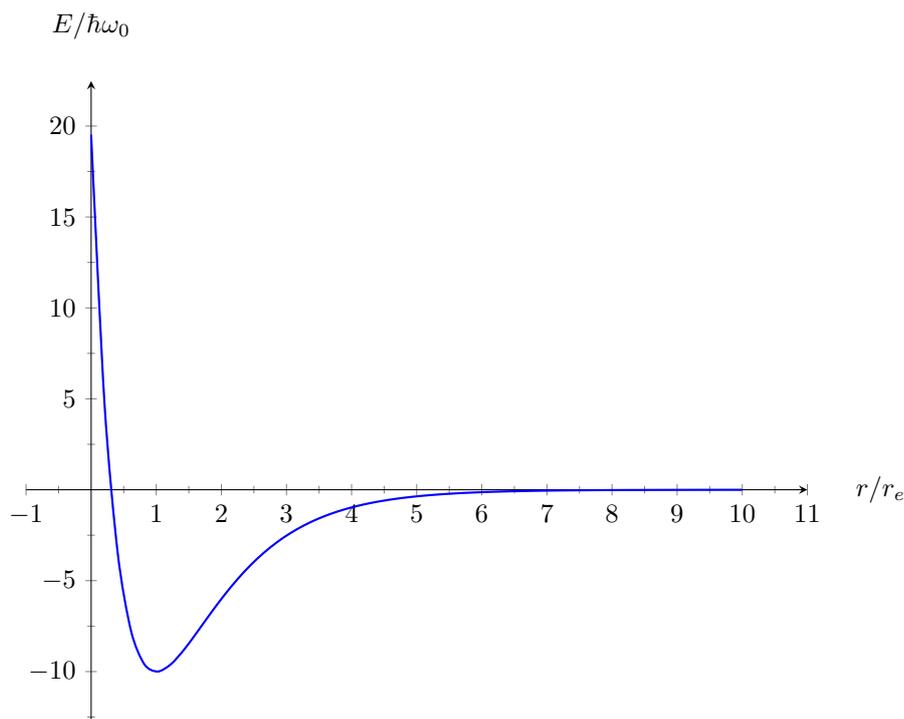


 χ 2 : Structure électronique des molécules		Structure de la matière
 Plan		 Documents
I	Théorie de Lewis : la liaison covalente localisée 2 Modèle de Lewis • Règle de l'octet • Charges formelles • Limites de la règle de l'octet • Acides et bases de Lewis • Longueur et énergie de liaison • Polarisation de liaison	TD- χ 02
II	La géométrie des molécules : Méthode VSEPR 8 Principe de la méthode et figure de répulsion globale • Nomenclature et géométrie de la molécule • Cas de liaisons multiples • Polarité des molécules	 Exercices
III	Modèle quantique de la liaison 10 La théorie C.L.O.A • Différents types de recouvrement des OA • Exemples de liaison C-C simple, double ou triple	
IV	Théorie de la mésomérie : la liaison covalente délocalisée 10 Existence de plusieurs représentations de Lewis • Principe de la mésomérie • Écriture des formules mésomères	
V	Délocalisation 12 Diènes conjugués • Le benzène	
 Capacités exigibles		
<p>Établir la structure de Lewis de molécules simples.</p> <p>Représenter les structures courantes de type AX_nE_m avec $n + m = 2$ à 4.</p> <p>Commenter l'ordre de grandeur des longueurs de liaison.</p> <p>Comparer les densités de probabilité de présence et les énergies dans les liaisons σ et π.</p> <p>Déterminer si une molécule est polaire ou apolaire.</p> <p>Écrire les formules résonnantes d'une molécule.</p> <p>Utiliser la mésomérie et la conjugaison pour interpréter la géométrie et la réactivité.</p>		

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons davantage aux électrons de valence. En effet, ce sont eux qui permettent la liaison avec les autres atomes afin de créer une molécule. Hormis les gaz nobles, tous les atomes ont tendance à former des molécules pour augmenter leur stabilité.

Soit A et B deux atomes séparés d'une distance r . Ces derniers se rapprochent et leur stabilité augmente dès qu'ils partagent des électrons de valence.

Plus ils se rapprochent, plus leur stabilité augmente et ce jusqu'à une valeur limite d'équilibre, notée r_e , au delà de laquelle l'interaction noyau A - noyau B, tous deux chargés positivement, est trop forte et engendre une répulsion. On peut donc tracer un profil énergétique du type : $E = f(r/r_e)$, ce profil s'appelle le **potentiel de Morse** :



▣ Théorie de Lewis : la liaison covalente localisée

A) Modèle de Lewis

En 1916, le chimiste et physicien américain **Gilbert Newton Lewis**¹ (1875-1946) propose qu'une liaison covalente soit due à la mise en commun d'une ou de plusieurs paires d'électrons de valence.

Il y a deux cas à différencier :

- Chaque atome apporte un électron :

✓ Exemple

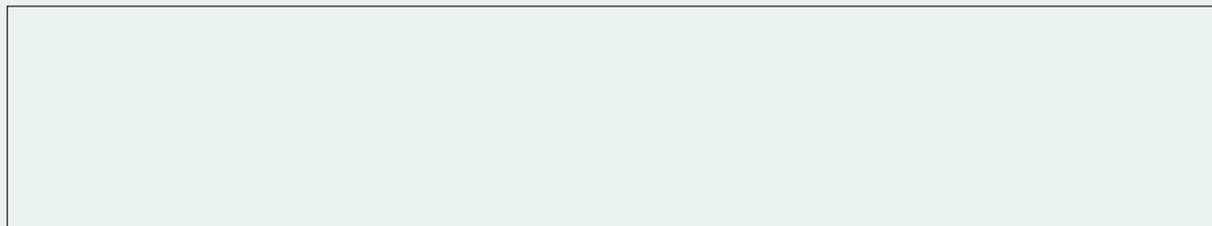
1. Il a été nommé 41 fois pour le prix Nobel de chimie, dont 32 entre 1922 et 1935, mais ne l'a jamais obtenu...

— Un atome apporte deux électrons :

✓ Exemple

B) Règle de l'octet

Définition 1 : Énoncé de la règle de l'octet



💡 Remarque

Les ions monoatomiques stables (Na^+ , Br^- , Ca^{2+} , ...) ont une configuration externe en ns^2np^6 .

Méthode 1 : Calcul nombre de liaisons si les atomes respectent l'octet

On détermine le nombre N d'électrons nécessaire pour que chaque atome respecte l'octet, et N_{val} le nombre d'électrons de valence dont on dispose.

Ainsi :

- $N - N_{\text{val}}$ correspond au nombre d'électrons de valence à mettre en commun ;
- $\frac{N - N_{\text{val}}}{2}$ au nombre de liaisons covalentes.

✓ Exemple

— CO_2

— Ne_2

C) Charges formelles

Problématique : H_3O^+ possède une charge formelle, mais sur quel atome est-elle localisée ?

Méthode 2 : Localisation d'une charge formelle

Pour le déterminer, on admet deux règles :

- Un doublet liant est partagé de façon égale entre les deux atomes liés (soit un électron par atome) ;
- Les 2 électrons d'un doublet non-liant sont attribués à l'atome sur lequel il est localisé.

Pour déterminer la charge formelle, on compare le nombre d'électrons qu'on lui attribue à son nombre d'électrons de valence initial.

Ainsi, pour H_3O^+ :

- O : 6 électrons de valence
- H : 1 électron de valence
- 1 charge positive

On en déduit $N = 14$ et $N_{\text{val}} = 6 + 3 \times 1 - 1 = 8$ soit un nombre de liaisons égale à $\frac{N - N_{\text{val}}}{2} = 3$

Soit une formule de Lewis du type :

À H on attribue un électron de valence = $n_{\text{val,H}}$;

À O on attribue 5 électrons de valence = $n_{\text{val,O}} - 1$

Donc la charge formelle positive est sur l'atome d'oxygène :

Exercice 1

Donner la formule de Lewis de l'acide nitrique HNO_3

Remarque

Une formule de Lewis est d'autant plus probable qu'elle comporte peu de charges formelles.

D) Limites de la règle de l'octet

Composés déficitaires en électrons : notion d'hypovalence

Dans certaines molécules, un ou plusieurs atome(s) peuvent ne pas atteindre l'octet, on parle d'**hypovalence**. Le déficit électronique est alors en général, d'une ou deux paires d'électrons. On note ce déficit par une **lacune électronique**.

Exemple

Le trifluorure de bore BF_3

Exercice 2

Donner la formule de Lewis de BeH_2 et AlCl_3

Composés excédentaires en électrons : notion d'hypervalence

À partir de la 3^{ème} période, les sous-couches sont proches en énergie, un réarrangement électronique est alors possible pour augmenter la stabilité, menant généralement à un "**dépassement de l'octet**". On parle alors d'**hypervalence**.

Exemple

Le pentachlorure de potassium PCl_5

✎ Exercice 3Donner la formule de Lewis de SF_6 et XeOF_4 **E) Acides et bases de Lewis****Définition 2 : Acide et base de Lewis****F) Longueur et énergie de liaison****Définition 3 : Longueur de liaison****Définition 4 : Énergie de liaison****Rupture homolytique :****Rupture hétérolytique :**

✓ Exemple

A-B	d_{A-B} (en pm)	D_{A-B} (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
C-O	143	356
C-C	154	345
C=C	134	615

Ici, $d_{C-C} > d_{C=C}$ d'où $D_{C-C} < D_{C=C}$.

Finalement :

G) Polarisation de liaison

Lorsque les atomes A et B qui participent à une ou plusieurs paires de liaison présentent des électronégativités différentes, le(s) doublet(s) électronique(s) ne joue(nt) plus un rôle symétrique à l'égard des deux atomes : il(s) tend(ent) à se rapprocher du plus électronégatif des deux. En considérant $\chi(A) < \chi(B)$, tout se passe comme si il y avait un transfert électronique partiel de A vers B. A acquiert une charge partielle $q_A = +\delta e$ tandis que B acquiert une charge partielle $q_B = -\delta e$ avec e la charge élémentaire ($e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C). La liaison est dite **polarisée**.

Définition 5 : Moment dipolaire $\vec{\mu}_{A-B}$

💡 Remarque

L'ordre de grandeur des moments dipolaires est de 10^{-30} C·m. On utilise souvent une unité plus adaptée, le debye : $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30}$ C·m.

δ représente le pourcentage d'ionicté de la liaison. On peut le calculer par la formule :

$$\delta = \frac{\mu_{A-B,\text{exp}}}{\mu_{A-B,100\%}} (\times 100) \quad (1)$$

avec $\mu_{A-B,\text{exp}}$ le moment dipolaire expérimental en C·m ;
 $\mu_{A-B,100\%}$ le moment dipolaire pour une liaison ionique ($\delta = 1$) en C·m.

✓ **Exemple**

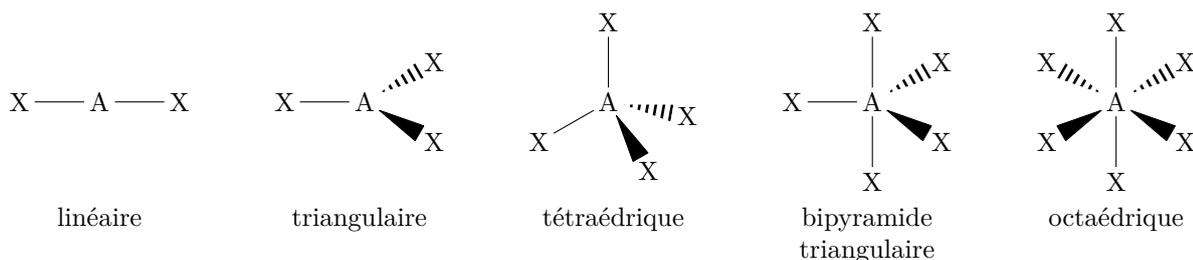
Fluorure d'hydrogène HF :

III La géométrie des molécules : Méthode VSEPR

A) Principe de la méthode et figure de répulsion globale

Théorie de Gillespie (1952) fondée sur un modèle électrostatique : **répulsion des doublets électroniques**. Elle se nomme VSEPR pour **Valence Shell Electronic Pair Repulsion** et stipule que les doublets électroniques se positionnent dans l'espace en *minimisant* la répulsion électronique.

Dans le cas où il n'existe que des liaisons simples équivalentes, on note la molécule de la forme AX_n avec A l'atome central et n le nombre de liaisons A-X. On obtient alors les **figures de répulsion globales** suivantes :



B) Nomenclature et géométrie de la molécule

Désormais, on s'intéresse aux molécules comportant des doublets non-liants, notés E dans la théorie VSEPR. Ainsi ces molécules ont pour notation en VSEPR : AX_nE_p .

On obtient alors le tableau suivant :

AX_nE_p	$p=0$	$p=1$	$p=2$	$p=3$	$p=4$
$n + p=2$	 linéaire				
$n + p=3$	 triangulaire	 coudée			
$n + p=4$	 tétraédrique	 pyramide trigonale	 coudée		
$n + p=5$	 bipyramide trigonale	 papillon	 en "T"	 linéaire	
$n + p=6$	 octaédrique	 pyramide à base carrée	 plan carré	 en "T"	 linéaire

C) Cas de liaisons multiples

Plus la densité électronique est forte, plus la distorsion est importante et plus on s'éloigne des angles conventionnels. Ainsi, du fait de leur grande densité électronique, une double liaison sera plus répulsive qu'une simple :

✓ ExempleMéthanal CH_2O :Trichlorure de phosphore POCl_3 :**D) Polarité des molécules****Définition 6 : Molécule polaire****Méthode 4 : Molécule polaire ou pas ?**

Pour déterminer si une molécule est polaire ou non, il faut :

1. Représenter la molécule en respectant sa géométrie VSEPR ;
2. Faire figurer les charges partielles δ^- et δ^+ sur les atomes concernés ;
3. En déduire le barycentre des charges négatives et celui des charges positives :
 - s'ils sont confondus la molécule est apolaire ;
 - s'ils sont distincts, la molécule est polaire et le moment dipolaire de la molécule est colinéaire au vecteur reliant le barycentre des charges négatives à celui des charges positives.

✎ Exercice 4

Déterminer si le dioxyde de carbone CO_2 , l'eau H_2O et l'ozone O_3 sont des molécules polaires ou non.

Modèle quantique de la liaison

A) La théorie C.L.O.A

B) Différents types de recouvrement des OA

C) Exemples de liaison C-C simple, double ou triple

IV Théorie de la mésomérie : la liaison covalente délocalisée

A) Existence de plusieurs représentations de Lewis

Il arrive fréquemment que la méthode d'écriture d'une formule de Lewis conduise à établir, pour une molécule ou un ion, plusieurs représentations de Lewis.

Cas de l'ion nitrite NO_2^- : 3 représentations possibles

Les données expérimentales prouvent que l'ion est coudé avec un angle $\text{O}^1\text{-N-O}^2$ de 115° , les deux distances $\text{O}^1\text{-N}$ et N-O^2 sont toutes deux égales à 124 pm.

Critiques des représentations :

Un transfert électronique permet d'obtenir une formule de Lewis à partir d'une autre. D'où la nécessité d'introduire un nouveau concept : la **mésomérie**.

B) Principe de la mésomérie

Quand plusieurs représentations de Lewis coexistent, alors l'espèce chimique ne peut être décrite correctement par une seule formule. La méthode de mésomérie consiste à utiliser l'ensemble de ces formules, dites **formules limites**, ou **formules mésomères** ou **structures de résonance**.

Ces formes limites n'ont pas d'existence physique en tant que telle, elles doivent être considérées simultanément. La molécule réelle est une moyenne de ces structures formelles fictives. On appelle **hybride de résonance** la structure réelle entre les formes mésomères.

C) Écriture des formules mésomères

- Cas de l'ion carbonate CO_3^{2-}

Formule de Lewis :

L'ion polyatomique CO_3^{2-} comporterait alors deux types de liaison, une double liaison $\text{C}=\text{O}$ et deux simples liaisons $\text{C}-\text{O}$. Ces dernières seraient alors plus longues et moins solides que la première. Empiriquement, on montre que les trois liaisons jouent un rôle strictement équivalent, les distances $d_{\text{C}-\text{O}}$ sont toutes trois de 129 pm et la molécule étant plane, les angles $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ sont tous égaux à $\alpha = 120^\circ$.

On peut alors écrire des **formules mésomères** :

La superposition des trois formes conduit à l'**hybride de résonance** correspondant :

On parle alors d'un **phénomène de résonance** π , il en résulte que la multiplicité de chaque liaison $\text{C}-\text{O}$ est de 1,33 soit une liaison σ et 0,33 liaison π .

V Délocalisation

A) Diènes conjugués

La formule de Lewis du but-1,3-diène n'est pas suffisante pour décrire la molécule. En effet, on constate expérimentalement que la longueur de la liaison $\text{C}2-\text{C}3$ est plus courte qu'une simple liaison mais plus longue qu'une double, on peut dire qu'elle a un caractère partiel de double liaison. Pour rendre compte de ces propriétés physico-chimiques, on utilise la notion de mésomérie : on effectue un déplacement fictif (d'un doublet) d'électrons à partir de la formule de Lewis :

La structure réelle de la molécule est une moyenne pondérée de toutes les formes mésomères que l'on peut écrire, toutes n'ayant pas le même "poids" pour décrire la molécule.

Attention : la molécule n'oscille pas d'une forme à l'autre, aucune des formes n'existe réellement c'est une écriture que l'on utilise pour expliquer la réactivité chimique. On dit qu'il y a délocalisation des quatre électrons π sur les quatre atomes de carbone.

Le plus fort pourcentage π est entre C1 et C2 et entre C3 et C4, mais la liaison C2-C3 a un certain caractère π ce que traduit sa longueur.

B) Le benzène

Découvert en 1825, sa structure n'a été élucidée qu'en 1865 par Kékulé, mais les formules qu'il propose n'expliquent pas sa géométrie ni sa réactivité beaucoup plus faible que celle des alcènes.

Dans la molécule réelle, toutes les liaisons sont identiques, l'hexagone formé est donc régulier, de longueur $\ell = 140$ pm soit $154 < \ell < 133$ traduisant un caractère de liaison entre simple et double. On traduit ces propriétés en décrivant le benzène comme un hybride de résonance.

