

Structure des molécules

Plan du cours

Introduction

Dans la nature, les atomes se trouvent peu à l'état isolé. Ils tendent à former des liaisons entre eux, afin de former des molécules. Les électrons de valence jouent alors un rôle clé dans la formation des molécules : c'est en se partageant entre atomes que ces dernières peuvent se former.

Au cours du chapitre précédent, la classification périodique des éléments a été présentée. Grâce à cette classification, il est possible de remarquer des propriétés de réactivité semblables par colonnes (familles) : ces propriétés sont liées aux électrons de valence. Ce nouveau chapitre propose d'approfondir en observant de plus près la structure des molécules.

I. Représentation des molécules

I.1 Modèle de Lewis

Un **schéma de LEWIS** représente une **entité chimique dans un plan**. Cette modélisation ne tient compte que des électrons de valence des atomes assemblés.

La **liaison covalente** entre deux atomes au sein d'une entité chimique résulte de la **mise en commun de deux électrons de valence**. Il y a formation d'un **doublet liant**.

Deux électrons de valence qui ne participent pas aux liaisons forment un **doublet non liant**.

Exemples :

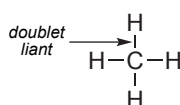


Schéma de LEWIS du méthane

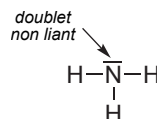


Schéma de LEWIS de l'ammoniac

La liaison entre deux atomes peut être **multiple**. L'**indice de liaison** i_ℓ est le nombre de liaisons covalentes qui existent entre deux atomes : $i_\ell = 1$ pour une **liaison simple**, $i_\ell = 2$ pour une **liaison double** et $i_\ell = 3$ pour une **liaison triple**.

Exemples :

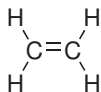


Schéma de LEWIS de l'éthène
 $i_\ell = 2$, liaison double



Schéma de LEWIS du diazote
 $i_\ell = 3$, liaison triple

La longueur de la liaison diminue avec l'indice de liaison : une liaison simple est plus longue qu'une liaison double, elle-même plus longue qu'une liaison triple. Plus l'indice de liaison est grand et plus la liaison est forte.

Exemples :

liaison CC	simple ($i_\ell = 1$)	double ($i_\ell = 2$)	triple ($i_\ell = 3$)
longueur / pm	154	134	120
énergie / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	347	602	836

1.2 Règle de l'octet

Les **gaz nobles** (XVIII^e colonne), sont des entités peu réactives qui existent quasi exclusivement à l'état monoatomique. Ces entités sont stables car **leurs sous-couches de valence sont toutes entièrement remplies**.

Exemple : Ne : $1s^2 2s^2 2p^6$

Un édifice polyatomique se forme pour **minimiser l'énergie** du système d'atomes isolés. Les atomes partagent un ou plusieurs électrons de valence pour tenter d'atteindre la configuration électronique du gaz noble qui les suit dans le tableau périodique.

L'hydrogène H ($1s^1$) cherche ainsi à s'entourer de deux électrons de valence pour atteindre la configuration électronique de l'hélium ($1s^2$) : il suit la **règle du duet**.

Exemple :

Dans le cas du dihydrogène, chaque hydrogène est entouré de 2 électrons.



L'hydrogène ne peut pas être entouré de plus de deux électrons de valence

Propriété : règle de l'octet

Un atome suit la **règle de l'octet** s'il cherche à s'entourer de huit électrons de valence pour atteindre la configuration électronique du gaz noble qui le suit dans le tableau périodique.

Le bore B, le carbone C, l'azote N, l'oxygène O et le fluor F suivent la règle de l'octet : ils cherchent à s'entourer de **huit électrons de valence** pour atteindre la configuration électronique du néon.

Exemple :

Dans la molécule d'eau H_2O , chaque hydrogène est entouré de 2 électrons. Chaque oxygène est entouré de 8 électrons (configuration électronique de valence du néon).



Important

Les **éléments de la deuxième période** ne peuvent pas être entourés de **plus de huit** électrons de valence : ils doivent **respecter la règle de l'octet**.

Il est parfois impossible d'entourer les atomes d'un octet d'électrons. Pour montrer un déficit de deux électrons **par rapport à l'octet**, une **lacune électronique** est ajoutée.

Exemple : le bore n'est entouré que de 6 électrons de valence dans le borane BH_3 . On indique que le bore ne vérifie pas l'octet en ajoutant une lacune électronique.

Définition : valence d'un atome

La **valence d'un atome**, notée v , au sein d'une entité chimique est le **nombre de liaisons covalentes** qu'il doit engager de sorte à **respecter la règle de l'octet**.

$$v = 8 - n_{\text{ev}}$$

où n_{ev} est le nombre d'électrons de valence de l'atome.

atome	H	C	N	O	F
n_{ev}					
valence v					

Lors de la détermination de la valence d'un atome au sein d'une entité, une liaison double compte pour deux et une liaison triple pour trois.

✍ Application 1 : valence

🔪 Dans chaque cas, proposer un schéma de LEWIS et indiquer la valence de chaque atome dans l'entité.

1. CO_2

2. H_2O

3. NH_3

4. F_2

À partir de la troisième période de la classification périodique, les atomes peuvent dépasser la règle de l'octet et s'entourer alors de plus de huit électrons. Ce sont des **atomes hypervalents**.

Application 2 : atomes hypervalents

 Proposer un schéma de LEWIS pour le pentachlorure de phosphore PCl_5 et le dioxyde de soufre SO_2 .

I.3 Charges formelles

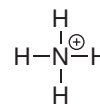
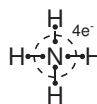
Un atome peut possiblement porter un excès ou un défaut de charge d'électrons par rapport à son nombre d'électrons de valence. Si c'est le cas, une **charge formelle** négative ou positive lui est attribuée.

Exemple :



ion hydroxyde

O : 6 électrons de valence



ion ammonium

N : 5 électrons de valence

Méthode 1 : établir le schéma de Lewis d'une molécule chargée

1. Répartir les électrons de la structure entre tous les atomes :

- un **doublet non-liant** compte pour **2 électrons** pour l'atome qui le porte ;
- un **doublet liant** compte pour **1 électron** pour chacun des deux atomes impliqués dans la liaison.

2. Comparer le nombre d'électron n_e porté par chaque atome à son nombre d'électrons de valence n_{ev} :

- si $n_e = n_{ev}$: l'atome ne porte **pas de charge** ;
- si $n_e < n_{ev}$: l'atome porte une **charge positive** ;
- si $n_e > n_{ev}$: l'atome porte une **charge négative**.

3. Vérifier que la somme des charges formelles est bien égale à la charge totale de l'édifice.

Dans certains cas, sur une même entité chimique on trouve **plusieurs charges formelles**.

Application 3 : charges formelles

✎ Proposer un schéma de LEWIS pour le monoxyde de carbone (CO) et l'ion nitrate (NO_3^-).

Si la molécule est **neutre** mais que le schéma de LEWIS met en évidence des charges formelles positives et négatives qui **se compensent**, on parle de **zwitterion** ou de **molécule zwitterionique**.

■ **Exemple :** c'est le cas du monoxyde de carbone CO juste au dessus.

I.4 Cas des radicaux

Si le nombre total des électrons de valence d'un édifice polyatomique est impair alors il sera impossible de trouver un schéma de LEWIS qui ne contienne que des doublets liants ou non liants. Un électron célibataire est symbolisé par un point dans le schéma de LEWIS. Une entité chimique qui possède au moins un électron célibataire est appelée **radical**.

Application 4 : radicaux

✎ Proposer un schéma de LEWIS pour le radical méthyle CH_3 et le monoxyde d'azote NO.

I.5 Géométrie des molécules

La méthode VSEPR (*valence shell electron pair repulsion*, théorie de GILLESPIE en 1957) permet de **déterminer la géométrie** autour d'un atome dans une entité chimique.

Définition : principe de la méthode VSEPR

Dans l'entité étudiée, les **doublets d'électrons** (liants et non liants) se positionnent dans l'espace de sorte à **minimiser les interactions électrostatiques répulsives** entre eux.

La méthode VSEPR associe la notation AX_pE_q à l'atome étudié A.

- p est le **nombre d'atomes** ou groupes d'atomes **liés à A**.
- q est le **nombre de doublets non liants** ou d'**électrons célibataires** portés par A.

La somme $p + q$ permet de déterminer la **figure de répulsion** et les angles de référence.

$p + q$	figure de répulsion	angle de référence
2		180°
3		120°
4		$109,5^\circ$
5		120° et 90°
6		90°

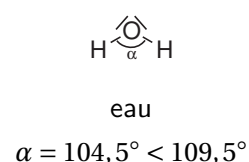
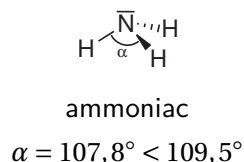
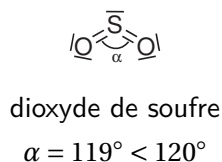
La **géométrie** de l'entité chimique étudiée est obtenue en positionnant les atomes et les doublets non liants (notés « dnl » ci-dessous) autour de A.

AX_pE_q	géométrie	schéma	exemple
AX_2	linéaire	$X-A-X$	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$ dioxyde de carbone
AX_3	trigonale plane	$\begin{array}{c} X \\ \\ X-A-X \end{array}$	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-B-H \end{array}$ borane
AX_2E_1	coudée (120°)	$\begin{array}{c} \text{dnl} \\ \\ X-A-X \end{array}$	$\text{O}=\text{S}=\text{O}$ dioxyde de soufre
AX_4	tétraédrique	$\begin{array}{c} X \\ \\ X-A-X \\ \\ X \end{array}$	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-H \\ \\ H \end{array}$ méthane
AX_3E_1	pyramidale à base triangulaire	$\begin{array}{c} \text{dnl} \\ \\ X-A-X \\ \\ X \end{array}$	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-N-H \\ \\ H \end{array}$ ammoniac
AX_2E_2	coudée ($109,5^\circ$)	$\begin{array}{c} \text{dnl} \\ \\ \text{dnl}-A-X \\ \\ X \end{array}$	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-O-H \end{array}$ eau
AX_6	octaédrique	$\begin{array}{c} X \\ \\ X-A-X \\ \\ X \end{array}$	$\begin{array}{c} F \\ \\ F-S-F \\ \\ F \end{array}$ hexafluorure de soufre

Les doublets non liants prennent plus de place que les doublets liants. La répulsion entre deux doublets non liants est donc plus importante que celle entre un doublet liant et un doublet non liant, elle-même plus importante que celle entre deux doublets liants.

À cause des différences de répulsion entre doublets non liants et doublets liants, les angles entre liaisons s'écartent de leur valeur de référence.

Exemple :

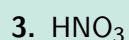


Méthode 2 : déterminer la géométrie autour d'un atome

1. **Établir** le schéma de LEWIS de l'entité chimique.
2. **Établir** la notation AX_pE_q pour l'atome étudié A (souvent l'atome central) selon la **méthode VSEPR**.
3. **Déterminer** la **figure de répulsion** à partir de la valeur de $p + q$.
4. **Déterminer** la valeur des **angles de référence** entre liaisons grâce à la figure de répulsion.
5. **Déterminer** la **géométrie** autour de l'atome étudié. Lorsque la question se pose, les doublet non liants doivent être placés le plus loin possible les uns des autres.
6. **Discuter** des **angles** entre les liaisons. Selon la répulsion électroniques, ces angles peuvent être réduits par rapport à la valeur de référence de la figure de répulsion.

Application 5 : géométrie des molécules

 Proposer une géométrie pour les molécules suivantes :



II. Polarité des liaisons et des molécules

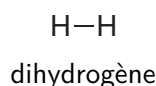
Dans un certain nombre de molécules, la répartition des électrons au sein de l'édifice conduit à l'apparition de différences de densités électroniques induisant un **moment dipolaire** responsable de propriétés de ces molécules à l'état liquide ou solide.

II.1 Cas d'une molécule diatomique

Considérons une liaison entre deux atomes A et B, d'électronégativité χ_A et χ_B .

- Si $\chi_A = \chi_B$ alors la liaison est parfaitement **covalente**. La densité électronique est répartie équitablement entre les deux noyaux.

Exemple :



- Si $\chi_A > \chi_B$ alors la liaison est **polarisée**. La liaison n'est plus covalente à 100 %, elle est partiellement ionique. Les atomes de la liaison ont une **charge partielle** $\pm\delta e$. δ est le **pourcentage d'ionicté** et e est la charge élémentaire ($e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C).

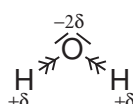
Exemples :



chlorure d'hydrogène

$$\chi_{\text{Cl}} = 3,16 ; \chi_{\text{H}} = 2,20$$

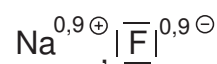
$$\delta_{\text{HCl}} = 21 \%$$



eau

$$\chi_{\text{O}} = 3,44 ; \chi_{\text{H}} = 2,20$$

$$\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 33 \%$$



fluorure de sodium

$$\chi_{\text{F}} = 3,98 ; \chi_{\text{Na}} = 0,93$$

$$\delta_{\text{NaF}} = 90 \%$$

C'est lorsque ces charges apparaissent que le **moment dipolaire** apparaît.

Définition : moment dipolaire

Le **moment dipolaire** $\vec{\mu}$ d'une molécule diatomique ou d'une liaison A-B est défini par :

$$\vec{\mu} = \delta e \overrightarrow{AB}$$

avec :

- $\delta = \frac{q}{e}$ le **pourcentage d'ionicté** de la liaison, exprimé en % ;
- $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C la **charge élémentaire**.

Unité : le norme $\|\vec{\mu}\|$ s'exprime en C·m ou en debye ($1\text{D} = 3,34 \cdot 10^{-30}$ C·m).

Application 6 : pourcentage d'ionicté

🔧 Calculer le pourcentage d'ionicté de la liaison H-F du fluorure d'hydrogène dont le moment dipolaire vaut $\|\vec{\mu}\| = 1,98$ D et de longueur $d = 91,8$ pm.

.....

.....

.....

II.2 Polarité d'une molécule

Propriété : polarité d'une molécule

Pour une molécule possédant plusieurs liaisons, le **moment dipolaire total** est la **somme** des moments dipolaires associés à chaque liaison.

$$\vec{\mu}_{\text{tot}} = \sum_{i \text{ liaisons}} \vec{\mu}_i$$

Deux cas se présentent alors :

- $\mu_{\text{tot}} \neq 0$: la molécule est dite **polaire** ;
- $\mu_{\text{tot}} = 0$: la molécule est dite **apolaire**.

Il s'agit donc d'effectuer une **somme vectorielle** des moments dipolaires de chaque liaison. Attention à bien préciser la géométrie, sinon, le résultat ne peut être correct...

Méthode 3 : déterminer si une molécule est polaire ou non

1. **Établir le schéma de Lewis** de la molécule. Déterminer sa **géométrie**.
2. **Identifier les liaisons polarisées** et placer les **moments dipolaires de liaison**. *On considère en général que les liaisons C-H ne sont pas polarisées.*
3. Le **moment dipolaire** de la molécule est égal à la **somme vectorielle** des moments dipolaires de liaison.
4. Si le moment dipolaire de la molécule est non nul, alors la molécule est **polaire**. S'il est nul, alors la molécule est **apolaire**.

Application 7 : polarité

Parmi les molécules suivantes :

▢ indiquer lesquelles sont polaires ,

▢ le cas échéant, représenter la direction et le sens du moment dipolaire total.

1. MgI_2

3. NH_3

5. BF_3

2. H_2O

4. CH_4

6. CHBr_3

III. Effets électroniques

III.1 Effets mésomères

III.1.a Principe

En prenant l'exemple du schéma de LEWIS de l'ion carbonate CO_3^{2-} suivant :

il apparaît que les liaisons n'ont pas toutes la même distance.

En revanche, l'expérience montre que les trois liaisons sont de même longueur (129 pm). Cette valeur est intermédiaire entre la longueur C–O (simple) et celle de C=O (double).

Cette observation peut être interprétée par l'existence du déplacement de doublets d'électrons au sein de la molécule :

Définition : formes mésomères

Par un déplacement de doublets d'électrons, l'un « chassant » l'autre, des **formes mésomères** sont obtenues.

Le mouvement d'un doublet d'électron est symbolisé par une **flèche courbe partant du doublet**.

Les formes mésomères sont des formes limites. La structure réelle est intermédiaire entre les différentes formes mésomères. Seuls les électrons des liaisons multiples ou les doublets non-liant) participent à la mésomérie. Les électrons d'une liaison simple ne sont pas impliqués : cela reviendrait à rompre la liaison...

Important

Le squelette de la molécule reste inchangé lors de l'écriture de formes mésomères.

La **molécule est donc la même**, quelques soient les formes mésomères écrites. Cependant, certaines formes mésomères sont **plus représentatives** que d'autres :

- Une forme mésomère sera plus représentative si elle présente un maximum d'atomes qui respectent la **règle de l'octet**.

Exemple : le monoxyde de carbone.

- Une forme mésomère sera plus représentative si **le nombre de charges formelles est minimisé**.

Exemple :

- Une forme mésomère sera plus représentative si les charges formelles sont **en accord avec l'électronégativité** des atomes qui les portent.

Exemple :

- Une forme mésomère sera plus représentative si les charges formelles sont **éloignées**.

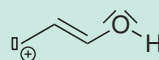
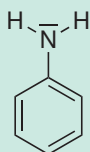
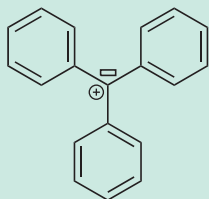
Exemple :

Méthode 4 : écrire des formes mésomères d'une entité

1. Établir le schéma de LEWIS de l'entité.
2. Identifier les doublets d'électrons délocalisables (doublets non liants ou bien doublets d'une liaison multiple).
3. Écrire le déplacement de ces doublets en représentant une **flèche courbe** partant du doublet vers le site hôte.
4. Utiliser des **crochets** [-] (et non des accolades { - }) pour entourer les formes mésomères, alors séparées de la flèche de mésomérie « $\longleftrightarrow$ ».

✍ Application 8 : écriture de formes mésomères

🔍 Identifier les enchaînements donnant lieu à une délocalisation électronique dans les entités chimiques suivantes puis écrire une forme mésomère de chacune.



III.1.b Conjugaison

Définition : conjugaison

Une entité chimique est dite **conjuguée** si la délocalisation implique plus de deux atomes. Les électrons sont alors dits **délocalisés**.

Exemple : le benzène.

III.1.c Conséquences de la mésomérie

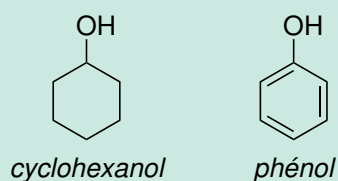
Propriété : stabilité

Plus une entité chimique est **conjuguée**, plus elle est **stable**.

Exemples :

Application 9 : acidité relative (niveau pro ★★★)

 Montrer que le phénol est plus acide que le cyclohexanol.



Rappel : l'acidité est la capacité d'une espèce à céder un proton.

Un substituant a un effet mésomère si sa présence permet d'écrire...des formes mésomères.

effet	mésomère attracteur (-M)	mésomère donneur (+M)
	substituant $-\text{NO}_2$	substituant $-\text{NH}_2$
exemple		
conséquence	diminution de la densité électronique sur le radical éthényle $\text{CH}_2=\text{CH}-$	augmentation de la densité électronique sur le radical éthényle $\text{CH}_2=\text{CH}-$
autres cas	$-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{C}(=\text{O})\text{H}$, $-\text{C}(=\text{O})\text{R}$, $-\text{Ph}, \dots$	$-\text{OH}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{Ph}, \dots$

III.2 Effets inductifs

III.2.a Principe

Définition : effet inductif

L'*effet inductif* est un effet de **polarisation** de liaisons chimiques due à la **différence d'électronégativité** entre les atomes liés.

Exemple :

effet	inductif attracteur (-I)	inductif donneur (+I)
	substituant $-\text{Cl}$	substituant $-\text{MgBr}$
exemple	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\overset{+\delta}{\text{C}}\overset{-\delta}{\text{Cl}}$ $\chi_{\text{C}} < \chi_{\text{Cl}}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\overset{-\delta}{\text{Mg}}\overset{+\delta}{\text{Br}}$ $\chi_{\text{C}} > \chi_{\text{Mg}}$
conséquence	diminution de la densité électronique sur le radical éthyle CH_3-CH_2-	augmentation de la densité électronique sur le radical éthyle CH_3-CH_2-
autres exemples	$-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CF}_3$, ...	$-\text{MgCl}$, $-\text{Li}$, ...

Il existe une exception : les **groupements alkyles** (chaines carbonées). Ce sont des substituants qui exercent un effet inductif donneurs alors qu'il n'y a pas de réelle différence d'électronégativité...

Exemples :

Propriété : effets des groupements alkyles

Les **substituants alkyles** ont un **effet donneur** analogue à un **effet inductif donneur** +I mais d'intensité inférieure.

III.2.b Conséquences des effets inductifs

Stabilité comparée des carbocations :

Stabilité comparée des alcènes :

SYNTHÈSE

Les « savoirs »

- ✎ Énoncer la règle de l'octet.
- ✎ Préciser les éléments qui ne doivent pas dépasser la règle de l'octet et ceux qui le peuvent.
- ✎ Définir la valence d'un atome.
- ✎ Décrire le principe de la méthode VSEPR.
- ✎ Définir le moment dipolaire.
- ✎ Relier le moment dipolaire d'une entité chimique à ceux de ses liaisons.
- ✎ Définir des formes mésomères d'une entité chimique.
- ✎ Définir le phénomène de conjugaison.
- ✎ Relier la conjugaison et la stabilité.
- ✎ Définir l'effet inductif.
- ✎ Décrire l'effet électronique exercé par des groupements alkyles.

Les « savoir-faire »

- ✎ Établir le schéma de LEWIS d'une entité chimique (ion polyatomique ou molécule).
- ✎ Déterminer la géométrie d'une entité chimique autour d'un atome central.
- ✎ Écrire des formes mésomères d'une entité chimiques.
- ✎ Discuter de la stabilité d'une molécule (comparée à une autre, par exemple) en utilisant les effets électroniques mésomères et inductifs.