

STRUCTURE DE LA MATIÈRE - corrigé des exercices

A. EXERCICES DE BASE

I. Différents types de structures

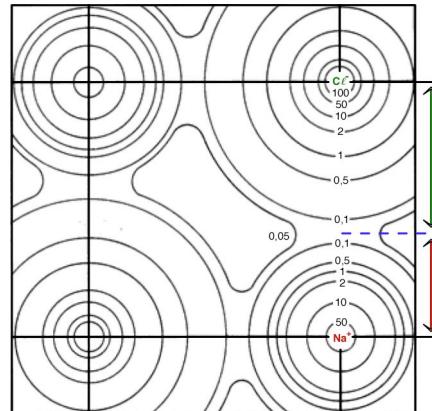
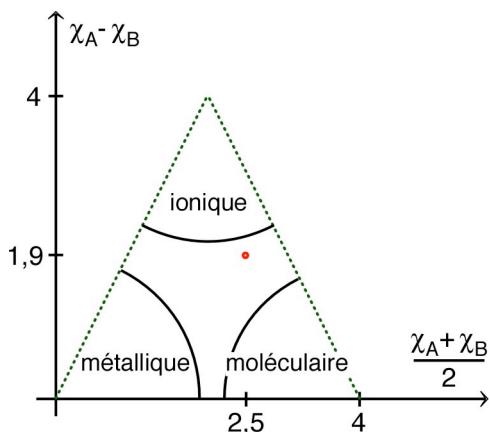
• La différence d'électronégativité entre C et H est faible ($0,35 < 2$ moyenne de l'échelle de Pauling) : leur interaction est donc de type covalent. Les deux électronégativités sont en outre plutôt grandes (supérieures à 2) : leurs liaisons covalentes sont plutôt fortes et localisées (le composé est moléculaire).

• La différence d'électronégativité entre Na (métal) et H (non métal) est plus grande, mais reste limitée ($1,25 < 2$) : leur interaction est covalente. La moyenne des électronégativités est plutôt grande ($1,75$ proche de 2) : leurs liaisons sont plutôt fortes et localisées (le composé est moléculaire très polarisé).

• La différence d'électronégativité entre Na et O est grande ($2,5 > 2$) : leur interaction est ionique. Par contre la différence d'électronégativité entre O et Cl est limitée ($0,3 < 2$) : leur interaction est covalente. Au total, le composé est constitué d'ions Na^+ et ClO_4^- .

• La différence d'électronégativité entre Al et Cu est faible ($0,3 < 2$) : leur interaction est covalente. Les électronégativités sont faibles (métaux) : leurs liaisons sont faibles et délocalisées (alliage métallique).

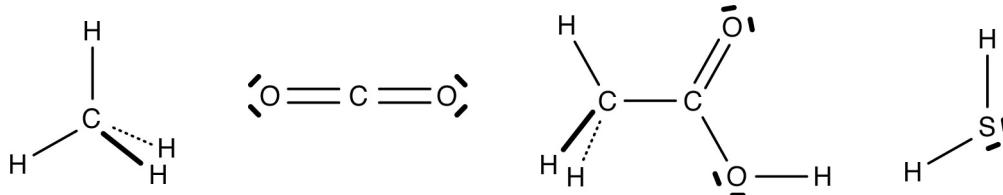
• La différence d'électronégativité entre Mn (métal) et O (non métal) est assez grande, mais reste limitée ($1,9 < 2$) : leur interaction est intermédiaire entre le type ionique et le type covalent. La moyenne des électronégativités est plutôt grande ($2,5 > 2$) : les liaisons covalentes éventuelles sont plutôt fortes et localisées (molécule très polarisé, ou ions liés par covalence). Ceci peut se préciser à l'aide du "triangle de Ketelaan" (ci-après) montrant la différence des électronégativités en fonction de leur moyenne.



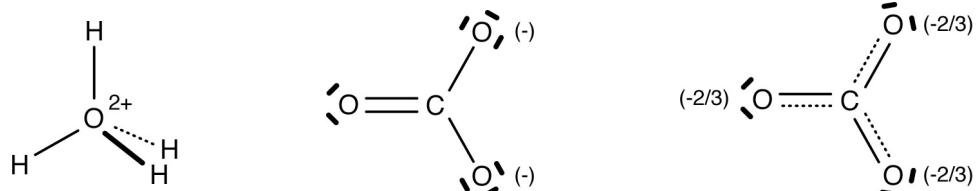
◊ remarque : pour améliorer la description, on peut mesurer la répartition de charge des électrons dans les cristaux ; si les constituants ont un caractère ionique, leurs limites correspondent à des minimums de la répartition des charges ; l'intégration de cette répartition dans chaque zone indique alors les charges respectives des ions ; ainsi pour NaCl (ci-dessus) on trouve $17,8 \pm 0,2$ électrons dans la zone de l'atome Cl (ion Cl^-) et $10,05 \pm 0,10$ électrons dans la zone de l'atome Na (ion Na^+).

II. Structures covalentes

- D'après les covalences de chacun des éléments, on peut proposer les schémas de Lewis suivants :

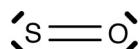


• D'une façon analogue, si l'atome O a une covalence 2, l'ion O^{2+} a une covalence 4, et l'ion O^- a une covalence 1 ; d'où les schémas de Lewis suivants (le troisième est la forme symétrisée du second par mésométrie) :

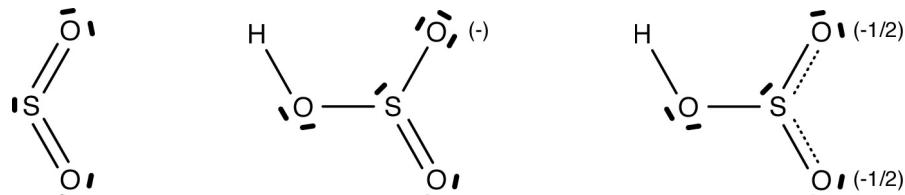


III. Structures covalentes

• L'atome de soufre a pour structure électronique ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$) et il a donc une covalence 2 pour aboutir à la règle de l'octet, d'où le schéma de Lewis ci-contre.



• Mais par hybridation, l'atome de soufre peut donner la structure ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 3d^1$) et il a alors une covalence 4 d'après la règle d'appariement, d'où les schémas de Lewis suivants (le troisième est la forme symétrisée du second par mésométrie) :



◊ remarque : dans les deux derniers schémas, on peut préciser que la disposition autour de l'atome S est tétraédrique, mais il n'est pas simple de représenter à la fois et distinctement les pointillés des liaisons délocalisées et les pointillés des liaisons vers l'arrière ; en outre, il n'est pas simple de représenter la disposition spatiale d'un doublet non liant (vers l'avant ou vers l'arrière).

• De même par hybridation, l'atome de soufre peut donner la structure ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^2$) et il a alors une covalence 6 d'après la règle d'appariement, d'où les schémas de Lewis suivants :



IV. Mésométrie

• Si l'atome O a une covalence 2, l'ion O⁻ a une covalence 1 ; d'après les covalences de C et H, on peut proposer pour HCO₃⁻ les schémas de Lewis suivants (le second est la forme symétrisée du premier par mésométrie) :



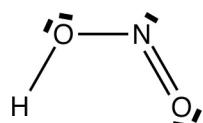
• Par hybridation, l'atome de soufre peut donner la structure (1s² 2s² 2p⁶ 3s¹ 3p³ 3d²) et il a alors une covalence 6 d'après la règle d'appariement ; on peut proposer pour SO₄²⁻ les schémas de Lewis suivants (le second est la forme symétrisée du premier par mésométrie) :



◊ remarque : on peut préciser que la disposition autour de l'atome S est tétraédrique, mais il n'est pas simple de représenter à la fois et distinctement les pointillés des liaisons délocalisées et les pointillés des liaisons vers l'arrière.

◊ remarque : bien que cela soit un peu moins favorable pour les électronégativités, on peut aussi proposer d'ajouter des contributions avec un S⁻ lié à trois O et un O⁻, voire avec un S²⁻ lié à quatre O (cela est compatible avec la même géométrie et peut être stabilisé par l'augmentation de l'indice de liaison).

• L'atome N a pour structure électronique (1s² 2s² 2p³) et pour covalence 3 ; on peut donc proposer pour HNO₂ le schéma de Lewis suivant (sans effet mésomère car les deux O interviennent différemment) :



• Pour HNO₃, l'atome H se lie de façon plus stable à l'atome O, qui est plus électronégatif que N. Étant donné que N ne peut pas s'hybrider (il n'y a pas d'orbitale d au niveau 2), le respect des covalences impose d'envisager un ion N⁺ avec une covalence 4. On peut ainsi proposer les schémas de Lewis suivants (le second est la forme symétrisée du premier par mésométrie) :

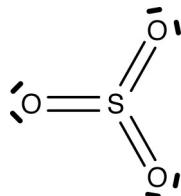


• Le cas de l'ion NO₃⁻ est analogue :

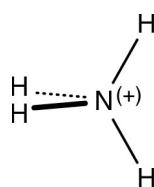


V. Géométrie des molécules

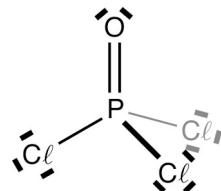
- Par hybridation, l'atome de soufre peut donner la structure ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^2$) et il a alors une covalence 6 d'après la règle d'appariement, d'où le schéma de Lewis suivant, auquel correspond une géométrie "triangulaire" avec trois angles de 120° :



- Pour NH_4^+ , la plus grande électronégativité de N suggèreraient de placer le (+) sur H, mais cela donnerait un H^+ isolé. On est donc conduit à proposer le schéma de Lewis suivant, auquel correspond une géométrie "tétraédrique" avec des angles de $\approx 109^\circ$:



- Pour POCl_3 , les éléments O et Cl plus électronégatifs interagissent prioritairement avec P. Le phosphore peut s'hybrider ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^1$) pour faire trois liaisons simples et une double ; il ne lui reste alors aucun doublet non liant au niveau de valence (niveau 3). Ceci correspond à une géométrie de type AX_4E_0 (tétraédrique). En première approximation, tous les angles sont de $\approx 109^\circ$; en seconde approximation, la liaison double un peu plus encombrante impose un angle un peu plus faible entre les trois liaisons simples des Cl.



- Pour $\text{ICl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$, ...

- Pour SF_6 , ...

VI. Géométrie des molécules

- L'atome N a pour structure électronique ($1s^2 2s^2 2p^3$) et pour covalence 3 ; on peut donc proposer pour NO_2^- les schémas de Lewis suivants (le second est la forme symétrisée du premier par mésométrie) :



- La première approximation correspond à un angle $\approx 120^\circ$ entre les deux liaisons (et avec le doublet non liant). La seconde approximation doit considérer que les liaisons $\frac{3}{2}$ sont, comme le doublet non liant, d'encombrement intermédiaire entre celui d'une liaison simple et celui d'une liaison double ; elle conduit donc à la même conclusion.

• Pour NO_2^+ , étant donné que N ne peut pas s'hybrider (il n'y a pas d'orbitale d au niveau 2), le respect des covalences suggère d'envisager un ion N^+ avec une covalence 4 (le plus logique puisque O est plus électronégatif). On peut ainsi proposer le schéma de Lewis suivant :

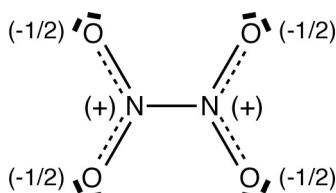


• Pour NO_2 , intermédiaire entre les deux précédents, il apparaît qu'aucun schémas de Lewis ne peut respecter la covalence. En réalité, il s'agit d'un radical NO_2^\cdot , suffisamment stable pour être observable dans les conditions usuelles. L'oxygène étant plus électronégatif, l'électron célibataire est logiquement sur N, ce qui conduit à proposer les schémas de Lewis suivants (le second est la forme symétrisée du premier par mésomérie) :

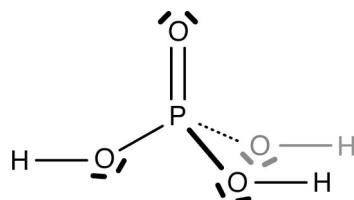


• La première approximation correspond à un angle $\approx 120^\circ$ entre les deux liaisons (et avec le singulet). La seconde approximation doit considérer que les liaisons $\frac{3}{2}$ sont plus encombrantes que des liaisons simples, elles mêmes plus encombrantes qu'un singulet ; elle conduit donc à un angle probablement de l'ordre de 125° à 135° entre les deux liaisons (et des angles plus petits avec le singulet).

◊ remarque : la molécule stable à plus basse température est N_2O_4 (sorte de "dimère" que l'agitation thermique à la température usuelle suffit à briser) :



• Pour H_3PO_4 , l'élément H (d'électronégativité assez modérée) interagit prioritairement avec O (le plus électronégatif) ; il s'agit ensuite de lier sur P un atome O et trois groupes -OH (hydroxyle). Le phosphore peut s'hybrider ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^1$) pour faire trois liaisons simples et une double ; il ne lui reste alors aucun doublet non liant au niveau de valence (niveau 3). Ceci correspond à une géométrie de type AX_4E_0 (tétraédrique). En première approximation, tous les angles sont de $\approx 109^\circ$; en seconde approximation, la liaison double un peu plus encombrante impose un angle un peu plus faible entre les trois liaisons simples des -OH :



• Pour H_3O^+ , ...

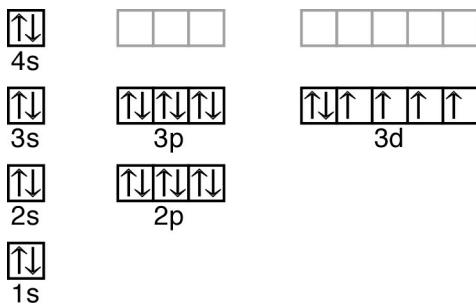
• Pour IF_4^+ , ...

B. EXERCICES D'APPROFONDISSEMENT

VII. Structure et géométrie des molécules

• Pour $\text{Fe}(\text{CO})_5$, la plus grande électronégativité de O et C pourrait suggérer de les faire interagir prioritairement avec Fe, mais cela ferait trop de liaisons pour l'atome de fer ; le plus raisonnable est de chercher une interprétation déduite de l'interaction de cinq ligands CO avec le métal ce que suggère l'énoncé). La difficulté est toutefois que les orbitales moléculaires sont a priori différentes des orbitales atomiques, faute d'en connaître le détail, on ne peut que proposer des modélisations plus ou moins plausibles.

• Une première modélisation peut consister à supposer (en partant de la configuration déduite de la règle de Klechkovski) que le sous niveau 3d du fer est "masqué" par le niveau de valence 4.



• Une fois lié à l'atome O par liaison double, l'atome C du groupe carbonyle (hybridé) peut encore faire deux liaisons simples ou une double. Avec une hybridation ($\dots 3d^6 4s^1 4p^1$) le fer peut se lier à un $=\text{CO}$.

• Le mono-oxyde de carbone ayant une configuration polarisée $\begin{array}{c} \ominus \\ | \\ \text{C} \equiv \text{O} \\ | \\ \oplus \end{array}$ on peut envisager que le carbone soit donneur d'un doublet sur une orbitale 4p (ou 4d) du fer. Pour fixer les quatre CO restant, ceci se ramène à envisager un Fe^{4+} ayant la structure ($\dots 3d^6 4s^1 4p^3 4d^2$) se liant par liaison double à un $=\text{CO}$ et par quatre liaisons simples à des groupes $-\text{C} \equiv \text{O}^+$.

• Du point de vue de la géométrie, cela donnerait une structure AX_5E_0 en bipyramide trigonale, avec en seconde approximation la liaison double dans le plan équatorial repoussant un peu plus les deux liaisons simples (avec un angle un peu inférieur à 120°), à moins qu'il puisse y avoir symétrisation par mésomérie :

(je vous laisse faire le dessin)

• Ce modèle a toutefois l'énorme inconvénient de séparer encore d'avantage les charges + et - qui étaient déjà polarisées à l'inverse des électronégativités, alors que le fer est encore moins électronégatif que le carbone... est-ce bien raisonnable ?

• Une seconde modélisation, partant au contraire de la priorité des électronégativités, peut alors consister à supposer que le fer cède ses électrons 4s (et éventuellement des électrons 3d) et que l'ion fer positif se lie (par le niveau de valence 3) à des $=\text{CO}$ et à des groupes $\begin{array}{c} \backslash \ominus \\ \text{C} \equiv \text{O} / \end{array}$.

• L'ion Fe^{2+} peut alors se lier à un $=\text{CO}$ et deux $-\text{CO}^-$, formant ainsi $\text{Fe}(\text{CO})_3$; l'ion Fe^{3+} peut se lier à un $=\text{CO}$ et trois $-\text{CO}^-$, formant ainsi $\text{Fe}(\text{CO})_4$; il faut supposer Fe^{4+} ayant la structure ($\dots 3s^2 3p^5 3d^5$) pour se lier à un $=\text{CO}$ et quatre $-\text{CO}^-$, formant ainsi $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

• Du point de vue de la géométrie, cela donnerait une structure AX_5E_3 difficilement prévisible.

• Ce modèle a l'inconvénient d'aboutir à une géométrie assez encombrée donc défavorable, d'autant plus que la polarisation nécessaire pour le fer, bien que non impossible, est tout de même très importante... est-ce bien raisonnable ?

• Une troisième modélisation, partant finalement de la priorité des énergies, peut alors consister à supposer une hybridation des orbitales 4s et 4p (très proches) avec... 3d (comme suggéré par l'interversion dans règle de Klechkovski).

• Avec l'hybridation (... 3s² 3p⁶ 3d⁵ 4s¹ 4p²) le fer peut se lier avec quatre =CO ; il lui reste alors une orbitale 4p vacante pour accepter un doublet d'un ligand carbonyle. Ceci se ramène à envisager un Fe⁺ ayant la structure (...3s² 3p⁶ 3d⁵ 4s¹ 4p³) se liant par liaisons doubles à quatre =CO et par liaison simple à un

groupe — C $\equiv \overset{+}{\text{O}} \text{I}$ (avec éventuellement symétrisation par mésomérie). Ceci serait assez stabilisant puisque tous les sous niveaux occupés seraient alors complets (règle "des 18 électrons").

◊ remarque : avec l'hybridation (... 3s² 3p⁵ 3d⁵ 4s¹ 4p³) le fer pourrait se lier avec cinq =CO, mais cela nécessiterait de combiner (entre autres) 3p et 4p... ce qui est probablement très peu raisonnable.

• Du point de vue de la géométrie, la théorie VSEPR ne donne alors pas de réponse (dans un tel "mélange", qu'est ce que le "niveau de valence" ?). Ceci montre la nécessité de théories plus élaborées : OMCLOA (orbitales moléculaires combinaisons linéaires d'orbitales atomiques), orbitales frontières...