

Architecture de la matière

Chapitre 2 : Etude des molécules

Savoir	Savoir faire
Formalisme de Lewis : traits, points, lacunes, charges formelles	Ecrire une formule de Lewis
Promotions de valence	
Règles de l'octet et du duet	
Formes mésomères	
Théorie VSEPR	Déterminer la géométrie d'une molécule et les angles de liaison
Moment dipolaire	Déterminer le moment dipolaire d'une molécule

I) Écriture de Lewis des molécules

1) Principes de base

Les électrons de valence interviennent dans la liaison chimique. Une **liaison covalente** est une mise en commun de deux électrons, un par atome.

Electrons de valence des atomes de la 2ème période :

Li	Be	B	C	N	O	Fe	Ne
2s ¹							

Généralisation :

Les éléments d'une même famille présentent tous le même nombre d'électrons de valence.

Famille	Alcalins (1 ^{ère})	Alcalino- terreux (2 ^{ème})	Chalcogènes (16 ^{ème})	Halogènes (17 ^{ème})	Gaz nobles (18 ^{ème})
Electrons de valence	1	2	6	7	8

On représente un **électron célibataire** d'une orbitale par un **point** et des **électrons appariés** d'une orbitale remplie par un **trait**.

Exemples d'atomes :

Exemples de molécules :

- Dihydrogène H₂ :

- Chlorure d'hydrogène HCl :

- Eau H₂O :

- Ammoniac NH₃ :

2) Les promotions de valence

Des **promotions de valence interne** ont lieu entre orbitales atomiques d'une même période. Il s'agit du transfert d'un électron d'une OA vers une autre OA de la même période de manière à augmenter le nombre de liaisons possibles.

Exemple : Atome de carbone

Application : Molécules CH₄ et CO₂

Des **promotions de valence externe** ont lieu entre orbitales atomiques de deux périodes consécutives proches en énergie. En pratique elles ont lieu à partir de la troisième période.

Exemple : Atome de soufre

Application : Molécules SO_3 et SO_4^{2-}

3) La règle de l'octet et du duet

Règle de l'octet : chaque atome tend vers la configuration $(ns)^2(np)^6 \rightarrow$ il cherche à s'entourer de 8 électrons.

Règle du duet : elle ne s'applique qu'à peu d'éléments , qui tendent vers la configuration électronique $(1s)^2$.

Exemples :

- Eau H_2O :

- Dioxyde de carbone CO_2 :

- Trioxyde de soufre SO_3 :

4) Lacunes électroniques

Une **lacune électronique** est une orbitale atomique sur une des atomes de la molécule. On la représente par un carré près de l'atome.

Exemples :

- Borane BH_3 :

- Organomagnésien $\text{CH}_3\text{-Mg-Br}$:

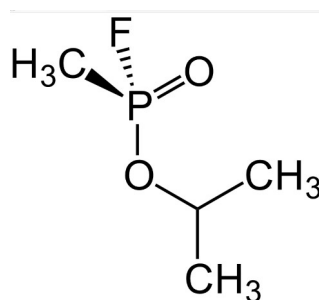
5) Composés hypervalents

Les atomes **à partir de la troisième ligne** de la classification peuvent réaliser des promotions de valence externe et ne pas respecter la règle de l'octet.

Exemples :

- Pentachlorure de phosphore PCl_5 :

- Gaz sarin :



6) Les charges formelles

La charge formelle est la charge affectée à chaque atome d'une structure de Lewis, obtenue en comparant le nombre d'électrons attribués à l'atome avec son nombre d'électrons de valence.

Pour attribuer les électrons aux atomes, on décide arbitrairement :

- que les électrons d'un doublet non liant sont attribués intégralement à l'atome qui porte ce doublet ;
- que pour un doublet liant, on attribue un électron à chacun des atomes impliqués (c'est le modèle covalent pur).

Exemples :

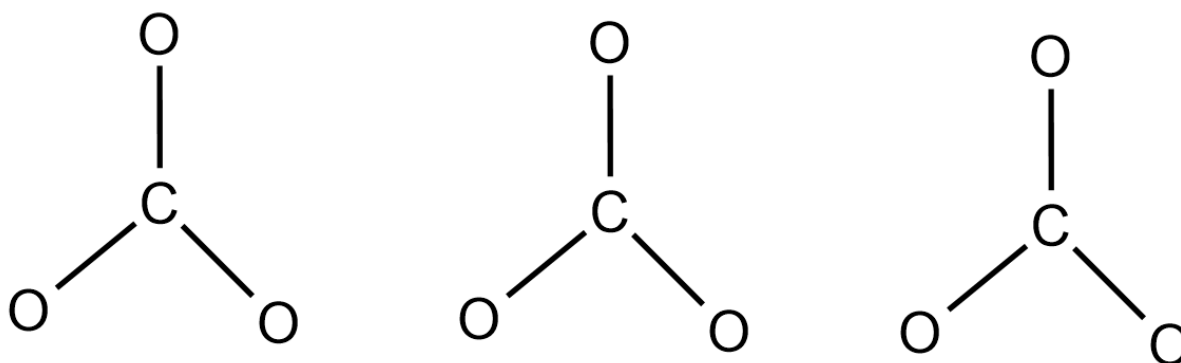
- Ion hydroxyde HO^- :

II) La mésomérie

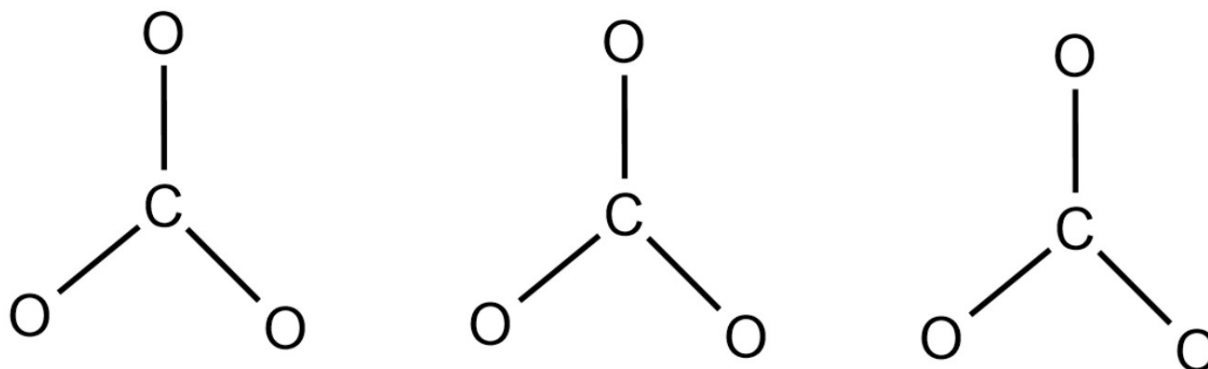
1) Etude de l'ion carbonate CO_3^{2-}

Liaison	C-O	C=O	CO (carbonate)
Longueur (pm)	143	120	136

Formules de Lewis :



On passe de l'une à l'autre des formes par déplacement de deux doublets d'électron (les déplacements sont représentés par des flèches courbes :



2) Mésomérie

La mésomérie désigne une **délocalisation d'électrons** dans les molécules conjuguées, que l'on représente par une combinaison virtuelle de structures aux électrons localisés appelées mésomères ou formes de résonance.

En pratique, on ne déplace que les doublets non liants et les liaisons multiples sur une molécule.

Exemples :

- Benzène

- Méthanal

- But-2-ène

3) Règles à suivre pour écrire des formes mésomères

Il y a conservation :

- de l'enchaînement des atomes → donc des liaisons simples.
- de la charge totale de la molécule
- du nombre d'électrons

Les formes mésomères prépondérantes sont celles qui :

- respectent la répartition charges/ électronégativité des atomes
- respectent au mieux la règle de l'octet
- font apparaître le moins de charges formelles

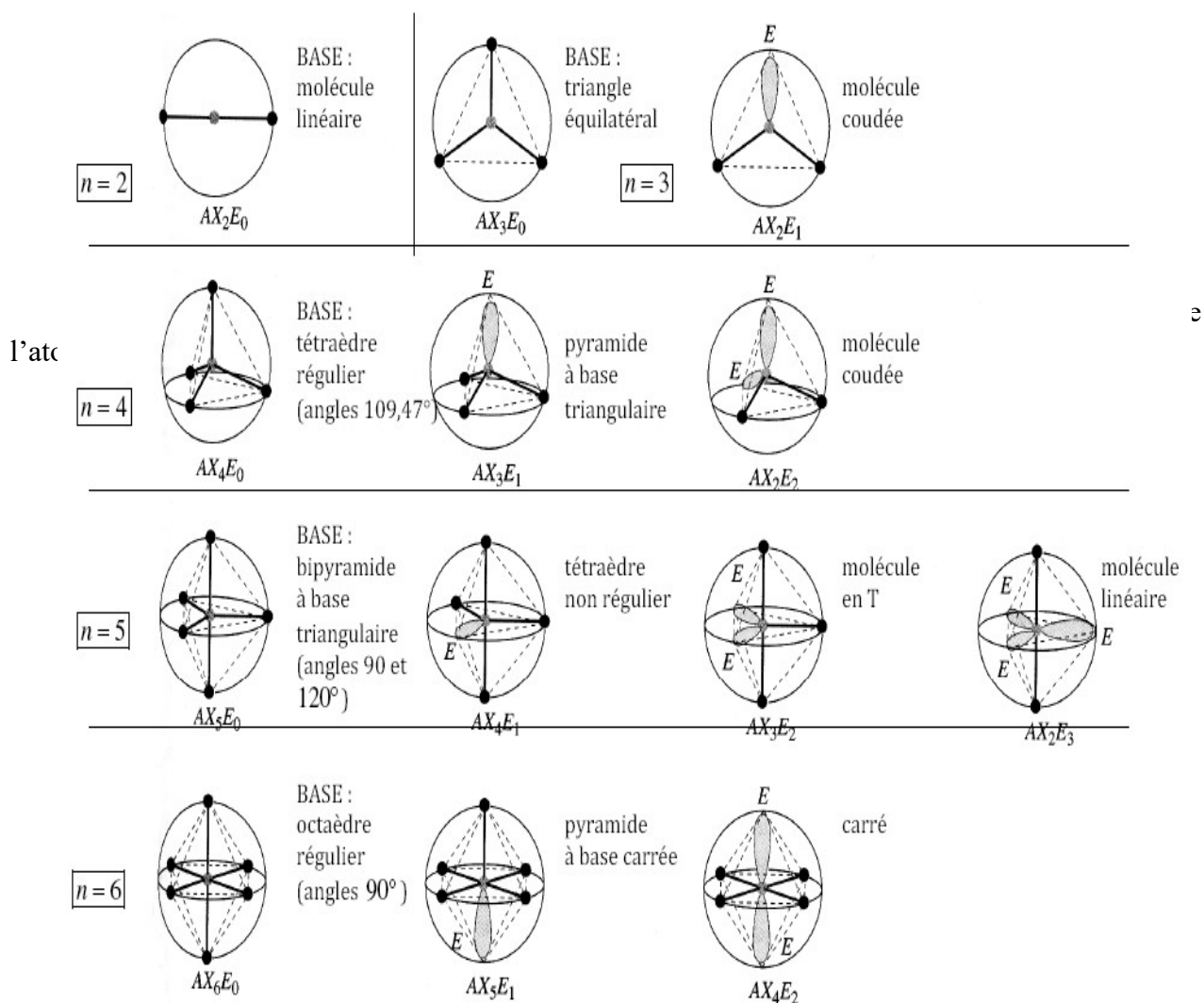
III) Détermination de la géométrie des molécules par la méthode VSEPR

1) Principes de la théorie VSEPR

La théorie VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) est une méthode destinée à prédire la **géométrie des molécules** en se basant sur la théorie de la répulsion des électrons de la couche de valence. Elle est aussi connue sous le nom de « théorie de Gillespie ».

Dans la méthode VSEPR, on utilise la notation AX_nE_p :

- A : atome central,
- X : nombre de groupements autour de A,
- E : nombre de doublets non liants sur A.



2) Déformations par rapport à la géométrie idéale

Influence des doublets non liants :

On trouve expérimentalement pour les différents angles:

- méthane : angle HCH : 109°
- ammoniac : angle HNH : 107°
- eau : angle HOH : 104°

Influence des liaisons multiples :

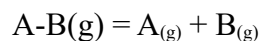
L'angle HCH du méthanal vaut 116° .

IV) Polarité des molécules

1) Caractéristiques d'une liaison covalente

Longueur de liaison : il s'agit de la distance internucléaire séparant les deux noyaux concernés.

Energie de liaison : énergie nécessaire pour dissocier la molécule AB à l'état gazeux en deux radicaux A et B , tous deux gazeux :



liaison	longueur (pm)	énergie (kJ/mol)
C-C	154	345
C=C	134	615
C≡C	120	812
C-O	143	356
C=O	120	743
C-H	109	415

2) Moment dipolaire d'une liaison

Le moment dipolaire \vec{p} est un vecteur colinéaire à la liaison, orienté de la charge négative δ^- vers la charge positive δ^+ :

$$\vec{p} = \delta \cdot e \cdot l \cdot \vec{u}$$

Unité :

Remarque : On utilise parfois le Debye pour exprimer le moment dipolaire, avec

$$1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$$

Exemples :

- Chlorure d'hydrogène

- Dihydrogène

3) Moment dipolaire d'une molécule

Le **moment dipolaire** d'une molécule correspond à la somme des moments dipolaires de chaque liaison. Une molécule apolaire correspond à une molécule dont le moment dipolaire global est nul.

Exemples :

- **Eau** : $p = 1,85 \text{ D}$ et $\alpha = 105^\circ$. Déterminer $p(\text{OH})$.

Représentation :

Projections des vecteurs :

Utilisation des projections :

- **Méthane**

- **Ammoniac**