

La construction des molécules

(2^{ème} partie)

([lien de retour vers le plan du texte complet de présentation de l'hypothèse](#))

([lien vers la 1^{ère} partie de la construction des molécules](#))

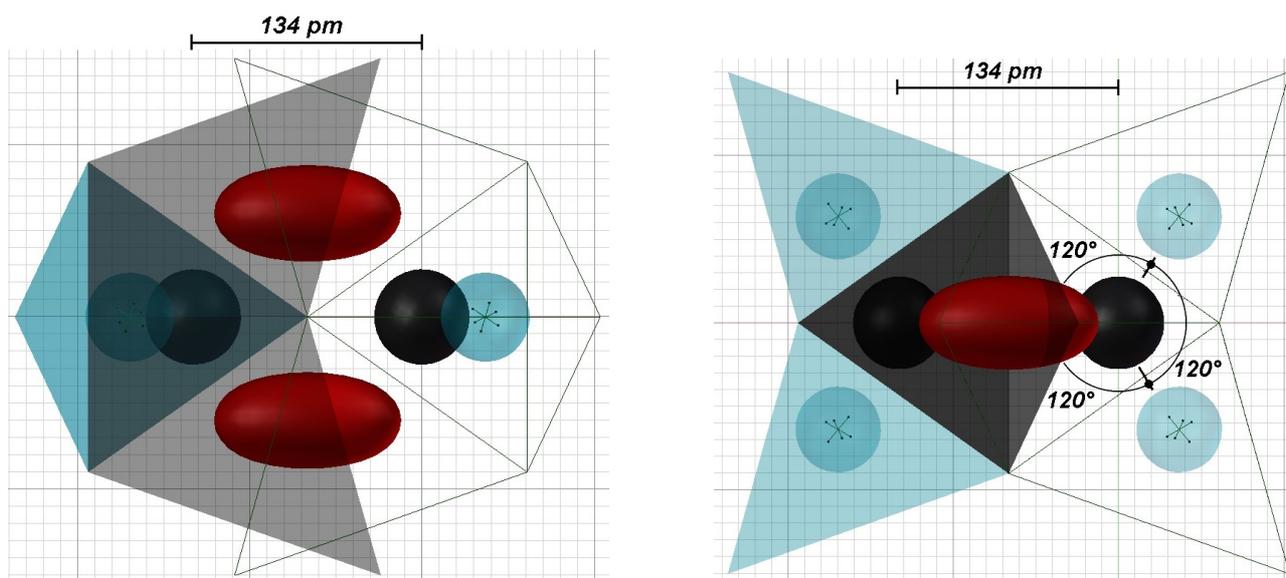
([lien vers la 3^{ème} partie de la construction des molécules](#))

4- par couples, des paires de tétraèdres peuvent s'encaster tête-bêche de façon partielle :

On vient de voir l'exemple d'une liaison « simple » entre deux atomes de carbone.

On va maintenant envisager, avec l'éthylène C_2H_4 , le cas de liaisons « doubles ».

Dans le cas de l'éthylène, la liaison double implique que deux tétraèdres de chacun des deux atomes de carbone vont chacun s'encaster dans un tétraèdre similaire de l'autre atome. Pour ce faire, les deux pieds tétraédriques s'enfoncent l'un dans l'autre « du mieux qu'ils peuvent », la figure obtenue restant symétrique par rapport à l'axe qui joint le centre des deux atomes.



Éthylène C_2H_4 , selon notre hypothèse - vue de face et vue de dessus avec faces des protons tétraèdres transparentes



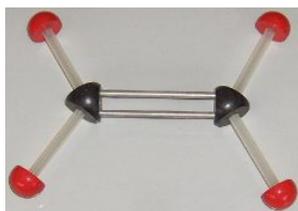
Éthylène C_2H_4 selon notre hypothèse - perspective avec faces des protons/tétraèdres opaques

Dans les vues de face et de dessus, les protons de l'un des deux atomes de carbone sont représentés de façon filaire, tandis qu'ils sont représentés comme un assemblage de faces transparentes dans le cas de l'autre atome. La sphère électrique du noyau de chacun est en noir, tandis que les sphères électriques qui sont communes aux atomes de carbone et aux atomes d'hydrogène sont en bleu ciel. En rouge, les ellipsoïdes sur lesquels s'équilibrent les conflits entre les électrons des deux atomes de carbone et leurs protons qui sont semi-encastés l'un dans l'autre.

La couleur bleue est utilisée pour les protons et les sphères électriques correspondent à un hydrogène emboîté sur l'un des pieds d'un atome de carbone.

Par différence avec le cas de l'éthane, l'encastrement par paire des protons ne peut pas être parfait, ce qui implique qu'une partie de l'ellipsoïde électrique de la liaison reste complètement extérieure au proton de l'atome de carbone opposé. Ce qu'il faut comprendre, c'est que les deux protons emboîtés forment, en fait, un grand volume continu délimité par six faces planes, trois provenant de chaque proton, et que l'ellipsoïde électrique de la liaison, vers le centre duquel évolue les deux électrons concernés, se trouve en entier à l'intérieur de ce grand volume. C'est l'ensemble de ce grand volume protonique qui impulse une déformation électrique positive des ondes d'espace, impulsion contre laquelle luttent en commun les deux électrons qui y sont enfermés.

la représentation usuelle de la molécule d'éthylène (image de gauche), lorsqu'elle est faite au moyen de boules et de bâtons, figure les deux liaisons entre carbones par des tiges parallèles, ce qui justifierait que les deux atomes ne puissent pas tourner autour de l'axe de leur liaison comme cela se passe dans le cas de l'éthane. On préférera la représentation, moins usuelle mais plus conforme à notre hypothèse, de deux liens courbes qui partent dans un plan croisé avec celui des liaisons carbones/hydrogènes (image de droite)



source de l'image de gauche : http://www.fmboschetto.it/images/galleria_chimica.htm
 source de l'image de droite : <http://dbhs.wvusd.k12.ca.us/webdocs/Bonding/Lab-ModelBuilding/C2H4.jpg>

Si l'on considère le centre des atomes de carbone (les boules noires sur les vues que l'on a données plus haut) et le centre des atomes d'hydrogène (les boules bleu clair sur les mêmes vues), le mode d'assemblage que l'on a proposé implique que ces six atomes sont dans un même plan.

Ce caractère planaire, en fait, est incontournable dans le cadre de notre hypothèse, car il résulte de la forme même de l'assemblage des protons qui constitue chaque atome de carbone. Ce caractère est conforme à la réalité et, tout comme l'aspect tétraédrique régulier de la molécule de méthane, notre hypothèse présente un net avantage par rapport à la théorie usuelle des liaisons chimiques seulement expliquée par les liaisons entre électrons, puisqu'elle prédit le caractère plan inévitable de la molécule d'éthylène, ce que ne peut pas faire la théorie usuelle.

Cette incapacité de la théorie électronique usuelle est admise, par exemple, à la fin de ce texte de Gérard DUPUY concernant la méthode VSEPR (de « Valence Shell Electron Pair Repulsion », équivalent anglais de l'expression RPEV, c'est-à-dire basée sur l'écartement maximum par paires, du fait de leur répulsion mutuelle, des électrons de la couche de valence des atomes formant la molécule), texte que l'on peut trouver à l'adresse :

<http://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/vsepr.htm> :

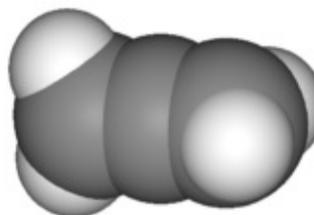
« La méthode VSEPR permet la plupart du temps la prédiction correcte de l'arrangement local des paires d'électrons autour d'un atome lorsque celui-ci peut être choisi sans ambiguïté comme atome central. En revanche, son application est beaucoup plus problématique quand il s'agit de prévoir la géométrie globale de molécules complexes. Ainsi il n'est pas possible de prévoir la planéité de la molécule d'éthylène ni d'expliquer pourquoi chez les allènes les substituants sont situés dans des plans perpendiculaires »

Puisque les limites de la méthode VSEPR est également signalée dans ce texte pour ce qui concerne les allènes, on se demande maintenant ce qu'il en est de ces allènes dans le cadre de notre hypothèse.

Un allène est une molécule d'hydrocarbure dont l'un des atomes de carbone est relié à deux autres atomes de carbone au moyen de deux doubles liaisons. Le propadiène CH_2CCH_2 est le plus simple des allènes. Ainsi que le montre sa représentation conventionnelle ci-dessous, les quatre atomes d'hydrogène sont situés dans des plans perpendiculaires.

***une représentation conventionnelle
de la molécule de propadiène***

source de l'image :
<http://en.wikipedia.org/wiki/Propadiene>

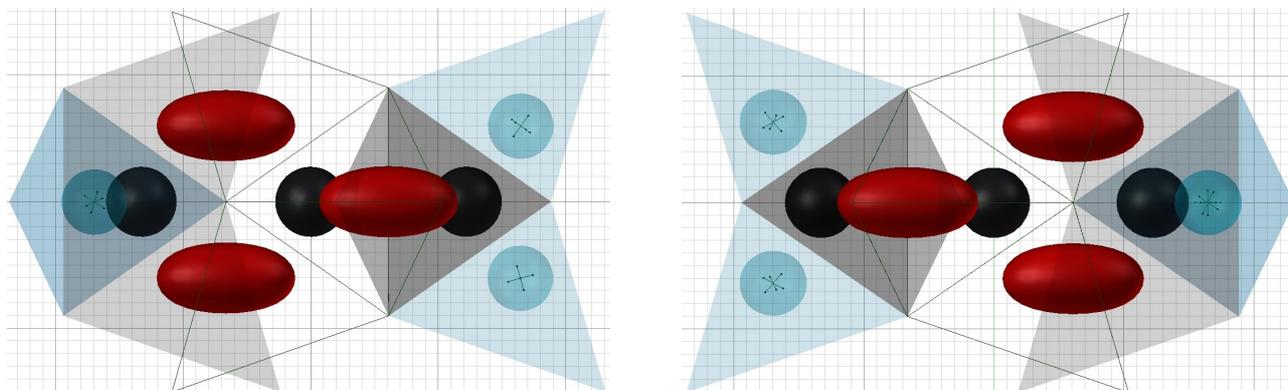


Dans le cas de notre hypothèse, l'atome de carbone qui est représenté de façon filaire dans les vues de la molécule d'éthylène doit être associé à un autre atome de carbone, d'une façon similaire à la façon avec laquelle il est associé au premier atome de carbone. Cela implique qu'il va s'associer à lui en encastrant ses deux tétraèdres « de droite sur les figures » dans deux des tétraèdres d'un troisième atome de carbone.

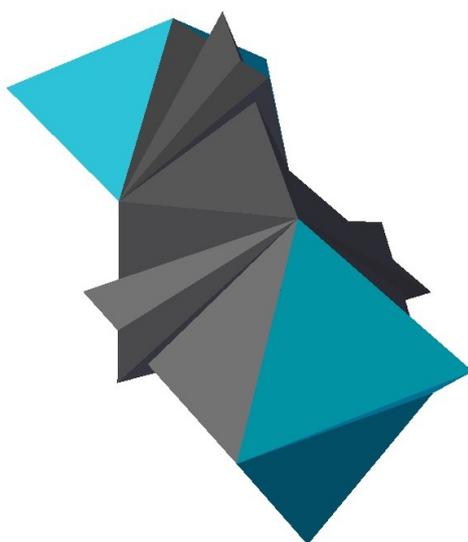
Tout comme les quatre atomes d'hydrogène de l'éthylène étaient nécessairement dans le même plan, les ellipsoïdes de liaison entre les deux atomes de carbone « de droite sur les figures » seront nécessairement dans le même plan que les deux atomes d'hydrogène « de gauche sur les figures ».

Tout aussi nécessairement, les deux atomes d'hydrogène qui vont se lier au carbone de droite seront dans le plan perpendiculaire à celui-ci, car les quatre tétraèdres qui forment les pieds d'un atome de carbone forment des plans perpendiculaires qui passent par le centre de cet atome.

Ainsi, de façon tout à fait inévitable et incontournable, notre hypothèse permet non seulement de prédire pourquoi la molécule d'éthylène est plane, mais aussi pourquoi celle de propadiène est organisée selon deux plans perpendiculaires.



Propadiène CH_2CCH_2 , selon notre hypothèse - vue de face et vue de dessus avec faces des protons tétraédriques transparentes, perspective avec faces des protons tétraédriques opaques

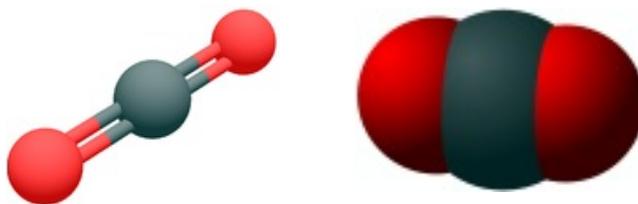


Les atomes de carbone ne sont pas les seuls à pouvoir s'assembler ainsi, par doubles liaisons d'encastresments incomplets mais simultanés de deux paires de protons tétraédriques.

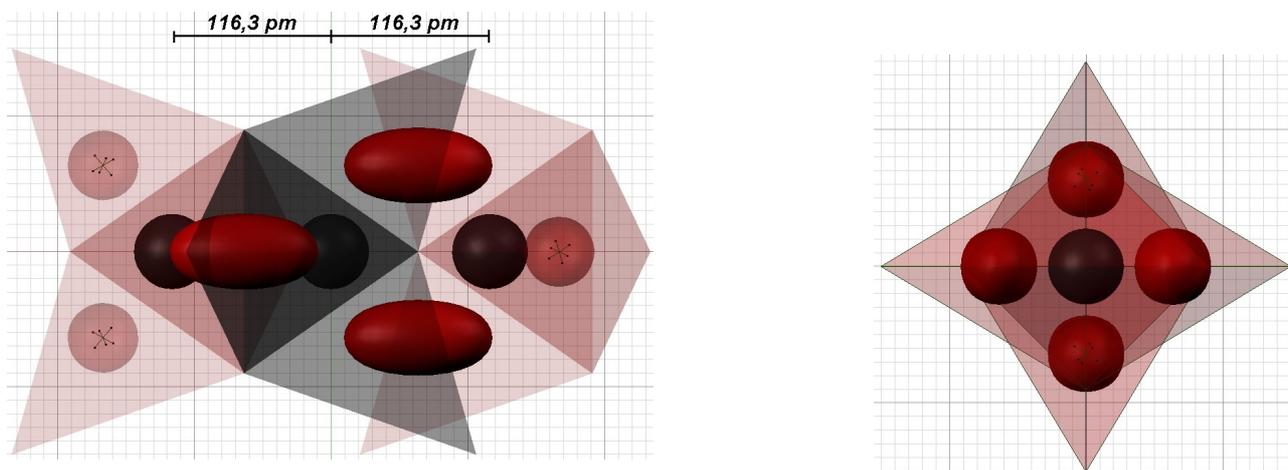
Si, dans une molécule de propadiène, on remplace les deux liaisons des radicaux CH_2 par les deux liaisons chimiques libres que l'on connaît à un atome d'oxygène, on obtient une molécule de dioxyde de carbone CO_2 . Cela permet de retrouver la forme linéaire connue de la disposition des deux atomes d'oxygène et de l'atome de carbone qui forment cette molécule, mais aussi de prédire le caractère vrillé, deux fois à 90° , de la disposition des atomes. J'ignore si ce caractère peut être observé dans la réalité. En particulier, s'il peut aider à comprendre la disposition des molécules de CO_2 lorsqu'elles sont entassées sous forme de cristal de glace.

*deux représentations conventionnelles
de la molécule de CO₂*

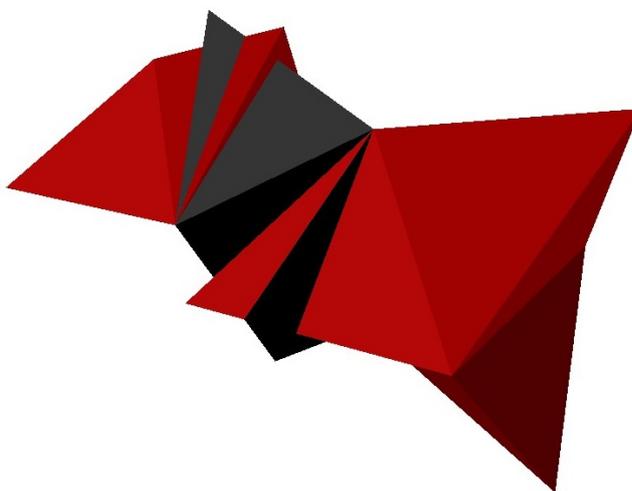
source des images :
http://fr.wikipedia.org/wiki/Dioxyde_de_carbone
et http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_dioxide



Dans les vues ci-dessous, les sphères situées dans les tétraèdres centraux sont en noir (donc alignées), les sphères des électrons des atomes d'oxygène qui ne participent pas à la liaison moléculaire sont en rouge pâle, et les sphéroïdes électriques qui assurent les liaisons entre le carbone et les deux oxygènes sont en rouge vif. Inévitablement, leurs plans se vrillent chaque fois de 90° l'un par rapport à l'autre. La vue opaque en perspective est nécessairement identique à celle du propadiène, sauf pour ce qui concerne les conventions de couleur, les atomes d'oxygène étant ici en rouge.



Dioxyde de carbone CO₂ selon notre hypothèse - vue de face et vue de bout avec faces des protons tétraèdres transparentes, perspective avec faces des protons tétraèdres opaques



Pour construire les molécules d'éthylène et de propadiène, les atomes de carbones ont été bloqués les uns contre les autres par leurs tétraèdres, et le même principe a été appliqué pour le dioxyde de carbone.

En fait, si l'on part de l'hypothèse que le côté de chaque tétraèdre fait 182 pm, l'orthocentre de deux atomes de carbone ainsi butés l'un contre l'autre sont distants de 128,70 pm. Dans les constructions précédemment représentées, pour obtenir l'écart de 134 pm entre les centres des atomes de carbone, ou de 116,3 pm entre le carbone et les oxygènes ainsi que cela a été mesuré dans la réalité, il a donc fallu supposer que les sphères électriques des tétraèdres centraux des atomes ne sont pas restées centrées sur leurs propres tétraèdres. On les a supposées un peu écartées l'une de l'autre dans le cas des carbones, et rapprochées l'une de l'autre dans le cas du carbone et des oxygènes.

Cela n'a rien de contradictoire avec notre hypothèse, et amène seulement à conclure, comme on l'avait déjà vu avec les molécules d'éthane et de fluor, que les diverses sphères électriques s'attirent ou se repoussent mutuellement. Cet effet qui décentre les sphères du centre des protons tétraédriques vaut aussi bien pour les sphères qui servent à la liaison moléculaire que pour celles qui correspondent à la position des électrons qui ne sont pas engagés dans cette liaison.

Il est tout à fait possible, d'ailleurs, que le parti que l'on a pris ici de buter « proprement » les tétraèdres et de décaler les sphères électrique de leurs centres soit erroné. Dans la réalité, les sphères ou les sphéroïdes de liaison sont peut-être toujours au plus près du centre des tétraèdres ou de la figure qu'ils forment lorsqu'ils s'emboîtent tête-bêche, ce qui impliquerait que les tétraèdres se chevauchent mutuellement quelque peu, ou, au contraire, qu'ils s'écartent quelque peu l'un de l'autre. Dans le cadre de notre hypothèse, rien ne permet de pronostiquer sérieusement quelle est celle de ces deux possibilités qui a le plus de chance d'être conforme à ce qu'il en est dans la réalité.

Il est des cas où il semble impossible, d'ailleurs, que les tétraèdres viennent se buter l'un contre l'autre, car la distance entre le centre des atomes est trop grande pour le permettre, même en les reculant au maximum.

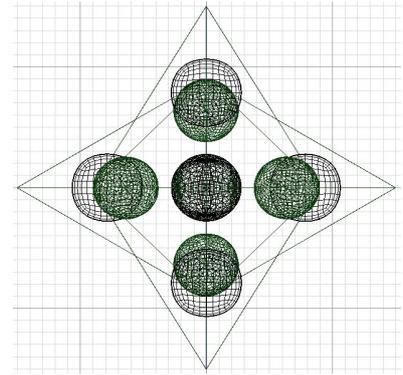
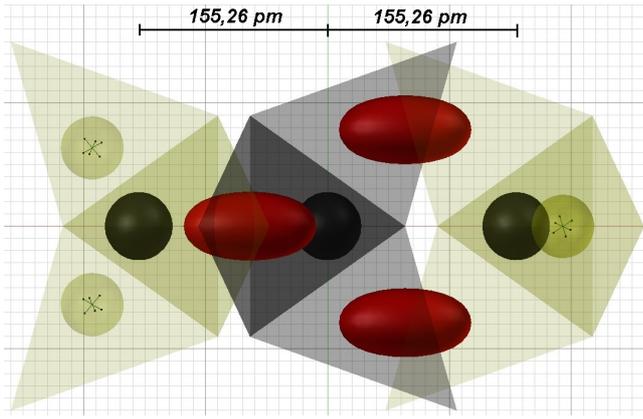
Ainsi en va-t-il pour le sulfure de carbone CS₂ dont les atomes sont écartés de 155,26 pm.

Dans les vues ci-après, le soufre qui remplace l'oxygène de la molécule de CO₂ est représenté en jaune. La perspective avec faces opaques est très semblable à celle du CO₂, toutefois, la molécule est un peu plus distendue en longueur. La vue filaire de bout et la vue de face transparente montrent qu'il faut écarter davantage les sphéroïdes de liaison que dans le cas du CO₂ si l'on veut qu'ils restent dans le volume des protons tétraédriques.

On peut trouver une explication à cette différence.

En effet, il ne faut pas supposer que n'existent que les sphères électriques qui sont ici représentées. À plus grande échelle, on s'attend à ce que les ondes d'espace génèrent des sphères qui englobent ces petites sphères et qui en font la somme. En conséquence, chaque atome ou chaque molécule doit être résumé, à grande échelle, par une sphère ou par un ellipsoïde unique.

Dans le cas de l'atome de soufre, puisqu'il contient deux fois plus de protons, de neutrons et d'électrons qu'un atome d'oxygène, cette sphère globale de l'atome doit être plus soutenue et plus rigide que dans le cas de l'oxygène. Cela pourrait expliquer pourquoi, dans le cas de la molécule de CS₂, les atomes de soufre s'encastrent moins profondément dans l'atome de carbone que ne le font les atomes d'oxygène dans la molécule de CO₂.



Sulfure de carbone CO_2 selon notre hypothèse - vue de face et vue de bout filaire avec faces des protons tétraèdres transparentes, perspective avec faces des protons tétraèdres opaques



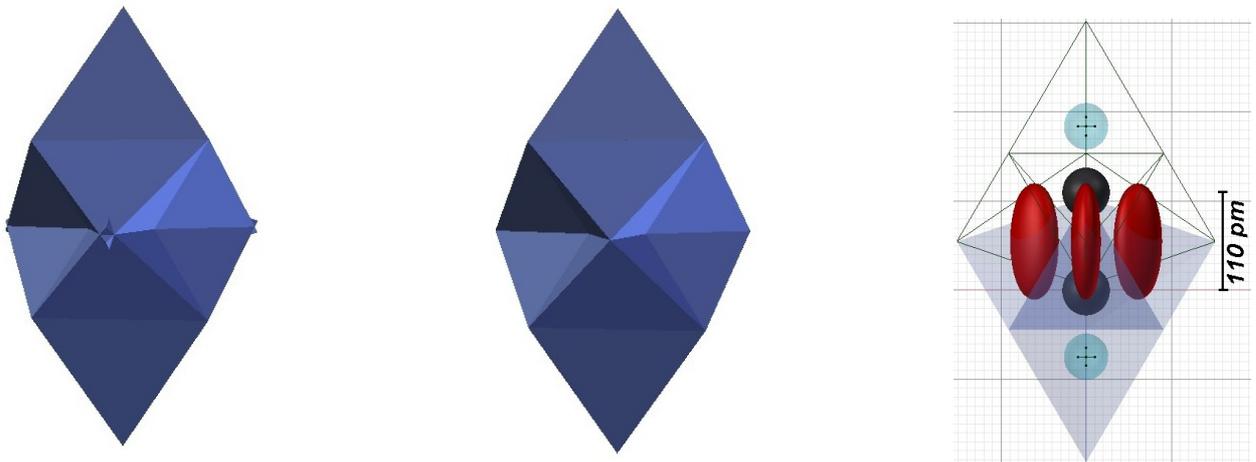
5- par liaisons triples, des paires de tétraèdres peuvent s'encastrer tête-bêche de façon partielle :

On vient de voir des exemples de liaisons doubles, on va maintenant envisager le cas d'une liaison triple fonctionnant sur le même principe, celui d'un encastrement incomplet, deux à deux, des protons des atomes concernés.

Trois liaisons disponibles pour s'encastrent dans trois liaisons d'un autre atome, cela nous est tout naturellement proposé par la molécule de diazote N_2 , puisque chaque atome d'azote dispose normalement de 3 liaisons chimiques possibles.

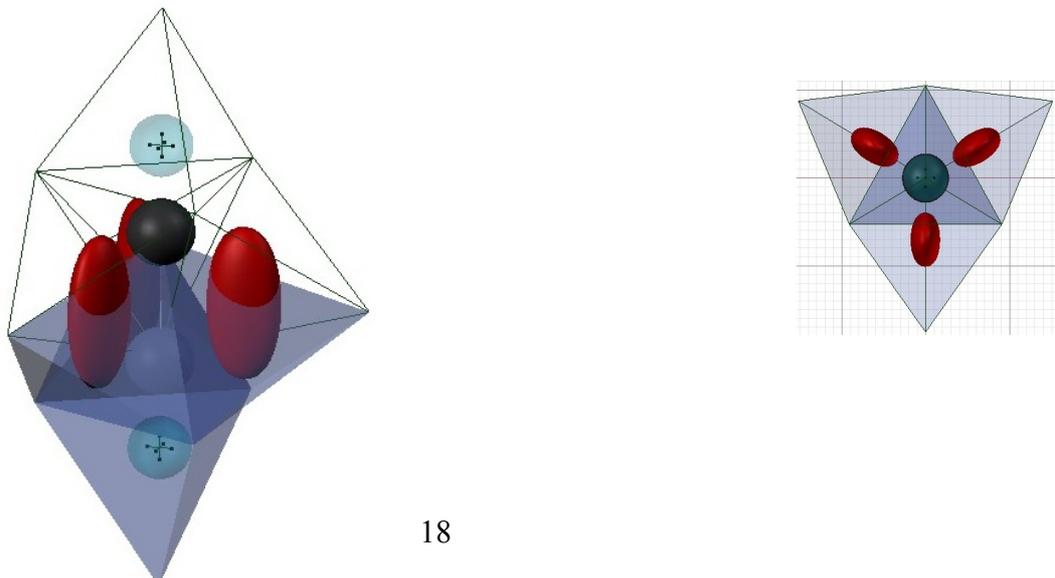
La seule façon « limpide » de concevoir la liaison de deux atomes d'azote est de les mettre « pieds contre pieds » et de les encastrent l'un dans l'autre. On peut hésiter entre deux solutions : soit les sphères électriques restent bien au centre des tétraèdres des protons, ce qui implique, pour retrouver la distance de 110 pm qui existe dans la réalité entre les deux atomes, que les tétraèdres s'emboîtent un peu « malproprement l'un dans l'autre », soit que les tétraèdres viennent précisément buter leurs branches respectives l'une contre l'autre, et alors il faut supposer que les sphères électriques des tétraèdres centraux des atomes sont attirées l'une vers l'autre de quelque 14 pm environ.

On donne la vue en perspective avec faces pleines dans l'une et dans l'autre de ces hypothèses. Dans les autres vues, on a privilégié la solution de l'assemblage « net » des tétraèdres par butée les uns contre les autres.



option orthocentres décalés de 110 pm - option retenue : orthocentres décalés de 124 pm

Diazote N_2 selon notre hypothèse - vues en perspectives avec faces des protons tétraèdres opaques, vue de face, de dessus et en perspective, avec faces des protons tétraèdres transparents pour l'un des atomes, filaires pour l'autre



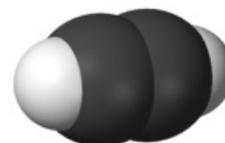
Dans les vues transparentes données ci-dessus, la sphère électrique du double-proton central de chaque atome est en noir opaque (éclairci par les faces translucides dans le cas de l'atome du bas), et les sphères des doubles-protons « de tête » qui ne participent pas à la liaison moléculaire sont en bleu ciel. Les trois ellipsoïdes électriques qui assurent les trois doubles liaisons sont en rouge opaque. Les surfaces bleuies de ces ellipsoïdes montrent qu'ils sont situés pour plus de la moitié de leur volume dans le volume de chacun des deux tétraèdres qui s'interpénètrent partiellement et qu'ils relient.

On voit aussi que les doubles-protons centraux ont leur pointe qui pénètre dans la sphère électrique du double-proton central opposé. Il est donc possible que, dans le cas de cette molécule, les protons centraux participent aussi à la liaison.

Ce type de triple liaison symétrique est aussi celui que l'on doit attendre pour les deux carbones qui s'associent pour faire l'acétylène (aussi appelé éthyne, le plus simple des alcynes). Dans ce cas, la quatrième liaison disponible pour chaque atome de carbone est occupée par une liaison avec un atome d'hydrogène qui s'emboîte dans le proton de tête de chaque atome de carbone. Très normalement, le résultat donne un alignement du centre des quatre atomes, tout comme, dans le cas du diazote, s'alignent les boules noires et les boules bleu ciel des figures.

deux représentations conventionnelles de la molécule d'acétylène :

source des images : <http://en.wikipedia.org/wiki/Acetylene>



6- par deux liaisons de types différents :

On va envisager maintenant le cas de la molécule d'oxygène O₂.

Puisque chaque atome d'oxygène dispose de deux liaisons disponibles, on pourrait supposer qu'elles s'assemblent comme le font, dans une situation similaire, les deux atomes de carbone dans une molécule d'éthylène. Mais cette solution, dans laquelle la molécule O₂ serait une molécule plate, équivalente dans sa forme à la molécule d'éthylène, ne rendrait pas compte d'une importante propriété de la molécule d'oxygène, son caractère paramagnétique. Dans la théorie usuelle, l'usage de la structure de LEWIS pour la double liaison des deux atomes d'oxygène est incapable de rendre compte de ce caractère, et la méthode des orbitales moléculaires, quant à elle, conclut que deux des électrons de la molécule ne sont pas appariés, ce qui serait la cause de ce paramagnétisme.

Ici, on va supposer que c'est le caractère plus élevé de l'électronégativité des atomes d'oxygène que celui des atomes de carbone (3,5 pour l'oxygène selon l'échelle de PAULING, contre 2,5 pour le carbone) qui empêche deux atomes d'oxygène de n'enfoncer que partiellement leurs protons tétraédriques l'un dans l'autre. Lorsque se forme leur liaison, peut-être les deux atomes commencent-ils par se positionner l'un par rapport à l'autre comme le font les deux atomes de carbone dans la molécule d'éthylène, mais l'attraction entre eux est trop forte, et une rupture de symétrie entraîne l'un des protons de l'un des atomes d'oxygène à s'enfoncer complètement dans le proton similaire de l'autre atome. Ainsi naîtrait une liaison forte entre les deux atomes, la moitié des protons et des électrons disponibles pour la liaison moléculaire formant une sphère électrique commune centrée sur ces protons qui sont complètement enfoncés l'un dans l'autre.

Mais la géométrie est incontournable : si deux protons des deux atomes s'emboîtent exactement l'un dans l'autre, les deux autres protons disponibles pour la liaison doivent être complètement extérieurs l'un de l'autre, aucune zone de chevauchement partiel ne pouvant exister entre eux.

Dès lors, deux solutions sont envisageables, soit les deux autres liaisons disponibles ne se font pas, et l'on retrouve l'explication classique de la méthode des orbitales moléculaires, soit l'attraction entre les deux protons des deux atomes est tellement forte qu'un sphéroïde de liaison se crée malgré le fait que les deux protons sont externes l'un à l'autre.

C'est cette solution que l'on a privilégiée dans les dessins ci-dessous. On l'a privilégiée du fait que, même s'ils sont complètement externes l'un pour l'autre, les deux protons sont malgré tout presque accolés, et parce que l'on a vu que ce type de liaison peut se créer entre deux atomes d'hydrogène accolés moins électronégatifs (2,1 sur l'échelle de PAULING) que les atomes d'oxygène, donnant ainsi la molécule H₂ (voir le 1er exemple donné, au chapitre 1 de ce texte). Si donc ce type de liaison peut se créer pour deux hydrogènes, on peut supposer que les deux protons et les deux électrons d'oxygène qui sont si proches l'un de l'autre et qui sont libres pour une liaison chimique vont générer, eux aussi, un ellipsoïde commun de liaison. Il n'empêche que, comme le montrent les croquis ci-dessous dans lequel il est représenté en vert opaque, cet ellipsoïde sort du volume des tétraèdres. C'est l'exposition de cette liaison à l'extérieur du volume des molécules qui serait la cause du caractère paramagnétique de la molécule.

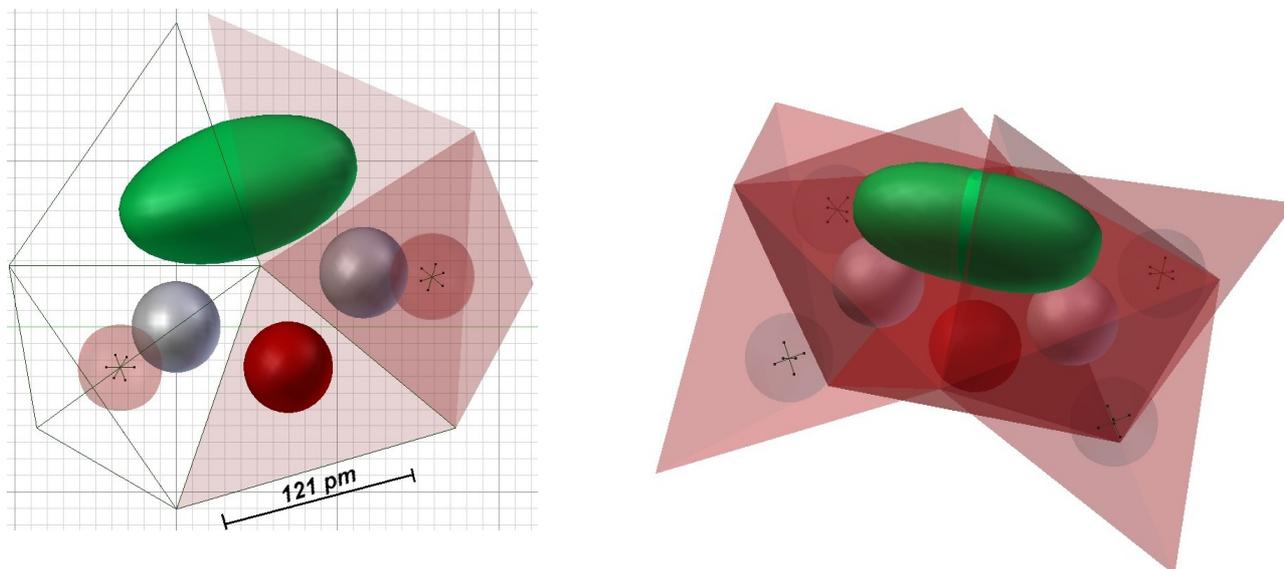
L'autre liaison entre les atomes d'oxygène, celle qui correspond à la liaison la plus forte, est représentée par une boule rouge vif opaque qui correspond à sa sphère électrique.

La sphère électrique du noyau des deux atomes est représentée par une boule opaque grise.

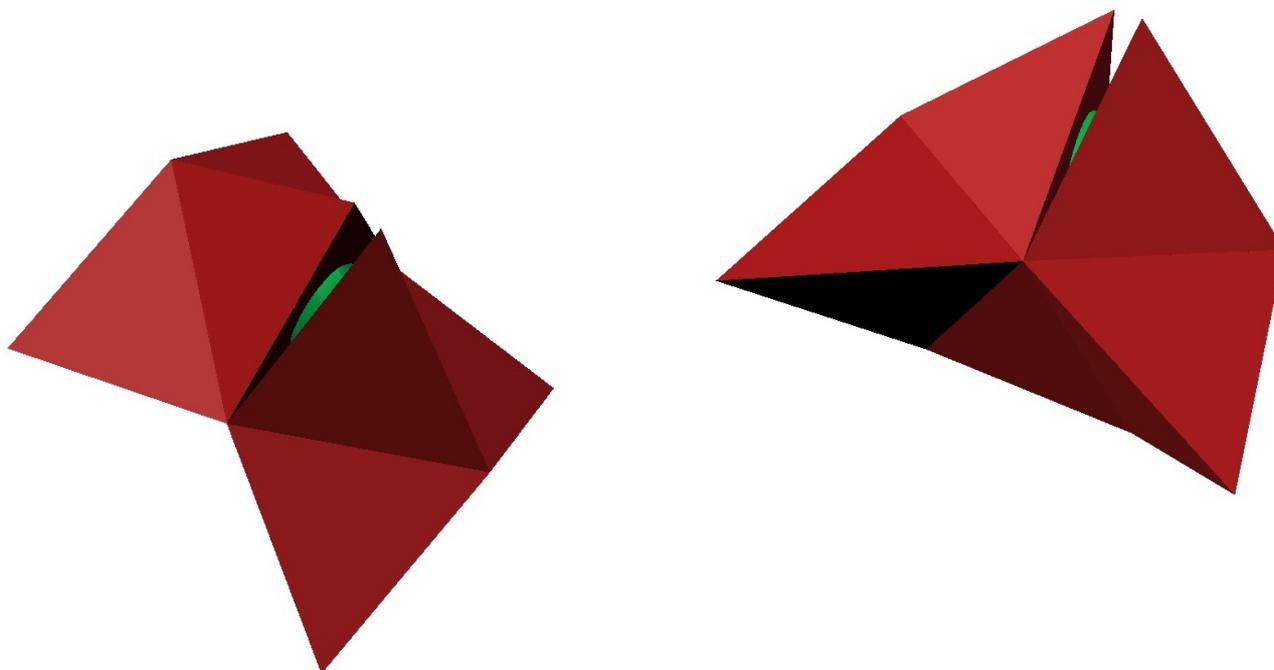
J'attire l'attention sur le fait que cette molécule d'oxygène est celle qui m'a servi à calibrer la dimension des tétraèdres, arrêtée à 182 pm pour ce qui concerne la longueur de leurs côtés.

En effet, contrairement aux molécules d'éthane ou d'éthylène, par exemple, dans lesquelles la valeur de l'enfoncement des deux atomes l'un dans l'autre n'est pas connue avec certitude, l'enfoncement

parfait de deux protons tétraédriques dans la molécule d'oxygène ne laisse aucune incertitude quant à la distance relative des deux atomes dont la distance de 121 pm entre ses centres est connue. En outre, l'effet de répulsion ou d'attraction des sphères électriques centrales des atomes par la sphère et par l'ellipsoïde de liaison ne semble pas pouvoir s'exercer significativement dans le sens de l'écartement mutuel des deux sphères centrales, ce qui donne donc une assez grande fiabilité, du moins a priori, à la solution qui a été adoptée ici et qui a consisté à placer le centre de ces sphères à l'orthocentre exact de leurs tétraèdres respectifs.



Dioxygène O₂ selon notre hypothèse dans l'option de deux doubles-liaisons - ci-dessus, vues de face et en perspective avec faces des protons tétraèdres transparents ou filaires, ci-après, vues en perspective avec faces des protons tétraèdres opaques



[\(lien vers la 1^{ère} partie de la construction des molécules\)](#)

[\(lien vers la 3^{ème} partie de la construction des molécules\)](#)

[\(lien de retour vers le plan du texte complet de présentation de l'hypothèse\)](#)