

Chapitre A3 : Description des molécules et des ions

Table des matières

I	Les électrons de valence : là où débute la chimie	2
I.1	Vers la stabilité énergétique	2
I.2	La formation des ions	2
I.3	Former des molécules en créant des liaisons chimiques	3
a)	La liaison covalente	3
b)	La liaison ionique	4
c)	Longueur d'une liaison	5
d)	Energie d'une liaison	5
e)	Polarisation d'une liaison	5
II	Le modèle de Lewis	6
II.1	Présentation	6
II.2	Formule de Lewis d'un atome	6
II.3	Formule de Lewis d'un ion monoatomique	8
II.4	Modèles de Lewis d'une molécule	8
II.5	Charges formelles	9
II.6	Les atomes hypervalents	9
II.7	Identifier les formes de Lewis évidemment fausses	10
III	La théorie de la mésomérie	10
III.1	Les formes mésomères	10
III.2	Electrons délocalisables	11
III.3	Représentativité des formes mésomères	12
III.4	Les systèmes conjugués classiques	12
III.5	Hybride de résonance	13
III.6	Utiliser les formes mésomères dans le raisonnement	14
IV	Géométrie autour d'un atome : la théorie VSEPR	14
IV.1	Présentation	14
IV.2	La représentation de Cram	14
IV.3	Les polyèdres de coordination	15
IV.4	Méthode	15
IV.5	Preuves expérimentales	16
IV.6	Les géométries possibles	16
IV.7	Limites de la théorie VSEPR	17
V	Polarité d'une molécule	17
V.1	Dipôle électrostatique	17
V.2	Cas d'une molécule diatomique	17
a)	Différence d'électronégativité nulle	17
b)	Différence d'électronégativité non nulle	18
V.3	Molécules polyatomiques	18

Introduction

Les deux chapitres précédents ont été consacrés à l'étude des éléments de manière individuelle : les entités et les propriétés associées. C'est ainsi que nous avons vu la construction de la classification périodique. Ce chapitre présente comment différents atomes peuvent s'associer pour former des molécules. Le lien entre des atomes est primordial et n'est pas choisi par hasard. Les molécules sont omniprésentes dans le monde du vivant (protéines, enzymes...) comme dans le monde minéral (eau, acides, bases...). En effet, de nombreuses questions se posent : Pourquoi les atomes s'assemblent-ils ? Comment s'assemblent-ils ? Selon quelles règles ? En quelles proportions ?

Savoirs-faire

- Déterminer les ions stables d'un élément à partir de la configuration électronique de l'atome
- Déterminer la valence d'un élément
- Dessiner la représentation de Lewis d'un atome, d'un ion ou d'une molécule
- Dessiner les formes mésomères d'une molécule et les classer par représentativité
- Déterminer la géométrie d'une molécule et en déduire la représentation de Cram
- Déterminer si une molécule est polaire ou non

I Les électrons de valence : là où débute la chimie

I.1 Vers la stabilité énergétique

Dans toute la partie précédente, nous avons considéré l'atome comme isolé, c'est-à-dire incapable d'échanger énergie ou particule avec un autre système. Mais lorsque des atomes peuvent échanger de l'énergie ou des particules, le système total, comprenant les deux atomes, va toujours chercher à se stabiliser.

Ainsi, pour se stabiliser, un atome va chercher à :

- Remplir complètement sa couche donc ses sous-couches de valence.
- Vider complètement sa couche donc ses sous-couches de valence.

Propriété: Règle de l'octet

Une entité des blocs s et p cherche toujours à avoir 8 électrons dans sa dernière couche.

La règle de l'octet est donc la conséquence de la stabilisation énergétique des entités étudiées. Pour atteindre ces fameux 8 électrons, il y a plusieurs possibilités détaillées par la suite.

Remarque

Pour l'hydrogène et l'hélium, comme ils ne possèdent qu'un remplissage maximal de 2, on parle de règle du duet.

I.2 La formation des ions

Exemple

Étudions l'atome d'azote. L'écriture conventionnelle de son noyau est ${}^{14}_7\text{N}$. Écrivons sa configuration électronique. Pour cela, il faut commencer à compter les électrons. Il possède 7 protons, l'atome est neutre donc il a 7 électrons. On remplit donc : $1s^2 2s^2 2p^3$. Identifions les électrons de valence : la dernière couche est la numéro 2 donc il y a 5 électrons de valence, ceux des sous-couches 2s et 2p. L'atome d'azote va donc, pour se stabiliser, chercher à vider ou remplir ces sous-couches de valence.

Le premier moyen qui vient à l'esprit pour remplir ou vider les sous-couches de valence est de "faire partir ou faire venir des électrons". Ces électrons ne viennent pas de nul part et s'échangent entre atomes ou ions au cours de réactions chimiques.

Remarque

Rappelons que les électrons sont chargés $-e$. Ainsi, s'il n'y a plus autant d'électrons que de protons, alors l'ensemble porte une charge. Attention au piège : les électrons sont chargés négativement. Donc perdre des électrons, c'est gagner en charge et gagner des électrons c'est diminuer en charge.

Un atome qui a perdu	1	électron(s) est chargé	+1e.	On le note	X^+ .
	2		+2e.		X^{2+} .
	3		+3e.		X^{3+} .
Un atome qui a gagné	1	électron(s) est chargé	-1e.	On le note	X^- .
	2		-2e.		X^{2-} .
	3		-3e.		X^{3-} .

Exemple

Quels sont les ions stables formés à partir du sodium ($Z = 11$) et du chlore ($Z=17$) ? Les configurations électroniques sont :



On constate donc que le sodium possède un électron de valence et qu'il en manque un au chlore pour remplir sa dernière couche. Afin de stabiliser les deux atomes, le sodium va donner un électron au chlore. Ainsi on va former deux ions. L'atome de sodium va perdre un électron et se transformer en ion chargé $+$ et l'atome de chlore va gagner un électron et se transformer en ion chlorure et être chargé $-$. On forme les ions Na^+ et Cl^- .

Remarques

- Il est toujours possible de remplir ou de vider la couche. On choisira toujours le choix qui oblige le moins d'électrons à être échangés. Par exemple, pour le chlore on pourrait envisager de lui apporter un électron ou de lui en retirer 7. On choisit bien évidemment de lui en amener un.
- Un électron ne peut pas être relâché dans la nature. Donc il y a toujours une association entre un donneur d'électron et un receveur. Les atomes doivent être en contact pour permettre cet échange.
- Plus un ion est chargé, moins il est stable. On verra donc le plus souvent des ions $+1$, -1 , $+2$, -2 ou $+3$, -3 . Au delà, la charge est souvent trop importante pour l'ion qui se stabilisera autrement.

✎ Pour s'entraîner: Exercice 2

I.3 Former des molécules en créant des liaisons chimiques

Les liaisons chimiques sont les interactions qui permettent à partir de deux atomes indépendants de former une entité unique. Une liaison chimique peut être de différents types : covalente, ionique ou de coordination. Nous étudierons cette année les deux premiers types quand le 3e sera étudié en 2e année. Les liaisons chimiques sont dans tous les cas stabilisantes et permettent, chacune à leur façon, de réduire l'instabilité des atomes ou des ions à cause de leur déficit ou excès d'électron (aussi bien en charge que vis-à-vis du gaz noble le plus proche).

a) La liaison covalente

Dans certains cas, comme le carbone, il y a trop d'électrons à donner ou à recevoir. Le carbone possède 6 électrons donc sa configuration électronique est $1s^2 2s^2 2p^2$. Il lui manque donc 4 électrons ou alors il en a 4 en trop. Cela va donc être trop difficile pour lui de former un ion. Il va recourir à une autre méthode : il va former une molécule en s'associant avec d'autres atomes.

Définition: Liaison covalente

Une liaison covalente est la mise en commun de deux électrons entre deux atomes pour former une molécule.

Chaque atome apporte donc un électron pour former la liaison. La particularité de la liaison covalente est que chaque atome lié *"a l'impression"* de posséder les *deux électrons* de la liaison. Ainsi, en créant une liaison, l'atome *"a l'impression"* de gagner un électron. Bien sûr, l'explication de cette magie réside dans la mécanique quantique... Il faut donc accepter cet état de fait. Si on repense à l'atome de carbone, il lui manque 4 électrons. Il va donc vouloir créer 4 liaisons covalentes.

On peut généralement trouver directement la valence d'un atome en regardant le nombre d'électron célibataire qu'il possède dans sa formule de Lewis, décrite ci-après.

Définition: Valence d'un atome

La valence d'un atome est le nombre de liaisons qu'il forme pour arriver à un composé stable. Il peut y avoir plusieurs possibilités pour un même atome.

Exemple

Quelle est a priori la valence de l'oxygène ? L'oxygène a pour numéro atomique 8 donc pour configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^4$. Il manque alors deux électrons de valence pour satisfaire la règle de l'octet. L'oxygène fait donc généralement deux liaisons covalentes comme dans l'eau : H_2O . Ou alors on peut former une molécule ionique : HO^- . En effet, l'atome d'oxygène a gagné un électron grâce à l'ionisation et un électron grâce à la liaison covalente.

Il est possible de former des liaisons covalentes multiples en mettant en commun davantage d'électrons.

Définition: Types de liaisons covalentes

- Une liaison simple est une liaison qui met en jeu un partage de deux électrons. Elle fait donc un gain virtuel d'un électron à ses participants.
- Une liaison double est une liaison qui met en jeu un partage de quatre électrons. Elle fait donc un gain virtuel de deux électrons à ses participants.
- Une liaison triple est une liaison qui met en jeu un partage de six électrons. Elle fait donc un gain virtuel de trois électrons à ses participants.

Exemple

Le CO_2 est constitué d'un atome de carbone et de deux atomes d'oxygène. L'atome de carbone a une valence de 4, chaque atome d'oxygène a une valence de deux, donc il va y avoir une liaison double entre le carbone et chaque oxygène. Ainsi le carbone gagnera bien virtuellement 4 électrons grâce aux deux liaisons doubles et pourra satisfaire la règle de l'octet : 4 électrons de valence + 4 grâce aux liaisons.

✍ Pour s'entraîner: Exercice 1

b) La liaison ionique**Définition: Liaison ionique**

Deux atomes forment une liaison ionique lorsqu'ils s'ionisent mutuellement pour former un cation et un anion et qu'ils s'associent par interaction électrostatique.

Exemple

C'est par exemple le cas du chlorure de lithium. La formule brute est $LiCl$ mais on devrait plutôt l'écrire Li^+, Cl^- . En effet, il y a ionisation mutuelle puis association.

c) **Longueur d'une liaison****Propriété: Multiplicité et longueur**

Plus la liaison covalente est multiple, plus elle est courte.

Exemple

Liaison	H ₂	O ₂	N ₂	F ₂	Cl ₂	HF	HCl	HBr
Longueur (pm)	75	121	110	142	199	92	127	141

Liaison	NH ₂ -NH ₂	HN=NH	N≡N	CH ₃ -CH ₃	CH ₂ =CH ₂	HC≡CH
Longueur (pm)	145	125	110	154	134	120

d) **Energie d'une liaison**

Les liaisons covalentes peuvent être plus ou moins fortes. Cela est mesuré par des énergies de liaison. Il s'agit de l'énergie nécessaire pour casser une mole de liaison.

Propriété: Multiplicité et énergie de liaison

Plus la liaison est multiple, plus elle est forte c'est-à-dire que plus son énergie de liaison est grande.

Exemple

Liaison	H ₂	O ₂	N ₂	F ₂	Cl ₂	HF	HCl	HBr
Energie (kJ · mol ⁻¹)	432	494	942	155	240	565	428	362

e) **Polarisation d'une liaison**

On a vu que deux atomes peuvent s'associer soit avec une liaison covalente, soit avec une liaison ionique. En réalité, la liaison entre deux atomes est généralement en partie covalente et en partie ionique.

Définition: Liaison polarisée

Une liaison est dite polarisée lorsqu'elle a lieu entre deux atomes d'électronégativité différente. Plus la différence d'électronégativité entre les deux atomes est grande, plus la liaison est ionique.

Exemple

Considérons la molécule de dihydrogène H-H. Il s'agit d'une liaison entre deux atomes identiques donc la différence d'électronégativité est nulle. La liaison est alors 100% covalente et non polarisée. Alors que la liaison C-F est fortement polarisée car les atomes de carbone et de fluor ont des électronégativité très différentes.

Définition: Charge partielle

Dans une liaison polarisée, on affecte une charge δ^- à l'atome le plus électronégatif et δ^+ à l'atome le plus électropositif. Ce sont des charges partielles.

Avoir une liaison polarisée signifie que les électrons ne sont pas répartis de manière homogène dans la liaison mais sont plus proches de l'atome le plus électronégatif. Comme les électrons sont plus proches de l'atome le plus électronégatif, on va considérer qu'il est *un peu* ionisé et donc lui associer cette charge partielle. En contrepartie, l'atome associé à l'autre bout de la liaison sera également *un peu* ionisé avec une charge opposée.

Remarques

- La liaison sera toujours globalement neutre.
- La notion de polarisation est là pour intégrer que les liaisons chimiques ne sont que rarement 100% ioniques ou 100% covalentes. En effet, la réalité se situe toujours entre ces deux modèles limites. Plus la liaison est polarisée, plus la réalité est proche du modèle ionique. La charge partielle représente le pourcentage d'ionité de la liaison.

II Le modèle de Lewis

II.1 Présentation

En chimie, on utilise un formalisme commun pour représenter les atomes et les molécules : le **formalisme de Lewis**. Il s'agit d'un ensemble de règles et de symboles. Ce qui est décrit par la suite convient très bien pour les éléments des blocs s et p. En revanche, l'hydrogène, l'hélium et les éléments des blocs d et f ne sont pas correctement décrits par cette méthode.

Définition: Symboles de Lewis

Il existe quatre symboles :

- Un point qui représente un électron célibataire : $A\cdot$
- Un trait autour d'un seul atome qui représente deux électrons appariés. On appelle cela un doublet non liant : $A|$
- Un trait entre deux atomes qui représente une liaison covalente. C'est également appelé un doublet liant $A - A$
- Un rectangle vide qui représente une absence d'électron. On appelle cela une lacune électronique $A\Box$.

On ajoute deux règles :

Propriété: Règles de Lewis :

- 1) Dans le modèle de Lewis, on ne considère que les électrons de valence.
- 2) Autour d'un atome, il doit y avoir au plus quatre symboles. En tout cas, pas plus de 8 électrons.

Remarque

Pourquoi doit-il y avoir exactement quatre symboles autour d'un atome ou d'un ion ? C'est lié au fait qu'il y a une sous couche s et une sous couche p accessibles. Or la sous-couche p a une dégénérescence de 3 car elle contient trois OA. Il y a donc au total quatre OA possibles, chacune étant associée à un symbole dans le formalisme de Lewis.

II.2 Formule de Lewis d'un atome

Méthode: Formule de Lewis d'un atome

Pour trouver les symboles de Lewis à mettre autour d'un atome, il suffit de dessiner 4 cases représentant les OA de valence. On procède comme suit :

- 1) Dessiner quatre cases vides.
- 2) Déterminer le nombre d'électrons de valence de l'atome considéré avec sa configuration électronique.
- 3) Remplir les cases avec les règles :
 - Dans une case on peut mettre 2 électrons au plus.
 - On évite tant qu'il est possible de mettre deux électrons dans la même case.

4) Dessiner les symboles de Lewis selon les correspondances suivantes :

- Un doublet non liant (trait) par case remplie avec 2 électrons.
- Un électron célibataire (point) par case remplie avec seulement un électron.
- Une lacune (rectangle vide) par case vide.

Exemple

Donner la formule de Lewis du lithium ($Z = 3$), du carbone ($Z = 6$) et de l'oxygène ($Z = 8$). Pour le lithium, $Z = 3$. Sa configuration électronique est alors $1s^2 2s^1$. Il possède alors un seul électron de valence. On a donc :



Pour le carbone, $Z = 6$. Sa configuration électronique est alors $1s^2 2s^2 2p^2$. Il possède alors quatre électrons de valence. On a donc :



Pour l'oxygène, $Z = 8$. Sa configuration électronique est alors $1s^2 2s^2 2p^4$. Il possède alors six électrons de valence. On a donc :



Propriété: Formule de Lewis et colonne de la CP

Tous les éléments d'une même colonne de la classification périodique possèdent la même formule de Lewis.

Cela est lié au fait que la classification périodique est construite de telle sorte à ce que tous les éléments d'une colonne possèdent la même structure électronique de valence.

2	$ \bar{\text{Li}}^\cdot$	$\cdot\bar{\text{Be}}^\cdot$	$ \bar{\text{B}}^\cdot$	$\cdot\dot{\text{C}}^\cdot$	$ \dot{\text{N}}^\cdot$	$ \bar{\text{O}}^\cdot$	$ \bar{\text{F}}^\cdot$	$ \bar{\text{Ne}} $
3	$ \bar{\text{Na}}^\cdot$	$\cdot\bar{\text{Mg}}^\cdot$	$ \bar{\text{Al}}^\cdot$	$\cdot\dot{\text{Si}}^\cdot$	$ \dot{\text{P}}^\cdot$	$ \bar{\text{S}}^\cdot$	$ \bar{\text{Cl}}^\cdot$	$ \bar{\text{Ar}} $
4	$ \bar{\text{K}}^\cdot$	$\cdot\bar{\text{Ca}}^\cdot$	$ \bar{\text{Ga}}^\cdot$	$\cdot\dot{\text{Ge}}^\cdot$	$ \dot{\text{As}}^\cdot$	$ \bar{\text{Se}}^\cdot$	$ \bar{\text{Br}}^\cdot$	$ \bar{\text{Kr}} $
5	$ \bar{\text{Rb}}^\cdot$	$\cdot\bar{\text{Sr}}^\cdot$	$ \bar{\text{In}}^\cdot$	$\cdot\dot{\text{Sn}}^\cdot$	$ \dot{\text{Sb}}^\cdot$	$ \bar{\text{Te}}^\cdot$	$ \bar{\text{I}}^\cdot$	$ \bar{\text{Xe}} $

Remarque

L'hydrogène et l'hélium sont des cas à part puisqu'ils ne peuvent avoir que deux électrons de valence. A l'opposé, les blocs d et f ne sont pas représentés car le formalisme de Lewis ne leur est pas adapté en raison du trop grand nombre d'électrons de valence. Les blocs s et p des lignes 4 et 5 sont alors extrapolés en négligeant les sous-couches d et f.

II.3 Formule de Lewis d'un ion monoatomique

Méthode: Formule de Lewis d'un ion monoatomique

Pour obtenir la formule de Lewis d'un ion, on procède comme pour un atome. Il faut cependant ajouter ou retirer des électrons par rapport à la charge de l'ion.

Exemple

L'ion sulfure est S^{2-} . Il a deux électrons de plus que le soufre. On a donc :

Avec 8 électrons



II.4 Modèles de Lewis d'une molécule

Le modèle de Lewis d'une molécule peut être trouvé à partir des modèles de Lewis des atomes ou ion d'une part ou bien être trouvé directement.

Méthode: Formule de Lewis par la méthode globale

- 1) On fait la somme des électrons de valence des atomes de la molécule.
- 2) On ajoute/retranche le nombre d'électrons correspondant à la charge.
- 3) On divise par deux la somme finale. Cela donne le nombre total de doublet liant et non liant à placer. Si c'est un nombre impair, il y a alors un électron célibataire à placer.
- 4) On relie les atomes avec un doublet liant pour commencer.
- 5) S'il reste des doublets, on place des liaisons multiples ou des doublets non liants de telle sorte à ce que chaque atome respecte la règle de l'octet.
- 6) On place une lacune sur chaque atome ne respectant pas la règle de l'octet par défaut.
- 7) On place les charges formelles (voir ci-après).

Cette méthode a l'avantage de ne pas nécessiter de connaissance préalable sur les atomes et les ions. Cependant, elle nécessite potentiellement beaucoup de tâtonnements.

Méthode: Formule de Lewis par la méthode Lego

- 1) On dessine les formules de Lewis des atomes et des ions de la molécule.
- 2) On trace un doublet liant entre les différents atomes. Le doublet utilise un électron célibataire pour chaque atome participant à la liaison.
- 3) Si besoin on double ou on triple les liaisons.
- 4) Les doublets non liants et les lacunes ne sont pas modifiés.

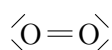
Cette méthode évite beaucoup de tâtonnements mais il faut déjà bien connaître les formules de Lewis des atomes ou des ions. Elle est également peu adaptée dans certains cas, en particulier avec des molécules ioniques.

Remarques

- Au fur et à mesure, il sera possible de combiner les deux méthodes pour aller plus vite. De manière générale, beaucoup d'atomes et d'ions auront le même modèle de Lewis dans des molécules différentes.
- En l'absence d'indication contraire, il ne faut pas faire de cycle. De plus, les hydrogènes sont souvent liés aux oxygènes.

Exemple

Le dioxygène a pour formule de Lewis :



✎ Pour s'entraîner: Exercices 3 et 4

II.5 Charges formelles

Il est possible que le modèle de Lewis pousse à associer des électrons en surnombre ou en défaut sur un atome par rapport à ce qu'il a apporté au départ. Il faut donc lui associer une charge formelle. On rappelle néanmoins qu'aucun atome de la 2e période ne saurait souffrir plus de 8 électrons autour de lui.

Formule: Charge formelle

On calcule la charge formelle avec :

$$z = n_{\text{apportés}} - n_{\text{Lewis}}$$

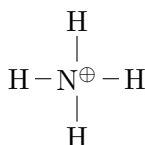
- $n_{\text{apportés}}$: nombre d'électrons qui ont été apportés par l'atome, c'est-à-dire son nombre d'électron de valence.
- n_{Lewis} : nombre d'électrons autour de l'atome dans la formule de Lewis, les doublets liants comptent pour 1, les doublets non liants comptent pour 2.

Propriété

La somme des charges formelles doit correspondre à la charge globale de la molécule.

Exemple

La formule de Lewis pour NH_4^+ est :

**Remarque**

Il y a deux moyens de compter les électrons : un prenant en compte le partage des électrons (le décompte de l'octet) et l'autre ne prenant pas en compte ce partage (n_{Lewis} dans le calcul des charges formelles). Il ne faut pas les confondre.

II.6 Les atomes hypervalents

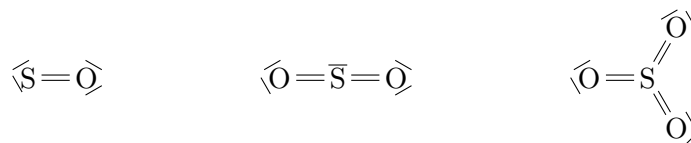
Définition: Hypervalence

L'hypervalence est le phénomène observé lorsqu'un atome possède plus de 8 électrons autour de lui, soit au moins 4 doublets. Seuls les atomes des périodes 3 et suivantes peuvent être hypervalents.

On observe ce phénomène grâce à la sous-couche $(n-1)d$ accessible. En effet, celle-ci est énergétiquement pas trop éloignée de la couche np étudiée. Ainsi, elle peut également participer aux liaisons et donc recevoir des électrons. Il est donc possible pour un atome possédant une couche d , c'est-à-dire de la 3e période au moins, d'être entouré par plus de 8 électrons. On retrouve ici une des limites du modèle de Lewis à ne pas bien décrire les éléments ayant des couches d . Un atome hypervalent ne respecte pas la règle de l'octet par excès.

Exemple

On observe dans la nature les molécules de monoxyde de soufre, dioxyde de soufre ou encore trioxyde de soufre. Les formules de Lewis sont :



Le soufre n'est pas hypervalent dans la première molécule mais l'est dans la 2e et la 3e.

Remarques

- On constate que tout se passe comme si un doublet non liant du soufre était scindé en deux électrons célibataires. Chacun est ensuite partagé pour créer une nouvelle liaison avec un oxygène.
- On constate que l'hypervalence est donc un non respect de la règle de l'octet.

II.7 Identifier les formes de Lewis évidemment fausses

Après réflexion, on se rend compte que le modèle de Lewis est très vite limité : il n'est pas valable pour la 1^{ère} période et à partir de la 3^e période il commence à être vite dépassé à cause des orbitales d qui commencent à exister. Au final, ce modèle n'est vraiment adapté que pour les éléments de la 2^e période, c'est à dire 8 sur les 118 de la classification périodique... On a donc ajouté des corrections à ce modèle : l'hypervalence et la mésomérie. Pourquoi garder un modèle boiteux ? Car il apporte quand même de nombreuses informations et reste malgré tout très rapide à dessiner. La difficulté de ce modèle est de se perdre dans toutes les propositions possibles, certaines les "bonnes", d'autres carrément fausses et enfin certaines en accord avec Lewis mais fausses quand même. Il faut donc faire le tri.

Méthode: Identifier une forme de Lewis fausse

Toute forme de Lewis ne respectant pas les critères suivants est forcément fausse :

- La formule brute n'est pas respectée (atomes et charges).
- Le nombre de doublet dessiné doit être celui prévu par la méthode globale.
- Un atome doit avoir autour de lui au moins 4 symboles, et exactement 4 symboles pour un atome de la 2^e période.

Toute forme de Lewis ne respectant pas les critères suivants est très fortement suspecte :

- Il faut éviter les cycles à 3 ou 4 membres.
- Il faut éviter les liaisons O-O.
- Il faut lier les H aux O quand c'est possible.

Remarque

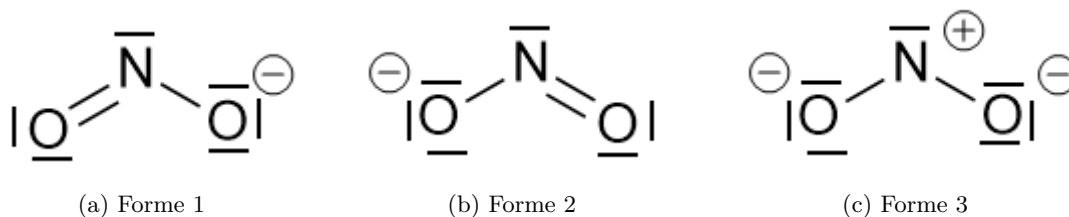
Les liaisons O-O existent mais sont peu stables généralement. Les deux composés les plus courants qui en proposent sont O₂ et H₂O₂. Les autres sont rares.

III La théorie de la mésomérie

III.1 Les formes mésomères

Dans de nombreux cas, il est possible de dessiner plusieurs formules de Lewis pour une seule molécule. Ces formules peuvent respecter toutes les règles et donc toutes sembler correctes. Qu'en est-il vraiment ? Il s'avère alors que chaque formule de Lewis met en avant des propriétés chimiques associées à un endroit précis de la représentation.

Prenons l'exemple de l'ion nitrite. Il possède trois représentations possibles qui vérifient toutes les trois les règles de Lewis :



Les trois formules de Lewis respectent les règles énoncées précédemment. Deux semblent identiques mais sont seulement symétriques lorsque la troisième montre davantage de charge sur l'ensemble.

Définition: Formes mésomères

On appelle formes mésomères les différentes formes de Lewis possibles d'une même molécule. Le passage d'une forme à l'autre peut s'accompagner d'un déplacement d'électron via des changements de liaisons, mais jamais d'un déplacement d'atome.

C'est l'ensemble des formes mésomères qui permet de représenter au mieux la molécule et ses propriétés. Chaque forme mésomère représente un aspect des propriétés de la molécule.

III.2 Electrons délocalisables

Définition: Electron délocalisable

On appelle électron délocalisable tout électrons qui peut se déplacer entre deux formes mésomères d'une molécule. Ces électrons appartiennent à des liaisons multiples ou des doublets non liants.

Propriété

Lors de passage d'une forme mésomère à l'autre, ce sont donc les électrons délocalisables qui se déplacent. Aucun électron ne disparaissant, toutes les formes mésomères doivent avoir le même nombre de doublet.

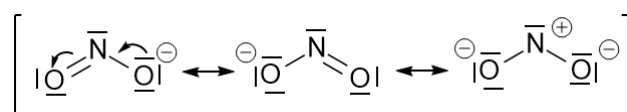
Méthode: Dessiner les formes mésomères

Pour dessiner les formes mésomères, on utilise les règles suivantes :

- 1) L'ensemble des formes mésomères est placé entre crochets.
- 2) Entre deux formes mésomères, on place une flèche : $\longleftrightarrow$
- 3) Le passage d'une forme mésomère à la suivante s'accompagne de flèches indiquant les déplacements de doublet électronique.

Exemple

Pour NO_2^- , on représente alors :



✎ Pour s'entraîner: Exercice 4

III.3 Représentativité des formes mésomères

Définition: Représentativité des formes mésomères

On appelle représentativité d'une forme mésomère sa proportion parmi toutes les formes mésomères. Plus la représentativité d'une forme mésomère est grande, plus les propriétés de la molécule sont semblables à la forme étudiée.

Méthode: Ordonner les formes mésomères par représentativité

Plus une forme viole les règles suivantes, dans cet ordre d'importance, moins elle est représentative.

- 1) Mettre plusieurs charges sur le même atome.
- 2) Le respect de la règle de l'octet par défaut.
- 3) Minimiser les charges.
- 4) Associer les signes et valeurs des charges en accord avec l'électronégativité des atomes qui les portent.

Remarque

L'hypervalence est un non-respect de la règle de l'octet par excès donc elle n'intervient pas dans les violations mentionnées précédemment.

Exemple

Une forme qui viole la règle de l'octet est moins représentative qu'une forme qui respecte l'octet mais qui aurait plus de charges. Ou encore une forme mésomère sans charge et respectant la règle de l'octet est plus représentative qu'une forme mésomère chargée. Ainsi, les formes 1 et 2 de NO_2^- sont aussi représentatives l'une que l'autre et sont toutes les deux plus représentatives que la forme 3.

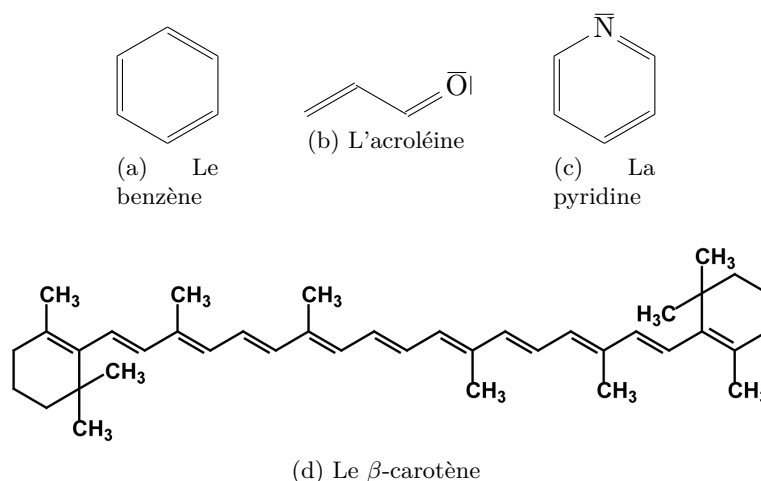
III.4 Les systèmes conjugués classiques

Définition: Système conjugué

On appelle système conjugué l'ensemble des atomes qui partagent les mêmes électrons délocalisables.

La structure du système conjugué est généralement un enchaînement de liaison simple/liaison double avec éventuellement des doublets non liants sur des atomes du système ou des lacunes. Il faut savoir repérer les systèmes conjugués afin de savoir quand écrire des formes mésomères.

Exemple



Remarque

Plus un système conjugué est grand, plus il a de chances d'être coloré.

III.5 Hybride de résonance

Méthode: Hybride de résonance

Pour dessiner l'hybride de résonance :

- 1) Placer les atomes.
- 2) Placer tous les doublets d'électrons non délocalisables en trait pleins.
- 3) Placer tous les doublets d'électrons délocalisables en pointillés sur l'ensemble des sites où ils se délocalisent.
- 4) Ajouter les charges nécessaires.

Finalement, cette forme permet de représenter toutes les formes mésomères en une seul fois.

Remarque

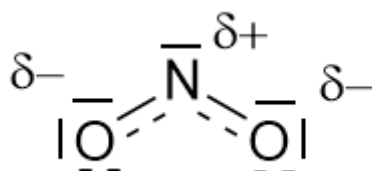
Lors de l'indication des charges dans l'hybride de résonance, on utilisera une fraction si toutes les formes mésomères considérées sont aussi représentatives. La charge sera alors :

$$z = \frac{\text{Nombre de formes avec la charge}}{\text{Nombre total de formes}}$$

Si toutes les formes mésomères ne sont pas aussi représentatives les unes que les autres, alors la charge sera notée $\delta+$ ou $\delta-$. Cela signifie que l'atome porte bien une charge positive à cause des formes mésomères mais que cette charge n'est pas connue précisément.

Exemple

On peut dessiner l'hybride de résonance de NO_2^- . Cela permet de s'affranchir de l'écriture de toutes les formes mésomères.



III.6 Utiliser les formes mésomères dans le raisonnement

De nombreux raisonnements font appel aux formes mésomères. Dans tous les cas, lorsque vous utilisez des formes mésomères comme argument dans un raisonnement, il faut les dessiner.

Exemple

Justifier que :

- 1) Toutes les longueurs des liaisons S-O dans l'ion nitrite soient les mêmes.
- 2) Commenter la valeur de la longueur de la liaison N-O dans l'ion nitrite de 125 pm.

Liaison	N - O	N = O
Longueur (pm)	140	115

Comme on l'observe sur l'hybride de résonance ci-dessus ou dans les formes mésomère encore avant, les deux liaisons N-O sont passées par exactement les mêmes états : deux fois simple, une fois double. Elles sont donc de même longueur. De plus, on constate qu'elles ne sont ni simples ni doubles mais intermédiaires entre les deux. On trouve donc une longueur de liaison intermédiaire entre la liaison simple et la liaison double.

IV Géométrie autour d'un atome : la théorie VSEPR

IV.1 Présentation

Toutes les représentations que l'on a vues précédemment permettent de trouver comment les atomes sont liés entre eux dans la molécule, donnent une idée de la force de la liaison (simple, double, triple) mais aucune de ces représentations ne permet de prévoir la géométrie dans l'espace de la molécule. Les propriétés géométriques de la molécule sont très importantes car il en découle de nombreuses autres comme la réactivité, l'encombrement, la polarité etc... Il faut donc une nouvelle théorie pour la géométrie.

La théorie VSEPR pour *Valence Shell Electronic Pair Repulsion* consiste simplement à considérer les électrons de valence et à associer la forme mathématique qui permettent d'éloigner le plus possible les électrons par paires.

IV.2 La représentation de Cram

Définition: Représentation de Cram

Afin de pouvoir représenter des molécules en 3D, on utilise la représentation de Cram :

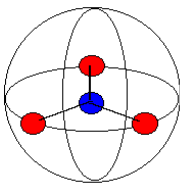
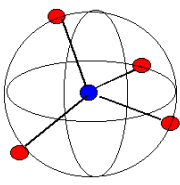
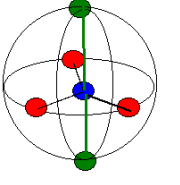
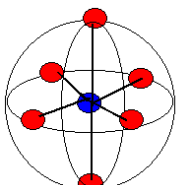
- Le formalisme de Lewis est conservé sauf pour les liaisons covalentes.
- Un trait représente une liaison covalente dans le plan de la feuille : A — B
- Un triangle noir représente une liaison covalente vers l'avant de la feuille : A ◀ B
- Des hachures représentent une liaison covalente vers l'arrière de la feuille : A ··· B

IV.3 Les polyèdres de coordination

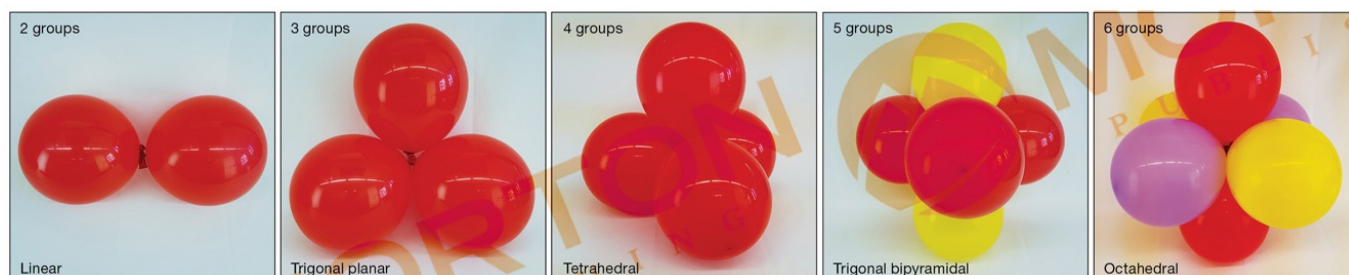
Le problème est le suivant : On choisit un nombre n de paires d'électrons à placer autour d'un centre. On suppose que ces électrons sont tous à égale distance du centre. Comment les répartir dans l'espace pour les éloigner le plus possible ? Il existe une réponse mathématique à cette question et c'est ce qu'on appelle les polyèdres de coordination.

Propriété

On résume ici les polyèdres à connaître :

Nombre de sommets	3	4	5	6
Polyèdre	Triangle équilatéral	Tétraèdre	Bipyramide à base triangulaire	Octaèdre
Dessin				

On peut comparer ces formes à des ballons que l'on attache ensemble :



IV.4 Méthode

Méthode: Trouver la géométrie autour d'un atome

La méthode VSEPR ne permet que de trouver la molécule autour d'un atome central noté A.

- 1) On note n le nombre d'atomes voisins de A, quelque soit la multiplicité de la liaison qui les relie.
- 2) On note p le nombre de doublets non liants portés par A et le nombre d'électrons célibataires.
- 3) On note en résumé AX_nE_p .
- 4) Le nombre $n+p$ permet de savoir le nombre de sommets du polyèdre que l'on utilise pour le raisonnement.
- 5) On place l'atome central au centre du polyèdre de raisonnement (ce n'est donc pas sur un sommet).
- 6) On place un atome à chaque sommet du polyèdre de raisonnement étudié.
- 7) On place ensuite les doublets non liants sur les sommets restants. Il ne doit rester aucun sommet de libre.
- 8) La forme réelle est la forme obtenue avec les atomes uniquement, sans compter les doublets.

Exemple

Le méthane est la molécule de formule brute CH_4 . On étudie la géométrie autour de l'atome de carbone. Il possède 4 voisins et aucun doublet. C'est donc une forme AX_4 . On raisonne donc sur le tétraèdre.

Une fois tous les atomes placés, on obtient un tétraèdre. Pour la molécule d'eau, c'est un type AX_2E_2 . Il faut donc raisonner sur un tétraèdre. Mais seulement deux sommets du tétraèdre seront occupés par un atome. La molécule sera donc coudée avec un angle de 109° .

✎ Pour s'entraîner: Exercice 3

IV.5 Preuves expérimentales

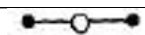
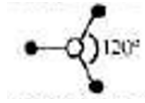
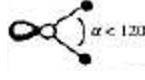
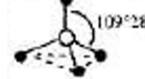
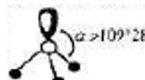
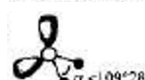
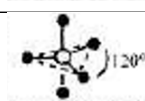
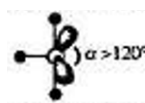
Afin de valider une théorie, il faut toujours la confronter à l'expérience. Dans le cas présent, on considère différentes molécules ayant pour point commun le même polyèdre de coordination initial, bien que les géométries soient différentes. On compare alors la mesure à la prédiction théorique.

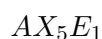
Molécule	CH ₄	NH ₃	H ₂ O
Angle théorique	109.5°	109.5°	109.5°
Angle expérimental	109.5°	107.0°	104.5°

On constate que la théorie est plutôt validée bien qu'il y ait des écarts lorsqu'il y a présence de doublets.

IV.6 Les géométries possibles

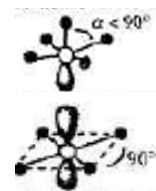
L'ensemble des géométries à savoir retrouver est disponible ci-dessous. Il ne s'agit pas de les apprendre par cœur mais de pouvoir toutes les retrouver par la méthode donnée ci-dessus.

Type de géométrie	n+p	Figure de répulsion	Géométrie attendue	Dessin
AX_2E_0	2	Segment	Linéaire	
AX_3E_0	3	Triangle	Triangulaire	
AX_2E_1			Coudée	
AX_4E_0	4	Tétraèdre	Tétraèdre	
AX_3E_1			Pyramidale	
AX_2E_2			Coudée	
AX_5E_0	5	Bipyramide trigonale	Bipyramide trigonale	
AX_4E_1			Tétraédrique irrégulière	
AX_3E_2			En T	
AX_2E_3			Linéaire	
AX_6E_0	6	Octaèdre	Octaèdre	



Pyramide à base carrée

Plan carré



IV.7 Limites de la théorie VSEPR

La théorie VSEPR ne peut donner la géométrie qu'autour d'un seul atome. Considérons la molécule d'éthène. La théorie VSEPR prédit qu'autour de chacun des atomes de carbone, considéré comme AX_3 , c'est une géométrie plane. Pourtant elle ne peut pas prédire que les deux plans sont confondus comme c'est le cas expérimentalement. Pour ce faire, il faut faire appel à des outils beaucoup plus puissants.

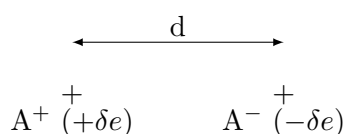
V Polarité d'une molécule

Les molécules sont constituées de particules élémentaires chargées. On a vu que les électrons en particulier se répartissent différemment selon l'électronégativité des atomes en présence. Tout cela entraîne des phénomènes électrostatiques.

V.1 Dipôle électrostatique

Définition: Dipôle électrostatique

Un dipôle électrostatique est constitué de deux charges opposées, ici notées δe et séparées d'une distance d .



Définition: Moment dipolaire d'un dipôle électrostatique

On appelle moment dipolaire le vecteur :

$$\vec{\mu} = \delta e \overrightarrow{A^- A^+}$$

La norme du moment dipolaire dépend donc de la distance entre les deux charges ainsi que de la valeur absolue des charges. Le moment dipolaire est toujours orienté des charges - vers les charges +. Ce moment dipolaire crée un champ électrostatique c'est pourquoi on l'étudie. L'unité du moment dipolaire est le $C \cdot m$. On a également le Debye comme unité : $1D = 3,335 \times 10^{-30} C \cdot m$.

V.2 Cas d'une molécule diatomique

a) Différence d'électronégativité nulle

Propriété

Une liaison covalente entre deux atomes de même électronégativité n'est pas polarisée.

En effet, il n'y a alors pas de charge partielle sur les atomes liés. Ainsi il n'y a pas de dipôle donc pas de polarisation. La liaison est dite 100% covalente et 0 % ionique.

b) Différence d'électronégativité non nulle

On considère deux atomes ayant une électronégativité différente. Alors la liaison est polarisée. Il y a donc des charges partielles opposées sur chaque atome. On peut donc appliquer le modèle du dipôle électrostatique. Ainsi on peut appliquer la définition du moment dipolaire d'un dipôle pour trouver le moment dipolaire d'une liaison.

Définition: Moment dipolaire d'une liaison

On appelle moment dipolaire de la liaison AB et on note $\overrightarrow{\mu_{A-B}}$ la grandeur :

$$\overrightarrow{\mu_{A-B}} = \delta e \overrightarrow{AB}$$

avec δ la charge partielle, en valeur absolue, portée par chaque atome et sous l'hypothèse $\chi_A > \chi_B$. $\overrightarrow{AB}$ est donc le vecteur partant de l'atome chargé négativement vers l'atome chargé positivement. La norme de $\overrightarrow{AB}$ est donc la longueur de la liaison.

V.3 Molécules polyatomiques

Dans le cas d'une molécule ayant 3 atomes au moins, on considère chaque liaison de la même façon que l'on a fait pour une molécule diatomique. Chaque liaison est donc associée à un moment dipolaire, nul ou non.

Définition: Moment dipolaire d'une molécule

Le moment dipolaire de la molécule est la somme vectorielle des moments dipolaires associés à chaque liaison.

$$\vec{\mu} = \sum_{liaison} \vec{\mu}_{liaison}$$

Remarque

Attention, il est nécessaire de prendre en compte la géométrie de la molécule puisque les moments dipolaires ne sont pas nécessairement des vecteurs colinéaires. Il s'agit bien d'une somme vectorielle.

Définition: Polaire/Apolaire

Une molécule possédant un moment dipolaire non nul est dite polaire. Sinon elle est apolaire.

Exemple

Le tétrachlorométhane CCl_4 a une géométrie tétraédrique. Chaque liaison C-Cl possède le même moment dipolaire en norme. La somme vectorielle de ces moments dipolaires est nulle. Le tétrachlorométhane est alors apolaire.

✎ Pour s'entraîner: Exercice 6