

Structure des molécules

I Description de Lewis des édifices polyatomiques

1 - La liaison covalente

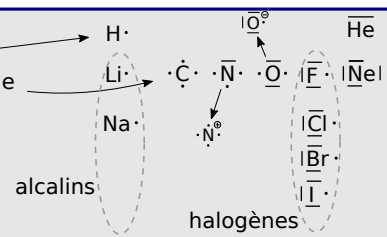
A—B - mise en commun de 2 e⁻ de valence
- 0,1 nm et 100 kJ/mol

3 - Structures de Lewis <O=O>

- structures simples - lacunes - e⁻ célibataire
- structure des ions - charges formelles
- hypervalence - mésomérie

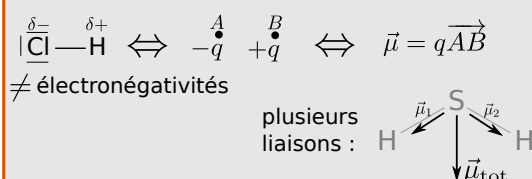
2 - Règles de stabilité

- duet pour H, He
- octet pour C, N, O, F, Ne



II Caractéristiques électriques des molécules

1 - Molécules polaires (dipôle permanent)



2 - Polarisabilité des molécules (dipôle induit)

$$\vec{\mu}_{\text{induit}} = \alpha \vec{E}_{\text{ext}} \quad - \nearrow \text{si taille} \nearrow$$

Ce qu'il faut connaître

_____ (cours : I)

- ₁ Comment est définie une liaison covalente ? Quel est l'ordre de grandeur de la longueur de la liaison et de l'énergie de la liaison (en kJ/mol) ?
- ₂ Illustrer ce qu'est un doublet non liant, un doublet liant, une lacune, et un électron non apparié en prenant des exemples de schéma de Lewis.
- ₃ Que disent les règles du duet et de l'octet ? À quels éléments s'appliquent-elles obligatoirement ?

_____ (cours : II)

- ₄ Comment s'écrit le moment dipolaire $\vec{\mu}$ qui représente le dipôle {charge $-q$ en A et charge $+q$ en B} ? Unité ?
- ₅ Expliquer ce qu'est une molécule polaire. Et une molécule apolaire.
- ₆ Expliquer ce qu'est un moment dipolaire induit. Savoir que ceci est mesuré par la polarisabilité de la molécule.

Ce qu'il faut savoir faire

_____ (cours : I)

- ₇ Établir la représentation de Lewis d'un édifice polyatomique →

EC1, TD I et II

_____ (cours : II)

- ₈ Identifier une liaison polaire (différence d'électronégativité). Relier la structure géométrique d'une molécule à l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent, déterminer sa direction et son sens. →

EC2, TD III

Exercices de cours

Exercice C1 – Établir une représentation de Lewis

Établir les représentations de Lewis des édifices suivants. On vérifiera à chaque fois que le nombre total d'électrons impliqués est le bon, et si la règle du duet ou de l'octet est vérifiée pour chaque élément. (En colle, on pourra ne choisir que certaines molécules à traiter.)

- 1 - Molécules simples : H₂O, CO₂, NH₃ et HCl.
- 2 - Avec lacunes électroniques : BeH₂ et BH₃.
- 3 - Avec électron célibataire : NO.

4 - Édifices chargés : F⁻, HO⁻, NO₂⁺.

5 - Avec charges formelles : CO, HNO₃ (indication : H est lié à un des atomes d'oxygène).

6 - Avec hypervalence : PCl₃, PCl₅.

2 – Règles de stabilité

Ces règles portent uniquement sur les **électrons de valence**.

Règles

Les mises en commun d'électrons sont telles que chaque atome tend à se rapprocher de la configuration électronique la plus stable : celle du gaz noble le plus proche.

On a donc :

- **Règle du duet** : H et Li s'entourent de deux électrons (soit un doublet) (pour avoir la configuration de He).
- **Règle de l'octet** : C, N, O et F s'entourent de huit électrons (soit 4 doublets) (pour avoir la configuration de Ne).

Comment compter les électrons ?

exemple	les électrons qui comptent pour le duet ou l'octet	nombre total d'électrons de valence
H — Li	H est entouré de deux électrons Li est entouré de deux électrons	en tout, H — Li contient 2 électrons de valence
$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} $		
N ≡ N		

3 – Structures de Lewis

La structure de Lewis représente la répartition des électrons de valence, afin qu'ils respectent les règles de stabilité.

Vocabulaire :

- X• : électron célibataire, non apparié.
- |X : électrons appariés, doublet non liant.
- A—B : électrons appariés, doublet liant.
- ⌌X : lacune par rapport à la règle de l'octet (il manque deux électrons).

Structure de Lewis individuelle de chaque atome (avec uniquement les électrons de valence) :

~1 (à compléter avec les structures de Lewis de chaque atome, ajouter celles des halogènes et des alcalins, de O⁻ et N⁺)

1							2	
1	H <u>1s¹</u>	He <u>1s²</u>						
2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Li <u>1s²2s¹</u>	Be <u>1s²2s²</u>	B <u>1s²2s²2p¹</u>	C <u>1s²2s²2p²</u>	N <u>1s²2s²2p³</u>	O <u>1s²2s²2p⁴</u>	F <u>1s²2s²2p⁵</u>	Ne <u>1s²2s²2p⁶</u>

Méthode : établir une configuration de Lewis

1 – Électrons de valence

- Trouver le nombre d'électrons de valence de chaque atome.

Pour cela il peut être nécessaire d'écrire les configurations électroniques de chacun.

- En déduire par sommation le nombre total d'électrons de valence, N_v .

Le nombre total d'électrons à placer dans la structure de Lewis est alors $N = N_v - q$ avec q la charge de l'édifice (si c'est un ion).

Le nombre de doublets est $N/2$.

2 – Placer les atomes

- On peut s'aider en les représentant d'abord avec leur schéma de Lewis individuel (tableau ci-dessus).

3 – Relier

- Tenter de relier les paires d'électrons célibataires par des doublets, puis réfléchir à arranger la structure pour respecter les contraintes suivantes :

- Nombre total de doublets $N/2$ respecté.
- Duet et octet respectés pour les atomes des lignes 1 et 2 (sauf B et Be).

- S'il y a des charges formelles, on les fait apparaître. S'assurer que la somme des charges est égale à la charge totale.

4 – Vérifier que tout est correct, dont le nombre total $N/2$ de doublets.

On respectera, dans l'ordre :

- accord avec le duet et l'octet si ligne 1 et 2 (sauf B et Be) ;
- minimum de charges formelles ;
- si possible charges formelles négatives attribuées aux éléments les plus électronégatifs, et positives aux plus électropositifs.

Exemples : EC1 (important).

Les limites du modèle de Lewis :

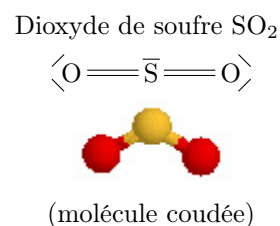
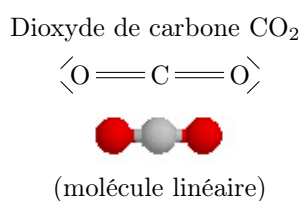
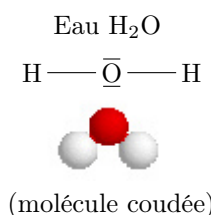
Bien qu'utile car il permet de comprendre et de prédire beaucoup de choses sur la structure, l'existence et la réactivité des molécules (réponses aux points 1 et 2 de l'introduction), la représentation de Lewis comporte des insuffisances :

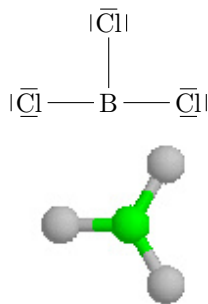
- Elle ne donne à priori pas d'information sur la géométrie des molécules (point 3 évoqué en introduction).
- Elle ne suit plus de règles systématiques au delà de la ligne 2. Une description complète de la réactivité des molécules nécessite alors une description quantique des électrons de valence.

II – Caractéristiques électriques des molécules

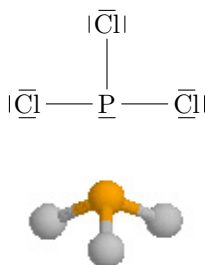
0 – Rappels sur la structure spatiale des molécules

★ Des représentations de Lewis similaires peuvent cacher des géométries différentes :

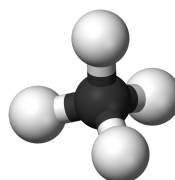


Trichlorure de bore BCl_3 

(molécule plane)

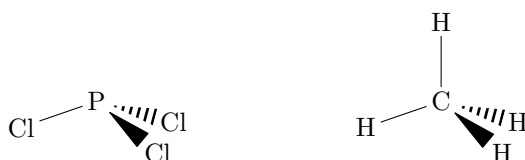
Trichlorure de phosphore PCl_3 

(molécule pyramidale)

Méthane CH_4 

(molécule tétraédrique)

★ Pour pallier à ceci, on utilise la représentation de CRAM. Par exemple pour PCl_3 et CH_4 :



★ La théorie de Gillespie permet de prévoir la géométrie à partir de la structure de Lewis. Elle indique que la géométrie est celle qui minimise les répulsions électrostatiques entre nuages électroniques, c'est-à-dire minimise l'énergie d'interaction électrostatique. Ainsi les doublets non liants agissent comme s'il y avait un atome, qui repousse donc les autres atomes et met la molécule dans une certaine géométrie.

1 – Molécules polaires (dipôle permanent)

a/ Dipole

Définitions

Dipole : c'est une charge $-q$ et une charge $+q$ (schéma)

Moment dipolaire : c'est un vecteur $\vec{\mu}$ qui permet de décrire un dipôle.

- direction : selon AB ,
- sens : du $-$ vers le $+$,
- norme : $\|\vec{\mu}\| = \mu = q \times d$.

L'unité de μ est le coulomb mètre ($\text{C} \cdot \text{m}$), ou encore le debye, avec $1 \text{ D} = \frac{1}{3} 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$.

~2 **Exemple** : deux charges $q = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ et $-q$ séparées de $d = 10^{-10} \text{ m} \Rightarrow \mu =$

b/ Liaison A – B

Liaison polarisée

Une liaison covalente $A-B$ est polarisée, ou polaire, si elle forme un dipôle $\vec{\mu} \neq \vec{0}$.

C'est le cas si A et B n'ont pas la même électronégativité.

En effet, le plus électronégatif attire à lui les électrons de la liaison.

~3 **Exemple** : HCl

c/ Cas d'une molécule quelconque

Moment dipolaire d'une molécule

Le moment dipolaire d'une molécule est la somme vectorielle des moments dipolaires de toutes ses liaisons.

S'il est nul, la molécule est dite **apolaire**.

→₄ EC2.

2 – Polarisabilité des molécules (dipôle induit)

Polarisabilité

Une molécule apolaire peut acquérir un moment dipolaire si elle est soumise à un champ électrique extérieur qui la polarise.

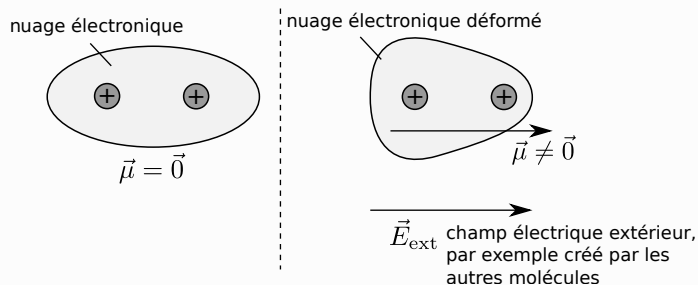
On parle de **moment dipolaire induit**, proportionnel au champ électrique extérieur :

$$\vec{\mu}_{\text{induit}} = \alpha \times \vec{E}_{\text{ext}}.$$

Le coefficient α est la **polarisabilité** de la molécule.

La polarisabilité α augmente si :

- atomes avec Z grand,
- molécules grandes.



TD – Structure des molécules

I Schémas de Lewis

★ | [● ○ ○]

Construire les schémas de Lewis des entités suivantes. Utiliser si besoin la classification périodique fournie avec le cours.

- | | | |
|---|--|--|
| 1 - Dichlorométhane CH_2Cl_2 | 5 - Ethane C_2H_6 | 9 - BeCl_2 |
| 2 - Silice SiO_2 | 6 - Ethène C_2H_4 | 10 - NH_4^+ |
| 3 - Dihydrogène H_2 , dioxygène O_2 et diazote N_2 | 7 - Méthanal H_2CO | 11 - Ions : H^+ , O^{2-} , Cl^- , Na^+ . |
| 4 - Méthylamine CH_3NH_2 | 8 - Ion oxonium H_3O^+ | |

II Schémas de Lewis : cas moins simples

[● ● ○]

- | | |
|---|--|
| 1 - Ion CH_3^- | 5 - Ion cyanure CN^- |
| 2 - HClO_4 (l'atome de chlore est hypervalent) | 6 - Ozone O_3 (n'est pas cyclique) |
| 3 - Cyclohexane C_6H_{12} (molécule cyclique) | 7 - CH_3NO_2 (pas de cycles) |
| 4 - Benzène C_6H_6 (molécule cyclique) | 8 - Ion hydrogénocarbonate HCO_3^- |

III Autour du moment dipolaire

[● ● ○]

- 1 - Le moment dipolaire de la molécule d'eau est $\mu = 1,85 \text{ D}$ ($1 \text{ D} = (1/3) \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$). Sa géométrie est résumée sur la figure ci-contre.

En déduire la valeur du moment dipolaire de la liaison O–H dans cette molécule, exprimé en debyes.

- 2 - On appelle pourcentage d'ionicté d'une liaison A–B le rapport q/e , où $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ est la charge élémentaire et q l'excès de charge positive portée par A.

Que vaut ce pourcentage pour la liaison O–H de la molécule d'eau ?

