

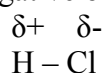
Chapitre 2 – Structure électronique des molécules

I. Polarisation des liaisons

Lorsqu'une liaison covalente unit deux atomes identiques (Cl – Cl) le doublet d'électrons est partagé entre les deux atomes. L'ensemble du nuage électronique est équidistant des deux noyaux. Il n'existe donc pas de polarité ($\mu = 0$).

Si les deux atomes ne sont pas identiques (H – Cl) c'est l'atome le plus **électronégatif** qui attire le doublet d'électrons. Le nuage électronique n'est plus symétrique : il est déplacé vers l'élément le plus électronégatif. On dit alors que la liaison est **polarisée**.

L'atome le plus électronégatif présente alors un excès de charge négative (il attire les électrons) et l'autre atome présente donc un déficit en charge négative ou un excès en charge positive.



1. Le moment dipolaire μ

La polarisation d'une liaison est caractérisée par la valeur et le sens de son moment électrique ou moment dipolaire noté μ défini par :

$$\mu = q \times L$$

q est la valeur absolue de la charge portée par chacun des atomes exprimée en unité électronique

L est la longueur de la liaison exprimée en nm

μ est le moment dipolaire exprimé en Debye (D)

2. L'effet inductif

- **L'effet inductif** (+/- I) : traduit une déformation du nuage électronique d'une liaison simple σ . Les atomes les plus électronégatifs attirent à eux les électrons. Cet effet se propage dans la chaîne mais s'atténue rapidement (**effet distance**).
 - Atomes plus électronégatifs que C : effet inductif **attractif** – I (halogènes X, O, N).

L'électronégativité de l'hydrogène est très voisine de celle du carbone, on considère par convention que l'effet inductif réalisé par l'hydrogène est nul, et tous les substituants, atomes ou groupes d'atomes, que peut porter un carbone sont classés «attractifs» ou «répulsifs» par rapport à l'hydrogène.

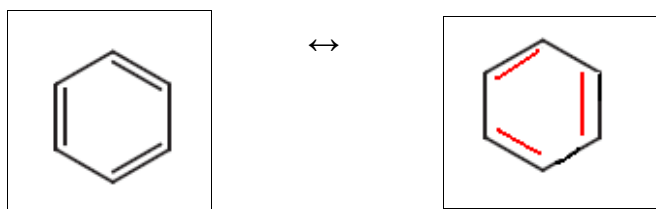
- Atomes moins électronégatifs que C : effet inductif **répulsif** + I (Na, Mg, Li ainsi que tous les groupes alkyles)

L'effet inductif joue un rôle essentiel dans la réactivité des molécules comme on pourra le voir tout au long des prochains chapitres.

II. La mésomérie

1. Délocalisation des électrons

Certaines molécules peuvent être représentées de manière tout à fait correcte par plusieurs formules de Lewis.



Ces deux formules diffèrent par la localisation des électrons π (doubles liaisons).

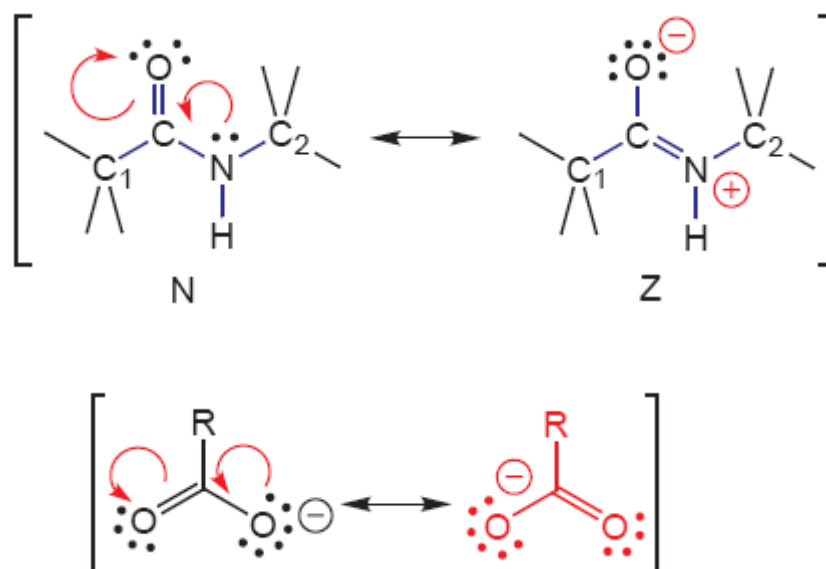
Pourtant aucune des deux formules ne décrit la structure réelle de la molécule. La multiplicité (donc la longueur) des liaisons n'est ni simple ni double, mais intermédiaire.

Les doublets π ne sont pas localisés sur des liaisons particulières mais **délocalisés** sur l'ensemble du cycle.

2. Représentation

La mésomérie permet de décrire la délocalisation des électrons.

Quelques exemples de formes mésomères ou formes limites :



Il faut bien comprendre que les formes limites utilisées pour décrire une molécule sont purement formelles et fictives et ne représentent aucune molécule réelle existante physiquement.

La molécule réelle est un hybride de résonance de l'ensemble des formes limites par lesquelles on la représente. Sa structure correspond à une sorte de moyenne entre les différentes structures limites et cette moyenne est pondérée : certaines structures ont un poids plus important que d'autres selon leur degré de ressemblance avec la molécule réelle.

D'une manière générale, les formes mésomères impliquent les structures limites dont les coefficients de pondération sont grands, c'est-à-dire les plus stables. Les trois règles principales d'évaluation du poids des structures limites sont :

- les structures limites respectant la règle de l'octet pour la totalité des atomes sont les plus stables
- diminuer le nombre de liaisons chimiques ou provoquer une séparation de charge consécutifs au déplacement des deux électrons augmente l'énergie de la forme considérée
- à nombre de liaisons et séparation de charges identiques, les structures limites localisant les charges selon les préférences électroniques liées à l'électronégativité des atomes sont les plus stables

La mésomérie est mise en œuvre essentiellement dans trois systèmes génériques :

- deux doubles liaisons conjuguées
- une double liaison et un doublet non liant conjugués
- une double liaison et une lacune électronique conjuguées

> **Pour les bases:**

Plus une base est **forte**, plus son pKa est **élevé**.

Les bases sont stabilisées par les effets **inductifs donneurs**.

Les bases sont stabilisées par les effets **mésomères donneurs**.

*Ce document, ainsi que tous les cours de P1, sont disponibles gratuitement sur [http://
coursplbichat-larib.weebly.com/index.html](http://coursplbichat-larib.weebly.com/index.html)*