

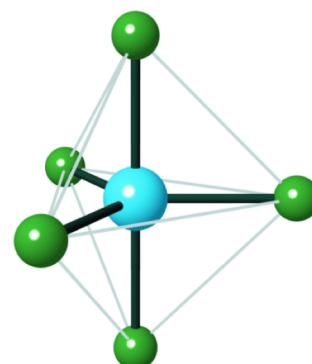
DOCUMENTS DE COURS CHAPITRE AM3

Structure électronique des molécules

Une entité chimique moléculaire est un assemblage spécifique et unique d'atomes dans une disposition géométrique bien définie. On distingue les **molécules**, qui sont neutres, des **ions polyatomiques**, qui sont chargés. Les liens qui maintiennent les atomes dans cette disposition bien définie sont appelés **liaisons chimiques**. La nature de ces liaisons a été étudiée par Lewis (1875-1946, physicien et chimiste américain) en 1916 pour décrire la structure des entités chimiques moléculaires, description toujours utilisée aujourd'hui même si on connaît ses limites. La simplicité de sa mise en œuvre permet d'obtenir très vite des informations concernant la **géométrie** et la **réactivité** des molécules.

I. Théorie de Lewis : modèle de la liaison covalente localisée

1. Schéma de Lewis d'un atome
2. Définition d'une liaison covalente
3. Paramètres de la liaison covalente
 - a. Longueur de liaison
 - b. Energie de liaison
4. Règle de l'octet
5. Valence de l'atome
6. Notion de charge formelle
7. Limites du modèle de l'octet
 - a. Composés déficitaires en électrons
 - b. Composés hypervalents
8. Représentation de Lewis



II. Théorie de la mésomérie : modèle de la liaison covalente délocalisée

1. Mésomérie et résonance
2. Critères de représentativité d'une forme mésomère

III. Géométrie des molécules : méthode VSEPR

1. Principe
2. Angles de liaison

IV. Caractéristiques électriques des molécules

1. Moment dipolaire permanent : polarité
2. Moment dipolaire induit : polarisabilité
3. Effets électriques : effets inductif et mésomère

Lu dans les rapports de jury

- Lorsqu'il est demandé de représenter une représentation de Lewis (ou des [formes] mésomères), tous les doublets électroniques non liants, toutes les lacunes électroniques et toutes les charges formelles doivent être précisées sur tous les atomes, le cas échéant. (Mines-Ponts)
- Les doublets non liants ainsi que les éventuelles charges formelles de certains atomes, ont trop souvent été omis dans l'écriture des formes de Lewis. (X)
- La règle de l'octet est bien souvent malmenée autour de l'azote. (e3a)
- Les schémas de Lewis ne sont pas toujours écrits avec rigueur, les charges formelles étant parfois omises ou erronées. (Centrale)
- A une charge partielle positive est trop souvent attribuée une [lacune] électronique. (Centrale)
- Il n'est pas rare de voir encore des carbone, azote ou oxygène pentavalents ou hexavalents. La notion d'hypervalence est d'ailleurs assez peu assimilée. (X)
- Les molécules comportant un nombre impair d'électrons de valence continuent à poser problème à certains qui négligent le décompte des électrons. (X)
- Manque de maîtrise de la méthode VSEPR permettant de prévoir la géométrie autour de l'atome central. (CCP, Mines Ponts)
- On dénote quelques formes mésomères où des éléments de la deuxième période dépassent la règle de l'octet. (X)
- La manipulation des formes mésomères et des formules de Lewis pose problème chez un nombre significatif de candidats : les schémas de Lewis des dérivés nitrés sont parfois incompatibles avec la capacité électronique des éléments concernés. (Centrale)
- Quelques candidats ne semblent pas avoir compris les conséquences de symétrie induites par la délocalisation électronique : dans l'ion sulfate, il n'y a pas deux types de liaisons soufre-oxygène, mais toutes les liaisons sont équivalentes du fait de la délocalisation électronique...(X)

Extrait du programme officiel

Schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion polyatomique.
Liaison covalente localisée et délocalisée.
Ordres de grandeur de la longueur et de l'énergie d'une liaison covalente.

Structure géométrique d'une molécule ou d'un ion polyatomique.
Méthode VSEPR.

Liaison polarisée.
Molécule polaire.
Moment dipolaire.

Etablir un ou des schémas de Lewis pour une entité donnée et identifier éventuellement le plus représentatif.

Identifier les écarts à la règle de l'octet.

Identifier les enchaînements donnant lieu à délocalisation électronique.

Mettre en évidence une éventuelle délocalisation électronique à partir de données expérimentales.

Représenter les structures de type AX_n , avec $n \leq 6$.

Prévoir ou interpréter les déformations angulaires pour les structures de type AX_pE_q , avec $p+q = 3$ ou 4.

Relier la structure géométrique d'une molécule à l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent.

Déterminer direction et sens du vecteur moment dipolaire d'une molécule ou d'une liaison.

Document 1 : Schéma de Lewis d'un atome

H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar

Légende :

- : Électron célibataire
- | : Doublet d'électrons non liants
- : Lacune électronique

Remarque : Si le nombre total d'électrons de valence d'un atome est inférieur ou égal à quatre, comme pour le carbone, on considère qu'ils sont célibataires et on ne représente que des points.

Document 2 : Energie et longueur de liaison

● **Propriétés :**

- *La longueur de liaison est d'autant plus grande que les atomes liés sont volumineux.*
- *Plus la longueur de liaison est grande, plus l'énergie de liaison est petite.*
- *L'énergie de liaison augmente et la longueur de liaison diminue avec la multiplicité des liaisons.*

Exemples :

Liaison	$\text{C}\equiv\text{C}$	$\text{C}=\text{C}$	$\text{C}-\text{C}$	$\text{H}-\text{Cl}$	$\text{H}-\text{F}$
d (pm)	120	134	154	127	92
D (kJ.mol ⁻¹)	835	602	346	432	570

Document 3 : Valence d'un atome

Schéma de Lewis des atomes	Valence	Structures de Lewis de molécules
H•	1	
•C•	4	
•N•	3	
•O•	2	
IF•	1	

Document 4 : Calcul de charge formelle

Pour calculer des charges formelles, on suppose que **chaque doublet liant est partagé équitablement** par les deux atomes.

Pour calculer la charge formelle (C.F) d'un atome dans une entité moléculaire quelconque, on note :

- N_{seul} , le nombre total d'électrons de valence de cet atome lorsqu'il est isolé ;
- $N_{\text{entité}}$, le nombre d'électrons appartenant en propre à l'atome, lorsqu'il est dans cette entité. On compte un électron par doublet liant et deux électrons par doublet non liant.

$$C.F = N_{\text{seul}} - N_{\text{entité}}$$

Document 5 : Conséquences de l'hypervalence et remarques

- Lorsqu'on cherche à construire la représentation de Lewis d'une entité possédant un atome pouvant être hypervalent, on peut « casser » un doublet non liant en deux électrons célibataires :

Schéma de Lewis			
Valence (nombre de liaisons)	3 ou 5	2 ou 4 ou 6	1 ou 3 ou 5 ou 7

- Tous les atomes ne peuvent pas être hypervalents : on peut « casser le doublet » de P et pas celui de N car à proximité des OA 3p du phosphore P, existe des OA 3d proches en énergie et vide alors que pour l'azote N l'OA la plus proche en énergie de 2p et la 3s (couche supérieure trop haute en énergie).

P	N

Pour être hypervalent, un atome doit pour cela posséder des orbitales proches non occupées pouvant être remplies par cet excès d'électrons. **C'est uniquement le cas des atomes appartenant aux périodes $n \geq 3$, à cause de l'existence des OA nd**

1. Écrire la formule de Lewis de tous les atomes. Si la molécule est chargée, ajouter un électron par charge négative (de préférence aux atomes les plus électronégatifs) en enlever un électron par charge positive (de préférence aux atomes les moins électronégatifs). **L'atome central est en général celui qui possède le plus d'électrons célibataires.**

Exemples : NO_3^- : $\cdot\ddot{\text{N}}\cdot \cdot\ddot{\text{O}}\cdot \cdot\ddot{\text{O}}\cdot \cdot\ddot{\text{O}}\cdot$; H_3O^+ : $\cdot\ddot{\text{O}}\cdot \cdot\ddot{\text{H}}\cdot \cdot\ddot{\text{H}}\cdot \cdot\ddot{\text{H}}\cdot$

2. Établir les liaisons entre atomes, en appariant leurs électrons célibataires.

Trois cas peuvent alors se présenter :

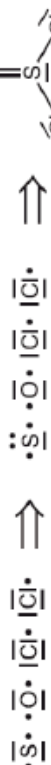
L'atome central ne dispose pas d'assez d'électrons célibataires pour établir des liaisons avec tous ses proches voisins.

L'atome central avait le bon nombre d'électrons célibataires pour établir toutes les liaisons, et c'est terminé ! Ex : CH_4

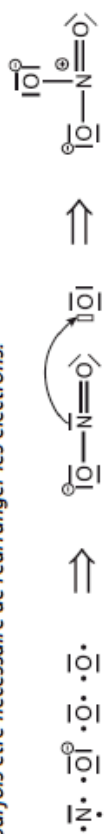


L'atome central dispose encore d'électrons célibataires.

- Si l'élément appartient à la troisième période, il est possible de désappairier un doublet électronique en deux électrons célibataires. Ex : SOCl_2



- Sinon, établir les liaisons en réalisant des liaisons datives. Ex : N_2O et NO_3^-
Remarque : Pour faire apparaître un doublet électronique ou une lacune, il peut parfois être nécessaire de réarranger les électrons.



Laisser ces électrons après les avoir autant que possible groupés en doublet et lacune. Ex : CO .

Il existe quelques molécules comportant des électrons célibataires. Ex : NO

Quand tous les atomes sont placés, combler les lacunes des atomes par les doublets non liants des atomes voisins, s'ils en possèdent (Ex : CO) et si cela n'est pas contraire aux principes usuels de la chimie.

Document 7 : Principe de la mésomérie

- Les électrons des liaisons covalentes ne sont pas tous équivalents (vu en spé PC) :
 - Une simple liaison est constituée de deux électrons σ .
 - Une double liaison est constituée par deux électrons σ et deux électrons π
 - Une triple liaison est constituée par deux électrons σ et quatre électrons π .
- Les électrons non liants seront appelés par la suite **électrons n** et les **lacunes électroniques** seront appelées **v**.

Définitions

- Le phénomène de mésomérie (ou de résonance) désigne, s'il existe, le déplacement des électrons π ou n au sein d'une entité chimique moléculaire, sans déplacement des noyaux.
- Lorsque ce déplacement est possible, on dit que les électrons π ou n concernés sont conjugués.
- La mésomérie conduit à l'écriture de plusieurs structures de Lewis possibles pour une même entité moléculaire. Ces structures de Lewis sont appelées formes mésomères.
- On peut représenter une forme moyenne, appelée hybride de résonance, plus proche de la réelle entité que l'une de ses formes mésomères.

Document 8 : Critères de représentativité des formes mésomères (à prendre dans l'ordre)

a) 1^{ère} règle : Règle de l'octet

De deux formes mésomères dont une seule vérifie la règle de l'**octet**, c'est celle-ci qui est la plus représentative.

Exemple :

Remarque importante : Cette règle ne s'applique pas aux atomes pouvant être hypervalents.

b) 2^{ème} règle : Importance des structures neutres

Une forme mésomère **neutre** (ou peu chargée) est plus représentative qu'une forme mésomère chargée (ou fortement chargée).

Exemple :

Remarque : C'est à cause de cette règle qu'on ne fait des liaisons datives (qui induisent l'apparition de charges) uniquement si on ne peut pas faire d'hypervalence.

c) 3^{ème} règle : Charges liées à l'électronégativité

Une **charge** est préférentiellement portée par un atome **en accord avec son électronégativité**.

Exemple

Document 9 : Principe de la VSEPR

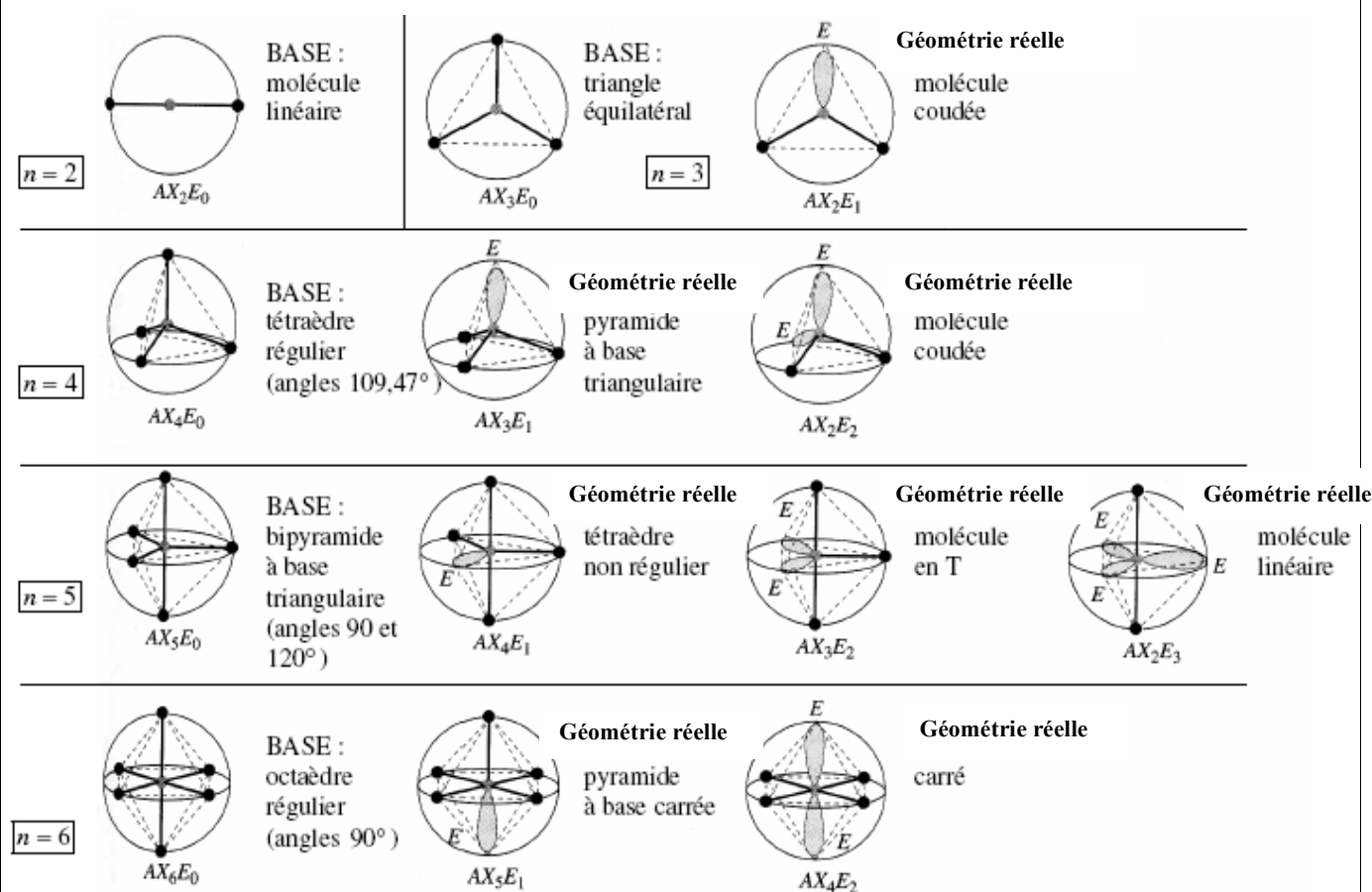
La méthode VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) est une méthode utilisée pour déterminer la géométrie d'une molécule, connaissant sa structure de Lewis. Elle a été développée par Gillespie en 1957.

Principe

Soit un atome central A lié à p atomes X (ou groupes d'atomes) et entouré par q doublets non liants notés E. Cette molécule s'écrit AX_pE_q . L'atome A est ainsi entouré de $p+q$ doublets. Gillespie postule que ces $p+q$ doublets vont s'éloigner au maximum les uns des autres de façon à minimiser les répulsions électrostatiques. La géométrie préférentielle d'une molécule est donc celle dans laquelle **les doublets sont le plus éloignés les uns des autres**.

Remarque : Les liaisons multiples sont prises en compte de la même façon que les liaisons simples car les électrons de ces liaisons sont situés proches de l'axe de la liaison, quelle que soit sa multiplicité

La **géométrie de base** (ou **figure de répulsion**) est donnée par la géométrie AX_{p+q} . On obtient la **géométrie réelle** en enlevant les sommets correspondants aux doublets non liants car ceux-ci sont « invisibles » :



Méthode : Déterminer la géométrie d'une molécule

1. Déterminer la structure de Lewis de la molécule.
2. Déterminer autour de quel atome, on étudie la géométrie. En général, c'est l'atome central, sinon, l'énoncé le précise. On notera A cet atome.
3. Écrire l'entité sous la forme AX_pE_q .
4. À l'aide de la valeur de $p+q$, déterminer la géométrie de base : linéaire, triangulaire, tétraédrique, bipyramidale à base triangulaire ou octaédrique.
5. À l'aide de la valeur de q , déterminer la géométrie réelle et la nommer (coudée, pyramidale etc).

Document 10 : Polarité d'une liaison

Une **liaison** est **polarisée** si elle relie deux atomes d'électronégativités différentes.

Exemple : la liaison H-Cl est polarisée car $\chi_{\text{Cl}} > \chi_{\text{H}}$. L'atome de chlore porte une charge partielle négative δ^- – alors que l'atome d'hydrogène porte une charge partielle positive δ^+ – apparaît sur l'hydrogène. On note la molécule : $\text{H}^{\delta+} - \text{Cl}^{\delta-}$.

Définitions

Le **moment dipolaire** d'une liaison polarisée A-B, noté $\vec{\mu}_{AB}$, possède les caractéristiques suivantes :

- **Direction :** Le long de cette liaison.
- **Sens :** De l'atome portant la charge δ^- vers l'atome portant la charge δ^+ .
- **Norme :**

$$\|\vec{\mu}_{AB}\| = |q| d_{AB}$$

Moment dipolaire (C.m) Longueur de la liaison A-B (m)
Valeur absolue de la charge portée par chaque atome (C)

Le **pourcentage d'ionicté** ou le **pourcentage de caractère ionique**, noté δ , est sans unité. Il est défini par : $\delta = \frac{|q|}{e}$ où e est la charge élémentaire ($e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$). δ s'exprime parfois en pourcentage.

Remarques :

- Le moment dipolaire s'exprime aussi en Debye, noté D : $1 \text{ D} = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$.
- $0 \leq \delta \leq 1$. $\delta = 0$ correspond à une liaison purement covalente, non polarisée ; $\delta = 1$ correspond à une liaison purement ionique, totalement ionisée.

Document 11: Moment dipolaire induit

□ En présence d'un champ électrique extérieur (solvant ou interaction avec d'autres molécules), il peut y avoir modification de la répartition électronique sur les liaisons.

□ 2 cas :

- **Si la molécule est initialement apolaire**, il apparaît un moment dipolaire induit $\vec{p}_{\text{ind}}$ dans le sens de $\vec{E}$.

$$\vec{p}_{\text{ind}} = \alpha \cdot \vec{E} \quad \text{avec } \alpha : \text{polarisabilité de la molécule.}$$

- **Si la molécule est initialement polaire** ($\vec{p}_0$ non nul) chaque dipôle s'oriente selon $\vec{E}$, et il apparaît un moment dipolaire induit $\vec{p}_{\text{ind}}$ dans le sens de $\vec{E}$.

$$\vec{p} = \vec{p}_{\text{ind}} + \vec{p}_0$$

□ **Polarisabilité α** : c'est la capacité d'un nuage électronique à se déformer sous l'action d'un champ électrique.

- La polarisabilité d'une liaison augmente avec la taille des atomes liés.
 $\alpha(\text{C-C}) < \alpha(\text{C-F}) < \alpha(\text{C-Cl}) < \alpha(\text{C-Br}) < \alpha(\text{C-I})$
- Les liaisons multiples sont plus polarisables que les liaisons simples car les $e^- \pi$ sont plus mobiles que les $e^- \sigma$.

Effet inductif

Il traduit la déformation du nuage électronique, associé à une liaison simple σ dissymétrique.

Remarques :

X (C tétra) $< \chi$ (C trigonal) $< \chi'$ (C digonal) donc les groupes alkyles ont un effet électrodonneur $+I$.

L'effet $\pm I$ se propage dans la chaîne carbonée mais en s'atténuant rapidement (le long de 3 ou 4 liaisons).

Effet mésomère

Il traduit la délocalisation électronique apparaissant lorsque des électrons π se trouvent conjugués avec une liaison π ou un doublet non liant ou une lacune.

Exemples :

- L'effet $\pm M$ se propage le long des chaînes conjuguées (alternance liaisons σ et π). Il est arrêté par deux liaisons σ consécutives.
- L'effet mésomère est d'autant plus fort que l'électronégativité est faible.

Quand les deux effets existent, l'effet mésomère est prépondérant