

Constitution et cohésion de la matière – Chapitre 6 : Modèle de la liaison covalente délocalisée – mésomérie

I. Notion quantiques de la liaison chimique – Notion d'électrons délocalisables

1. Notion d'orbitales moléculaires
2. Types de recouvrement entre OA
3. Électrons délocalisables et notion de mésomérie (formules résonnantes ou formules mésomères)

II. Écriture des formules résonnantes ou mésomères d'une molécule

1. Convention d'écriture et symbole de mouvement électronique
2. Mouvements de base des électrons délocalisables
3. Formules mésomères les plus représentatives d'un édifice polyatomique
4. La mésomérie, un outil pour l'analyse des propriétés physicochimiques

III. Systèmes délocalisés en chimie organique : notion de système conjugué

Extrait du programme de BCPST 1

Notions	Capacités exigibles
Modèles de la liaison covalente Modèle quantique de la liaison : recouvrement des OA, notion de liaison σ et de liaison π . Modèles de la liaison covalente délocalisée : mésomérie	Relier qualitativement à la notion de recouvrement des OA les différences d'ordres de grandeur des énergies des liaisons σ et π pour une liaison entre deux atomes de carbone. Identifier les enchaînements donnant lieu à une délocalisation électronique dans une entité et représenter les formules mésomères limites d'une entité chimique. Mettre en évidence une éventuelle délocalisation électronique à partir de données sur les longueurs de liaison.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Savoirs	Savoir-faire
Forme mésomères = différentes modélisations d'une même molécule. Notions quantiques de la liaison chimique (liaisons π et σ). Système délocalisés de base et systèmes conjugués en chimie organique. Stabilisation particulière des systèmes conjugués	Passer d'une forme mésomère à l'autre en utilisant le formalisme des flèches courbes de mouvement électronique. Trouver les formes mésomères les plus représentatives d'une molécule. Analyser la géométrie d'une molécule (distances de liaison, angles, etc.) à l'aide des formules mésomères. Reconnaître un système conjugué.

Extraits de rapports de jury du concours AGRO-VETO

- Il ne faut pas confondre les flèches d'écriture d'un équilibre chimique avec la flèche d'écriture des formes mésomères.
- Le jury attache une importance particulière à la justesse des flèches courbes de déplacement d'électrons, à l'écriture des charges formelles et des doublets électroniques liants et non-liants d'une molécule.
- Le caractère coloré des molécules qui présentent un système conjugué étendu est généralement identifié.
- Question sur la géométrie de l'ion phosphate : si les formules mésomères sont, souvent écrites de façon correcte, l'égalité des longueurs de liaison d'une part et des angles d'autre part sont moins bien perçues.

Introduction

La notion de liaison covalente localisée n'est pas une bonne image de la réalité. Il n'est pas possible de localiser avec précision un électron, même s'il est engagé dans une liaison. Cependant certains électrons des liaisons ont des probabilités beaucoup plus fortes de se situer entre les atomes liés que d'autres. Certains électrons seront donc considérés comme localisés et d'autres comme délocalisables. Cette délocalisation sera modélisée grâce à la notion de mésomérie.

I. Notion quantiques de la liaison chimique – Notion d'électrons délocalisables

1. Notion d'orbitales moléculaires

La mécanique quantique permet de déterminer les différentes possibilités de placer des **électrons** autour d'un **atome**, ces possibilités sont traduites par des **orbitales atomiques** (OA) associées à différents **niveaux d'énergie**.

De la même manière, grâce à l'équation de Schrödinger on peut déterminer les **niveaux énergétiques des électrons** au sein d'une **molécule** associés à des **orbitales moléculaires** (OM). Chaque orbitale moléculaire permet de décrire la densité de probabilité de présence de l'électron s'y trouvant.

Comment se construisent les orbitales moléculaires ?

On combine les OA de valence des atomes liés.

Règles :

- On combine les OA de même symétrie et d'énergie voisine.
- La combinaison de deux OA conduit à deux orbitales moléculaires (OM) : une liante (+ stable que les OA de départ), une anti-liante (- moins stable que les OA de départ). Le doublet liant occupera l'OM liante.

Principe de recouvrement maximum

Plus le recouvrement des nuages électroniques est important (distance internucléaire faible), plus la liaison formée est forte.

2. Types de recouvrement entre OA

a. Recouvrement axial : OM de type σ

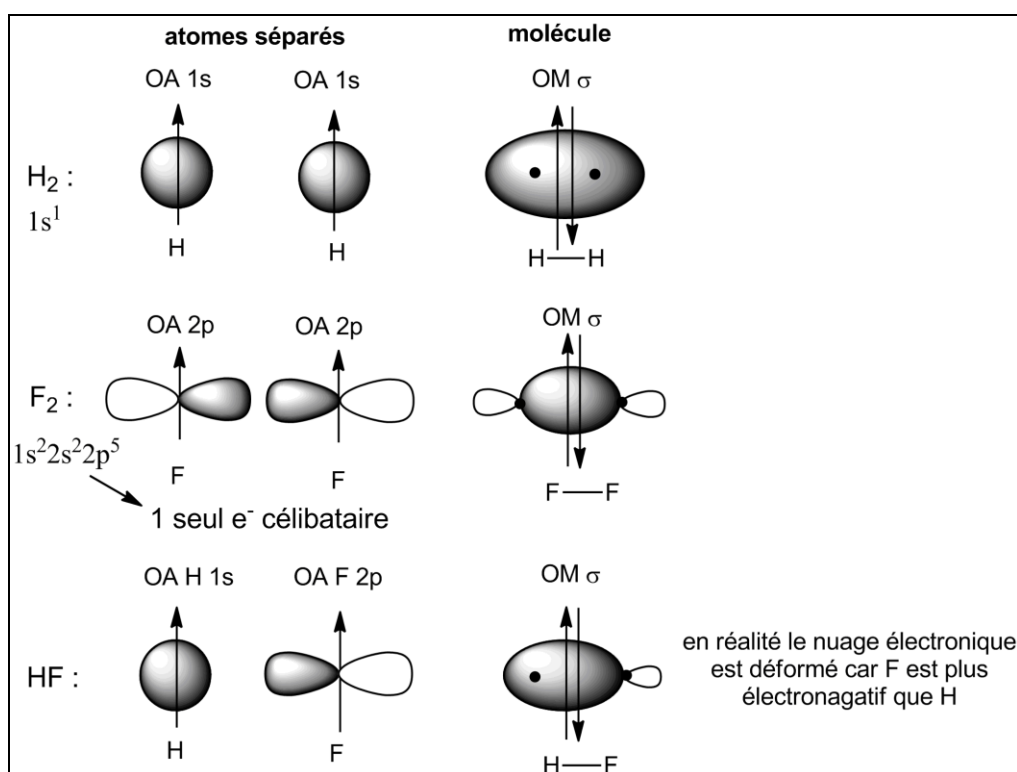


Figure 1 : Représentation des orbitales de valence atomiques et moléculaires pour quelques molécules diatomiques

Définition :

b. Recouvrement latéral : OM de type π

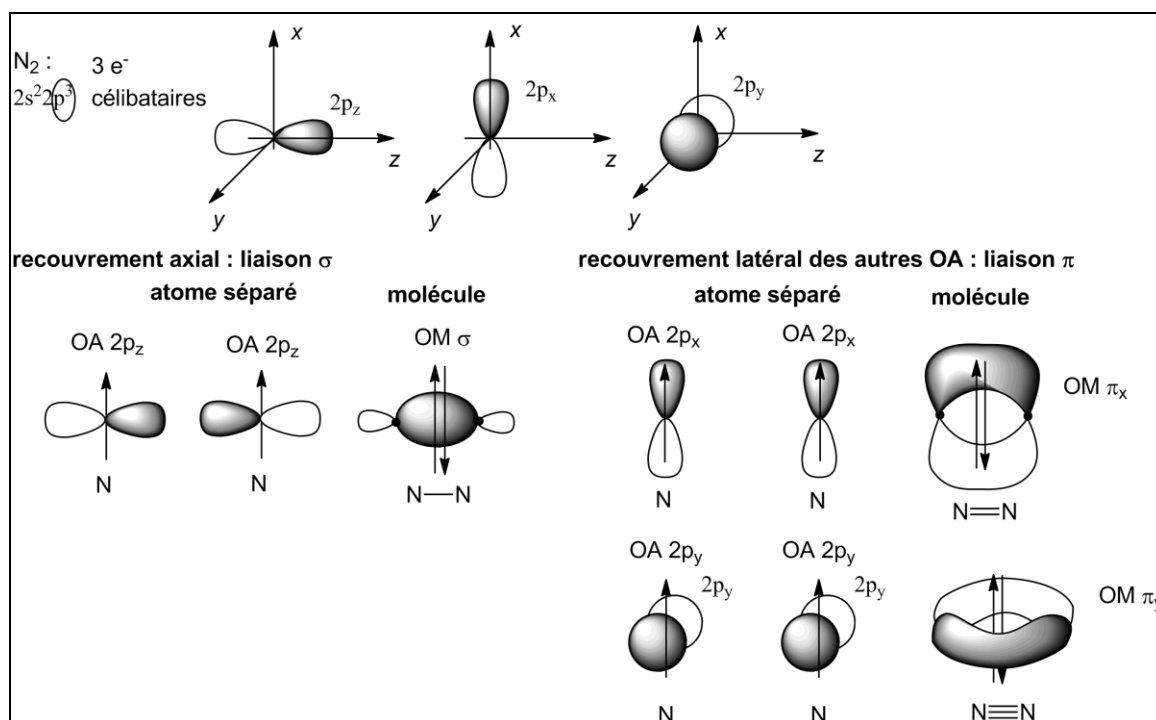


Figure 2 : Représentation des orbitales de valence atomiques et moléculaires dans la molécule de diazote

Définition :

c. Molécules polyatomiques

La recherche d'orbitales moléculaires des molécules polyatomiques est plus complexe. Nous nous contenterons de définir les types de liaisons grâce aux schémas de Lewis.

Exemples sur la chimie du carbone :

d. Comparaison entre les deux types de liaison**Analyse de la densité de probabilité de présence de l'électron**

Liaison	Longueur de liaison moyenne (pm)
C – C	154
C = C	134
C \equiv C	120

Tableau 1 : Longueur moyenne des liaisons CC**Analyse de la longueur de liaison :**

Liaison	Énergie de liaison moyenne (kJ. mol ⁻¹)
C – C	348
C = C	612
C \equiv C	837

Tableau 2 : Énergie moyenne des liaisons CC**Analyse de l'énergie de liaison**

3. Électrons délocalisables et notion de mésomérie (formules résonnantes ou formules mésomères)**a. Exemple : buta-1,3-diène****b. Squelette de la molécule et électrons délocalisables****Squelette de l'édifice polyatomique****Électrons délocalisables**

Un électron célibataire dans les radicaux peut être délocalisable, s'il est placé dans une orbitale qui recouvre une orbitale π .

Formules mésomères (ou résonnantes ou limites) d'un édifice polyatomique**II. Écriture des formules résonnantes ou mésomères d'une molécule****1. Convention d'écriture et symbole de mouvement électronique**

Pour obtenir l'ensemble des formules mésomères d'une molécule grâce au formalisme des flèches courbes, il suffit de représenter une structure de Lewis et de déplacer les doublets d'électrons délocalisables afin d'obtenir les autres représentations.

Conventions

- Le passage d'une forme mésomère à une autre n'est pas un équilibre chimique (\rightleftharpoons), ni l'étape d'un mécanisme réactionnel (\rightleftharpoons), on représente juste plusieurs structures modélisant la même molécule (d'où l'utilisation d'un autre type de flèche \leftrightarrow).
- Une flèche courbe, de mouvement électronique, doit toujours partir d'un doublet d'électrons (ou d'un électron célibataire dans le cas des radicaux), et JAMAIS d'une lacune électronique ou d'un atome.
- La nouvelle forme mésomère représentée doit respecter les règles de Lewis : pas plus d'un octet autour de chaque atome sauf quand l'hypervalence est possible.
- Vous devez penser à modifier les charges formelles sur la nouvelle forme de Lewis.

2. Mouvements de base des électrons délocalisables**a. Doublet $n \rightarrow$ doublet π** **Ex sans hypervalence : ion imminium****Ex avec hypervalence : ion phosphate**

Attention : une lacune électronique n'est pas toujours associée à une charge +, une charge + n'est pas toujours associée à une lacune.

b. Doublet $\pi \rightarrow$ doublet n **Exemple : méthanal****c. Migration d'un doublet π** **Exemple : propénal****d. Combinaison des mouvements de base****Exemple : propénal**

Attention à ne pas effectuer une migration π en cassant une liaison σ pour lui laisser la place : dans ce cas vous détruisez le squelette de la molécule (vous êtes donc en train de transformer la molécule).

3. Formules mésomères les plus représentatives d'un édifice polyatomique

Propriété

Règles concernant le poids statistique des formules

Les formules de plus fort poids statistique sont, dans l'ordre :

- celles qui font respecter la règle de l'octet à un maximum d'atomes (atomes hypervalents exclus),
- celles qui comportent le moins de charges formelles,
- celles qui attribuent les charges négatives aux atomes les plus électronégatifs et les charges positives aux moins électronégatifs,



Reprendre les exemples précédents et appliquer ces règles

4. La mésomérie, un outil pour l'analyse des propriétés physicochimiques

Représenter les formules mésomères d'une molécule n'est pas une fin en soit. On s'attachera à représenter plusieurs formules mésomères d'une molécule pour justifier des propriétés spécifiques : soient structurelles (*cf.* ex.1, 4, 6 et 9 de la feuille), soient énergétiques (*cf.* chapitres sur la transformation de la matière en chimie organique), soient réactionnelles (*cf.* ex. 2, 3, 7 et 8 de la feuille et chapitres sur la transformation de la matière en chimie organique).



Ex. d'application 1, 2, 3, 4

III. Systèmes délocalisés en chimie organique : notion de système conjugué

a. Identification des systèmes conjugués

Système conjugué



Ex. d'application 5

Exemple : Dans l'exemple ci-dessous, le système conjugué comporte 6 électrons délocalisés participant à un système conjugué sur 5 atomes. On peut représenter plusieurs formules mésomères de cette molécule en représentant des mouvements électroniques pas à pas, ou uniquement les deux plus représentatives grâce à un mouvement en cascade.

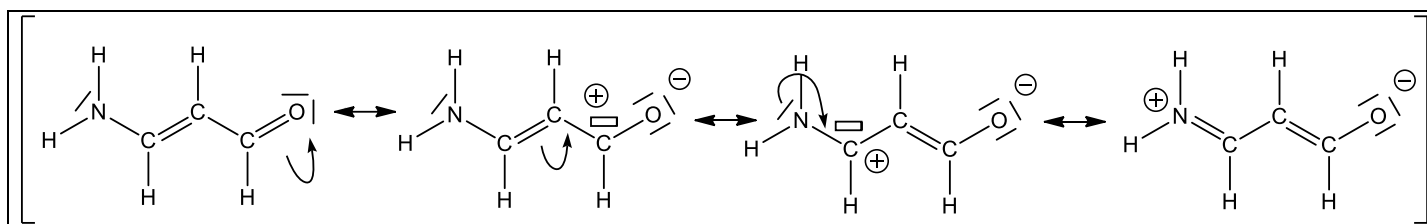


Figure 3 : Exemples de formules mésomères d'un système conjugué

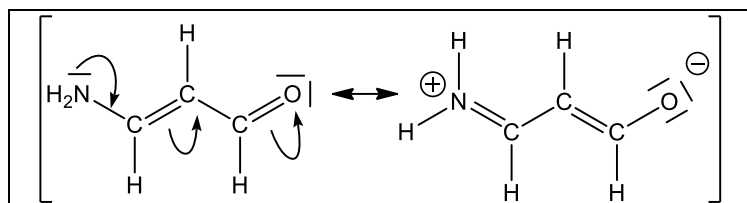


Figure 4 : Représentation directe des deux formes mésomères les plus représentatives

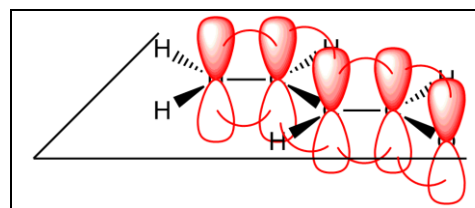
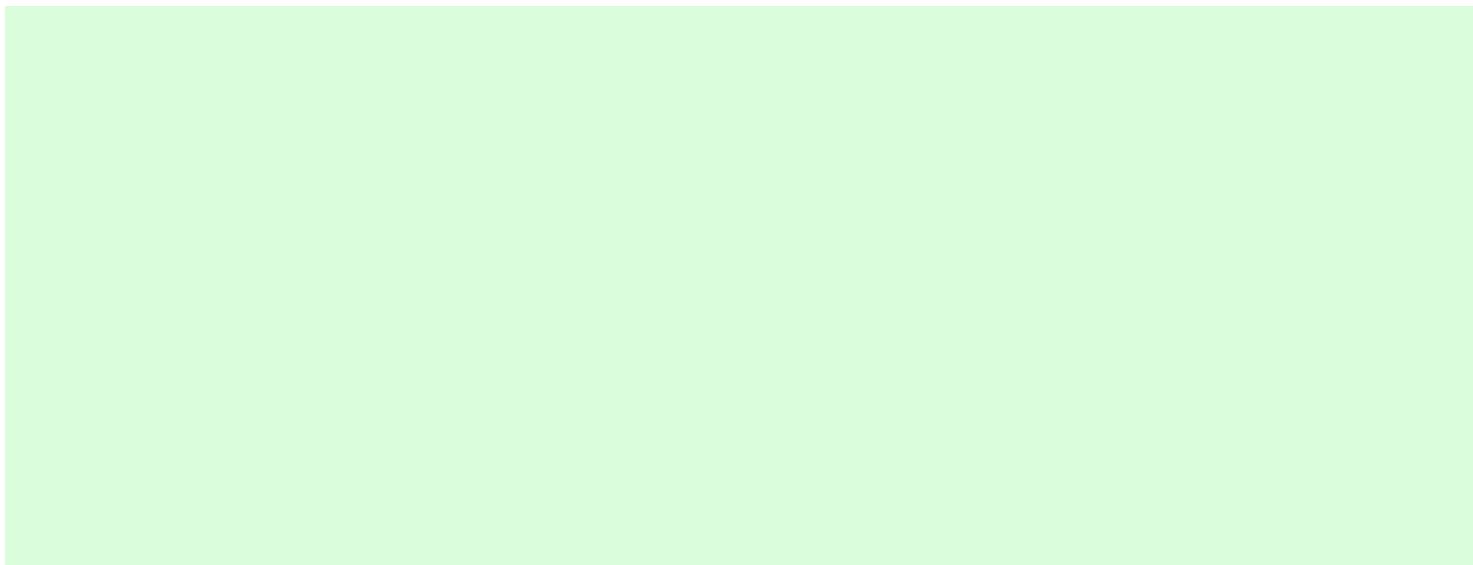


Figure 5 : Représentation des recouvrements latéraux des OA p

Propriétés

b. Un système conjugué particulier : le benzène – Notion d'entités aromatiques

c. Stabilisation particulière des systèmes conjugués – Notion d'énergie de résonance (hors programme)

➤ Observations expérimentales

Le terme « énergie d'une molécule » n'a strictement aucun sens. L'énergie est une grandeur définie à une constante près. Par conséquent, nous ne pouvons évaluer que des **variations** d'énergie lors d'une transformation de la molécule. Afin de pouvoir faire des comparaisons qui ont un sens, il faut se fixer, par exemple, une réaction identique pour tous les composés à comparer. Le plus simple pour des composés hydrocarbonés possédant au moins une double liaison, est d'analyser la réaction d'addition du dihydrogène sur la double liaison. L'analyse thermodynamique du transfert thermique reçu par l'ensemble des molécules au cours du processus permet de déterminer les variations d'énergie. Tous les réactifs et produits étant en phase gazeuse. Au cours de la transformation d'une mole de la molécule organique, on observe une variation d'énergie molaire ΔE_m . On a alors les ordres de grandeur répertoriés dans le tableau suivant :

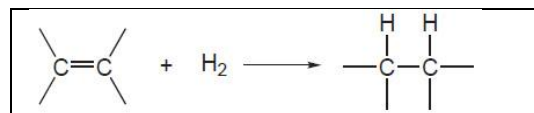


Figure 5 : Schéma général d'une réaction d'hydrogénation d'une double liaison C=C

	réaction	ΔE_m (kJ.mol ⁻¹)
1	+ H ₂ →	- 128
2	+ H ₂ →	- 128
3	+ 2 H ₂ →	- 256
4	+ 2 H ₂ →	- 239

Ces réactions font intervenir un composé avec une double liaison (réaction 1), deux doubles liaisons conjuguées (réaction 4) ou non conjuguées (réaction 3).

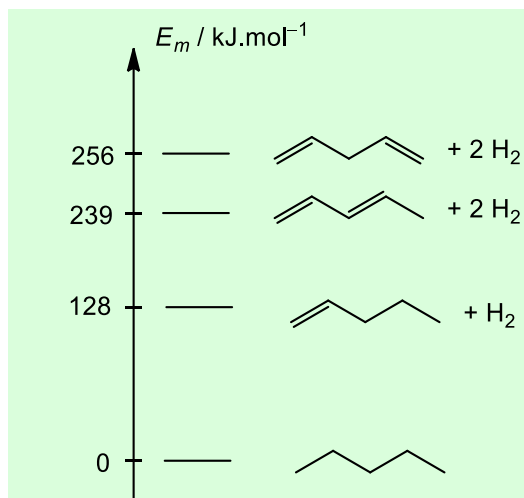
Observations

1. Casser une liaison π CC et former deux liaisons σ CH libère 128 kJ.mol⁻¹ (on casse une liaison pour en former 2 + énergétiques, donc il y a une libération d'énergie).
2. On hydrogène une liaison π sur les deux : cela libère la même énergie.
3. On hydrogène 2 liaisons π : cela libère le double d'énergie 256 kJ.mol⁻¹.
4. On hydrogène 2 liaisons π : cela libère moins d'énergie.

Conclusion : quand deux liaisons doublet sont conjuguées les énergies de liaison sont modifiées.

Les résultats précédents peuvent être réunis sur le graphique suivant :

➤ Énergie de résonance



Définition et propriété

L'énergie de résonance d'une molécule est la différence d'énergie entre la molécule hypothétique de même structure dans laquelle les électrons sont localisés, et l'énergie réelle de la molécule, dans laquelle les électrons sont délocalisés. Elle quantifie la stabilisation du système conjugué considéré.

Pour les systèmes conjugués usuels, l'ordre de grandeur de l'énergie de résonance est de 10 kJ.mol⁻¹, mais plus le système conjugué est grand plus la stabilisation est importante.

