est indépendant de sa multiplicité, il suffit de connaître le nombre d'atomes liés à l'atome central quelle que soit la nature de ces liaisons.

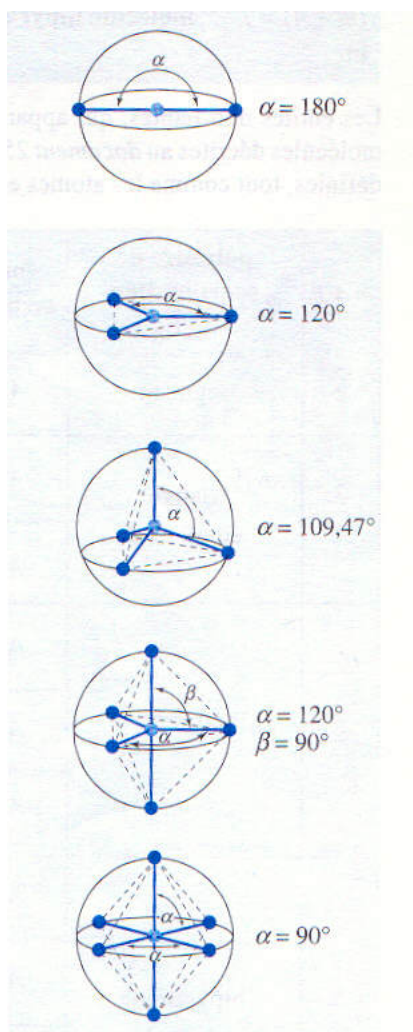
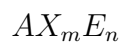


FIG. 3 – Orientation dans l'espace des paires électroniques et éventuellement de l'électron célibataire qui entourent l'atome central A. Parmi les doublets, certains servent à former des liaisons simples ou multiples avec les atomes X, d'autres pouvant rester non liants sous formes de paires libres.

La formulation VSEPR du composé s'exprime par une expression du type



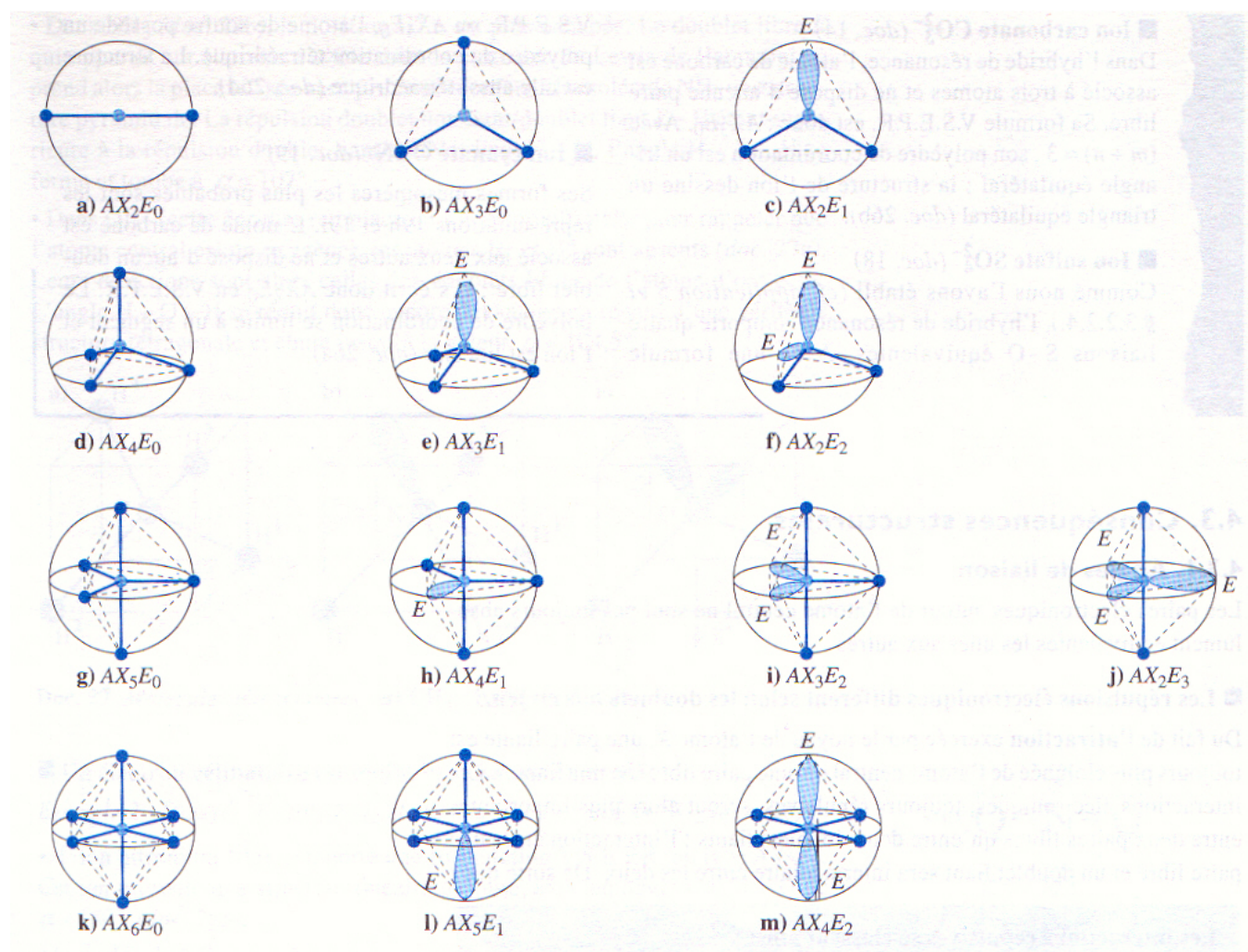
où m indique le nombre d'atomes X auxquels est lié l'atome central A et n celui des entités non liantes (doublets libres et électrons célibataires) qu'il possède en propre. C'est la somme (m + n) qui définit la géométrie de la molécule.

(m+n)	Géométrie
2	linéaire
3	triangulaire
4	tétraédrique
5	bipyramide à base triangulaire
6	bipyramide à base carrée (ou octaèdre)
7	bipyramide à base pentagonale

On peut résumer les configurations envisageables dans le tableau suivant.

$m + n$	polyèdre de coordination X_mE_n	formule structurale	schéma du polyèdre	forme de la molécule AX_m	molécule à liaisons simples	molécule à liaisons multiples
2	segment	AX_2E_0	26a	linéaire	BeH₂ BeCl₂	CO₂ HCN
3	triangle équilatéral	AX_3E_0	26b	triangulaire équilatérale	BH₃ AlCl₃	SO₃ , NO₃⁻ HClO₂
		AX_2E_1	26c	coudée	SnCl₂	SO₂ , NO₂ NOCl
4	tétraèdre	AX_4E_0	26d	tétraédrique	CH₄ NH₄⁺	SO₄²⁻ POCl₃
		AX_3E_1	26e	pyramide à base triangulaire	NH₃ OH₃⁺	SOBr₂ ClO₃
		AX_2E_2	26f	coudée	OF₂ NH₂	ClO₂
5	bipyramide trigonale	AX_5E_0	26g	bipyramide trigonale	PCl₅ AsF₅	SOF₄ Fe(CO)₅
		AX_4E_1	26h	tétraèdre non régulier	IF₄⁺ TeCl₄	IOF₃ XeF₂O₂
		AX_3E_2	26i	en T	BrF₃ ICl₂(C₆H₅)	–
		AX_2E_3	26j	linéaire	I₃ XeF₂	–
6	octaèdre	AX_6E_0	26k	octaèdre	SF₆	IF₅O [IO₂(OH)₄]⁻
		AX_5E_1	26l	pyramide à base carrée	BrF₅ SbCl₅	XeF₄O
		AX_4E_2	26m	carrée	ICl₄⁻ XeF₄	–

FIG. 4 – Caractéristiques structurales de quelques molécules AX_mE_n . On repère l'atome central en caractères gras.

FIG. 5 – Représentation spatiale des structures moléculaires AX_mE_n .

3.2 Conséquences structurales

3.2.1 Les répulsions électroniques diffèrent selon les doublets mis en jeu

Du fait de l'attraction par le noyau de l'atome X, une paire liante est toujours plus éloignée de l'atome central qu'une paire non liante. Les interactions électroniques, toujours répulsives, seront alors plus importantes entre deux doublets non liants qu'entre deux doublets liants.

Les interactions répulsives se classent ainsi, par ordre croissant :
non liants - non liant > non liant - liant > liant - liant

Dans la pratique, la présence d'un doublet non liant entraîne une déformation de l'angle par suite de la compétition entre le caractère répulsif du doublet (qui induit un moment dipolaire) et l'interaction entre les atomes. Ce caractère répulsif s'avère prépondérant et provoque une variation de l'angle par rapport à sa valeur théorique.

Un doublet libre provoque l'ouverture des angles $E - A - X$ le mettant en jeu et la fermeture des angles de liaison $X - A - X$

Exemple : les molécules de méthane CH_4 , d'ammoniac NH_3 et d'eau H_2O , respectivement en AX_4E_0 , AX_3E_1 et AX_2E_2 , ont toute pour valeur $(m + n) = 4$. Elles ont donc une structure tétraédrique, mais l'augmentation des répulsions dues aux paires libres entraîne une réduction de l'angle $H - A - H$.

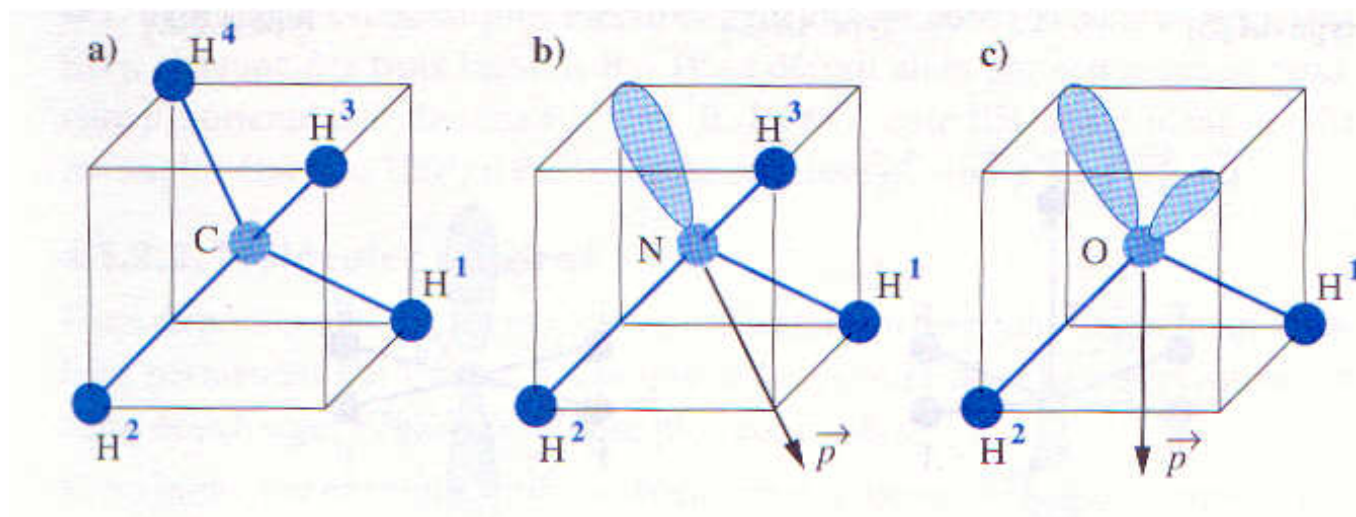


FIG. 6 – Molécules tétraédriques : parfaitement tétraédrique pour le méthane ($\alpha = 109,47^\circ$), mais ce n'est plus le cas pour l'ammoniac $\alpha = 107^\circ$ et encore moins pour l'eau $\alpha = 104,5^\circ$.

3.2.2 Un électron célibataire est moins répulsif qu'un doublet

Par exemple, l'ion nitronium NO_2^+ comporte une formulation VSEPR de type AX_2E_0 , donc une structure linéaire parfaite, où $\alpha = 180^\circ$.

La molécule de dioxyde d'azote NO_2 et l'ion nitrite NO_2^- ont tous deux une formulation AX_2E_1 , correspondant à un angle $O - N - O$ $\alpha = 120^\circ$.

Le doublet non liant sur l'azote dans NO_2^- est plus répulsif que l'unique électron sur l'azote dans NO_2 . : l'angle $O - N - O$ est donc plus fermé dans NO_2^- ($\alpha = 115^\circ$) que dans NO_2 ($\alpha = 134^\circ$).

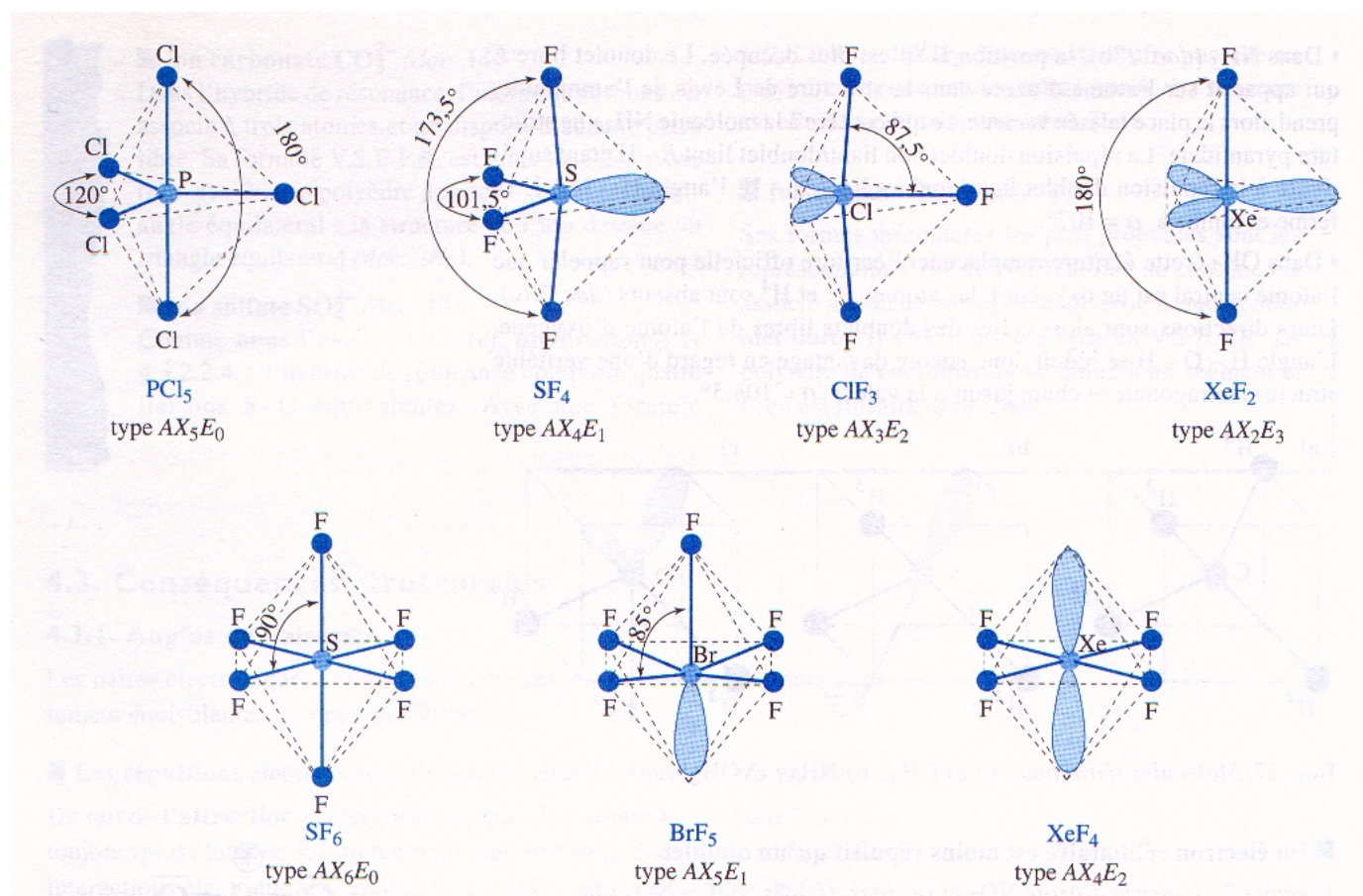
3.2.3 Dans le cas des formes mésomères, la géométrie de l'espèce découle de celle de l'hybride de résonance

L'ion sulfate SO_4^{2-} est tétraédrique avec quatre angles $O - S - O$ égaux à $\alpha = 109,47^\circ$. L'ion carbonate CO_3^{2-} est trigonal avec trois angles $O - C - O$ égaux à $\alpha = 120^\circ$, car toutes ces liaisons sont équivalentes.

3.2.4 Limites du modèle de Gillespie

Les règles énoncées ici permettent de déterminer la forme de la molécule, mais, compte tenu des approximations sur lesquelles elles reposent, elles ne permettent en revanche pas de préciser les valeurs exactes des angles de liaisons, lesquelles sont fournies par détermination expérimentale. Il est néanmoins possible de prévoir l'évolution relative des angles $X - A - X$ au sein d'une série de composés voisins.

L'exemple suivant présente les valeurs réelles des angles observés sur quelques molécules gazeuses d'halogénures AX_m à structure bipyramidale (première série) ou octaédrique (deuxième série).



4 Relations entre la structure des espèces et leurs propriétés

4.1 Solubilité de l'acide chlorhydrique : le jet d'eau

4.2 Réactivité de quelques composés

4.2.1 Le monoxyde d'azote NO

Le monoxyde d'azote présente 11 électrons de valence et ne satisfait donc pas la règle de l'octet. On peut lui trouver deux représentations de Lewis, toutes deux plausibles, dans lesquelles un électron reste célibataire : cette molécule est donc paramagnétique.

La réactivité de ce composé découle de la capacité de cet électron à être stabilisé :

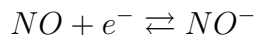
- le monoxyde d'azote, qui se forme naturellement lors de l'oxydation du cuivre par l'acide nitrique, est oxydé ensuite par l'oxygène de l'air pour donner de vapeurs rousses de dioxyde d'azote NO_2

- l'oxydation de NO en phase vapeur est donc un phénomène courant. Elle se produit au cours de certaines réactions rédox et aboutit au cation nitrosyle NO^+



L'électronégativité supérieure de l'oxygène laisse présager le départ prioritaire d'un électron au voisinage de l'azote : on peut en partant de la structure de Lewis (1) aboutir à la formule de Lewis de l'ion nitrosyle.

Une opération de stabilisation inverse, au travers une réduction du type



est-elle envisageable ? Sans doute, si l'on regarde la structure de Lewis (2) de NO, traduisant une instabilité électronique au voisinage de l'oxygène. On peut donc proposer une formule de Lewis pour l'ion NO^- , mais la preuve expérimentale de son existence n'est pas établie.

La représentation de Lewis suivante traduit la grande tendance à la dimérisation de l'oxyde NO : la molécule dimère N_2O_2 est assez stable, tous les atomes y ayant une charge formelle nulle. La formation d'une liaison $N-N$ et non $O-O$, confirme encore la prédominance de la représentation de Lewis (1) pour le monoxyde d'azote.

4.2.2 Le monoxyde de carbone

Le monoxyde de carbone CO, molécule isoélectronique du diazote ($N_e = 10$) s'avère être, au contraire de ce dernier, un composé assez réactif, qui comporte en outre un moment dipolaire orienté du carbone vers l'oxygène (cf. remarque).

Si la représentation de Lewis (1) ne permet pas d'expliquer cette aptitude, la seconde (2) attribuant une charge (-) sur le carbone et (+) sur l'oxygène fournit une indication utile.

La molécule de CO est en effet susceptible de s'associer à un métal de transition au travers d'une liaison de coordination. Dans cette opération, le métal est accepteur ; des deux doublets libres de CO, c'est celui porté par le carbone qui tendra préférentiellement à se lier.

L'exemple le plus classique est le cas des métaux carbonyles $M(CO)_n$ où le nombre de coordination satisfait à la règle de Sidgwick pour le métal M. Le fer ($[Ar] 3d^6 4s^2$) et le nickel ($[Ar] 3d^8 4s^2$) comportent respectivement 8 et 10 électrons de valence : il leur manque 10 et 8 électrons pour satisfaire la règle des dix-huit électrons, de sorte qu'ils forment les complexes $Fe(CO)_5$ pour l'un, et $Ni(CO)_4$ pour l'autre.

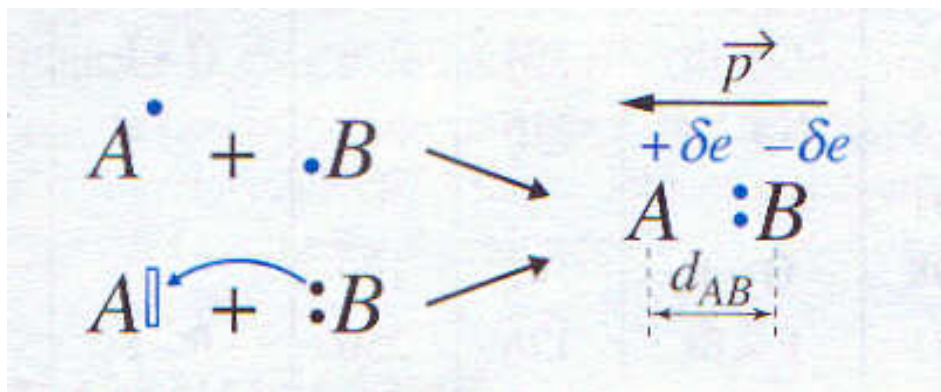
Remarque : polarisation d'une liaison

Lorsque les atomes A et B qui participent à une ou plusieurs paires de liaisons présentent des électronégativités différentes, le(s) doublet(s) électronique(s) ne jou(ent) plus un rôle symétrique à l'égard des deux atomes : quelle que soit la manière dont s'est constituée la liaison (covalence pure ou coordination), il(s) tend(ent) à se rapprocher du plus électronégatif des deux.

Tout se passe comme si il y avait un transfert électronique de A, qui prend alors une charge $q_A = +\delta e$, vers B de charge $q_B = -\delta e$. La liaison prend alors un caractère ionique partiel (elle est purement covalente pour $\delta = 0$, purement ionique pour $\delta = 1$).

La séparation des charges, qui intervient même en l'absence de tout champ électrique, engendre un **moment dipolaire** $\vec{p}$, colinéaire à la liaison, orienté du pôle (-) vers le pôle (+). Sa norme est donnée par le produit de la charge q par la distance d_{AB} :

$$\|\vec{p}\| = q d_{AB}$$



Dans le Système International, le moment dipolaire d'une liaison ionique pure, produit de la charge élémentaire e par une distance internucléaire d_{AB} (de 100 à 200 pm) est ainsi de l'ordre de $3 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$. Cette grandeur est très petite, on lui préfère le *debye*, de symbole D, tel que

$$1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$$

Le moment dipolaire est une grandeur mesurable, tout particulièrement dans les états dilués (solutions, gaz).

4.2.3 Les radicaux

Des radicaux tels que $H_3C\bullet$ ou $Cl\bullet$ obtenus respectivement par rupture de liaison $C - C$ dans l'éthane $H_3C - CH_3$ ou de liaison $Cl - Cl$ dans le dichlore, sont instables en termes de Lewis, puisqu'ils comportent un électron non apparié. Ils sont donc particulièrement réactifs, et participent, par exemple, à des réactions en chaîne dans des synthèses organiques.

4.3 Acidité de Lewis - Chimie organique

Selon la définition de Lewis, un acide est une entité dans laquelle un atome est déficitaire d'au moins une paire électronique pour satisfaire la règle de l'octet. Il présente alors une tendance naturelle à pallier cette insuffisance.

Un acide de Lewis est un accepteur de doublet.

C'est le cas de l'aluminium dans le trihydrure d'aluminium AlH_3 et du bore dans le trifluorure de bore BF_3 . Les propriétés acides de ce dernier composé sont particulièrement intéressantes : ne contenant aucun atome d'hydrogène, il ne saurait être un acide au sens de Brønsted (donneur de proton).

Une base de Lewis est un donneur de doublet.

C'est le cas de l'ammoniac $|NH_3$ susceptible de transférer son doublet vers un acide de Lewis tel que BF_3 . Etant susceptible d'accueillir un proton pour donner l'ion ammonium NH_4^+ , l'ammoniac est également une base au sens de Brønsted, comme toutes les bases de Lewis.

Exemple : réduction des carbonyles par $LiAlH_4$ ou $NaBH_4$.

Il s'agit de l'addition nucléophile d'un hydruure sur la double liaison $C = O$ pour obtenir un alcool.

4.4 Polarisation moléculaire

Une conséquence directe de la forme des molécules réside en leur polarité, certaines étant qualifiées de *polaires* et d'autres d'*apolaires*.

Une liaison $A - B$ présente un caractère ionique partiel, caractérisé par la valeur du moment dipolaire $\vec{p}$, chaque fois que les deux atomes ont des électronégativités différentes.

Cette propriété existe évidemment pour toutes les m liaisons d'une molécule AX_m . Le moment dipolaire de la molécule est alors la résultante de tous les moments individuels

$$\vec{p}(AX_m) = \sum_{i=1}^m \vec{p}_i$$

Le moment dipolaire étant une grandeur vectorielle, cette somme peut être nulle ou non.

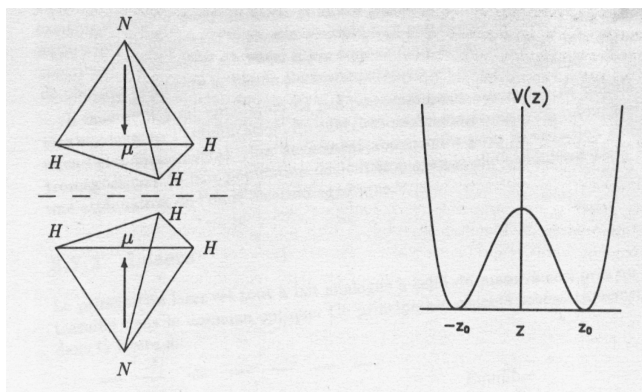
Les molécules de BeH_2 ou de BH_3 sont apolaires. La molécule d'eau est une molécule polaire. De manière générale, une molécule est polaire chaque fois que les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas avec l'atome central A ; c'est le cas lorsque l'atome central porte des ligands X et X' différents ou des doublets non liants (sauf pour les configurations AX_2E_3 et AX_4E_2).

4.5 Inversion atomique : la molécule d'ammoniac

4.5.1 Etude structurale

La molécule d'ammoniac est composée de 4 noyaux et de 10 électrons ; elle a une structure pyramidale, dont la base est un triangle équilatéral dont les sommets sont les atomes d'hydrogène. La longueur de la liaison $N - H$ à l'équilibre est de 101,4 pm, et l'atome d'azote est à une distance $z_o = 38 \text{ pm}$ du plan de base. Cette molécule a un moment dipolaire dirigé de l'azote vers le centre du triangle équilatéral, valant $4,9 \cdot 10^{-30} \text{ C.m.}$

Si on trace l'énergie potentielle de l'ammoniac NH_3 en fonction de la distance z de l'azote au plan de base, on obtient le double puits suivant.



Cette figure est symétrique par rapport au plan $z = 0$ contenant les hydrogène ; elle possède deux minima de même valeur par rapport aux minima, 0,26 eV, situés en $z = z_o$, et un maximum en $z = 0$.

A priori, l'état fondamental et même le premier état excité sont en regard de ce double puits *dégénérés* : il y a en effet deux états distincts localisés dans la partie gauche et dans la partie droite du puits. La hauteur de la barrière étant finie (0,26 eV), la molécule peut d'un point de

vue quantique passer d'une configuration à l'autre par **effet tunnel**.

Conséquence directe de ce phénomène : la levée de dégénérescence des deux niveaux d'énergie précédents. En considérant l'état fondamental, les deux niveaux se retrouvent séparés de $9,8 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$. La fonction d'onde de chacun des niveaux s'étend alors sur l'ensemble des deux puits et ne reste plus localisée dans l'un des deux. Le puits total étant symétrique, ces fonctions d'onde ont une parité définie, paire ou impaire, la fonction symétrique étant celle de plus basse énergie. Toutes deux peuvent être construites sur les fonctions d'onde de l'état fondamental dégénéré (respectivement localisées dans la partie gauche (atome N en position supérieure) ou dans la partie droite (atome N en position inférieure) du puits). Ces deux configurations ne sont donc pas des états stationnaires de l'hamiltonien total de telle sorte que la molécule (et le moment dipolaire qui lui est associé) s'inverse périodiquement.

Ainsi, le premier état de la molécule NH_3 n'est qu'à $9,8 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$ de l'état fondamental. Les autres niveaux d'énergie (électroniques, vibrationnels ou rotationnels) sont situés beaucoup plus haut ; une séparation de $9,8 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$ correspond à une transition de fréquence $\nu = 23,8 \text{ GHz}$ soit à une longueur d'onde de $\lambda = 12,5 \text{ mm}$ située dans le domaine des ondes centimétriques (micro-ondes ou hyperfréquences).

4.5.2 Principe du maser à ammoniac

A température ordinaire, les populations des deux niveaux sont à peu près identiques. La première opération à effectuer pour observer l'effet maser est de réaliser l'inversion des populations. Dans ce but, on fait passer un jet de gaz ammoniac bien collimaté dans un champ électrique statique $\vec{E}$ inhomogène. La valeur de ce dernier doit être faible comparée au champ électrique interne régnant au niveau de la molécule de façon à ne pas induire de changement dans la géométrie de celle-ci (le champ est homogène à l'échelle de la molécule).

Dans ces conditions, par suite de l'interaction entre le moment dipolaire $\vec{\mu}$ de la molécule et du champ $\vec{E}$, on constate que l'énergie du fondamental est légèrement abaissée alors que celle du niveau excité est légèrement augmentée. L'inhomogénéité de $\vec{E}$ permet, tout comme dans l'expérience de Stern et Gerlach, une séparation du jet d'ammoniac en deux faisceaux selon l'état quantique dans lequel se trouvent les molécules. On dirige alors le faisceau excité vers une cavité résonante accordée à la fréquence $\nu_o = 23,8 \text{ GHz}$, constituée de deux plans parallèles, séparés d'une distance D , percés chacun d'un trou pour assurer la circulation de gaz ammoniac. Dans cette cavité, il s'établit un régime d'ondes électromagnétiques stationnaires de nombre d'onde

$$k = n \frac{\pi}{D}$$

où n est un entier. La distance D est ajustée de manière à ce que k corresponde à la fréquence de résonance $\nu_o = 23,8 \text{ GHz}$.

Une onde électromagnétique stationnaire entre deux plans perpendiculaires à l'axe (Oz) est un ensemble de photons qui vont et viennent entre ces deux plans. Si l'un des photons rencontre une molécule excitée, il peut y avoir *émission stimulée*, ie création d'un photon de même nature que le premier. Ce photon s'ajoute aux précédents et peut à son tour contribuer au phénomène d'émission stimulée : il y a **amplification**, le nombre total de photons augmente, et l'onde électromagnétique s'intensifie.

Il faut qu'il y ait circulation de gaz pour maintenir l'inversion de population et conserver l'amplification. En effet, lorsque ces molécules retournent dans l'état fondamental, elles deviennent absorbantes pour la radiation électromagnétique. Si leur population devient trop grande, elles conduisent à une atténuation de l'onde.

Conclusion