

Structure électronique des molécules

Structure électronique des molécules

I- Structure électronique de l'atome

1) Modèle de Lewis

2) Modèle ondulatoire

II - Formation des liaisons

1) Liaison ionique

2) Liaison covalente

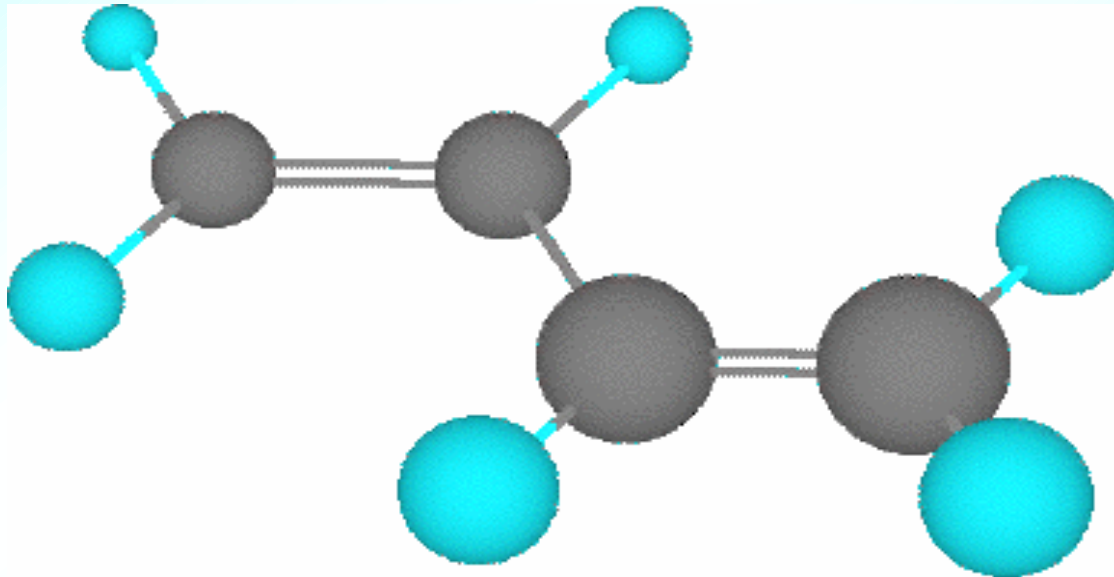
III - Polarisation des liaisons

IV - Mésonérie

V - Interactions moléculaires

Structure électronique des molécules

Molécules = atomes reliés entre eux par des liaisons simples ou multiples



I - Structure électronique de l'atome

Atome constitué :

- un noyau avec Z protons (+) et N neutrons.

Charge globale : $+Ze$

- d'électrons (-) Z électrons

2 modèles pour décrire la répartition des électrons autour du noyau:

- le modèle de Lewis
- le modèle ondulatoire

I - 1) Modèle de Lewis

Dans ce modèle :

- électrons = particules dont l'énergie est quantifiée







Organisation des électrons en niveau d'énergie

Un électron est caractérisé par 4 nombres quantiques:

n, ℓ, m, s

I - 1) Modèle de Lewis

Symbole	Nom	Valeurs possibles
n	principal	$n \geq 1$ (1, 2, 3...)
ℓ	secondaire	$0 \leq \ell \leq n-1$
m	magnétique	$-\ell \leq m \leq +\ell$
s	spin	$\pm 1/2$

n	ℓ	m	s	Nombre d'électrons	
1 (K)	0 (s)	0 	+ 1/2 -1/2	2	2
2 (L)	0 (s)	0 		2	8
	1 (p)	-1, 0, +1 	+ 1/2 -1/2	6	
3 (M)	0 (s)	0 	+ 1/2 -1/2	2	18
	1 (p)	-1, 0, +1 	+ 1/2 -1/2	6	
	2 (d)	-2, -1, 0, +1, +2 	+ 1/2 -1/2	10	

Classification périodique

	IA																															0
1	1 H																															2 He
2	3 Li	4 Be																														
3	11 Na	12 Mg																														
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr														
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe														
6	55 Cs	56 Ba	57 *La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn														
7	87 Fr	88 Ra	89 +Ac	104 Rf	105 Ha	106 106	107 107	108 108	109 109	110 110																						

* Lanthanide
Series

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------

+ Actinide
Series

90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
-----------------	-----------------	----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	------------------	------------------	------------------	------------------

I - 2) Modèle ondulatoire

Référence au modèle de l'atome en mécanique ondulatoire :

- l'électron a une "double nature" (particule ou onde)
- définition d'une probabilité de présence de l'e⁻ autour du noyau :

fonction d'onde ou orbitale atomique

I - 2) Modèle ondulatoire

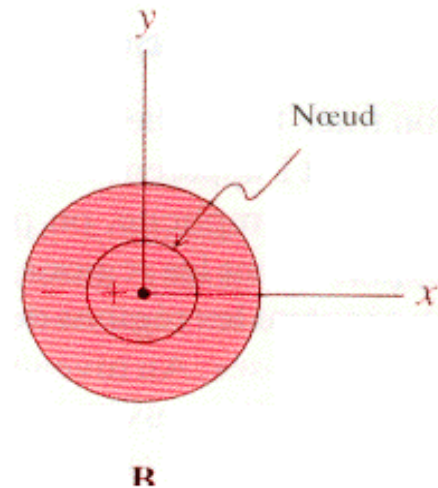
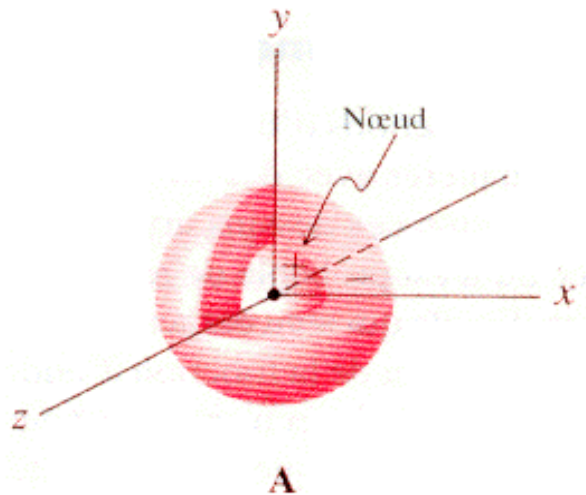
• Géométrie des orbitales s

FIGURE 1.6

Représentations d'une orbitale $2s$. À noter qu'elle est plus volumineuse que l'orbitale $1s$ et qu'on y trouve un nœud. Les signes $+$ et $-$ sont les signes de la fonction d'onde.

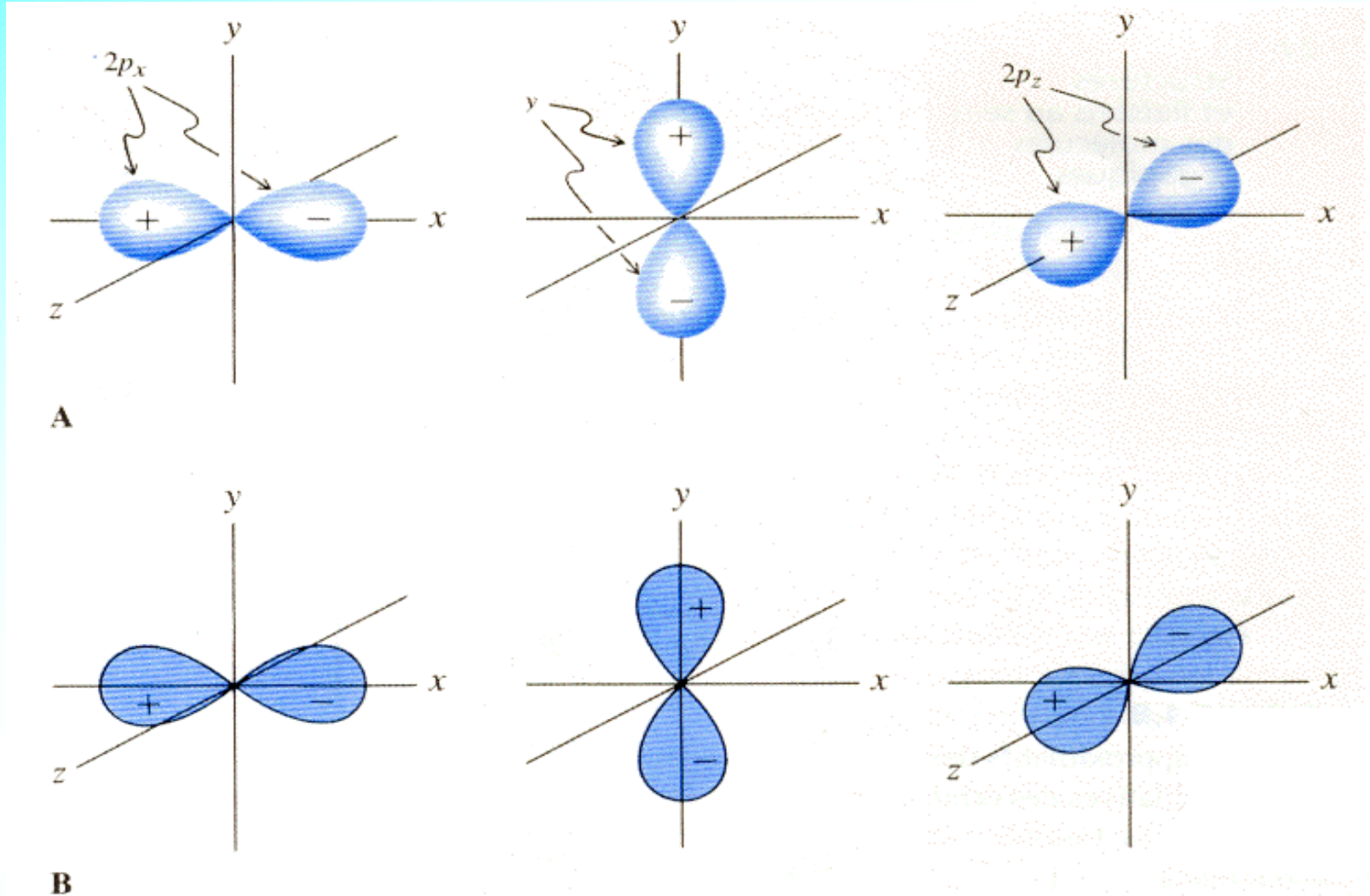
(A) L'orbitale en trois dimensions, dont une partie a été évidée pour permettre de visualiser le nœud.

(B) La représentation plus habituelle de l'orbitale en deux dimensions.



I - 2) Modèle ondulatoire

• Géométrie des orbitales p



II - Liaisons chimiques

- Liaisons entre les atomes avec les électrons de la couche la plus externe

⇒ liaisons avec les électrons s ou p

- 2 types de liaisons en chimie organique:
 - liaison ionique
 - liaison covalente

II - 1) Liaison ionique

Formée par transfert d'un ou plusieurs électrons de valence d'un atome à l'autre

Atome donneur se charge + : \longrightarrow cation

électropositif

Atome accepteur se charge - : \longrightarrow anion

électronégatif

Ex : NaCl

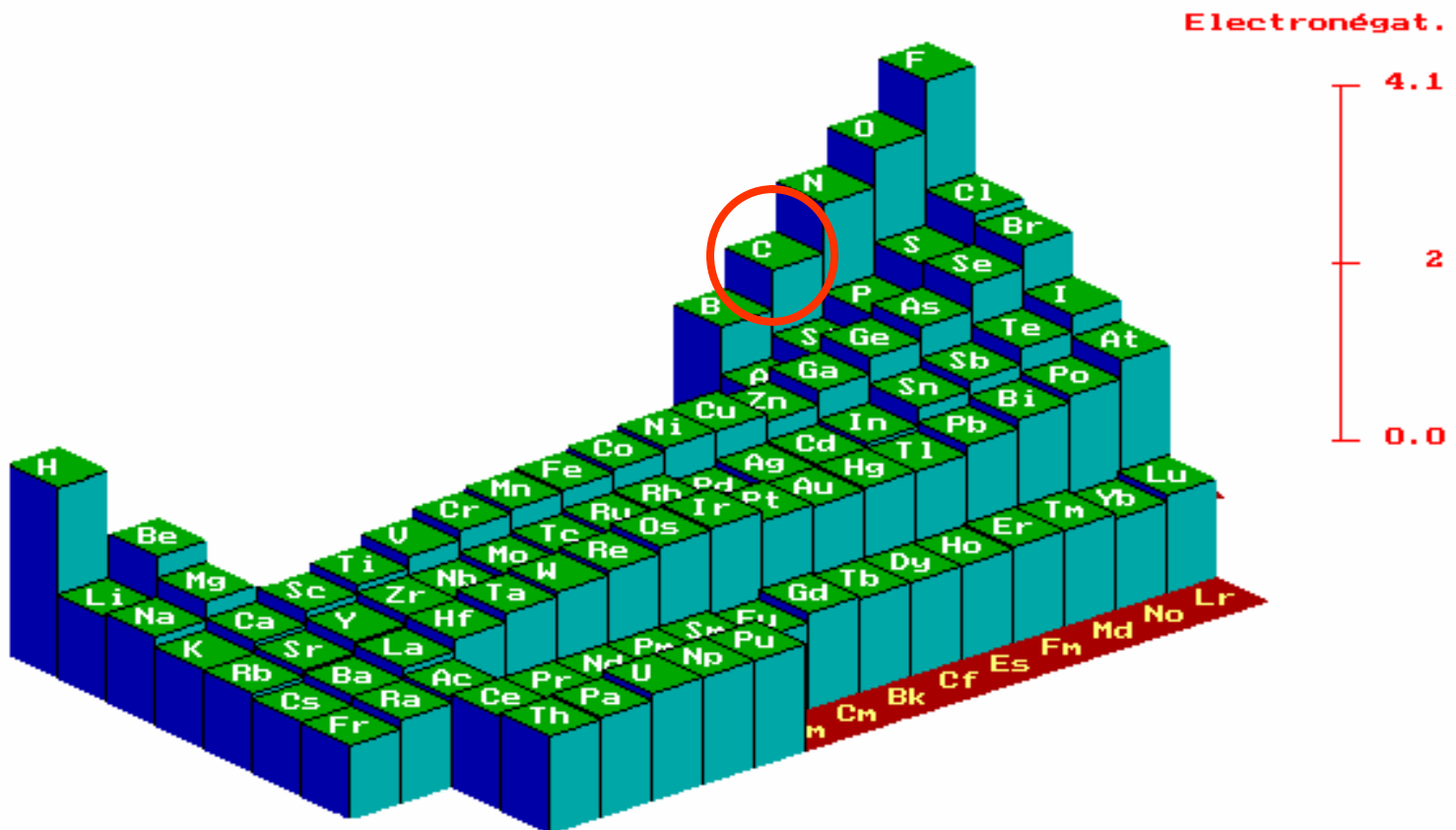
Na : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ \longrightarrow Na^+

Cl : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ \longrightarrow Cl^-

II - 1) Liaison ionique

- Cohésion des ions = force attractive entre les charges opposées
- Liaison détruite dans l'eau
- Sels d'acide, alcoolates...
 RCOO^-Na^+

Classification périodique



II - 2) Liaison covalente

Mise en commun d'un doublet d'électrons

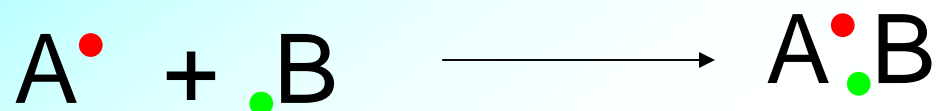
2 modèles :

- Modèle de Lewis
- Modèle ondulatoire

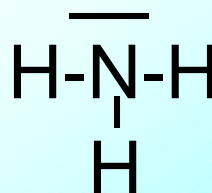
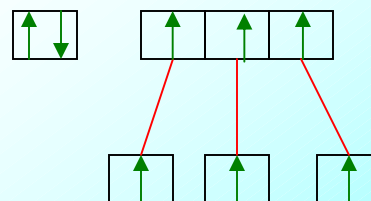
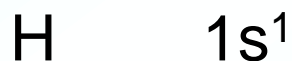
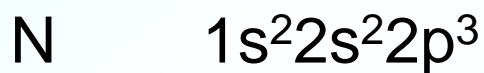
II - 2) Liaison covalente

a) Modèle de Lewis

Liaison covalente pure : chaque atome fournit un e⁻



Formation de NH₃



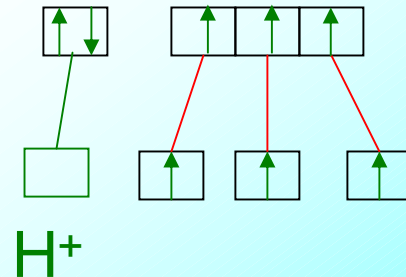
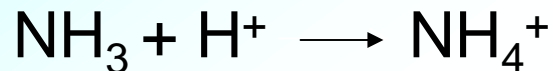
II - 2) Liaison covalente

a) Modèle de Lewis

Liaison de coordination : le même atome fournit le doublet d'électrons



Formation de NH_4^+



Atome donneur : base de Lewis

Atome accepteur : acide de Lewis

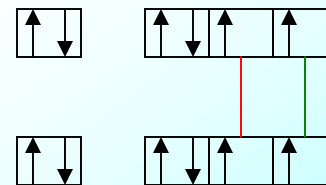
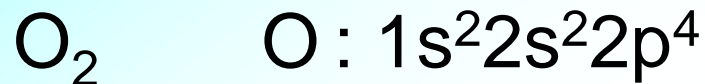
Les 4 liaisons sont identiques la charge + est répartie sur l'ensemble de la molécule

II - 2) Liaison covalente

a) Modèle de Lewis

Liaisons multiples : 2 atomes mettent en commun 2 ou 3 doublets d'électrons

→ formation de double ou triple liaison



Les deux liaisons ne sont pas équivalentes



1 liaison σ

1 liaison Π

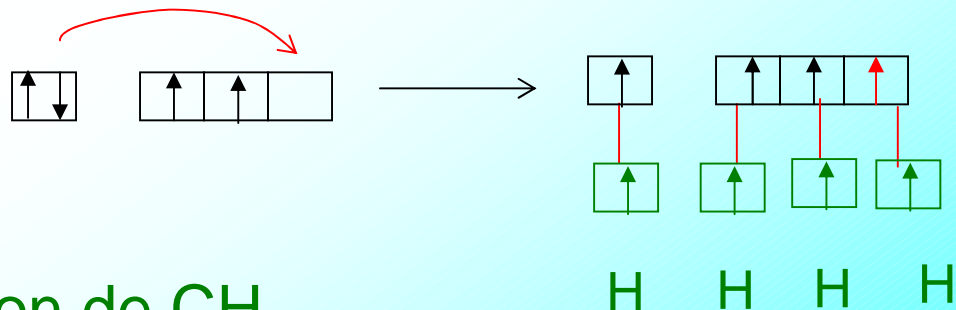
II - 2) Liaison covalente

a) Modèle de Lewis

États de valence : la configuration électronique dans l'état fondamental ne permet pas d'expliquer la formation de molécules

⇒ Réorganisation des électrons dans des cases quantiques vides

C : $1s^2 2s^2 2p^2$



Formation de CH_4

II - 2) Liaison covalente

a) Modèle de Lewis

Ses limites:

- Pas de distinction entre les liaisons σ et Π
- Pas d'informations sur la géométrie des molécules

II - 2) Liaison covalente

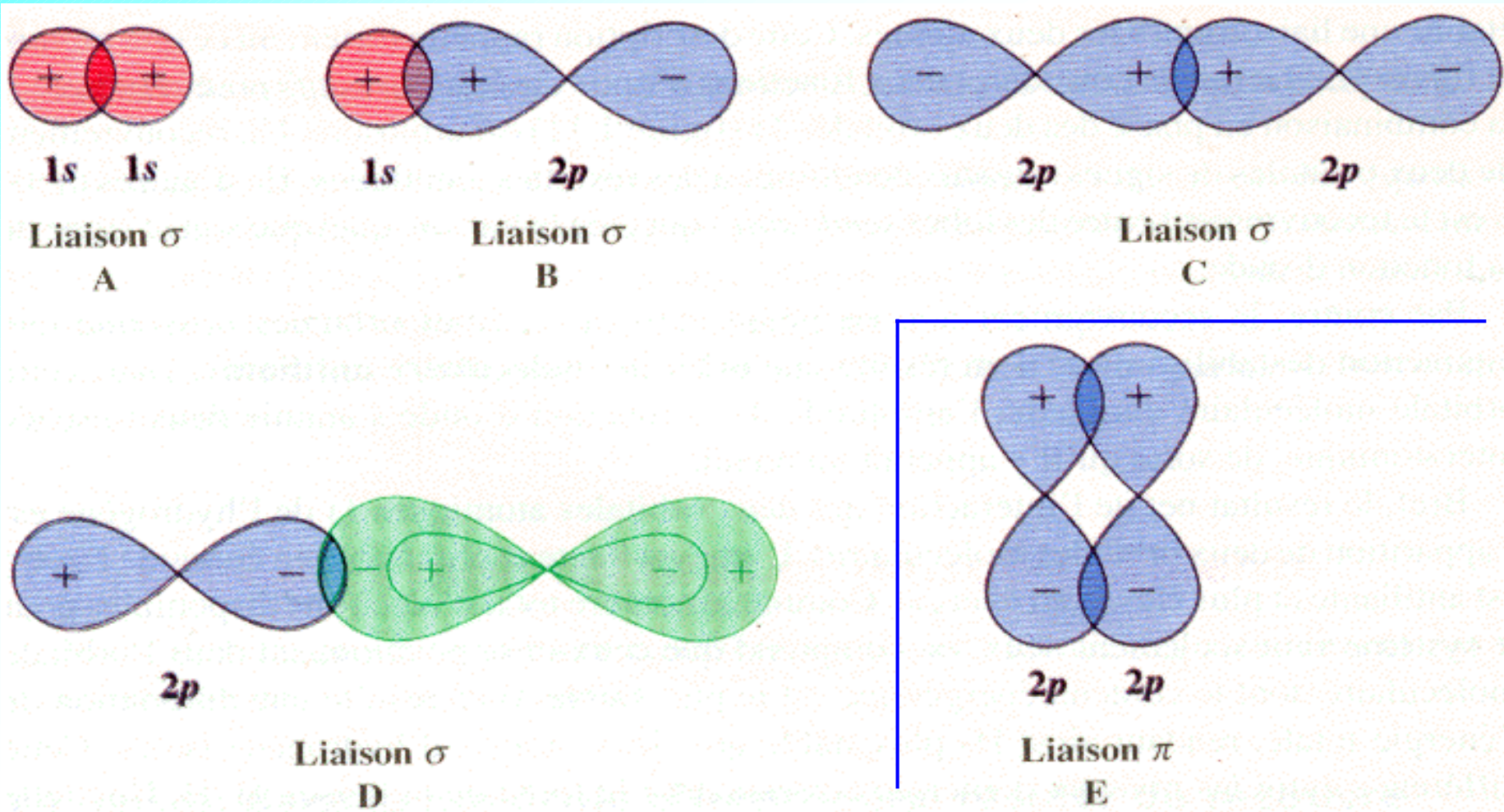
b) Modèle ondulatoire

Mise en commun d'un doublet d'électrons
par recouvrement d'orbitales atomiques

⇒ Formation d'une orbitale moléculaire

II - 2) Liaison covalente

b) Modèle ondulatoire



II - 2) Liaison covalente

c) Cas du carbone

➤ C : $1s^2 2s^2 2p^2$ 2 liaisons perpendiculaires à 90°



➤ Expérimentalement, C pratiquement toujours tétravalent, avec, la plupart du temps, quatre liaisons identiques

➤ Hybridation du carbone :

Réorganisation des orbitales s et p :

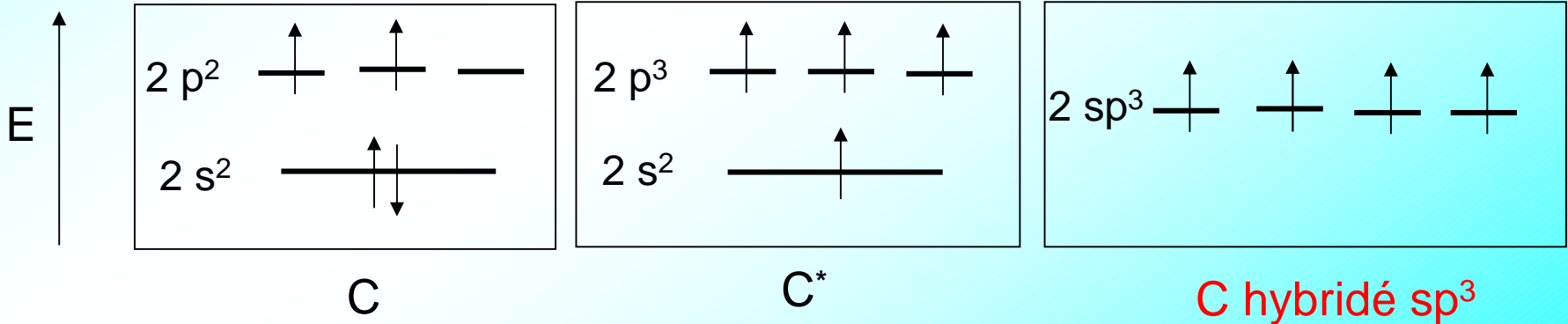
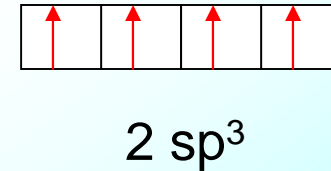
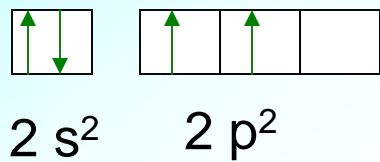
- hybridation sp^3
- hybridation sp^2
- hybridation sp^1

II - 2) Liaison covalente

➤ Hybridation sp^3

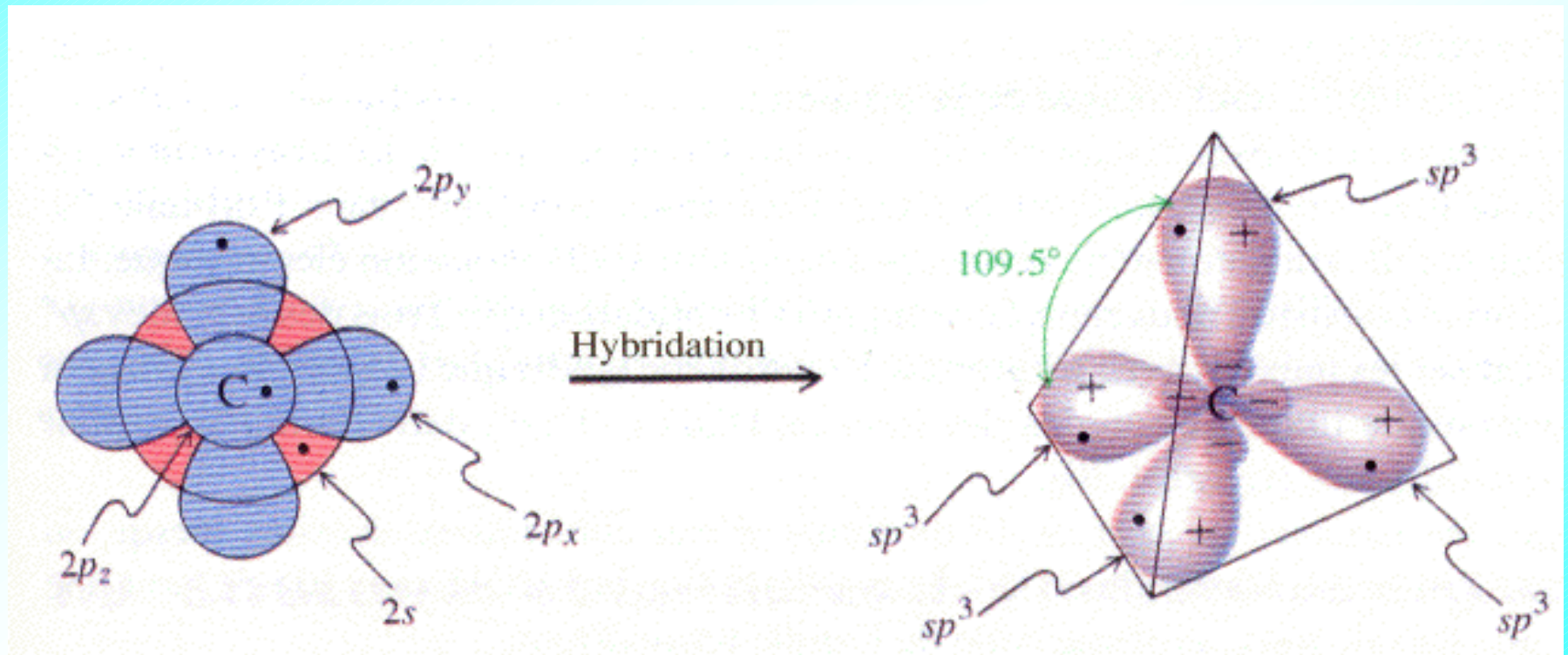
Réorganisation de l'orbitale s et des 3 orbitales p

➡ 4 orbitales hybrides équivalentes



II - 2) Liaison covalente

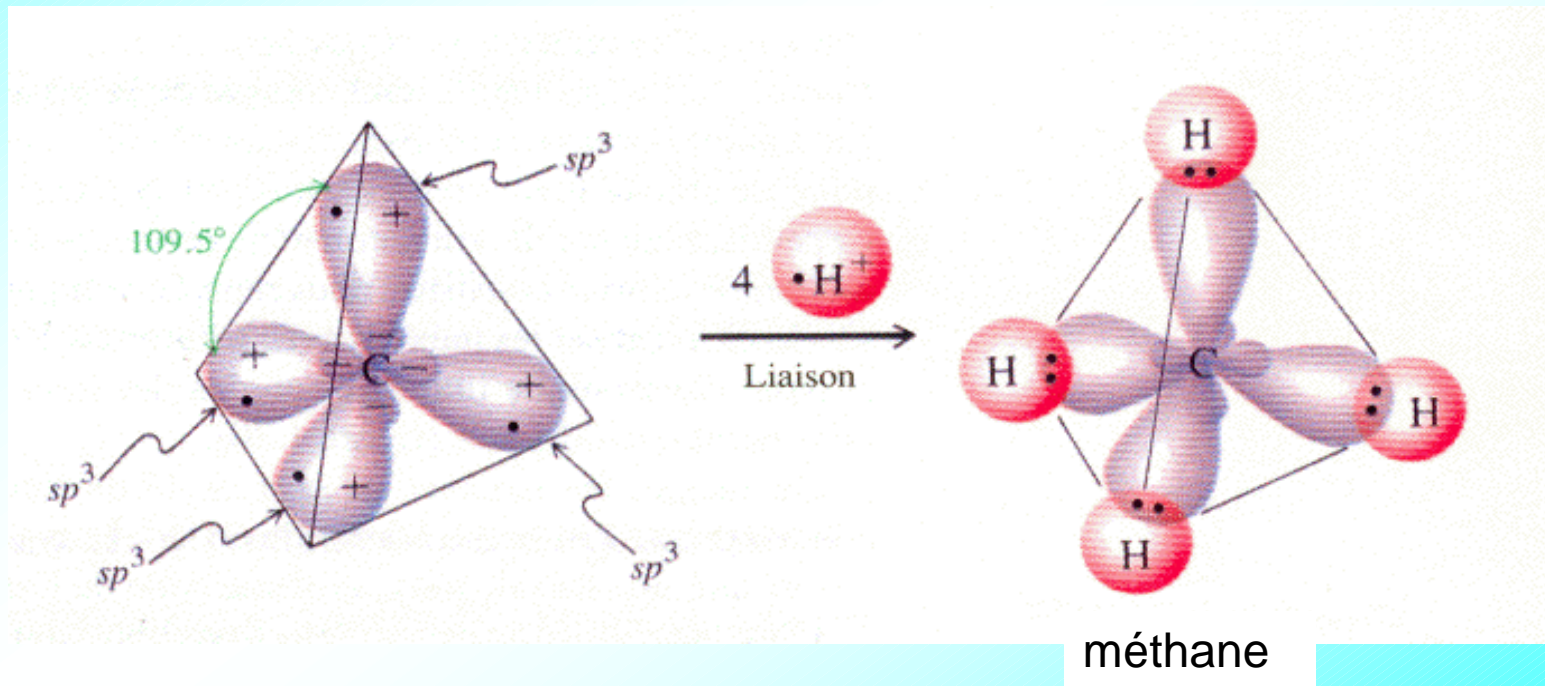
➤ Hybridation sp^3



II - 2) Liaison covalente

➤ Hybridation sp^3

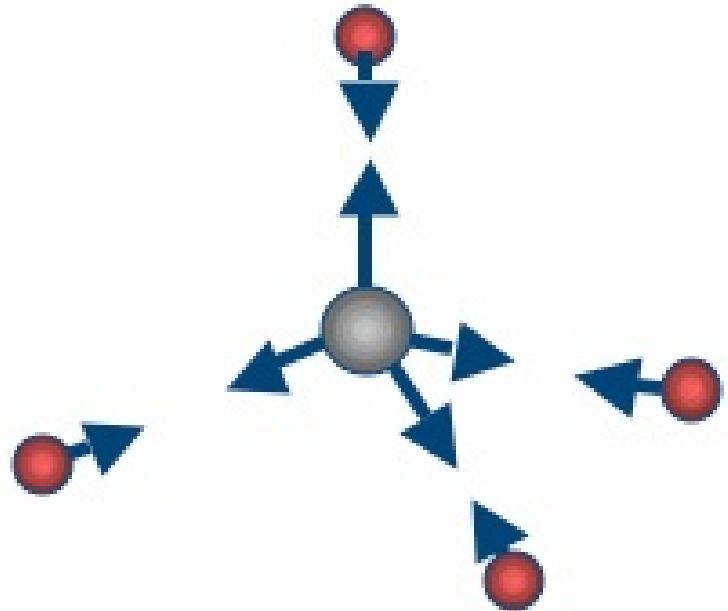
Formation de 4 liaisons identiques : 4 liaisons σ



II - 2) Liaison covalente

➤ Hybridation sp^3

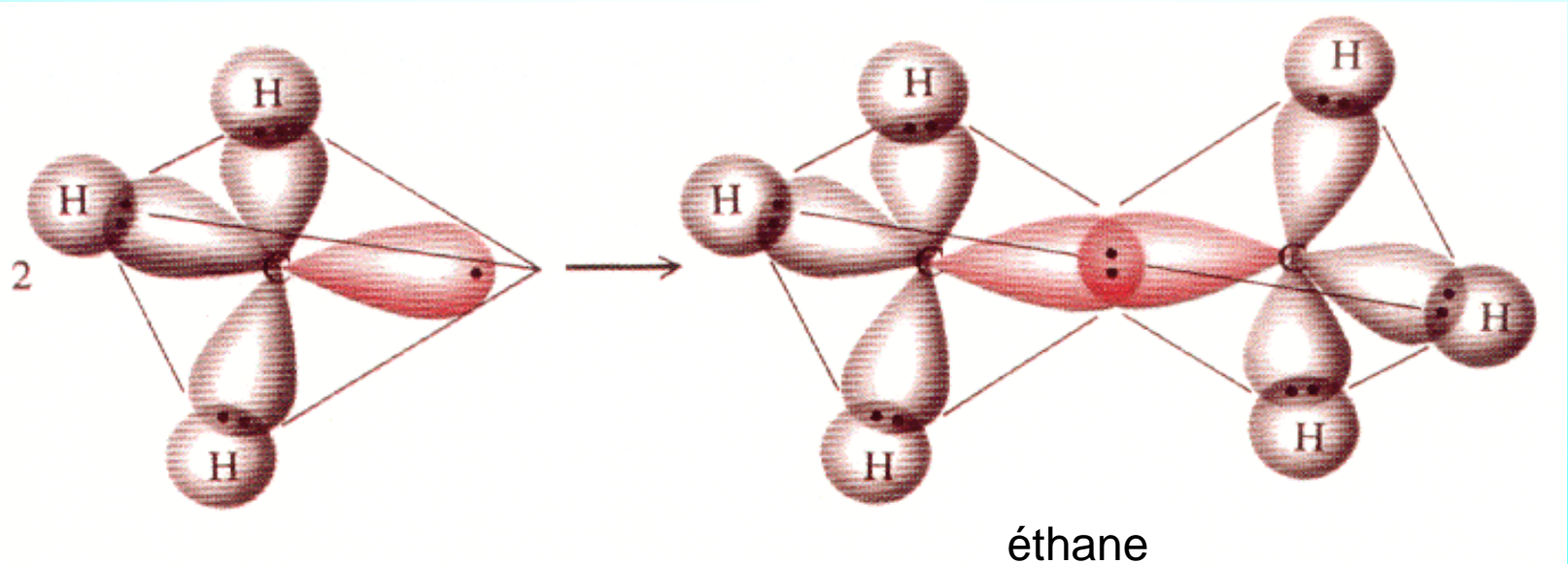
Hybridation sp^3 du carbone :
molécule de méthane



II - 2) Liaison covalente

➤ Hybridation sp^3

Formation de 4 liaisons identiques : 4 liaisons σ

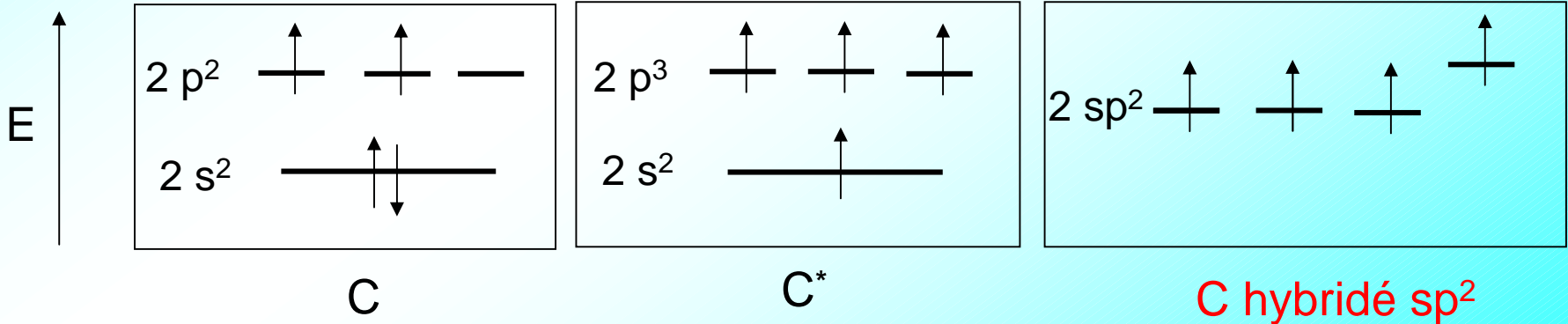
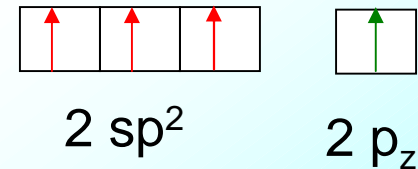
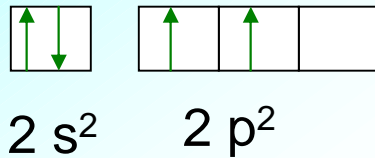


II - 2) Liaison covalente

➤ Hybridation sp^2

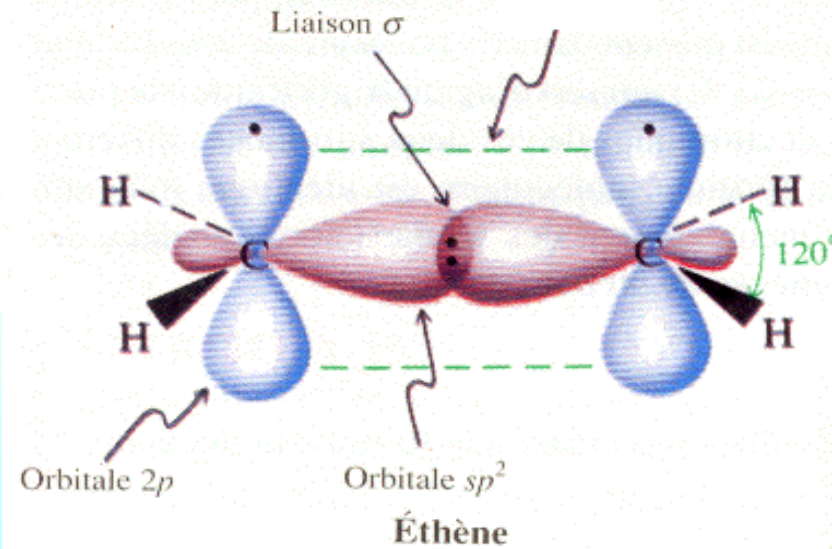
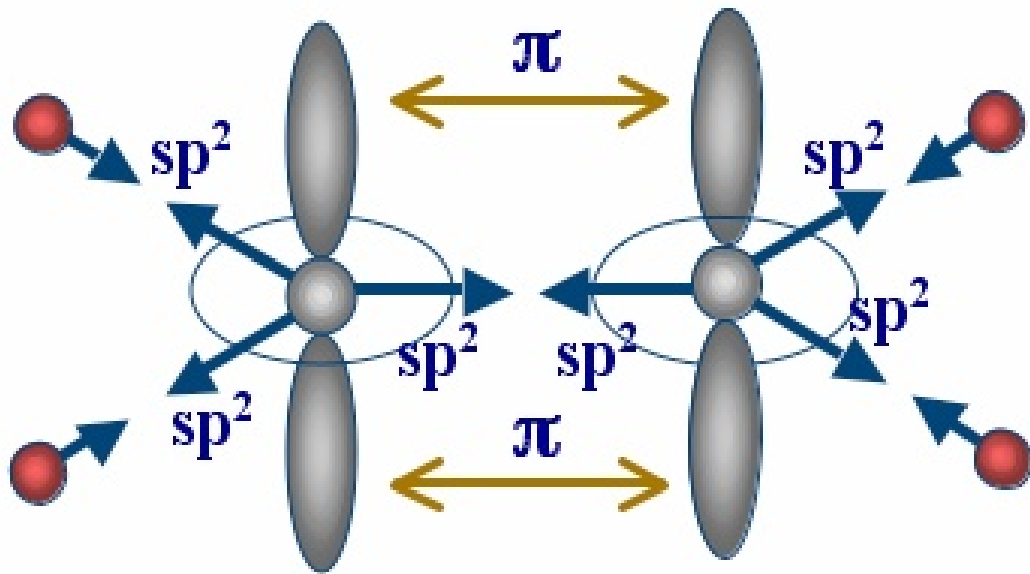
Réorganisation de l'orbitale s et de 2 orbitales p

➡ 3 orbitales hybrides équivalentes



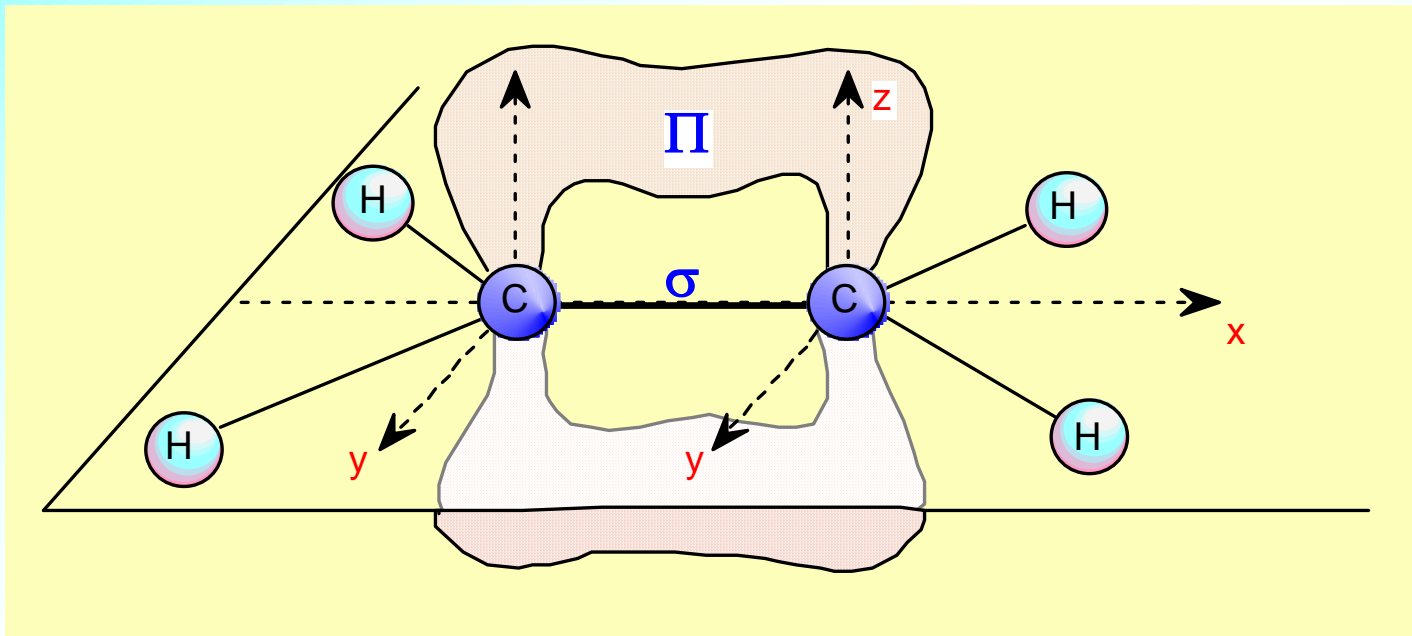
II - 2) Liaison covalente

➤ Hybridation sp^2



II - 2) Liaison covalente

➤ Hybridation sp^2

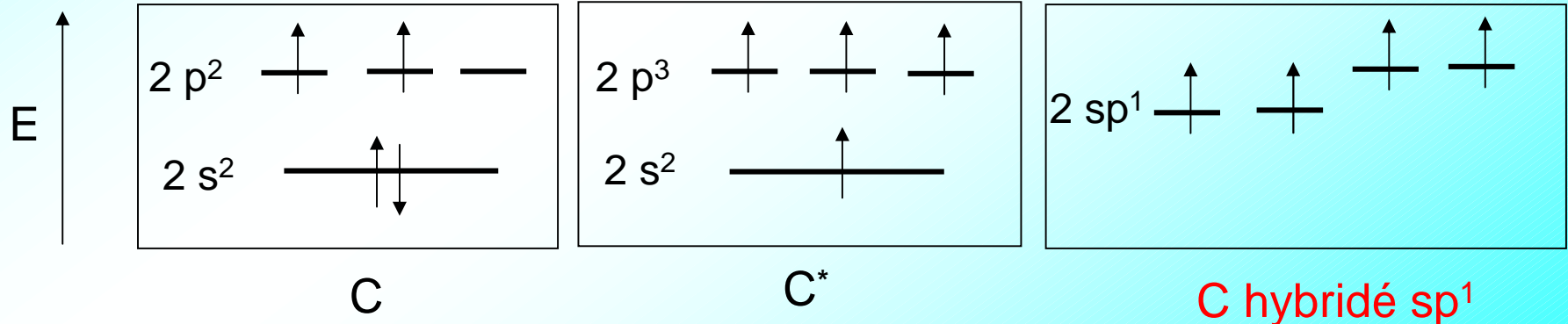
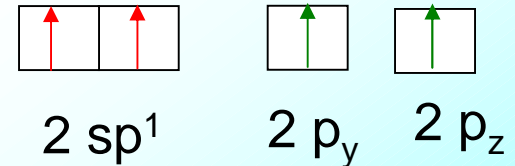
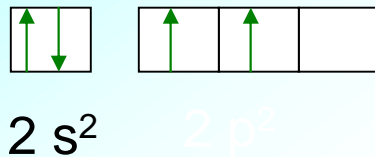


II - 2) Liaison covalente

➤ Hybridation sp^1

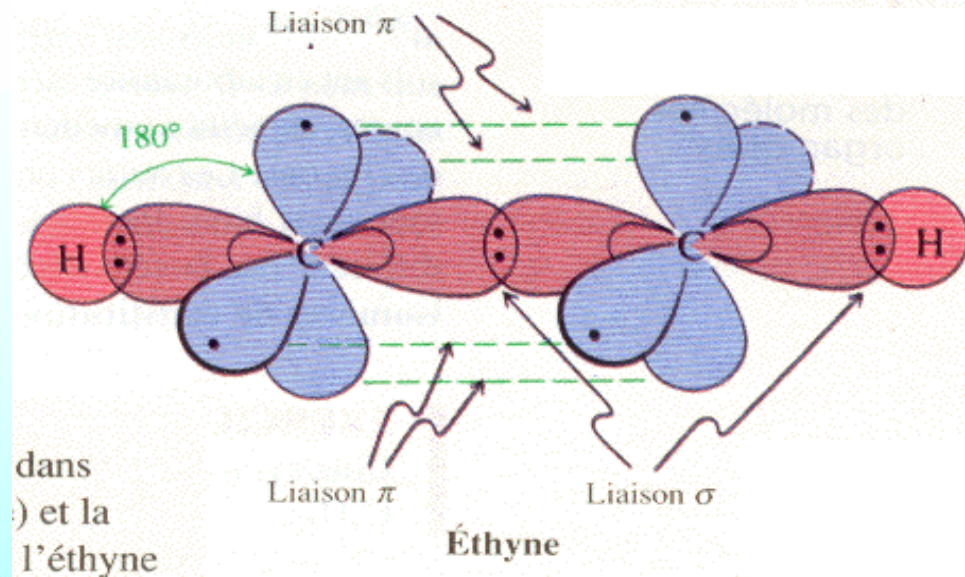
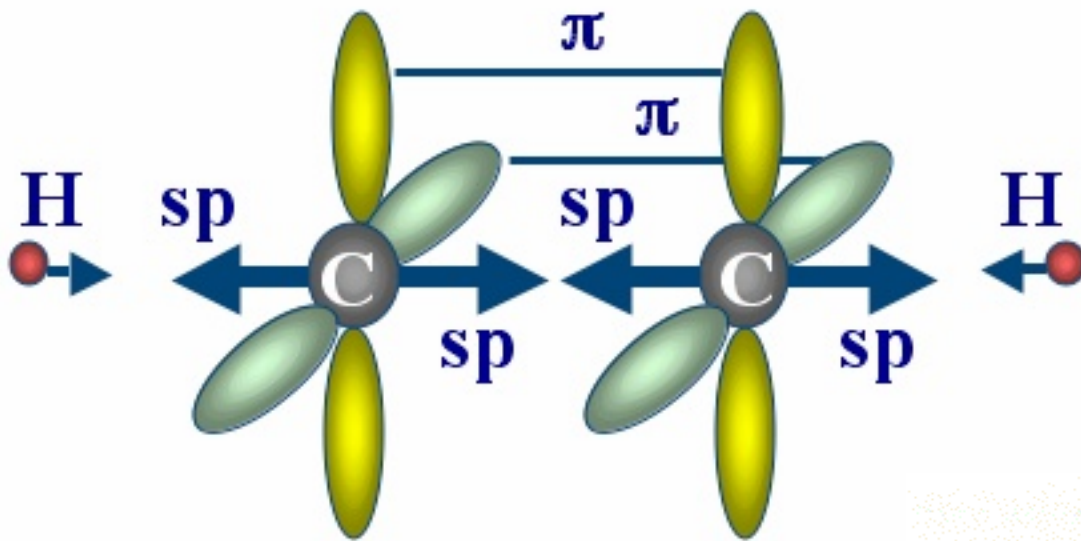
Réorganisation de l'orbitale s et d' 1 orbitale p

2 orbitales hybrides équivalentes



II - 2) Liaison covalente

➤ Hybridation sp^1



II - 2) Liaison covalente

➤ Longueurs des liaisons

C-C :	0,154 nm
C=C :	0,135 nm
C≡C :	0,120 nm

➤ Existence de stéréoisomères

III - Polarisation des liaisons

☞ Les électrons (périphériques) d'une molécule sont facilement délocalisables, que ce soit de manière «statique» (molécule isolée) ou «dynamique» (molécule au sein d'un solvant ou en présence d'autre molécule).

➤ Molécule isolée

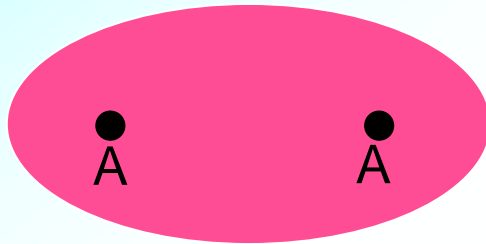
- Polarisation des liaisons
- Effet mésomère

➤ Interactions entre les molécules

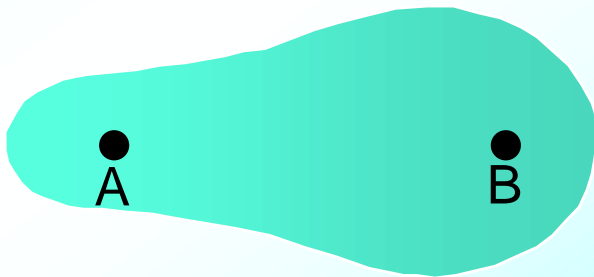
III Polarisation des liaisons

Molécules diatomiques

Liaison homonucléaire



Liaison hétéronucléaire



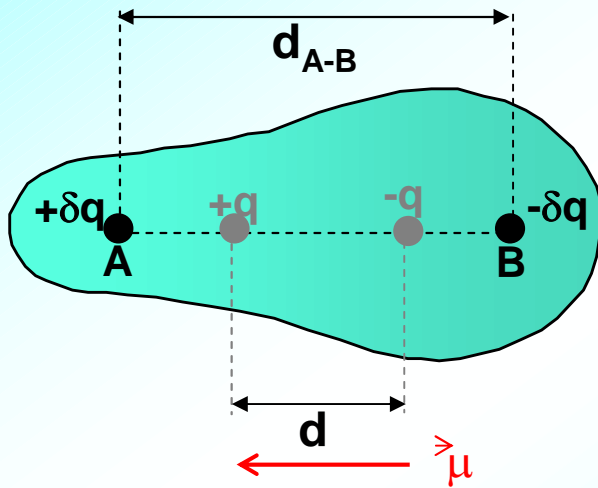
$$\chi_A < \chi_B$$



Formation d'un dipôle

III Polarisation des liaisons

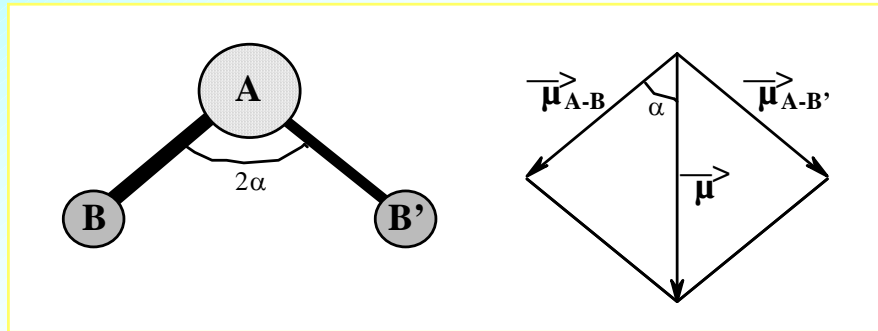
Moment dipolaire



$$\vec{\mu} = q \, d = \delta q \, d_{A-B} \quad (\text{Debye})$$

III Polarisation des liaisons

Molécules polyatomiques

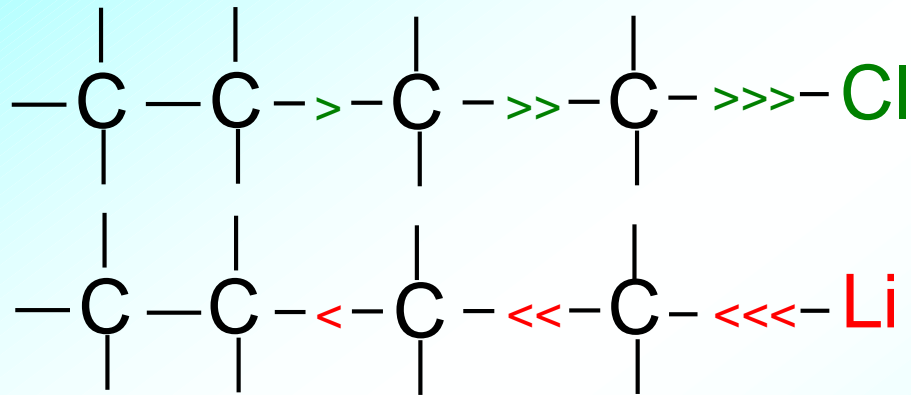


$$\vec{\mu} = q d = \delta q d_{A-B} \quad (\text{Debye})$$
$$\vec{\mu} \text{ du } - \text{ au } + \quad (\text{sens physique})$$

III Polarisation des liaisons

Effet inductif:

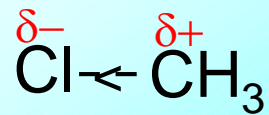
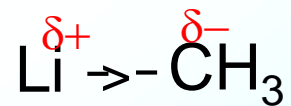
Déplacement du doublet d'électrons de la liaison σ du à la polarisation d'une liaison



Classement des différents substituants
comme « attractifs » ou « répulsifs » par
rapport à H

III Polarisation des liaisons

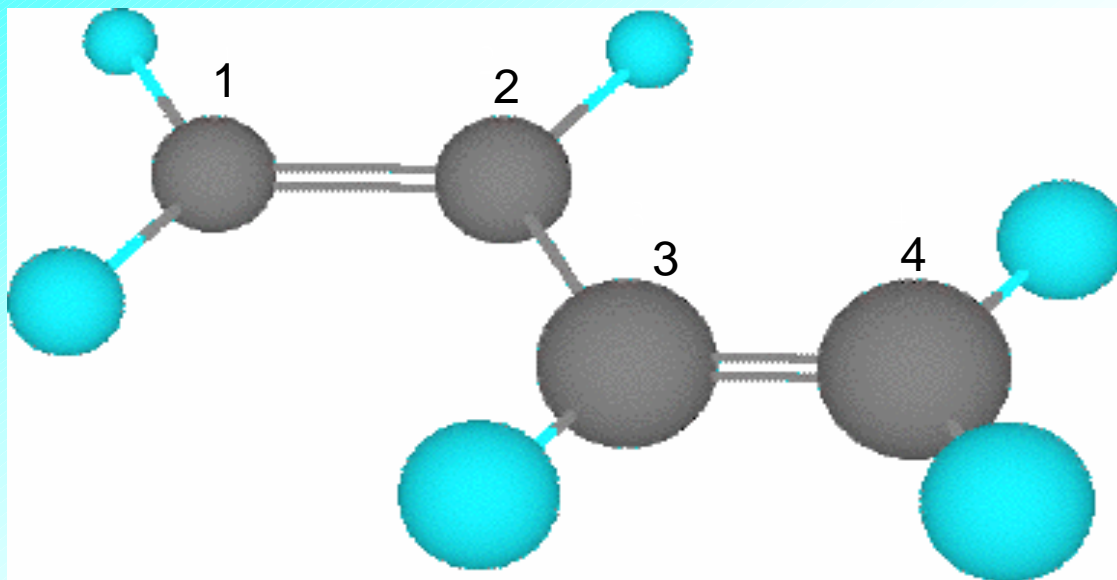
colonne	I(1)	II(2)	III(3)	IV(4)	V(15)	VI(16)	VII(17)
exemple	Li	Mg	B	C	N	O	Cl
électronégativité	1	1,2	2	2,5	3	3,5	3,2
composé	CH ₃ Li	(CH ₃) ₂ Mg	(CH ₃) ₃ B	CH ₃ CH ₃	(CH ₃) ₃ N	(CH ₃) ₂ O	CH ₃ Cl



III Polarisation des liaisons

groupes donneurs (effet +I)	groupes attracteurs (effet -I)
O^-	$-\text{N}^+\text{R}_3$
R_3C^- , R_2CH^- , RCH_2^-	$-\text{NO}_2$
Na^- , Li^- , Mg^-	$-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$
	$-\text{OR}$, $-\text{NR}_2$
	$-\text{CN}$, $-\text{COR}$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{CO}_2\text{R}$
	$-\text{C}=\text{CR}$, $-\text{CH}=\text{CR}_2$, $-\text{C}_6\text{H}_5$

IV - Mésonérie



Longueurs de liaison:

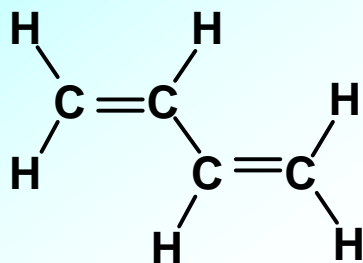
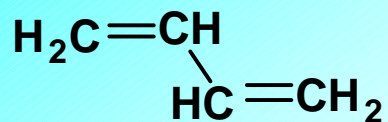
Butane : 0,154 nm

Buta-1,3-diène : C_2-C_3 : 0,150 nm

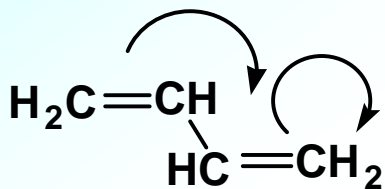
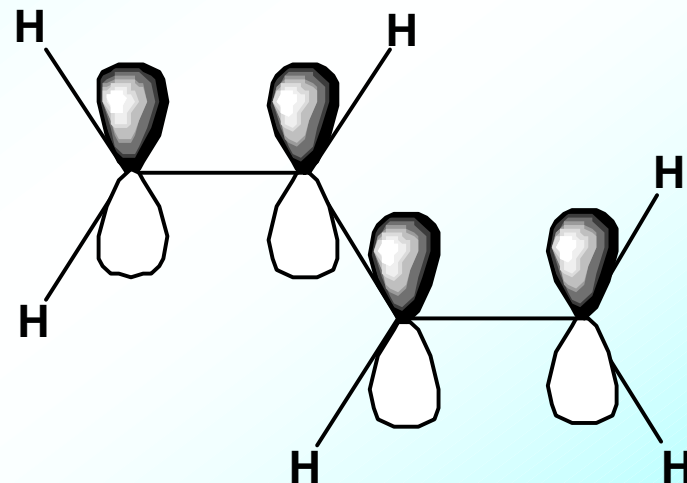
But-2-ène : 0,135 nm

Buta-1,3-diène : C_1-C_2 et C_3-C_4 : 0,136 nm

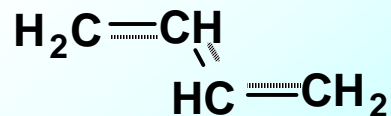
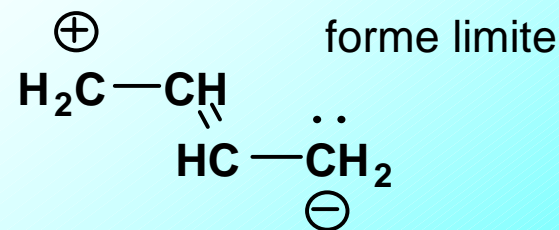
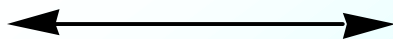
IV - Mésonérie



Buta-1,3-diène



forme limite



hybride de résonance

IV - Mésonérie

Délocalisation des électrons π dans un système conjugué:

$\pi - \sigma - \pi$

$\pi - \sigma - n$

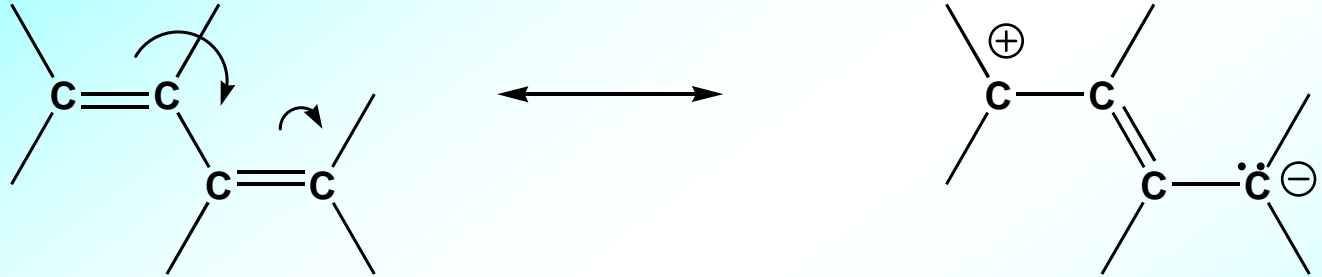
$\pi - \sigma$ - case vide

$n - \sigma$ - case vide

$\pi - \sigma$ - électron célibataire

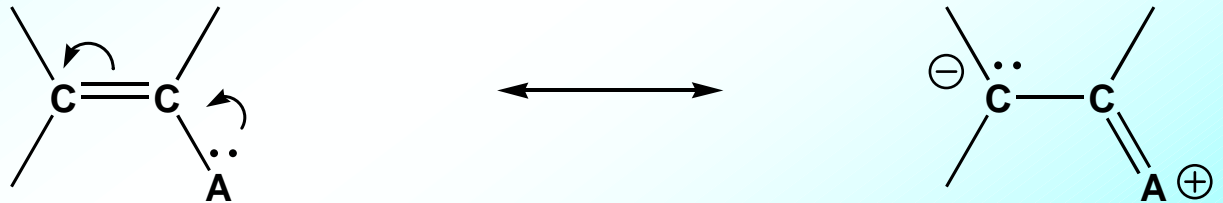
IV - Mésonérie

$\Pi-\sigma-\Pi$



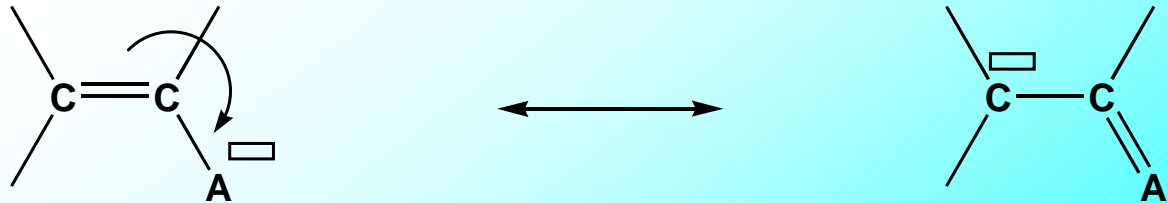
électrons Π , électrons σ , électrons Π

$\Pi-\sigma-n$



électrons Π , électrons σ , électrons n

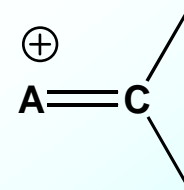
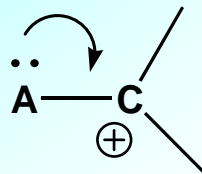
$\Pi-\sigma-v$



électrons Π , électrons σ , case vide

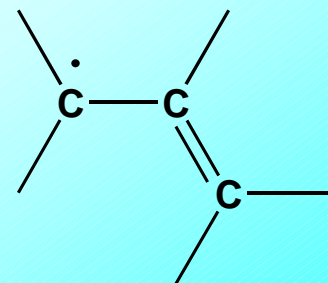
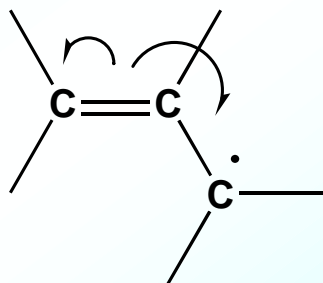
IV - Mésonérie

$n-v$



électrons n, case vide

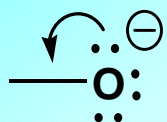
$\Pi-\sigma-e$



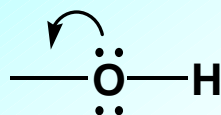
électrons Π , σ électrons, électron célibataire

IV - Mésonérie

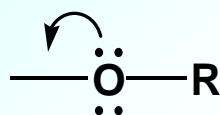
Groupes mésomères donneurs



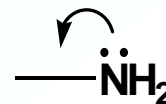
Alcoolate



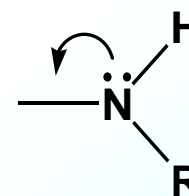
Alcool



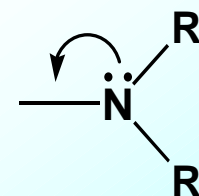
Etheroxyde



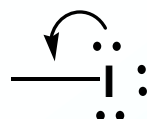
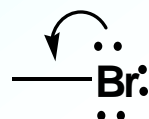
Amine 1^{aire}



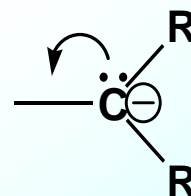
Amine 2^{aire}



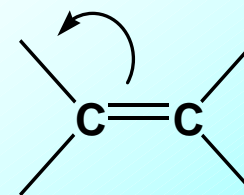
Amine 3^{aire}



Halogènes



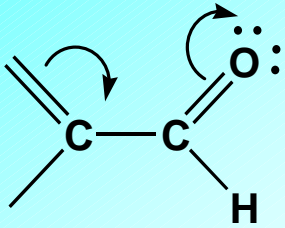
Carbanion



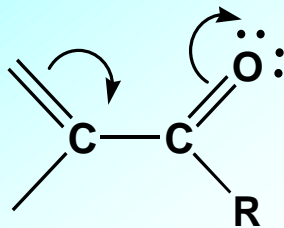
Alcène

IV - Mésonérie

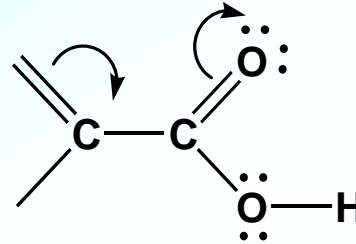
Groupes mésomères accepteurs



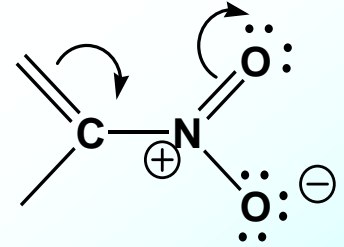
Aldéhyde



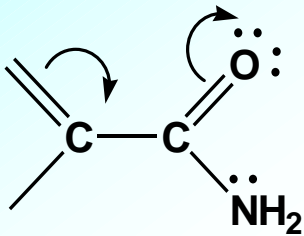
Cétone



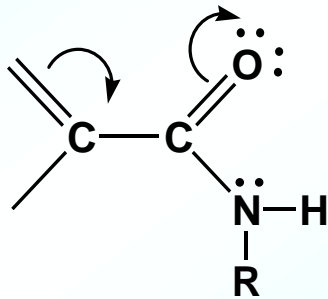
Acide carboxylique



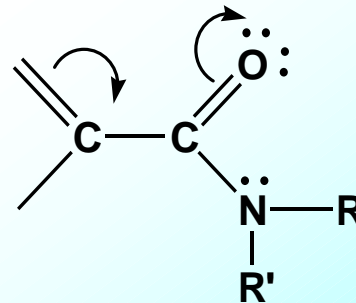
Groupe nitro (NO₂)



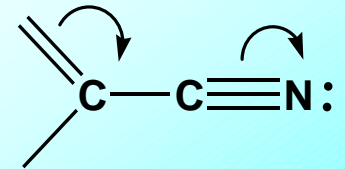
Amide 1^{aire}



Amide 2^{aire}

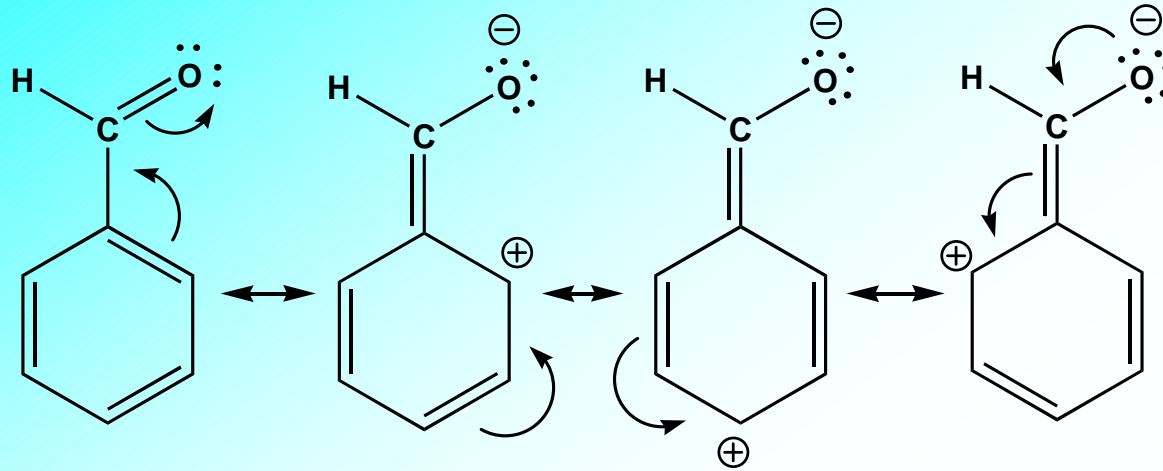


Amide 3^{aire}

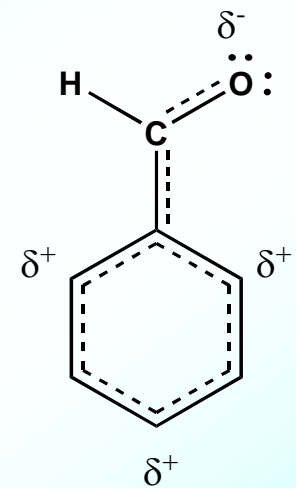


Groupe nitrile (CN)

Effet mésomère attracteur du groupement carbonyle

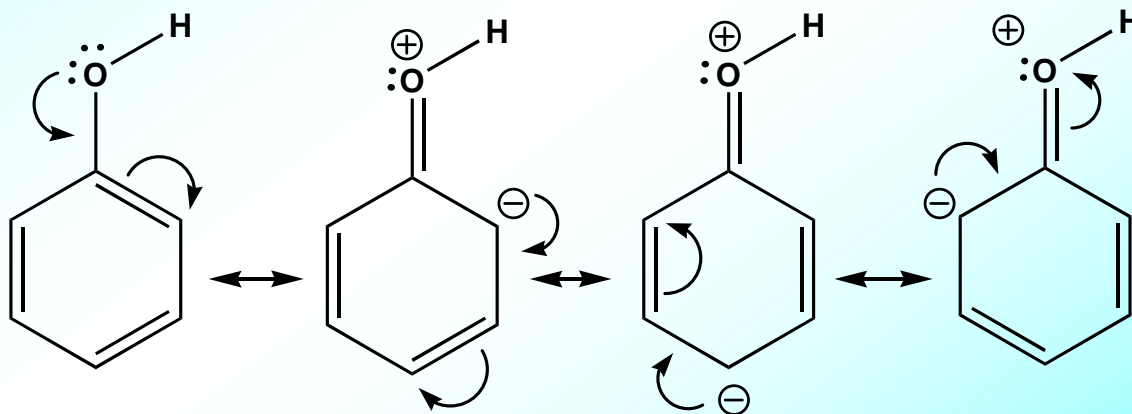


Formes limites de résonance

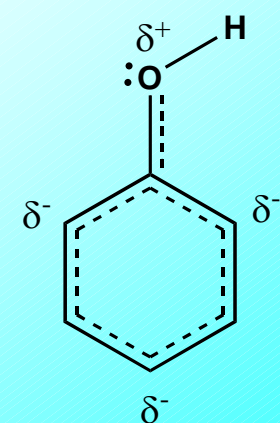


Hybride de résonance

Effet mésomère donneur du groupement hydroxyle



Formes limites de résonance



Hybride de résonance

V - Liaisons intermoléculaires

Divers types d'interactions s'exercent entre les molécules = Forces d'interaction de Van der Waals

- Force de Keesom

interaction entre molécules polaires

- Force de Debye

interaction entre molécules polaires et molécules apolaires

- Force de London

interaction générale entre molécules

V - Liaisons intermoléculaires

➤ Interaction dipôle permanent - dipôle permanent

Effet d'orientation ou forces de Keesom

Molécules polaires



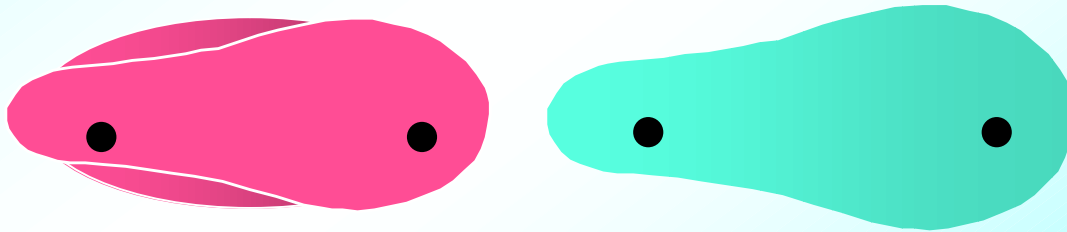
$$E_K = -B_K \cdot \frac{\mu^2}{r^6}$$

V - Liaisons intermoléculaires

➤ Interaction dipôle permanent - dipôle induit

Effet d'induction ou forces de Debye

Déformation du nuage électronique d'une molécule apolaire au voisinage d'une molécule polaire



$$E_D = -B_D \cdot \frac{\alpha \cdot \mu^2}{r^6}$$

V - Liaisons intermoléculaires

➤ Interaction dipôle instantané - dipôle induit

Effet de dispersion de London

Molécules apolaires



$$E_L = -B_L \cdot \frac{\alpha^2}{r^6}$$

V - Liaisons intermoléculaires

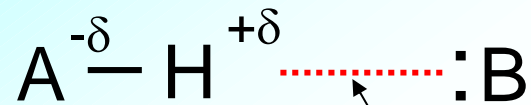
Interactions de Van der Waals =
Keesom + Debye + London

Interactions faibles : de 1 à 10 kJ mol⁻¹

V - Liaisons intermoléculaires

➤ Liaison hydrogène

Interaction entre un atome H lié à un atome **A** électronégatif et un atome **B** porteur d'un doublet d'électrons



Liaison hydrogène

A = N, O, F

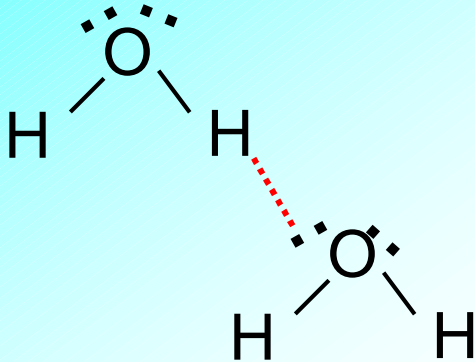
B = N, O, Halogènes

Interactions plus fortes
que Van der Waals

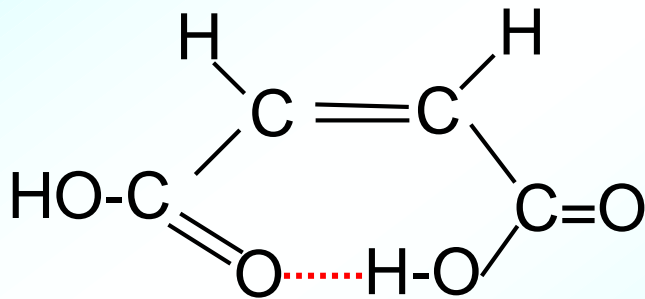
15 à 30 kJ mol⁻¹

V - Liaisons intermoléculaires

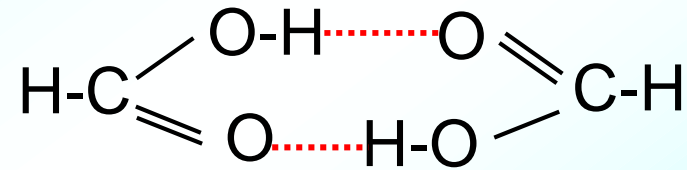
➤ Liaison hydrogène



Acide maléïque $T_f = 130\text{ °C}$

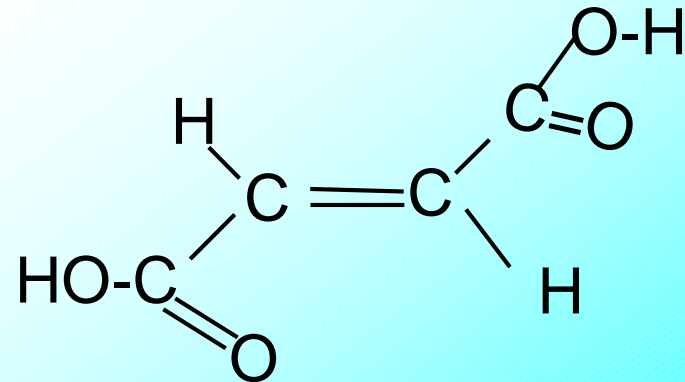


Liaison intra-moléculaire



Formation de dimère dans solvant non polaire

Acide fumarique $T_f = 287\text{ °C}$



Liaison inter-moléculaire