

Nota : Dans cette sous-section consacrée aux *angles de liaison*, les différents atomes sont identifiés par leur nombre de masse **A**.

3. Angle de liaison : L'approche de cette troisième caractéristique des liaisons covalentes demande d'abord la notion de *doublon non liant*¹. Il s'agit de paires d'électrons, situés sur la *couche de valence* du cortège électronique d'un atome, ne participant pas à une liaison covalente. Mais cette « non participation » ne les empêche pas — selon les spécialistes du domaine — d'agir sur la géométrie globale d'une molécule particulière, supposément en raison de leur influence sur les *angles* s'établissant entre liaisons covalentes, d'où leur « participation » à la présente section.

Classiquement, l'étude de la structure des molécules distingue la *géométrie moléculaire linéaire*² et la *géométrie moléculaire coudée*³.

Les *molécules diatomiques* — telles que le *dihydrogène* H_2 ou le *dioxygène* O_2 — doivent par nécessité adopter une configuration *linéaire*, ces deux molécules se différenciant cependant du fait que le dioxygène possède deux doublets non liants, contrairement au dihydrogène qui en est dépourvu. En revanche, les *molécules triatomiques* ou *polyatomiques* sont par nature aptes à former des angles entre liaisons covalentes.

Les spécialistes de la *géométrie moléculaire* utilisent la *théorie VSEPR*⁴ (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*) — également connue sous le nom de « théorie de Gillespie⁵ » — et la *TOM*⁶ (*Théorie de l'Orbitale Moléculaire*) pour étudier avec les meilleures approximations possibles la structure des molécules et en particulier les angles entre liaisons covalentes.

1 Voir article WIKIPÉDIA : https://fr.wikipedia.org/wiki/Doublon_non_liant

2 Voir article WIKIPÉDIA : https://fr.wikipedia.org/wiki/Géométrie_moléculaire_linéaire

Citation : La *géométrie moléculaire linéaire* est la géométrie moléculaire des composés chimiques comportant un atome central lié à deux atomes ou ligands, avec un angle de liaison de 180°.

3 Voir article WIKIPÉDIA : https://fr.wikipedia.org/wiki/Géométrie_moléculaire_coudée

Citation : La *géométrie moléculaire coudée* est la géométrie des molécules où un atome central est lié à deux atomes ou ligands, et peut posséder un à deux doublets non liants autour de l'atome central. Cette géométrie s'appelle aussi parfois angulaire ou sous forme de V.

4 Voir article WIKIPÉDIA : https://fr.wikipedia.org/wiki/Théorie_VSEPR

5 Ronald J. Gillespie (1924 - 2021), professeur de chimie à l'Université McMaster au Canada, spécialiste de la géométrie moléculaire. A ne pas confondre avec son contemporain trompettiste Dizzy Gillespie (1917 - 1993).

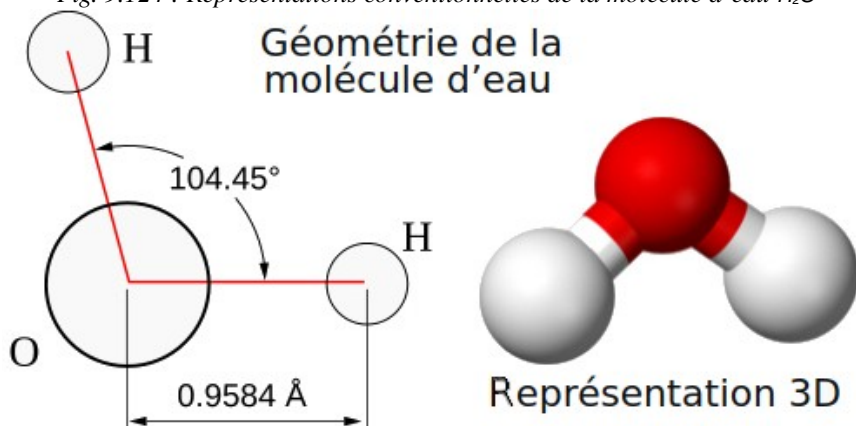
6 Voir article WIKIPÉDIA : https://fr.wikipedia.org/wiki/Théorie_de_l'orbitale_moléculaire

Les méthodes les plus modernes sont dénommées *Chimie quantique*¹ et *Chimie numérique*². L'article WIKIPÉDIA consacré à la chimie quantique cite l'*approximation de Born-Oppenheimer*, l'*approximation orbitale* et l'*approximation de Slater*. Sans entrer dans les détails de ces différents modèles — consistant essentiellement en des simplifications de l'*équation de Schrödinger*³ — constatons simplement que la géométrie moléculaire n'est pas encore arrivée au « stade de la grande précision ».

Regardons sur l'exemple de la molécule d'eau H_2O comment la théorie NR, pourvue de sa *nouvelle géométrie projective*, se comporte face aux « nuages de probabilités » du Modèle standard de la physique.

La molécule d'eau H_2O est ainsi représentée⁴ par les chimistes :

Fig. 9.124 : Représentations conventionnelles de la molécule d'eau H_2O



D'autres types de représentations sont utilisés, comme nous l'a montré la figure 9.116 de la page 209. Notons que la longueur d'une liaison covalente de la molécule d'eau (**0,5291 Å**) représente **90,57 %** de deux rayons de Bohr de l'atome d'hydrogène ($2 \times 0,5291 \text{ Å}$). Par ailleurs, l'angle de **104,45°** entre les deux liaisons covalentes représente **87,04 %** de l'angle de **120°** attendu pour une molécule à trois composants, avant l'hypothétique correction par la prise en compte de doublets non liants (hypothèse non chiffrée).

1 Voir article WIKIPÉDIA : https://fr.wikipedia.org/wiki/Chimie_quantique.

2 Voir article WIKIPÉDIA : https://fr.wikipedia.org/wiki/Chimie_numérique.

3 Voir article WIKIPÉDIA : https://fr.wikipedia.org/wiki/Équation_de_Schrödinger.

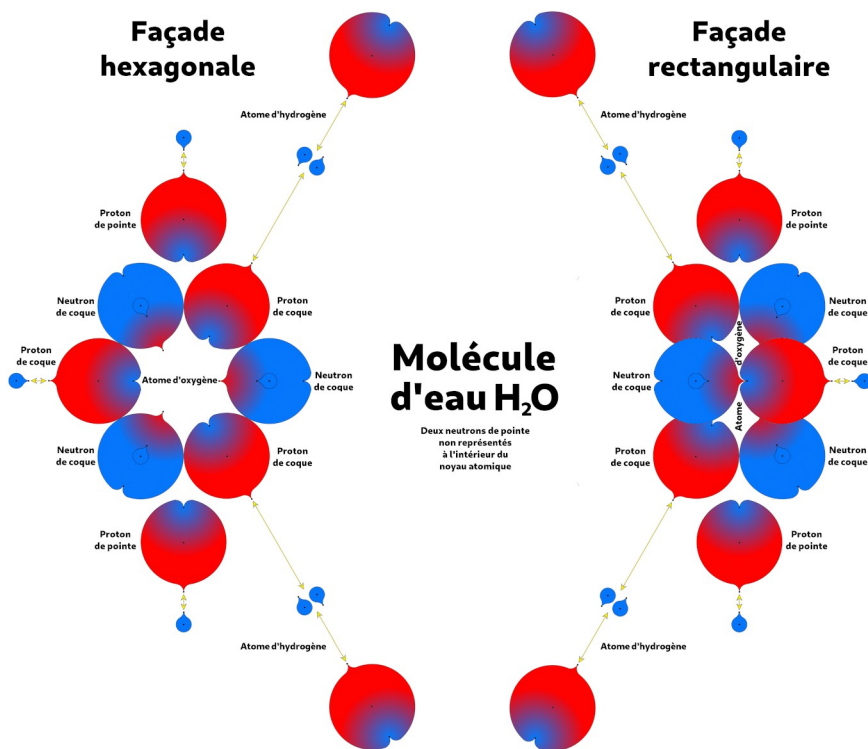
Citation : L'équation est dans la grande majorité des cas trop compliquée pour admettre une solution analytique, de sorte que sa résolution est approchée ou numérique.

4 Voir article WIKIPÉDIA : https://fr.wikipedia.org/wiki/Représentation_des_molécules.

ARCHITECTURE DE LA MATIÈRE

La *nouvelle géométrie projective* de la théorie NR établit un lien géométrique fort entre le noyau et le cortège électronique d'un atome, tout en maintenant un aspect stochastique limité à l'intérieur des puits de potentiel cardioïdes, suivant l'hypothèse de *l'intégrale des quatre chemins*. Elle utilise d'autre part une représentation schématique des nucléons et des électrons donnant une localisation précise aux quarks up, down et électronique (hypothèse TNR) ainsi qu'une représentation symbolique de la répartition interne de leurs champs électriques, rouge pour les positifs et bleue pour les négatifs. Ces principes nous permettent de proposer cette représentation d'une molécule d'eau H_2O :

Fig. 9.125 : Représentation de la molécule d'eau H_2O en théorie NR



La *façade*¹ *rectangulaire* peut nous suggérer un empilement de quatre noyaux de l'atome d'*hélium 4*. En revanche, la *façade hexagonale* pourrait être la représentation de deux noyaux de *lithium 6*.

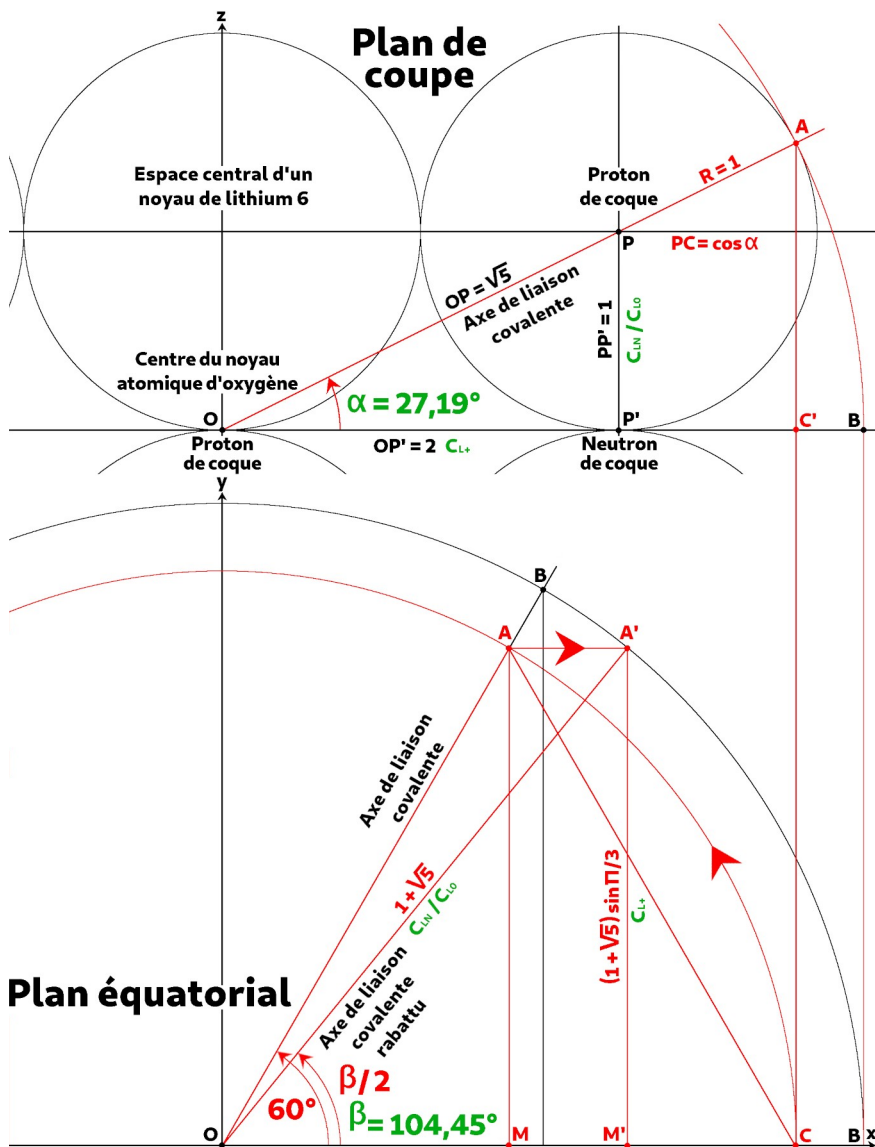
1 Le terme *façade* est ici préféré à celui de *face* car nous sommes dans un « exercice architectural », dans lequel un science-fictionnel « sculpteur femtométrique » de la taille d'un nucléon ($\approx 10^{-15}m$) saurait réaliser un tel objet.

THÉORIE NR

Deux *protons de pointe* sont ici représentés, ainsi que deux *atomes d'hydrogène*. Les *neutrons de pointe* ont été omis, mais il suffit de remplacer les deux noyaux de l'atome de **lithium 6** par ceux du **lithium 7** pour se les représenter, ceux-ci devenant ainsi des *neutrons chaloupe*, faute de place suffisante à l'intérieur du noyau de l'atome d'**oxygène 16**.

Regardons plus en détail avec une « bonne épure à l'ancienne » :

Fig. 9.126 : Épure de la molécule d'eau H_2O en théorie NR



ARCHITECTURE DE LA MATIÈRE

Commençons par justifier l'architecture d'ensemble de la molécule d'eau H_2O et en particulier celle du noyau de l'atome d'**oxygène 16**, avec sa forme originale de « tambour à poignées ». Le choix de le décrire sous la forme de deux noyaux de l'atome de **lithium 7** (voir page 94 - Fig. 9.56 : Élévation du noyau de l'atome de lithium 7) suit le même raisonnement que celui appliqué aux *liaisons quadruples* observées dans certains graphes équatoriaux des noyaux atomiques, à savoir que les nucléons possèdent « en profondeur » une *structure hexagonale*, et que celle-ci doit être favorisée dans la recherche d'une configuration idéale en terme d'*énergie de liaison par nucléon*. C'est pourquoi il est imaginé qu'une fusion de trois noyaux de l'atome d'**hélium 4** doit avoir tendance à se déformer, pour au final devenir un assemblage de deux noyaux de l'atome de **lithium 7** adossés, et donc d'un noyau d'**oxygène 16**¹ en forme de prisme hexagonal.

L'épure 9.126 représente un détail de cette architecture. Il s'agit de la description d'un *octant* réalisée en utilisant la *géométrie semi-euclidienne* de la théorie NR.

Explications :

Le tracé ne concerne qu'un quart de l'hémisphère nord du noyau de l'atome d'**oxygène 16**, d'où sa qualification d'*octant*. Il est d'autre part parfaitement *euclidien*, mais comme de coutume en théorie NR des *coefficients de courbure* ont été indiqués en vert sur l'épure, ainsi que les résultats de calculs d'angles après application de cette correction. D'où le caractère *semi-euclidien* de cette épure.

Le **Plan de coupe** passe par l'axe **z** des deux protons de pointe du noyau de l'atome d'**oxygène 16**, le point origine **O** en étant le *centre de masse*. Pour des raisons de symétries, même si protons et neutrons possèdent des masses légèrement différentes, le noyau de l'atome d'**oxygène 16** n'exerce pas de moment angulaire sur l'axe vertical **z** des protons de pointe.

1 L'article WIKIPÉDIA https://fr.wikipedia.org/wiki/Réaction_triple_alpha nous donne cette possible réaction de fusion **carbone 12 + hélium 4 → oxygène 16**.

Citation : Comme effet secondaire du processus, certains noyaux de carbone peuvent se fusionner avec des noyaux d'hélium additionnels en produisant un isotope stable d'oxygène avec libération d'énergie : $^{12}_6C + ^4_2He = ^{16}_8O + 7,162 \text{ MeV}$.

THÉORIE NR

En revanche, la disposition des deux liaisons covalentes et des quatre liaisons proton $\leftrightarrow$ électron de valence n'est pas symétrique.

En particulier, les deux atomes d'hydrogène sont mis en rapport avec des protons appartenant à la même moitié hexagonale du noyau, moitié que nous avons assimilée à un noyau de l'atome de **lithium 7**. De même, les quatre liaisons *proton $\leftrightarrow$ électron de valence* ne sont pas symétriques, puisque l'une vient compléter le demi-noyau associé aux liaisons covalentes, les trois restantes appartenant à l'autre demi-noyau (ce qui par parenthèse, nous oblige à écarter l'hypothèse de la chimie moléculaire officielle introduisant le concept de *doublets non liants*).

Mais il nous faut expliquer pourquoi les deux liaisons covalentes ont été positionnées dans un plan vertical passant par l'axe **z** des deux protons de pointe et convergent vers le centre de masse **O** du noyau de l'atome d'**oxygène 16**. La raison est que seule cette solution n'exerce pas de moment de basculement de l'axe **z**, bien qu'elle donne à l'ensemble la molécule d'eau H_2O une dissymétrie que l'on peut qualifier d'*azimutale*, ce que les physiciens ont baptisé *polarité*, sujet qui sera évoqué dans une prochaine section consacrée à la *liaison hydrogène*.

Ces dispositions géométriques étant prises, le tableau suivant nous donne le calcul de l'angle de la molécule d'eau H_2O évalué par les physiciens expérimentateurs à **104,45°**, à partir de l'épure semi-euclidienne 9.126 (voir détails en annexe ?? page ??).

Tab. 9.26 : Calcul de l'angle de la molécule d'eau H_2O

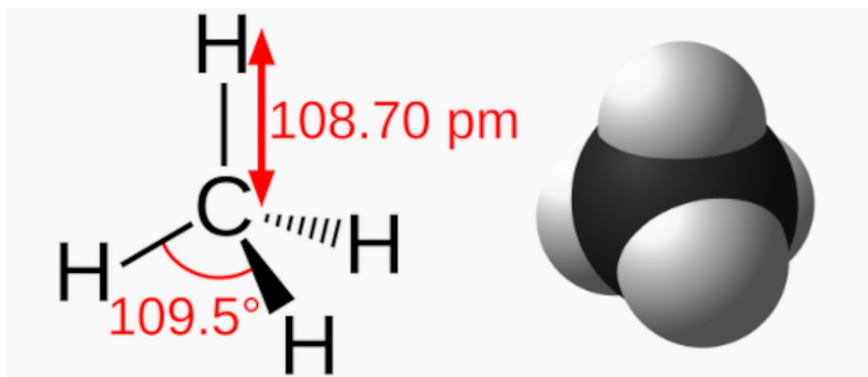
Calcul de l'angle H – O – H de la molécule d'eau H_2O					
n°	Donnée	Symb.	Formule	Valeur	U (SI)
1	Coefficient applicable aux longueurs positives	C_{L+}	Voir calculs avec le tracé régulateur	1,0260984049	1
2	Coefficient applicable à effet de pointe (longueur)	C_{LN}/C_{L0}	Voir calculs avec le tracé régulateur	1,0011711850	1
3	Latitude du quark up du proton (calculée en radian)	$\alpha_{(C)}$	$\alpha_{(C)} = \arctan \left(\frac{C_{L+}}{2} \frac{C_{L-}}{C_{L0}} \right)$	0,4745079443	rd
4	Latitude du quark up du proton (calculée en degré)	$\alpha^{\circ}_{(C)}$	$\alpha^{\circ}_{(C)} = \alpha_{(C)} \frac{180}{\pi}$	27,1873025529	°
5	Angle de la molécule d'eau (calculé en radian)	$\beta_{(C)}$	$\beta_{(C)} = 2 \arcsin \left[\cos \alpha \sin \left(\frac{\pi}{3} \right) C_{L+} \right]$	1,8230854954	rd
6	Angle de la molécule d'eau (calculé en degré)	$\beta^{\circ}_{(C)}$	$\beta^{\circ}_{(C)} = 2 \arcsin \left[\cos \alpha^{\circ} \sin \left(60^{\circ} \right) C_{L+} \right]$	104,4551045781	°
7	Angle de la molécule d'eau (mesuré)	$\beta_{(M)}$	expérimental	104,4500000000	°
8	Différence $\beta^{\circ}_{(M)} - \beta^{\circ}_{(C)}$ (valeur absolue)	Δ	$\Delta = \beta^{\circ}_{(M)} - \beta^{\circ}_{(C)} $	0,0051045781	°
9	Pourcentage différence	% Δ	% $\Delta = \frac{\Delta}{\beta^{\circ}_{(M)}}$	0,0048871021	%

Résultat 39 : La valeur de l'angle **H–O–H** de la molécule d'eau H_2O est ainsi calculée par la méthode géométrique de la théorie NR dite *topologie descriptive* et ne diffère que de **0,049 %** des **104,45°** mesurés par les physiciens expérimentateurs.

ARCHITECTURE DE LA MATIÈRE

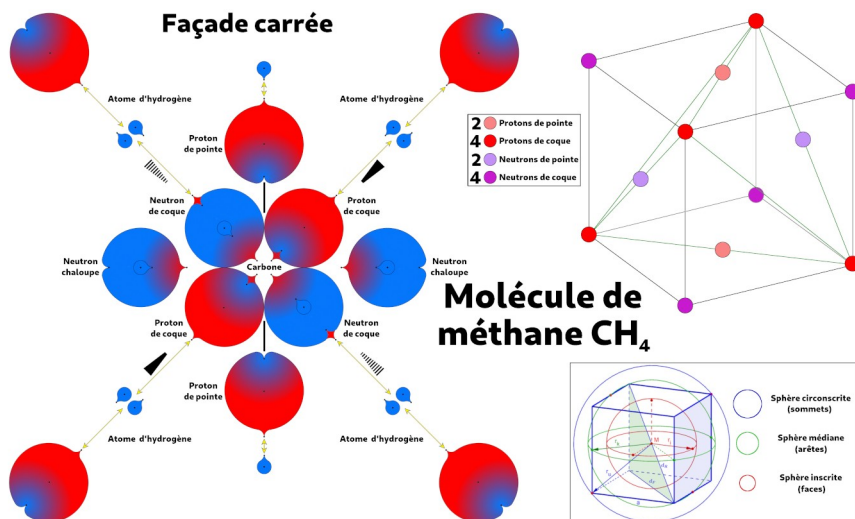
Après cette étude de la très populaire *molécule triatomique* H_2O , regardons un exemple simple d'une *molécule polyatomique*, celle du *méthane*¹ CH_4 , que les chimistes représentent ainsi :

Fig. 9.127 : Représentations conventionnelles de la molécule de méthane CH_4



A gauche se trouve la *représentation de Cram*², le trapèze plein signifiant que l'atome d'hydrogène est en avant du plan, en arrière lorsque celui-ci est hachuré, alors que les traits simple signalent le plan de référence. La vue de droite nous indique que la molécule de méthane CH₄ possède la *symétrie tridimensionnelle* du *tétraèdre régulier*. La théorie NR propose elle cette représentation :

Fig. 9.128 : Représentation de la molécule de méthane CH_4 en théorie NR



1 Voir article WIKIPÉDIA : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Méthane>

2 Voir article WIKIPÉDIA : https://fr.wikipedia.org/wiki/Représentation_de_Cram

THÉORIE NR

En raison des symétries tridimensionnelles de la molécule de méthane CH_4 , une rotation de 90° autour de l'axe des deux protons de pointe ferait disparaître les deux neutrons chaloupes, en les plaçant dans un axe perpendiculaire au plan de l'image, ce qui signifie que deux faces du cube que forme le noyau de l'atome de **carbone 12** ne sont pas liées à des nucléons externes. La dénomination de *neutron chaloupe* est retenue puisque, tout comme dans le noyau de l'atome d'**oxygène 16**, il n'y pas suffisamment de place disponible à ce niveau de la nucléogenèse pour placer des *neutrons de pointe* à l'intérieur des noyaux atomiques. Les symboles utilisés dans la *représentation de Cram* ont été ajoutés, mettant en évidence les liaisons situées dans le plan de référence, en avant-plan ou en arrière-plan.

Afin de faciliter la visualisation de la géométrie de la molécule de méthane CH_4 , une vue en perspective de l'ensemble a été ajoutée en haut à droite, avec indication des différents nucléons selon le code couleur utilisé pour l'élaboration des graphes polaires et équatoriaux des noyaux atomiques. Cette illustration met en valeur cette propriété particulière du cube qui est la possibilité d'y inscrire un tétraèdre régulier en utilisant les diagonales des six faces. Les quatre *protons de coque* établissant des liaisons covalentes avec les atomes d'hydrogène se trouvent ainsi placés aux quatre sommets du tétraèdre. Quant aux quatre *neutrons de coque*, ils se positionnent sur un autre tétraèdre régulier, obtenu en permutant les diagonales sur chaque face du cube. Les *protons de pointe* et les *neutrons chaloupe* se trouvent eux placés au milieu de quatre diagonales reliant entre-eux les protons de pointe.

Une autre vue en perspective d'un cube a été placée en bas à droite de la figure 9.128 avec indication des différentes sphères caractéristiques de ce polyèdre régulier :

- Sur la *sphère circonscrite* bleue sont placés les quatre protons établissant des liaisons covalentes avec les atomes d'hydrogène.
- La *sphère médiane* verte n'accueille aucun nucléon.
- Sur la *sphère inscrite* rouge sont positionnés les protons de pointe et les neutrons chaloupe.

Si la longueur de l'arête du cube est fixée à la valeur **1**, alors le rayon de la sphère circonscrite est $\sqrt{3}/2$ et celui de la sphère inscrite $1/2$.

Aucun *coefficient de courbure* n'est utilisé, en raison de la parfaite symétrie tridimensionnelle. Seule une contraction radiale est envisageable, sans incidence sur les angles entre liaisons covalentes.

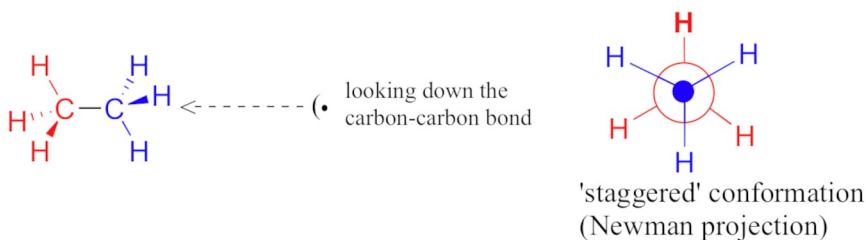
4. Rotation de liaison

Après avoir évoqué la *nature* des liaisons covalentes, leurs *longueurs* et les *angles* qu'elles peuvent établir dans une architecture moléculaire, reste à examiner l'hypothèse d'une possible rotation relative de deux parties d'une molécule autour de la liaison qui les assemble¹. Il semble naturel d'imaginer que les liaisons covalentes multiples soient moins susceptibles, voire pas du tout susceptibles, d'autoriser cette « liberté géométrique », ce que semble confirmer dans la note 1 en bas de page le deuxième paragraphe de la citation.

Pour faciliter la visualisation de ce principe de rotation autour d'une liaison covalente, une convention de dessin appelée *projection de Newman*² a été établie. En voici une illustration :

Fig. 9.129 : Principe de la projection de Newman

Source: https://chem.libretexts.org/Courses/University_of_Ottawa



Quelle interprétation donner à ce principe de rotation en théorie NR ?

- 1 Voir article WIKIPÉDIA : <https://www.universalis.fr/encyclopedie/dynamique-moleculaire/4-libre-rotation-autour-d-une-liaison/>

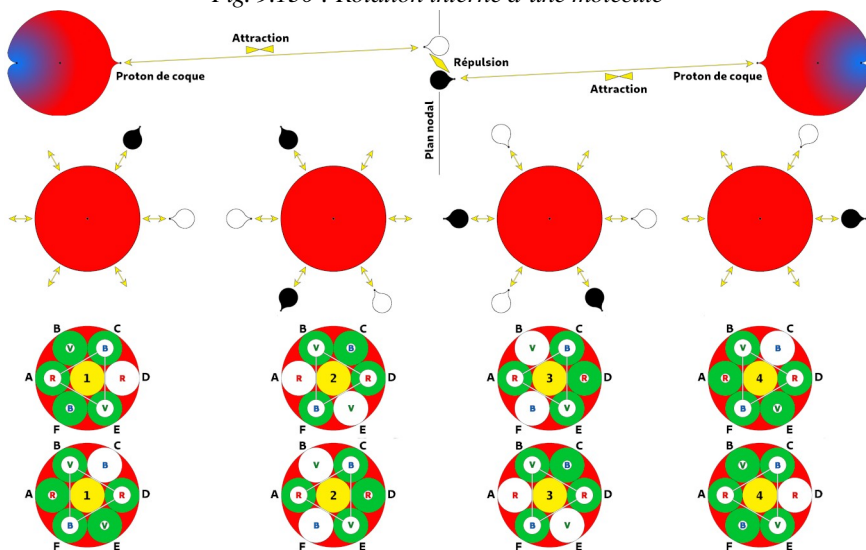
Citation : L'un des premiers types de mouvements intramoléculaires qui ait été reconnu est la libre rotation du carbone dans une molécule organique. Elle se produit lorsque deux groupes ne sont liés que par une liaison simple entre deux atomes, et que ces groupes peuvent tourner l'un par rapport à l'autre autour de cette liaison. En réalité, cette rotation n'est pas tout à fait libre, mais est freinée chaque fois que l'un des substituants de l'un de ces atomes passe en regard d'un des substituants de l'autre, ce qui correspond à une situation déstabilisée (conformation éclipée) ; la structure sera plus stable au contraire lorsque les substituants des deux atomes liés s'évitent au maximum (conformation décalée). Il existera donc une certaine barrière énergétique (l' énergie d'activation) à franchir pour passer d'une conformation décalée à une autre, barrière d'autant plus importante que les substituants seront plus volumineux. [...]

La libre rotation peut être considérablement freinée lorsque les deux groupes concernés sont liés par une interaction – ou liaison – à caractère multiple qui, pour permettre les recouvrements d'orbitales nécessaires à son existence, tend à maintenir les substituants des atomes liés dans un même plan. C'est alors la conformation éclipée qui constitue le puits de potentiel énergétique dans lequel la libre rotation est partiellement bloquée.

- 2 Voir article WIKIPÉDIA : https://fr.wikipedia.org/wiki/Projection_de_Newman

L'affaire est subtile et il va nous falloir rassembler certains principes fondamentaux de notre étude pour tenter d'en établir les principes. La figure ci-dessous en reprend deux, celui de la *liaison covalente simple* et celui de l'*intégrale des quatre chemins* :

Fig. 9.130 : Rotation interne d'une molécule



Les électrons ont été indiqués en blanc et noir afin de pouvoir les distinguer. La deuxième ligne est une sorte de vue depuis le centre du proton de gauche du *plan nodal électronique*¹. On observe que seules sont possibles les configurations où les deux électrons forment un angle de 60° ou 180° , tout en pouvant permuer leurs emplacements. La configuration à 120° est elle exclue. Vient ensuite une reprise de l'illustration de l'*intégrale des quatre chemins*, vue depuis le proton de gauche en haut et de celui de droite en bas. Une rotation du proton de droite implique de déplacer la dernière ligne de la figure vers la gauche ou vers la droite. Or seul un glissement double est possible, puisque la configuration à 120° a été exclue. C'est ce qui permet de conserver la disposition en triangle reliant les emplacements associés aux ondes stationnaires (norme **N**). Une étude détaillée prendra en compte les notions de *vitesse de phase et de groupe* (voir détails en annexe ?? page ??).

1 Ce concept est l'exact inverse de celui utilisé en *chimie quantique*, qui le définit comme une *région plane de l'espace où la probabilité de présence d'un électron est strictement nulle*. En théorie NR, c'est le *plan perpendiculaire à l'axe de la liaison covalente simple où la présence de deux électrons est certaine*, dans le cadre stochastique cependant restreint de l'*intégrale des quatre chemins*.