

A.III - STRUCTURE DE LA MATIÈRE

1. Différents types de structures chimiques

• Les éléments ayant de grandes différences d'électronégativité forment des composés essentiellement ioniques ; ceux ayant des électronégativités voisines forment des composés essentiellement covalents.

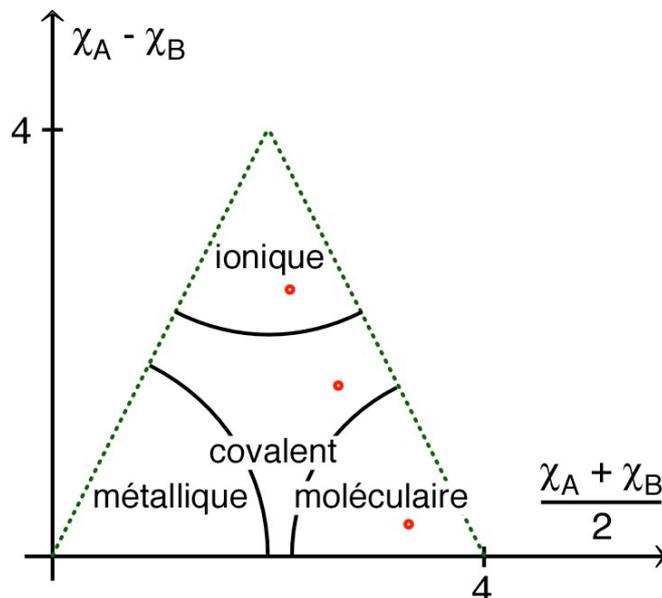
On peut ainsi comparer les hydroxydes :

◊ NaOH est ionique (Na^+ et OH^-) ;

◊ Cl-OH est covalent ;

◊ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est plutôt ionique dans les solvants "polaires" mais plutôt covalent dans les solvants "non polaires".

◊ remarque : ceci peut se préciser à l'aide du "triangle de Ketelaan", montrant la différence des électronégativités en fonction de leur moyenne.



• Parmi les composés covalents, ceux dont les électronégativités sont faibles forment des liaisons "métalliques", plutôt délocalisées ; ceux dont les électronégativités sont grandes forment des molécules par liaisons covalentes localisées. La limite entre métaux et "non-métaux" est aux environs de $\chi = 2$.

On peut ainsi comparer les cristaux :

◊ l'élément Fe donne des cristaux métalliques par regroupement d'atomes individuels liés collectivement ;

◊ l'élément O donne des cristaux moléculaires par regroupement de molécules O_2 ; l'interaction entre deux molécules voisines y est beaucoup plus faible que la liaison covalente (double) entre les deux O d'une molécule.

☞ remarque : la conductivité électrique des métaux est due à la mise en commun "délocalisée" d'électrons sur l'ensemble des atomes.

• L'hydrogène, élément "intermédiaire" bien que plutôt non-métallique, peut donner des "hydrures" aussi bien avec les métaux (par exemple NaH) qu'avec les non métaux (par exemple HCl).

◊ remarque : le chlorure d'hydrogène HCl n'est pas l'hydrure de chlore (ClH).

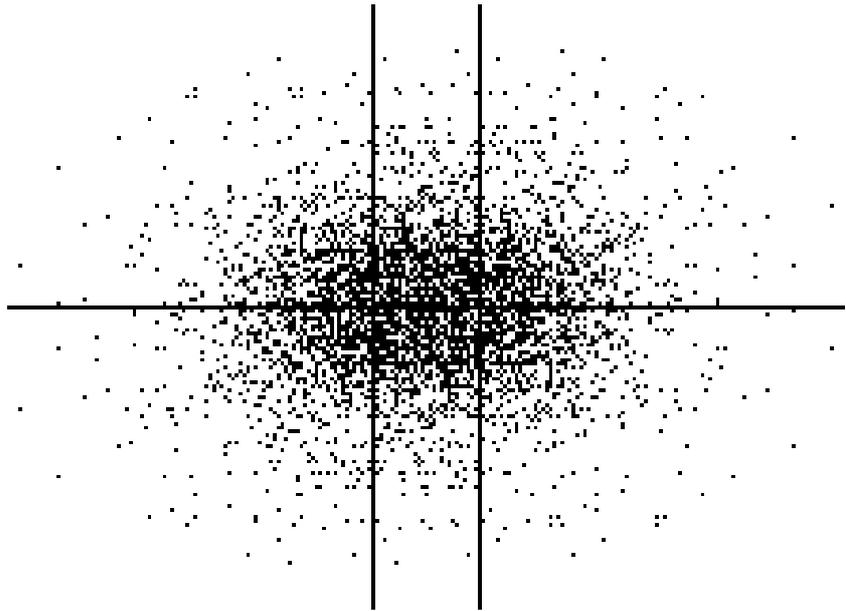
📖 *exercice n° 1.*

2. Structure des molécules et ions covalents

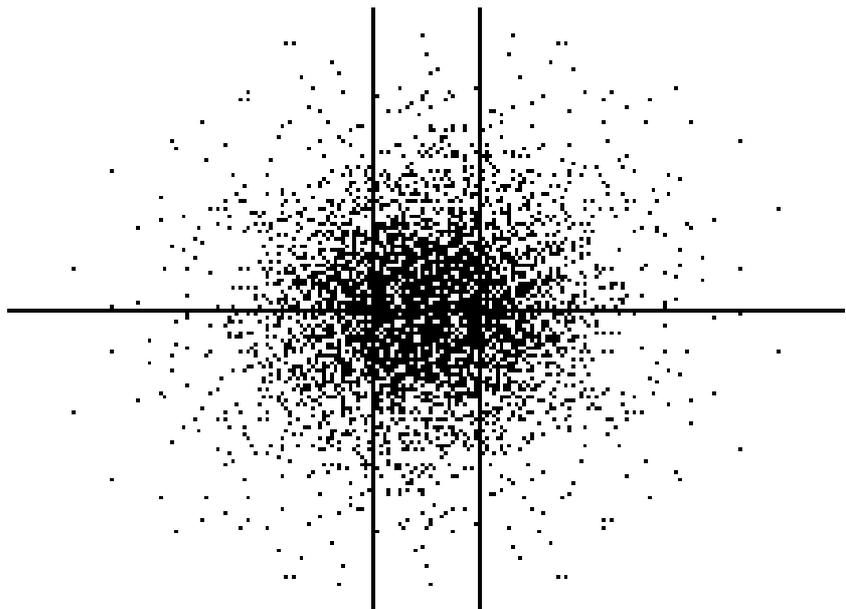
2.1. Notion de liaison covalente

- Le “recouvrement” d’orbitales atomiques peut donner une liaison covalente en augmentant la probabilité de présence des électrons entre deux noyaux d’atomes ; ceux ci sont alors attirés par effet électrostatique et quantique.

deux atomes H accolés :



molécule H_2 :



2.2. Stabilité des espèces covalentes et théorie de Lewis

• La formation des molécules suit des règles de stabilité ; la première règle correspond à des “partages” d’électrons donnant des niveaux complets : doublet (ou “duet”) au niveau 1 ; octet au niveau 2...

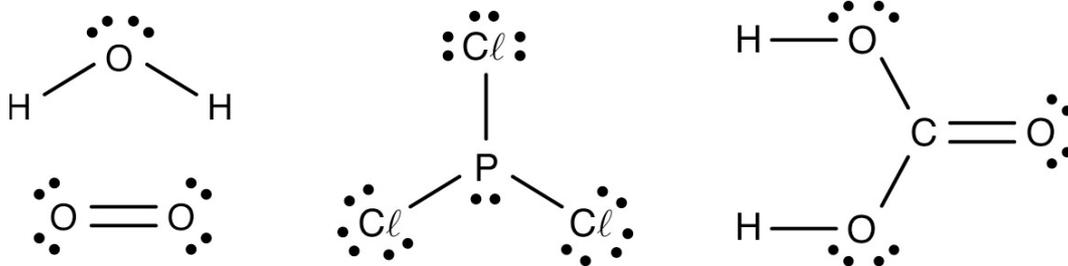
Toutefois, l’effet est quasi-négligeable à partir du niveau 3 (on n’observe pratiquement pas de règle du “décaoctet”), car :

- ◊ les orbitales (n)d se remplissent après les orbitales (n+1)s ;
- ◊ l’encombrement stérique est important à partir du niveau 3.

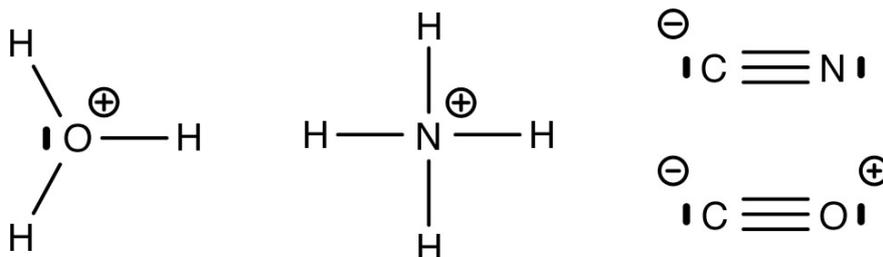
◊ remarque : les “18 électrons” décrivant l’ion complexe $\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\}^{2+}$ ne correspondent pas à $(3s^2 3p^6 3d^{10})$ mais à $(3d^{10} 4s^2 4p^6)$.

• La seconde règle de stabilité correspond aux sous-niveaux complets ; ceci accentue l’importance de la règle de l’octet.

• On explique ainsi les espèces telles que : H_2O , O_2 , PCl_3 , H_2CO_3 (avec “hybridation” selon le cas).



• De même en considérant des “charges formelles” on explique l’existence d’espèces chimiques telles que : H_3O^+ , NH_4^+ , CN^- , CO .



exercice n° II.

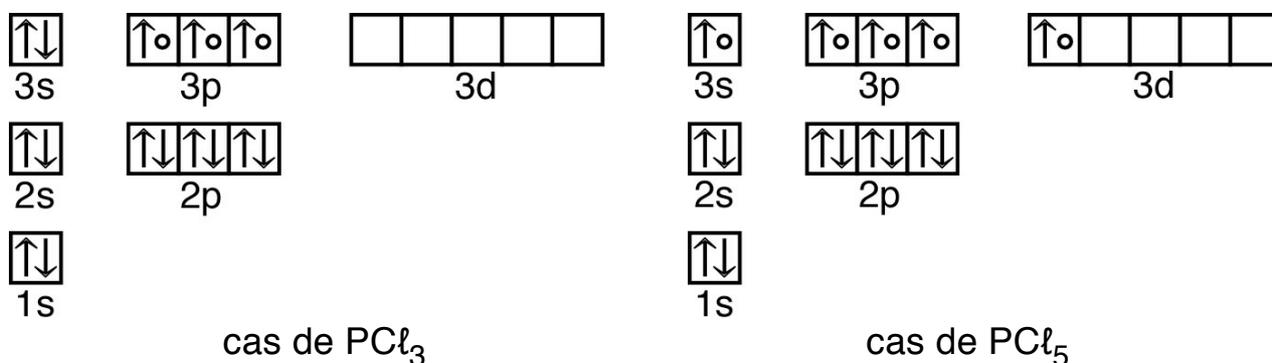
2.3. Règle d'appariement

• La troisième règle de stabilité correspond à l'appariement des électrons de valence (avec éventuellement des transitions entre les sous niveaux), essentiellement à partir du niveau 3.

Ainsi PCl_5 , SO_2 et SO_3 ne vérifient pas la règle de l'octet mais font intervenir la règle d'appariement.

• Pour les chlorures de phosphore, la structure électronique "normale" du phosphore ($Z = 15$) est $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3)$. La règle de l'octet conduit "normalement" à trois liaisons covalentes simples et on obtient ainsi PCl_3 .

Toutefois, vu la faible différence d'énergie entre les sous-niveaux 3s, 3p et 3d, le phosphore passe facilement à la structure $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^1)$ et conduit par "appariement" à la formation de cinq liaisons covalentes simples ; on obtient ainsi PCl_5 .



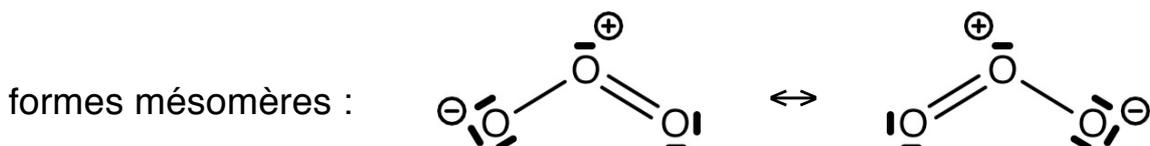
◇ remarque : ces représentations sont approximatives car, lors de la formation des liaisons, les orbitales atomiques 3s, 3p et 3d sont modifiées pour devenir des orbitales moléculaires (cet effet est appelé "hybridation").

 *exercice n° III.*

2.4. Mésomérie

• On observe en outre dans certains cas une stabilisation par formation de liaisons plus ou moins délocalisées.

C'est ainsi le cas pour : C_6H_6 , $CH_3CO_2^-$, O_3 .



◇ remarque : NO_2 (partiellement dimérisé en N_2O_4 selon la température) est relativement stable bien que ne vérifiant pas les règles de stabilité.

 *exercice n° IV.*

3. Théorie de Gillespie (VSEPR)

3.1. Principe et notations

• Cette théorie suppose que toutes les paires d'électrons de valence (liantes ou non) se "repoussent" (effet électrostatique et quantique) et se placent donc autour de l'atome "central" dans des positions les plus séparées que possible.

Cette hypothèse, assez bien confirmée par l'expérience, permet de prédire la forme des molécules sans se préoccuper en détail des orbitales moléculaires (différentes de celles des atomes constitutifs).

• Pour une molécule de type AX_m , où "A" désigne l'atome "central" et où " X_m " désigne m atomes "périphériques" liés à l'atome central, on précise la disposition structurale en comptant (d'après les règles de valence) les doublets non liants : on obtient ainsi une notation de structure : AX_mE_n .

Par exemple, pour la molécule H_2O , la structure de Lewis est : $\text{H}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-\text{H}$ et (autour de l'atome O), la structure peut être notée : AX_2E_2 (deux atomes périphériques H et deux doublets non liants).

◇ remarque : ceci peut aussi s'appliquer à des structures complexes où les "X" désignent des groupes chimiques liés à l'atome considéré comme "central".

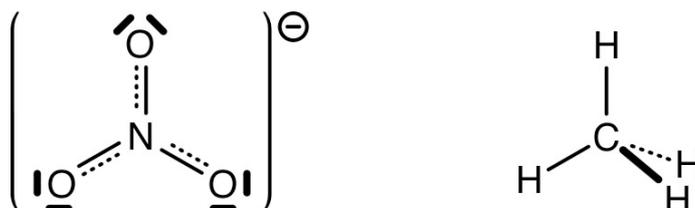
3.2. Application aux cas simples

• Les molécules diatomiques étant forcément linéaires, les cas les plus simples correspondent à $m + n = 2$ avec la structure AX_2E_0 ; la molécule est alors linéaire : $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$; $\text{O}=\text{C}=\text{O}$.

• Les cas avec $m + n = 3$ sont assez simples ; ils donnent une géométrie plane basée sur le triangle équilatéral, mais il faut distinguer deux situations :

◇ AX_3E_0 donne des molécules triangulaires : AlCl_3 , NO_3^- (avec mésomérie), CH_3^+ (avec une orbitale vacante ; ne vérifiant pas la règle de l'octet) ;

◇ AX_2E_1 donne des molécules coudées ($\approx 120^\circ$) : SnCl_2 , SO_2 .



• Les cas avec $m + n = 4$ sont encore simples ; ils donnent une géométrie basée sur le tétraèdre régulier, pour lequel il faut distinguer trois situations :

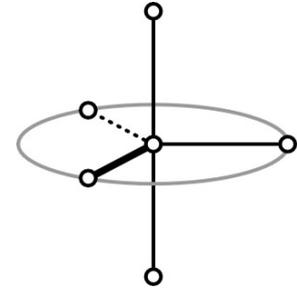
◇ AX_4E_0 donne des molécules tétraédriques comme : CH_4 , SO_4^{2-} ;

◇ AX_3E_1 donne des molécules pyramidales à base triangulaire (angles $\approx 109^\circ$ entre liaisons) : NH_3 , ClO_3^- ;

◇ AX_2E_2 donne des molécules coudées ($\approx 109^\circ$) : NH_2^- , H_2O .

3.3. Cas plus complexes

• Les cas avec $m + n = 5$ conduisent à une géométrie basée sur la bipyramide trigonale (dont la “base” est un triangle équilatéral), pour laquelle il faut distinguer quatre situations :



◇ AX_5E_0 donne des molécules bipyramidales à base triangulaire : PCl_5 ;

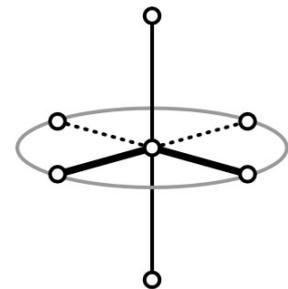
◇ AX_4E_1 donne des molécules en tétraèdre (non régulier) : IOF_3 ;

◇ AX_3E_2 donne des molécules en “T” : BrF_3 ;

◇ AX_2E_3 donne des molécules linéaires : I_3^- .

☞ remarque : d’une façon générale, les groupes les plus gros se placent prioritairement sur les positions équatoriales des bipyramides trigonales.

• Les cas avec $m + n = 6$ conduisent à une géométrie basée sur l’octaèdre (bipyramide dont la “base” est un carré), pour laquelle on distingue entre autres :



◇ AX_6E_0 donne des molécules octaédriques : $Cu(H_2O)_6^{2+}$;

◇ AX_5E_1 donne des molécules pyramidales à base carrée : BrF_5 ;

◇ AX_4E_2 donne des molécules carrées : ICl_4^- ...

☞ remarque : d’une façon générale, les groupes les plus gros se placent en opposition ; s’il y en a deux, ceci définit alors artificiellement des positions “axiales”, mais s’il y en a quatre, ceci définit des positions équatoriales.

- Les cas avec $m + n \geq 7$ conduisent à une géométrie relativement “tassée” et moins systématiquement prévisible (par exemple : souvent basée sur la bipyramide pentagonale pour $m + n = 7$, mais avec des exceptions).

 *exercice n° V.*

3.4. Améliorations du second ordre

- En seconde approximation, toutes les directions ne sont pas équivalentes :
 - ◊ les orbitales non liantes sont un peu plus encombrantes que les orbitales de liaisons simples (les électrons, interagissant moins, se déplacent dans une zone plus étendue) ;
 - ◊ les orbitales non liantes sont par contre moins encombrantes que les liaisons doubles (qui correspondent à deux orbitales).

- Ainsi dans H_2O , l’angle des deux liaisons OH est de 105° seulement.

De même SF_4 (bipyramide trigonale) a le doublet non liant en position équatoriale, avec un angle de 101° seulement entre les deux F équatoriaux, et un angle de 174° seulement entre les deux F axiaux.

De même pour BrF_5 (bipyramide tétragonale) le doublet non liant fait un angle de 95° avec les quatre F “équatoriaux”.

 *exercice n° VI.*