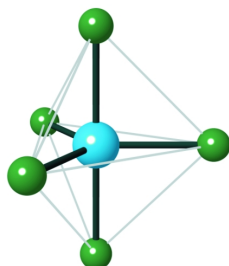


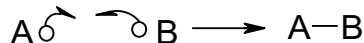
Chapitre AM3 : Structure électronique des molécules

A connaître parfaitement :

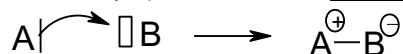
□ Liaison covalente

Mise en commun de deux électrons. Deux possibilités :

- Les atomes qui se lient fournissent chacun un électron de valence.



- L'un des atomes fournit un doublet d'électrons tandis que l'autre l'accepte dans une orbitale vacante vide (lacune électronique). On a alors une liaison dative ou de coordination.



□ Règles de stabilité

Les édifices polyatomiques se forment de telle façon à ce que chaque atome tend vers sa configuration électronique la plus stable ie celle du gaz noble qui le suit.

Règle du duet : l'hydrogène tend à acquérir la structure électronique de He.

Règle de l'octet (valable uniquement pour la période 2) : les atomes tendent à partager autant de doublets d'électrons qui leur est nécessaire pour la réalisation de l'octet.

□ Valence d'un atome

Nombre de liaisons covalentes auxquelles peut participer un atome.

O : divalent

H, F, halogènes : monovalents

N : trivalent

□ Limites du modèle de l'octet :

- **Composés déficients en électrons**

Exemples de B, Be ou Al. Ils ont alors une lacune électronique.

- **Atomes hypervalents**

Se dit d'un atome qui engage plus de 4 liaisons covalentes.

□ Longueur de liaison

Distance qui sépare deux noyaux A et B à l'équilibre. Elle diminue avec la multiplicité de la liaison.

□ Energie de liaison

Energie à fournir pour casser homolytiquement la liaison en phase gazeuse. Cette énergie est toujours positive.

□ Moment dipolaire de liaison

Considérons les molécules de dihydrogène et d'acide fluorhydrique. La différence d'électronégativité entre les atomes d'hydrogène et de fluor entraîne l'apparition de charges partielles sur chacun de ces deux atomes pour la molécule HF. Ce phénomène n'est pas observé dans le cas du dihydrogène.

La charge partielle portée par l'atome d'hydrogène dans HF est positive : elle sera notée δ^+ . La charge partielle portée par l'atome de fluor dans HF est négative, et opposée à δ^+ : elle sera notée δ^- .

$$0 \leq \delta^+ \leq +1$$

$$-1 \leq \delta^- \leq 0$$

δ^+ représente le pourcentage ionique de la liaison. Si $\delta^+ = 0$, la liaison est purement covalente. Si $\delta^+ = 1$, la liaison est purement ionique.

Il est possible également de définir le moment dipolaire $\vec{\mu}_{\text{li}}$ de la molécule de HF. Il s'agit d'un vecteur dirigé de l'atome de fluor portant la charge partielle

négative vers l'atome d'hydrogène portant la charge partielle positive. Par définition,

$$\vec{p} = \delta^+ . e . \overrightarrow{FH}$$

☐ Moment dipolaire d'une molécule

C'est la **somme vectorielle** des moments dipolaires de liaison.

☐ Sélection de formes mésomères

Pour identifier les formes qui ont le plus de poids statistiquement :

Règle 1 : les atomes C, N, O et F doivent respecter l'octet et ne pas former plus de 4 liaisons covalentes.

Règle 2 : $\sum |zF|$ doit être minimale.

Règle 3 : les charges formelles doivent être attribuées en accord avec les électronégativités.

☐ Effet inductif

Il traduit la déformation du nuage électronique, associée à une liaison simple σ disymétrique. L'atome le plus électronégatif attire à lui le doublet d'électrons.

A électroattracteur	Effet inductif attracteur	-I
B électrodonneur	Effet inductif donneur	+I

On part des alcanes, composés apolaires, et on prend comme référence la liaison C-H. On attribue alors un effet au groupement qui remplace le H.

Les hétéroatomes plus électronégatifs que le carbone (halogènes X, O, N) ont un effet -I alors que les métaux (Na, Mg, Li, ...) ont un effet +I.

Les groupes alkyles R- ont un effet électrodonneur +I vis à vis d'un C digonal ou trigonal (ou vis à vis d'un hétéroatome électronégatif).

L'effet $\pm I$ se propage dans une chaîne mais en s'atténuant assez rapidement.

☐ Effet mésomère

Il traduit la délocalisation électronique apparaissant lorsqu'une insaturation (électrons π) se trouve en position conjuguée d'une autre insaturation ou d'un hétéroatome porteur d'un doublet libre (électrons non liants n) ou d'une lacune(□).

A « capte » partiellement un doublet libre	Effet mésomère attracteur	-M
B cède partiellement un doublet libre	Effet mésomère donneur	+M

Les hétéroatomes porteurs de doublets libres ont un effet +M (X, O, N). Les groupements d'atomes présentant un défaut électronique ont un effet -M.

L'effet M ne se propage que le long de liaisons π conjuguées. Il est arrêté par deux liaisons σ consécutives.

L'effet +M est d'autant plus fort que l'électronégativité est faible.

L'effet M est prépondérant sur l'effet I.

Tableau résumé des principaux Effets Electroniques en Chimie Organique

Effet Inductif	Effet Mésomère
Attracteur (-I) $R \rightarrow X$ X : F > Cl > Br > I : OH; NH₂ : carbone δ^+ $\delta^+ \text{H} \quad \delta^+ \text{OR} \quad \delta^+ \delta^+ \text{C}\equiv\text{N}$: atome porteur de charge $+$ $\text{N}^+ \text{O}^- \quad \text{N}^+ \text{R} \quad \text{S}^+ \text{R}$	Attracteur (-M) $\text{C}=\text{Z}$ $\text{C}=\text{O} > \text{C}=\text{R} > \text{C}=\text{OR}$ $\text{C}=\text{NH}_2$ $\text{C}=\text{Cl} \quad \text{C}=\text{OH}$ $\text{C}\equiv\text{N} \quad \text{N}^+ \text{O}^-$
Donneur (+I) $R \leftarrow Y$ Y : $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ $> \text{C}_2\text{H}_5- > \text{CH}_3-$: métal Li; Na; Mg : atome porteur de charge $-$: O^-	Donneur (+M) $\text{D} \rightarrow \text{C}=\text{Z}$ D : OH; OR; SH; SR : NH₂; NH; NR₂ : halogènes Cl; Br; I : O⁻; S⁻

Méthodes :

□ Ecriture de formes de Lewis

Attention !!!!! Une structure de Lewis est fautive si elle ne comporte pas tout les doublets (liants et non liants) et si les charges formelles ne sont pas indiquées !

□ Calcul de charges formelles

Toute paire d'électrons est partagée équitablement entre les deux atomes qu'elle lie. Les électrons d'un doublet libre appartiennent en propre à l'atome sur lequel celui-ci est localisé.

On compare ensuite le nombre d'électrons autour de l'atome à son nombre d'électrons de valence réel et la différence donne la charge formelle z_f .

- Pour un défaut d'électrons, z_f est positive.
- Pour un excès d'électrons, z_f est négative.

La somme des charges formelles des atomes constituant un composé est toujours égale à la charge globale de celui-ci.

□ La mésomérie

Quand ??

Dans l'écriture des schémas de Lewis, il arrive que l'on puisse hésiter entre plusieurs distributions de liaisons et de doublets tout en respectant les connexions imposées entre atomes.

Dans ce cas on peut décrire l'entité chimique par différents schémas **qualifiés de mésomères**. On parle alors de **mésomérie**.

Elle est applicable quand on rencontre des systèmes de type : $\pi\sigma\pi$, $\sigma\pi\pi$ ou $\pi\sigma\pi$.

Exemple : le cation allyle (ou propènyle : $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^+$)

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+ \longleftrightarrow ^+\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ peut s'écrire de deux façons différentes et tout à fait légitimes.

La flèche double à un trait $\longleftrightarrow$ est exclusivement réservée à la mésomérie.

Deux formes mésomères sont deux façons différentes de voir le même objet.

Comment ??

La mésomérie, au sens de l'écriture des différentes formes mésomères, obéit à certaines règles :

1 : ne pas modifier les connexions entre atomes (la liaison peut passer de double à simple mais pas être brisée ou créée)

2 : ne pas dépasser l'octet pour les éléments de la seconde période.

3 : les atomes qui interviennent dans les différentes formes mésomères doivent pouvoir être dans le même plan.

4 : si on est amené à créer des charges formelles, il faut respecter l'électronégativité relative des atomes participants. Clairement, comme O est plus électronégatif que C il faut mieux engendrer une charge + sur C et - sur O que l'inverse.

5 : bien sûr la charge totale se conserve, donc la somme des charges formelles vaut toujours la charge globale de l'entité.

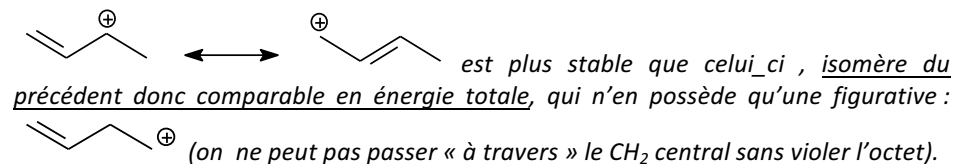
6 : moins une forme présente de charges formelles, plus elle est représentative de l'objet.

Corollaire : plus une forme présente de charge et plus ces charges sont proches, moins la forme est pertinente.

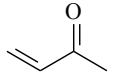
Intérêt

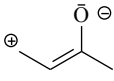
1 On admettra que plus une espèce présente de formes mésomères pertinentes, plus elle est stable.

Exemple : ce cation qui possède deux formes similaires



2 La prise en compte des deux ou trois formes mésomères les plus figuratives d'une entité permet de prévoir sa réactivité chimique, plus particulièrement ses sites d'attaque.

Exemple : cette cétone insaturée :  présente une forme mésomère avec

des charges formelles , moins figurative que la forme précédente mais néanmoins assez pertinente car :

1 elle fait porter une charge - par un oxygène, atome assez électronégatif

2 les charges formelles sont assez éloignées.

Ceci permet de prédire un caractère électrophile pour le carbone de gauche de cette cétone.