

Architecture moléculaire

1) La liaison covalente localisée : le modèle de Lewis

1) De l'atome aux édifices polyatomiques

Dans la nature, les atomes se rencontrent très rarement à l'état isolé. Ils tendent à se regrouper pour constituer des édifices polyatomiques qui mettent en jeu un nombre déterminé d'atomes, nombre dont rend compte la formule chimique.

Le passage spontané de l'état atomique à l'état d'édifice polyatomique résulte de la loi générale d'évolution thermodynamique des systèmes : tout système évolue spontanément vers l'état qui minimise son énergie globale.

Les interactions intramoléculaires qui assurent la cohésion d'une molécule isolée ne dépendent, en première approximation, que des caractéristiques des atomes, en particulier de leur structure électronique.

Les molécules sont des assemblages d'atomes liés par des liaisons chimiques résultant d'interactions entre les électrons les plus externes des atomes : les électrons de valence. Les électrons de cœur sont trop fortement attirés par le noyau pour contribuer à l'établissement des liaisons chimiques.

2) Modèle de Lewis

La première explication raisonnée de la liaison chimique dans les composés moléculaires a été proposée par G. LEWIS en 1916. Il imagina le concept de liaison covalente résultant de la mise en commun d'une ou de plusieurs paires d'électrons de valence par deux atomes.

G. LEWIS considérait intuitivement que le rôle de la paire d'électrons était d'attirer à elle les noyaux, les rapprochant ainsi l'un de l'autre.

L'étude de la configuration électronique des atomes a montré que leurs électrons sont décrits par des orbitales atomiques. Les orbitales de valence (décrivant les électrons de valence) peuvent être occupées par un seul électron alors dit électron célibataire, ou par deux électrons aux spins appariés ; certaines orbitales de valence peuvent rester vacantes.

La constitution d'une paire électronique entre deux atomes A et B peut en fait résulter de deux types d'association différents :

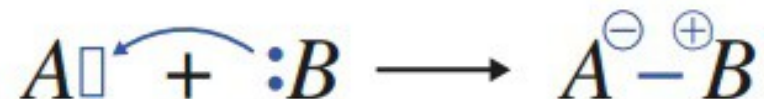
- Les deux atomes, A et B, apportent chacun un électron (schématisé par un point) à la liaison chimique (schématisée par un tiret) :



La liaison A – B constitue une **liaison covalente**.

- Si l'un des atomes (B) mis en jeu possède au moins un doublet d'électrons (schématisé par un tiret) et l'autre atome A possède une orbitale de valence vacante correspondant à une lacune électronique (schématisée par un rectangle vide). Alors le donneur B fournit une de ses paires déjà constituées à la liaison. L'accepteur A met alors en jeu l'une de ses orbitales de valence libre.

La liaison résulte de la mise en commun du doublet apporté par B que A peut accepter grâce à sa lacune électronique selon :



C'est une **liaison de coordination**.

L'édifice A – B obtenu est globalement neutre car les atomes A et B sont initialement non chargés. Cependant, la mise en commun par B de ses deux électrons se traduit :

- pour B par la perte formelle d'un électron et l'apparition d'une charge formelle +e ;
- pour A par le gain formel d'un électron et l'apparition d'une charge formelle –e.

Lors de cette association entre un accepteur A et un donneur B, l'attaque chimique s'effectue toujours par l'intermédiaire du doublet fourni par l'atome donneur. Elle est conventionnellement représentée par une flèche courbe.

Ccl : Dans une liaison covalente, les paires électroniques qui associent deux atomes résultent de la mise en commun d'électrons de valence pouvant provenir des deux atomes ou d'un seul.

RQ : Dans les deux types de liaison, une fois la liaison A – B formée, il devient impossible de retrouver l'origine des électrons de la paire qui la constitue (principe d'indiscernabilité).

3) La règle de l'octet

Le nombre de liaisons covalentes susceptibles d'être formées par un atome dépend du nombre d'électrons célibataires qu'il possède (aptitude à former des liaisons covalentes classiques), mais aussi du nombre de doublets propres de valence et d'orbitales vacantes de valence (aptitude à constituer des liaisons de coordination) qui l'entourent.

A l'exclusion de l'hélium, tous les gaz nobles présentent une configuration de valence $ns^2 np^6$; leurs huit électrons de valence constituent alors quatre doublets autour du noyau, en un ensemble appelé octet.

Règle de l'octet : Les atomes d'un édifice polyatomique tendent à partager autant de doublets d'électrons qu'il leur en est nécessaire pour la réalisation de leurs octets.

Autrement dit, dans une molécule, les atomes mettent en commun leurs doublets afin que chacun tende vers la configuration des gaz nobles.

Pour l'atome d'hydrogène ($Z = 1$), dont le numéro atomique est inférieur à celui de l'hélium ($Z = 2$), la structure électronique recherchée est un duet constitué d'un doublet d'électrons : c'est la règle du duet.

Cette règle permet de déterminer la valence d'un atome, c'est-à-dire le nombre x de liaisons covalentes auxquelles peut participer cet atome.

Le nombre x de liaisons covalentes que peut former un atome dépend directement du nombre N_v de ses électrons de valence ; pour $N_v \geq 4$:

$$x = 8 - N_v$$

L'hydrogène doit former une liaison pour acquérir la structure électronique de l'hélium : il est monovalent.

Le fluor est monovalent, l'oxygène divalent, l'azote trivalent et le carbone tétravalent.

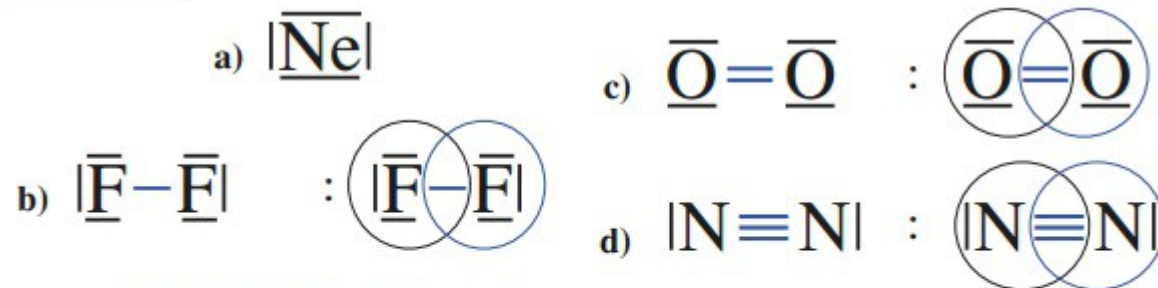
Liaisons covalentes simples ou multiples ?

L'exemple des molécules diatomiques homonucléaires, de formule générale A_2 , de la seconde période permet d'illustrer l'existence de plusieurs types de liaisons. Ces molécules contiennent alors $2 N_v$ électrons de valence à répartir afin que chaque atome suive la règle de l'octet.

La règle des « $8 - N_v$ » indique que chaque élément doit former, avec son voisin, un nombre de liaisons d'autant plus grand que N_v est petit. Le modèle de Lewis prévoit ainsi la formation d'une liaison covalente multiple : double dans le cas du dioxygène, triple dans celui du diazote. On pourrait envisager l'existence d'une liaison quadruple pour le dicarbone. Mais les études réalisées sur cette entité infirment cependant cette hypothèse.

La liaison simple qui se forme dans la molécule F_2 est dirigée selon l'axe de la molécule, arbitrairement défini comme axe (Oz). Elle sera désignée sous le nom de liaison sigma, et notée σ , dans une théorie plus moderne que le modèle de Lewis, la théorie des orbitales moléculaires.

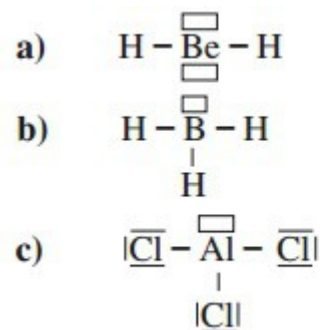
Lorsque plusieurs liaisons s'établissent entre deux atomes, seule l'une d'entre elles est axiale, donc de type σ . La ou les autres s'établissent dans un (ou des) plan(s) ((xOz) et/ou (yOz), selon les cas) contenant l'axe internucléaire. Dans la théorie des orbitales moléculaires, elles s'appellent liaisons pi, et seront notées π .



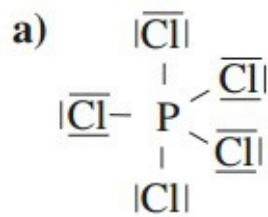
Multiplicité des liaisons dans les molécules homonucléaires A_2 . Chacun des atomes suit la règle de l'octet.

Limites du modèle de l'octet

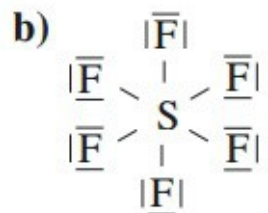
* Les atomes de certains édifices polyatomiques sont entourés de moins de 8 électrons. G. LEWIS, face à l'existence de ces molécules, a imaginé le concept d'octet réduit qui traduit leur caractère déficitaire, ou lacunaire, en électrons et a prévu qu'elles auront tendance, à l'instar d'atomes au cortège électronique insaturé, à jouer le rôle d'accepteur (liaison de coordination).



La règle de l'octet n'est pas suivie par les atomes de béryllium dans BeH_2 (a) ; de bore dans BH_3 (b) ; d'aluminium dans AlCl_3 (c).



L'atome de phosphore est entouré de dix électrons dans PCl_5 (a) ; l'atome de soufre est entouré de douze électrons dans SF_6 (b).



* À partir de la troisième période, la règle de l'octet peut ne pas être suivie. En effet, dans certaines espèces, pourtant stables, des atomes sont entourés de plus de quatre doublets, et donc de plus de huit électrons.

Un composé dont un atome engage plus de quatre liaisons simples est dit hypervalent.

À partir de la 4ème période, le remplissage progressif des orbitales ns, (n-1)d, puis np peut mettre en jeu jusqu'à 18 électrons. Il y a une extension de la règle de l'octet, la règle des dix-huit électrons :

Les atomes peuvent engager des liaisons de façon à tenter d'acquérir l'environnement électronique du gaz noble qui les suit dans la classification :



Les atomes des éléments de la seconde période ne peuvent jamais être entourés de plus de huit électrons. Les atomes des éléments des périodes suivantes peuvent être entourés de plus de huit électrons.

Exemple : Considérons l'environnement électronique du fer dans l'ion $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$:

La configuration électronique à l'état fondamental de l'atome de fer ($Z = 26$) est : $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$. L'ion fer (II) Fe^{2+} a donc pour configuration électronique à l'état fondamental $[\text{Ar}] 3d^6$. Il possède donc six électrons de valence.

Cet ion est lié à chacune des six molécules d'eau par une liaison de coordination qui met en jeu un doublet libre de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau ; $6 \times 2 = 12$ électrons sont ainsi mis en jeu. Le fer est donc entouré de $12 + 6 = 18$ électrons de valence dans l'ion $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Il a alors la structure électronique du krypton.

Autres limites :

De plus, l'expérience montre que les molécules de dibore B_2 et de dioxygène O_2 sont paramagnétiques : elles doivent donc posséder des électrons célibataires. Cependant, le modèle de Lewis et la règle de l'octet n'y font apparaître que des électrons appariés

On connaît maintenant des composés du krypton et du xénon, ce qui montre que ces atomes ne sont donc pas vraiment inertes d'un point de vue chimique. Malgré ses limites, le modèle de Lewis est encore très utile.

4) Représentation de Lewis

La représentation (ou formule) de Lewis est un schéma plan, visualisant la répartition des électrons de valence des différents atomes dans l'édifice considéré ; c'est donc un mode de description bidimensionnelle. Elle ne représente pas la disposition spatiale des atomes de l'édifice.

Méthode pour obtenir la formule de Lewis d'une molécule :

1) À partir des configurations électroniques des atomes constituant l'espèce considérée, décompter l'ensemble N_e des électrons de valence de cette espèce : N_e représente la somme des N_v électrons de valence de chaque atome, modulée, dans le cas d'un ion, du nombre de charge z de celui-ci :

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

Le nombre D de doublets électroniques à répartir dépend de la parité de N_e : $D = N_e / 2$ doublets si N_e est pair, $D = N_e - 1 / 2$ doublets et il reste un électron célibataire si N_e est impair.

Exemple avec la molécule de formule brute HCO_2H :

$$N_e = 2 + 4 + 2 \cdot 6 = 18 e^-$$

$$\text{Donc } D = 18/2 = 9 \text{ doublets}$$

2) Disposer les symboles chimiques des atomes afin que les atomes terminaux entourent les atomes centraux (les atomes d'hydrogène à caractère acide sont à lier à des atomes d'oxygène si cet élément est présent, à l'atome central par défaut).

3) Utiliser d'abord les doublets pour former des liaisons simples entre atomes centraux et chacun de leurs voisins.

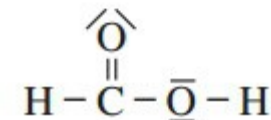
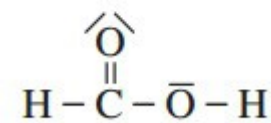
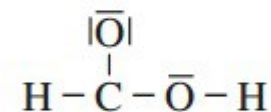
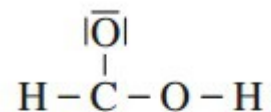
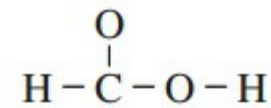
4) Compléter l'octet de chaque atome externe en lui rajoutant le nombre de doublets nécessaire.

Dans ce type d'écriture, les halogènes terminaux ne participent qu'à une liaison simple et ont alors besoin de trois doublets libres supplémentaires.

5) Reporter tous les doublets restants (et l'électron célibataire quand N_e est impair) sur les atomes centraux en commençant par ceux qui engagent le moins de liaisons et examiner si ceux-ci respectent ou non la règle de 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 éventuelle.



Espèces présentant des charges formelles :

De nombreuses espèces présentent des charges formelles. Pour les déterminer, il est commode de déterminer le nombre N_a d'électrons de valence attribués à chaque atome de l'édifice en admettant les règles suivantes :

- 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 localisé.

Le calcul de N_a est formel puisque le partage de la paire liée ne tient aucun compte de la fréquente différence d'électronégativité qui caractérise les deux atomes.

La comparaison de ce nombre N_a d'électrons au nombre N_v d'électrons de valence réel de l'atome donne le nombre de charge formelle z_F qui le caractérise : **$z_F = N_v - N_a = N_v - (\text{nbre } e^- \text{ libre} + \text{nombre de liaisons})$**

La somme des charges formelles des atomes constituant l'espèce chimique considérée est toujours égale à la charge électrique globale de celle-ci, ce qui peut être traduit par :

$$\sum z_F = 0 \text{ pour une molécule}$$

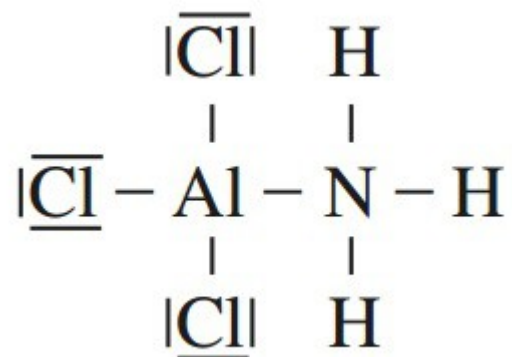
$$\sum z_F = z \text{ pour un ion de charge } q = z. e$$

Exemple avec l'édifice Cl_3AlNH_3 :

L'atome d'aluminium ($Z = 13$), avec pour configuration électronique dans son état fondamental $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$, possède trois électrons de valence, $N_v(\text{Al}) = 3$; l'atome de chlore ($Z = 17$), avec pour configuration électronique dans son état fondamental $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, en possède sept, $N_v(\text{Cl}) = 7$, l'atome d'azote en possède 5 et celui d'hydrogène 1.

D'où le nombre d'électrons de valence à prendre en compte :

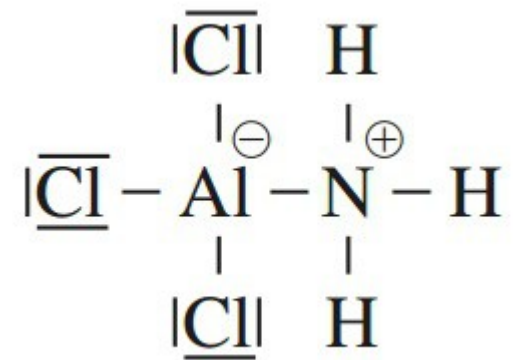
$N_e = 3 * 7 + 3 + 5 + 3 * 1 = 32$ soit 16 doublets à placer.



Dans cet édifice, l'atome d'aluminium dispose de 4 doublets liants, nous pouvons donc lui attribuer 4 électrons de valence et un nombre de charge formelle $z_f = N_v - N_a = 3 - 4 = -1$, l'atome d'azote dispose également de 4 doublets, soit $N_a = 4$ et $z_f = N_v - N_a = 5 - 4 = +1$.

Les atomes de chlore disposent de trois doublets libres et d'un doublet liant, soit $N_v = N_a$ et $z_f = 0$. Les atomes d'hydrogène disposent d'un doublet liant, soit $N_v = N_a$ et $z_f = 0$.

La représentation de Lewis de cet édifice s'en déduit :



RQ : Les charges formelles ne correspondent pas à des charges portées réellement par les atomes.

Acides et bases de Lewis :

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 présentera alors une tendance naturelle à pallier cette insuffisance.

Un acide de Lewis est un accepteur de doublet.

Les propriétés acides de BF_3 sont particulièrement intéressantes : ne comportant aucun atome d'hydrogène, il ne saurait être un acide de Bronsted (par définition : donneur de proton H^+). C'est, en revanche, un acide de Lewis.

Selon la définition de Lewis, une base est un donneur de doublet.

5) Caractéristiques d'une liaison covalente

a) Longueur de liaison

La longueur d'une liaison A – B se définit comme la distance internucléaire, c'est-à-dire la distance d_{AB} séparant les noyaux correspondants à l'équilibre.

Elle dépend donc de la taille des atomes isolés.

Pour deux éléments donnés A et B, la distance est d'autant plus courte que la multiplicité de liaison est grande. Ainsi :

$$d_{C-C} > d_{C=C} > d_{C\equiv C}$$

$$d_{C-O} > d_{C=O} > d_{C\equiv O}$$

La distance d_{AB} associant un élément A à des homologues d'une même famille augmente en descendant dans leur colonne :

$$d_{H-F} < d_{H-Cl} < d_{H-Br} < d_{H-I}$$

Mais, elle diminue en revanche de la gauche vers la droite d'une même période :

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

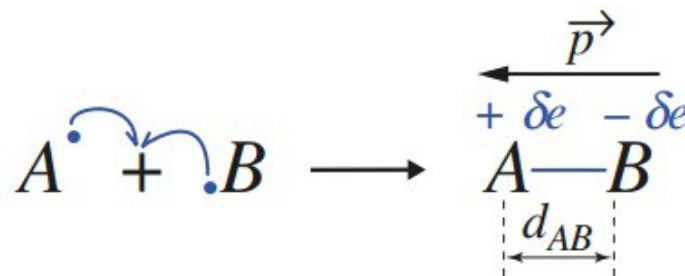
b) Énergie de liaison

L'énergie de liaison D_{AB} , caractérise l'énergie à fournir pour dissocier la molécule AB à l'état gazeux en deux radicaux $A\cdot$ et $B\cdot$, tous deux gazeux, selon l'équation : $AB (g) \rightarrow A (g) + B (g)$.

L'énergie d'une liaison AB est d'autant plus forte que la distance internucléaire d_{AB} est courte.

c) Polarisation

Lorsque des atomes A et B liés par liaison covalente présentent des électronégativités χ différentes, le doublet électronique ne joue plus un rôle symétrique à l'égard des deux atomes : quelle que soit la manière dont s'est constituée la liaison (covalence ou coordination), il tend, en général, à se rapprocher du plus électronégatif des deux atomes. Ainsi, dans le cas d'une liaison simple dans le cas où $\chi(A) < \chi(B)$:



Tout se passe comme s'il y avait un transfert électronique partiel de A, qui prend alors une charge partielle $q_A = + \delta e$, vers l'atome B qui prend la charge partielle $q_B = - \delta e$. La liaison prend alors un caractère ionique partiel ; elle est purement covalente pour $\delta = 0$, purement ionique pour $\delta = 1$. La valeur de δ , $0 < \delta < 1$, définit le pourcentage ionique de la liaison A–B.

La séparation des charges engendre un moment dipolaire p , colinéaire à la liaison, orienté du pôle – vers le pôle + du dipôle.

$$\vec{p} = q \cdot \vec{BA}$$

L'expression de sa norme s'en déduit :

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

Le moment dipolaire d'une liaison ionique pure est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$. Cette grandeur est très petite ; on préfère donc l'exprimer en debye, de symbole D ($1,00 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$).

Le pourcentage ionique I_{AB} de la liaison A–B, $I_{AB} = \delta$, se détermine en comparant le moment dipolaire expérimental p_{exp} au moment dipolaire théorique p_i obtenu dans le cadre d'une liaison purement ionique :

$$I_{AB} = \delta = \frac{p_{\text{exp}}}{p_i}$$

2) Liaison covalente délocalisée

1) Méthode de la mésomérie

Lorsque plusieurs représentations de Lewis peuvent être écrites pour un édifice polyatomique et que celles-ci ne diffèrent que par la répartition des électrons autour des noyaux, aucune de ces représentations ne décrit correctement la structure électronique réelle de cet édifice mais toutes participent à sa description. Ces représentations sont alors appelées formules mésomères, ou formules limites ou encore formules de résonance.

La méthode de la mésomérie consiste à écrire et utiliser l'ensemble de ces formules mésomères pour décrire la structure électronique réelle de l'édifice. La structure électronique réelle de l'édifice, ou hybride de résonance, est une moyenne pondérée des différentes formules mésomères.

Le passage d'une formule mésomère à l'autre se fait par déplacement d'électrons ; ces transferts peuvent être schématisés par des flèches.

Par exemple, pour la molécule d'ozone O_3 , on peut écrire :



Ces deux formules mésomères sont ici équivalentes et contribuent de la même manière à la description de la structure électronique réelle de l'ozone ; ce n'est pas toujours le cas. Pour éviter d'écrire des formules qui ne contribuent que très peu à la description de la structure réelle, on peut dégager certains critères de sélection pour établir les formules mésomères les plus contributives.

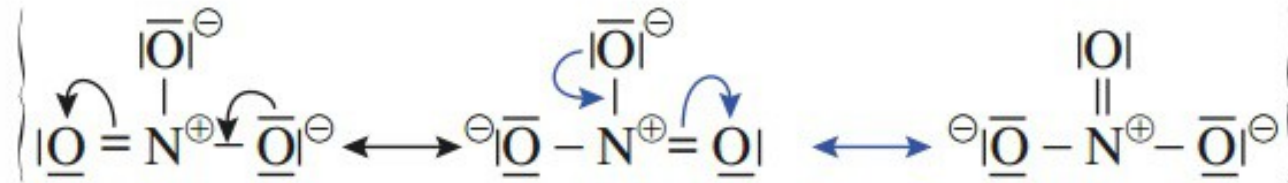
2) Degré de contribution des formules mésomères

Les formules mésomères les plus contributives doivent respecter au mieux les critères suivants :

- Les atomes de carbone, azote, oxygène et fluor doivent, lorsque c'est possible, respecter la règle de l'octet. Ce critère existe encore pour les autres atomes, mais il est alors moins important.
- Le nombre de charges formelles doit être limité : la somme des valeurs absolues des nombres de charge formelle doit être minimale. Les charges formelles de même signe doivent préférentiellement être portées par des atomes éloignés.

- Le signe des charges formelles doit être en accord avec les électronégativités des éléments mis en jeu. Ainsi, s'il y a une charge formelle négative, elle est préférentiellement portée par l'atome le plus électronégatif de l'édifice.

Exemple avec l'ion nitrate NO_3^- : trois mésomères équivalentes sont possibles :



L'hybride de résonance s'en déduit :

$$\begin{array}{c} \text{O}^- \text{ } ^{2/3} \\ \vdots \\ \text{O}^- - \text{N}^+ - \text{O}^- \\ \vdots \\ \text{O}^- \text{ } ^{2/3} \\ \text{ } ^{+1} \end{array}$$

3) Notion de liaison délocalisée

Déterminons les représentations de Lewis possibles pour le méthanal H_2CO et l'ion méthanoate, ou formiate, HCO_2^-

Méthanal : $N_e = 2 * 1 + 4 + 6 = 12$, soit $D = 6$.

On obtient alors les deux formules mésomères suivantes :



La seconde formule (pas de charge formelle et un octet d'électrons pour C et O) est celle qui contribue le plus à la description de la structure électronique réelle du méthanal ; la première traduit la polarisation de la liaison C – O. Ces deux formules diffèrent par le positionnement d'un doublet d'électrons. Cependant, ce doublet reste localisé au niveau du carbone et de l'oxygène.

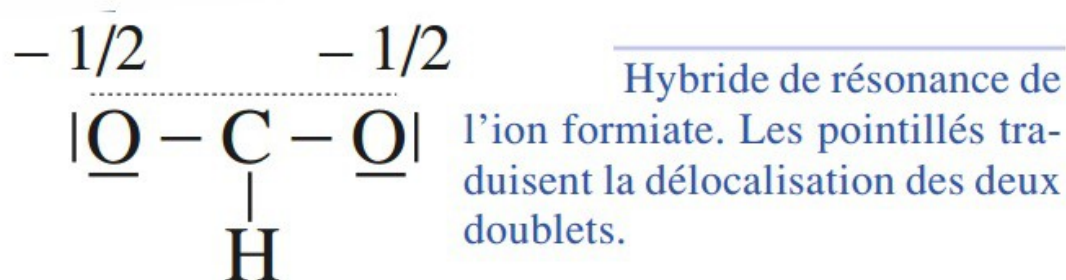
Pour l'ion formiate : $N_e = 1 + 4 + 2 * 6 - (-1) = 18$, soit $D = 9$.

On obtient alors les deux formules mésomères suivantes :



Ces deux formes sont équivalentes. Elles diffèrent par le positionnement de deux doublets d'électrons au niveau de trois atomes : on dit que les deux doublets sont délocalisés sur ces trois atomes ou encore que le doublet π de la double liaison est délocalisé.

Ces résultats sont en accord avec la longueur des liaisons carbone-oxygène dans ces deux édifices : 120 pm pour la double liaison C - O du méthanal et 127 pm pour les deux liaisons de l'ion formiate qui sont intermédiaires entre une simple liaison C - O (140 pm) et une double liaison C = O (120 pm).



3) Géométrie des édifices polyatomiques

La géométrie d'un édifice polyatomique, c'est-à-dire la disposition de ses atomes dans l'espace, peut être déterminée expérimentalement, par diffraction des rayons X par exemple. La méthode V.S.E.P.R., basée sur la répulsion des paires électroniques de la couche de valence, en permet une prévision qualitative.

1) Méthode V.S.E.P.R.

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

Toutes les paires d'électrons liantes et libres 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. Ces doublets se repoussent mutuellement et se localisent, dans des positions qui minimisent les répulsions électroniques. Ils sont alors le plus éloignés possible les uns des autres.

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

Dans ces conditions, la formulation V.S.E.P.R. du composé au niveau de l'atome central A s'exprime ainsi 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 E (doublets libres ou électron célibataire) qu'il possède en propre.

Il est donc nécessaire d'avoir établi la représentation de Lewis d'un édifice avant de rechercher la formulation V.S.E.P.R. au niveau d'un de ses atomes.

Exemple :

• l'acide hypochloreux HOCl de représentation de Lewis : $H - \bar{O} - \bar{Cl}$
a pour formule V.S.E.P.R., au niveau de l'atome d'oxygène central, AX_2E_2 :
l'édifice est donc coudé ;

2) Existence de formules mésomères

Lorsque la structure électronique réelle d'une molécule doit être décrite à l'aide de plusieurs formules mésomères, deux cas peuvent se présenter selon que les formules mésomères sont équivalentes et conduisent, ou ne conduisent pas, à une même géométrie.

Lorsque les formules mésomères ne sont pas équivalentes, on raisonne généralement sur les formules mésomères principales (les plus contributives).

3) Modification des angles de liaison

a) Influence des doublets libres

Les répulsions électroniques diffèrent selon les doublets mis en jeu. Du fait de l'attraction exercée par le noyau de l'atome X, une paire liante est toujours plus éloignée de l'atome central qu'une paire libre (ou non liante). Les interactions électroniques, toujours répulsives, seront alors plus importantes entre deux doublets libres qu'entre deux doublets liants ; l'interaction entre une paire libre et un doublet liant sera intermédiaire entre les deux.

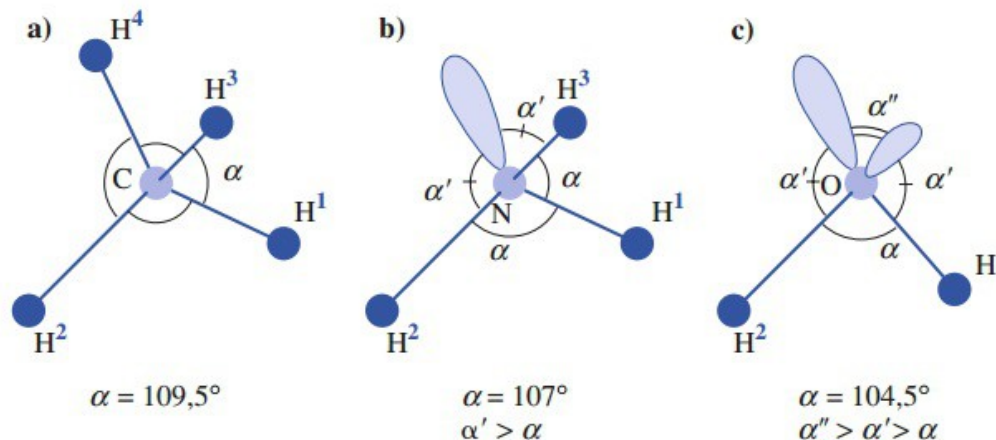
Les interactions répulsives se classent ainsi :
répulsion non liant / non liant > répulsion non liant / liant > répulsion liant / liant

C'est pour cette raison que :

- dans les structures de formulation V.S.E.P.R., AX_4E_1 , AX_3E_2 et AX_2E_3 , les doublets libres se placent dans les positions de la base triangulaire où ils sont le plus éloignés des autres doublets présents ;
- dans les structures de formule AX_4E_2 , ils se placent le plus éloignés possible l'un de l'autre.

Dans la pratique, la présence d'un doublet libre entraîne une déformation des angles.

Un doublet libre E provoque l'ouverture des angles E – A – X et la diminution des angles de liaison X – A – X.



b) Présence d'un électron célibataire

Dans la pratique, la présence d'un électron célibataire entraîne une modification des angles.

Un électron célibataire est moins répulsif qu'un doublet.

c) Influence des liaisons multiples

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

d) Influence de l'électronégativité

Plus un atome est électronégatif, plus il a tendance à attirer vers lui les doublets liants qu'il partage.

Ainsi, si l'atome central est plus électronégatif que les atomes auxquels il est lié, les doublets liants correspondants seront plus proches de lui ; ils vont s'écarter les uns des autres pour minimiser leurs répulsions : les angles entre les liaisons correspondantes augmentent.

Conclusion : les règles de Gillespie 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 liaison qui sont fournies par des déterminations expérimentales. Elles prévoient néanmoins l'évolution relative des angles X – A – X au sein d'une série de composés voisins.

4) Polarité des molécules

De nombreuses molécules possèdent un moment dipolaire et sont dites polaires.

Une liaison A – B présente un caractère ionique partiel, caractérisé par la valeur du moment dipolaire p , lorsque les deux atomes ont des électronégativités différentes. Cette propriété existe pour toutes les m liaisons d'une molécule AX_m . Le moment dipolaire de la molécule est donné, en première approximation, par la somme de tous les moments

individuels p_i :

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

Pour interpréter le caractère polaire ou apolaire d'une molécule, il est nécessaire de connaître sa géométrie.

a) Molécules apolaires

Dans une molécule apolaire, le barycentre des charges positives est confondu avec le barycentre des charges négatives. Les molécules homonucléaires diatomiques X_2 sont apolaires puisque la liaison $X - X$ associant deux atomes identiques n'est pas polarisée. Les molécules AX_m symétriques sont également apolaires.

b) Molécules polaires

Dans de nombreux cas, les molécules présentent un moment dipolaire permanent qui traduit le fait que le barycentre des charges positives et celui des charges négatives ne sont plus confondus.

Lorsque plusieurs formules mésomères décrivent la structure d'une molécule, les charges partielles éventuelles de l'hybride de résonance permettent de déterminer le barycentre des charges positives G_+ et celui des charges négatives G_- , si on connaît la géométrie de l'édifice. S'ils ne sont pas confondus, l'édifice est polaire et l'orientation du moment dipolaire se déduit de celle du vecteur G_-G_+ .