

DE L'ATOME À LA RÉACTION CHIMIQUE

Sous la direction de

Roger BARLET

Françoise RICHÉ - Pierre FABRY

Bahman BAHARMAST - Jean-Luc DECOUT

Amaury DU MOULINET D'HARDEMARE



17, avenue du Hoggar
Parc d'Activité de Courtabœuf, BP 112
91944 Les Ulis Cedex A, France

Grenoble Sciences

Grenoble Sciences poursuit un triple objectif :

- réaliser des ouvrages correspondant à un projet clairement défini, sans contrainte de mode ou de programme,
- garantir les qualités scientifique et pédagogique des ouvrages retenus,
- proposer des ouvrages à un prix accessible au public le plus large possible.

Chaque projet est sélectionné au niveau de Grenoble Sciences avec le concours de referees anonymes. Puis les auteurs travaillent pendant une année (en moyenne) avec les membres d'un comité de lecture interactif, dont les noms apparaissent au début de l'ouvrage. Celui-ci est ensuite publié chez l'éditeur le plus adapté.

(Contact : Tél. : (33)4 76 51 46 95 - E-mail : Grenoble.Sciences@ujf-grenoble.fr)

Deux collections existent chez EDP Sciences :

- la *Collection Grenoble Sciences*, connue pour son originalité de projets et sa qualité
- *Grenoble Sciences - Rencontres Scientifiques*, collection présentant des thèmes de recherche d'actualité, traités par des scientifiques de premier plan issus de disciplines différentes.

Directeur scientifique de Grenoble Sciences

Jean BORNAREL, Professeur à l'Université Joseph Fourier, Grenoble 1

Comité de lecture pour "De l'atome à la réaction chimique"

- ◆ Régis RÉAU, professeur à l'Université de Rennes 1, membre de l'Institut Universitaire de France
- ◆ Annie ULRICH-GERAUDELLE, maître de conférences à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg

Grenoble Sciences reçoit le soutien
du **Ministère de la Jeunesse, de l'Éducation nationale et de la Recherche**,
de la **Région Rhône-Alpes**, du **Conseil général de l'Isère**
et de la **Ville de Grenoble**.

Réalisation et mise en pages : Centre technique Grenoble Sciences

Illustration de couverture : Alice GIRAUD

ISBN 2-86883-676-3

© EDP Sciences, 2004

LES AUTEURS

Roger BARLET

Professeur honoraire à l'Université Joseph Fourier

Françoise RICÉ

Maître de conférences à l'Université Joseph Fourier

Pierre FABRY

Professeur à l'Université Joseph Fourier

Bahman BAHARMAST

Professeur de Lycée, chargé de cours de formation d'adultes à l'Université

Jean-Luc DECOUT

Professeur à l'Université Joseph Fourier

Amaury DU MOULINET D'HARDEMARE

Maître de conférences à l'Université Joseph Fourier

EXTRAITS

MÉTHODOLOGIE

1 - MÉTHODES DE RÉOLUTION

QUELQUES PRINCIPES

Affronter et résoudre problèmes et exercices constitue le banc d'essai de toute formation scientifique et intellectuelle. Pourtant diverses enquêtes montrent que trois étudiants sur quatre pensent ne pas disposer d'une réelle méthode de résolution. Mais *comme le reste, cela s'apprend* et l'entraînement joue un grand rôle. Il n'y a pas de méthode royale ou de recette miracle mais il faut mettre en œuvre un mécanisme personnalisé qui s'appuie sur des principes généraux développés ci-dessous. *En définitive rien ne vaudra un travail personnel sur des exercices corrigés où dépistage des difficultés et étapes nécessaires du raisonnement seront explicités comme proposé dans cet ouvrage.*

L'itinéraire de la résolution est personnel et demande apprentissage et savoir minimum. La pensée va rarement tout droit comme le fait un corrigé bien construit mais la démarche individuelle doit cependant s'appuyer sur une démarche générale : à partir des données structurer le savoir nécessaire, l'appliquer directement dans un exercice simple, développer une stratégie de résolution (ou comment s'y prendre) dans un cas plus complexe ou un problème.

La résolution d'un problème ne peut se réduire à l'application d'une formule ou d'un algorithme mais nécessite savoir, compréhension et recul. La capacité à résoudre sera différente de la capacité à reproduire. La stratégie de résolution, variable d'un individu à l'autre, s'appuie sur trois grands types d'approche (méthode essais et erreurs, méthode séquentielle avec étapes successives, méthode par structuration soudaine). Elle nécessite quatre types d'activités successives, détaillées ci-après.

ANALYSER L'ÉNONCÉ

Une lecture attentive et complète de l'énoncé permettra de décortiquer les informations apportées et le questionnement demandé. Chaque mot à son sens dans un énoncé : «vérifier» n'est pas «montrer». «Déduire» signifie que la relation logique doit s'exercer avec ce qui précède. Une question en aval peut éclairer une question en amont.

Pour s'approprier le problème il sera utile :

- ▶ de transcrire les données de façon simple en les reformulant personnellement ;
- ▶ de recourir le plus souvent possible à un schéma ;
- ▶ de bien comprendre les questions et mesurer l'écart entre les données de l'énoncé et les conclusions à atteindre en dépistant d'éventuels distracteurs (données inutiles induisant de mauvaises pistes) ;
- ▶ de rassembler ses savoirs sur domaine et ne pas se ruer sur la première formule qui traverse l'esprit.

DÉTERMINER UN CHEMINEMENT LOGIQUE DE RÉOLUTION

A partir des données bien identifiées il s'agira d'établir un cheminement logique vers le résultat attendu. Ces cheminements sont multiples et personnels mais ils doivent aller à l'essentiel et mettre en œuvre un argumentaire convaincant. Pour cela il sera fait appel à diverses opérations mentales :

- ▶ *logique et cohérence* des enchaînements ;
- ▶ *imagination* explorant les chemins de résolution sans oublier l'utilité de raisonner à l'envers ;
- ▶ *bon sens* maintenant le lien entre les données et les étapes de résolution sans recourir à des détours compliqués ou extravagants.

VÉRIFIER LA PERTINENCE DES RÉSULTATS

Elle permet de détecter de grossières erreurs. Elle s'exercera dans trois domaines :

- ▶ *les résultats numériques* dont il faudra s'assurer que l'ordre de grandeur n'est pas délirant (par exemple une température de -3 K ou une longueur de liaison chimique de $1,5\text{ m}$!)
- ▶ *les unités employées* qui seront toujours précisées et dont la cohérence pourra être vérifiée par une équation aux dimensions ;
- ▶ *l'adaptation de la réponse à la question posée* (pas de réponse ambiguë ou à côté de la question, pas de «baratin» noyant la réponse).

COMMUNIQUER CLAIREMENT

Une réponse bien rédigée mettra en valeur le raisonnement utilisé et favorisera une évaluation positive. Le soin apporté à la rédaction concernera :

- ▶ *la structuration*-même de la réponse permettant de bien distinguer les parties ;
- ▶ *la précision du langage* utilisé ;
- ▶ *les enchaînements du raisonnement*, explicites et clairs, sans chaînon manquant ;
- ▶ *les schémas et graphiques*, de dimensions adéquates avec les indications d'unités et d'échelle ;
- ▶ *les calculs* détaillés pour suivre le raisonnement mais cependant lisibles et bien présentés.

2 - LA MÉSOMÉRIE (OU RÉSONANCE)

Le modèle de la mésomérie, ou encore de la résonance, est un concept typique de la chimie se traduisant par l'écriture de plusieurs structures électroniques (plusieurs représentations limites) pour certaines espèces riches en électrons. Ce modèle permet de passer d'une représentation limite à une autre par basculement (délocalisation) d'électrons non liants p ou liants π (dans le cas de liaisons multiples). C'est cette délocalisation que nous allons étudier à partir de différentes structures de LEWIS pouvant être écrites pour une même espèce.

ÉNONCÉS

3.9 — Ea - Er

- a - Écrire toutes les formules de LEWIS permettant de représenter, *a priori*, les ions CNO^- , NCO^- et CO_3^{2-} , formules où ne figure aucune liaison oxygène-oxygène. Montrer que ces formules sont des formules limites résonantes pour chacun de ces trois ions.
- b - En fait, les formules limites prépondérantes à retenir sont celles qui limitent le nombre de charges formelles. Quelles sont ces structures ?
- c - Ces structures prépondérantes sont celles de bases conjuguées d'acides. Déterminer la formule de LEWIS de ces acides.

3.10 — Er

- a - Dans l'ion nitrate NO_3^- , des mesures physiques montrent que les trois liaisons azote-oxygène sont indiscernables (même longueur, même charge partielle sur les atomes). À l'aide des formules de LEWIS interpréter ces résultats.
- b - Dans la molécule de protoxyde d'azote N_2O , où un atome d'azote est central, la liaison azote-azote mesurée vaut $1,12 \cdot 10^{-10}$ m et la liaison azote-oxygène $1,19 \cdot 10^{-10}$ m. À partir de mesures sur d'autres molécules on sait qu'une liaison double $\text{N}=\text{N}$ vaut $1,20 \cdot 10^{-10}$ m, une liaison triple $\text{N}\equiv\text{N}$ $1,10 \cdot 10^{-10}$ m, une liaison simple $\text{N}-\text{O}$ $1,36 \cdot 10^{-10}$ m et une liaison double $\text{N}=\text{O}$ $1,14 \cdot 10^{-10}$ m. Écrire toutes les formules de LEWIS possibles pour cette molécule. À partir des longueurs de liaisons mesurées que peut-on en déduire ?

3.11 — Ea - Er

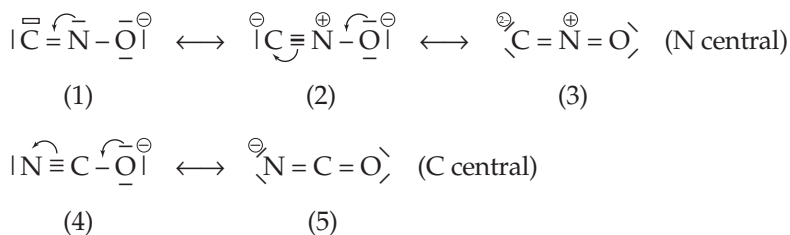
- a - Écrire les différentes formules limites de l'acide carbamique $\text{H}_2\text{N}-\text{COOH}$ selon l'écriture de LEWIS (absence de liaisons oxygène-oxygène et carbone-hydrogène). Que peut-on dire des longueurs relatives des deux liaisons entre C et O ?
- b - En milieu basique, l'acide carbamique donne l'ion carbamate qui peut s'écrire $\text{H}_2\text{N}-\text{COO}^-$. Représenter les différentes formules limites selon LEWIS sachant que les deux liaisons CO ont alors la même longueur.

RÉPONSES

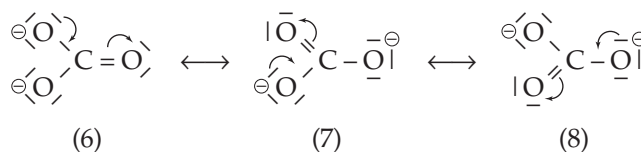
3.9

- a - **Deux règles sont à suivre rigoureusement : l'oxygène ne peut pas être lié à lui-même (énoncé) et dans les formules de LEWIS les atomes de la deuxième période ne peuvent pas disposer de plus d'un octet dans leur couche périphérique.** ▲

Pour CNO^- et NCO^- , l'écriture des formules de LEWIS possibles montre qu'il y a différentes façons de localiser les doublets σ ou π et que le passage de l'une à l'autre de ces formules peut se faire par un jeu de flèches courbes. Il s'agit donc bien de formules limites d'un même hybride de résonance :



Pour CO_3^{2-} , l'absence de liaison oxygène-oxygène implique obligatoirement que le carbone tétravalent est en position centrale ; trois formules limites peuvent être écrites :



- ➔ **La délocalisation des électrons π (liaisons multiples) ou p (doublets non liants) est typique du phénomène de mésomérie. On écrit ainsi les formules limites mésomères qui ne correspondent pas à des espèces réelles en équilibre et qui sont reliées entre elles par une flèche à double pointe \longleftrightarrow . La délocalisation électronique d'une formule limite à une autre s'écrit au moyen de flèches courbes.**

On réserve plutôt le terme de résonance à la stabilisation liée à cette délocalisation. Cette stabilisation est d'autant plus élevée que cette délocalisation est plus importante, c'est-à-dire qu'on peut écrire davantage de représentations limites de structures voisines.

On préférera le terme de représentations limites ou de formules limites à celui de formes limites qui risquerait de suggérer l'existence de diverses espèces, alors que cette distribution électronique intervient pour des cas limites contribuant tous à l'hybride de résonance réel mais s'en distinguant. Chacune des formes limites contribue pour une certaine proportion (un certain poids statistique) à la réalité qui est l'hybride.

b - ▽ Dans ces hybrides, où n'interviennent que des éléments de la deuxième période, on admet communément que les formules à plus grand poids sont celles qui présentent le minimum de charges formelles en position les plus éloignées et qui respectent au mieux l'échelle des électronégativités. ▽

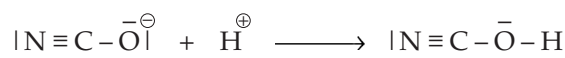
▶ Dans CNO^- , la formule (1) a un faible poids statistique car elle ne respecte pas la règle de l'octet pour l'atome de carbone qui est divalent (lacune). Les formules (2) et (3) présentent le même nombre de charges formelles mais la formule (3) présente un atome de carbone avec une double charge négative et un atome d'oxygène sans charge. Ce n'est pas en accord avec l'électronégativité relative de ces atomes. C'est donc la formule (2) qui aura le plus de poids statistique.

▶ Dans NCO^- , les formules (4) et (5) présentent une charge formelle négative sur l'atome d'oxygène ou l'atome d'azote, la formule (4) respectant davantage l'échelle des électronégativités. Cette formule a donc un poids plus important dans l'hybride de résonance de cet ion.

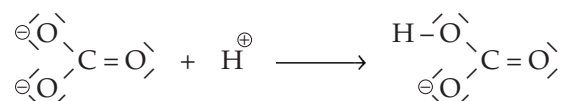
▶ Dans CO_3^{2-} , les formules (6) (7) et (8) sont équivalentes et présentent le même poids. Les trois liaisons carbone-oxygène sont identiques, intermédiaires entre simples et doubles liaisons.

➔ **Dans la suite de l'étude de la résonance, sauf indications contraires, on ne retiendra que les représentations limites avec le nombre de charges le plus faible et on n'envisagera pas, en particulier, les structures avec des atomes porteurs de plusieurs charges unitaires.**

c - On voit que la structure (4) fait apparaître une charge négative sur l'oxygène. Cette structure est celle d'une base conjuguée. La capture du proton se fait sur cet oxygène et conduit à l'acide cyanique $\text{N}\equiv\text{C}-\text{OH}$, selon la réaction suivante :



L'ion CO_3^{2-} va de la même façon capturer un proton et conduire à l'ion hydrogéné-carbonate HCO_3^- , forme acide conjugué :

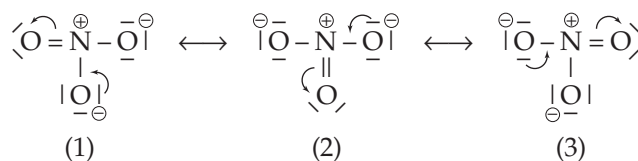


➔ **Remarquons que l'ion hydrogénécarbonate HCO_3^- est, de même, la base conjuguée de l'acide carbonique H_2CO_3 .**

3.10

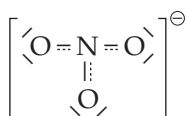
a - Les électrons de valence des atomes constitutifs de l'ion nitrate sont au nombre de cinq pour l'azote, 3×6 pour l'oxygène + 1 électron conférant la charge négative à l'ion, soit 24 électrons ou 12 doublets. Tout en respectant la règle de l'octet pour les

4 éléments, il y a trois façons de répartir ces 12 doublets comme l'indiquent les trois formules de LEWIS suivantes :

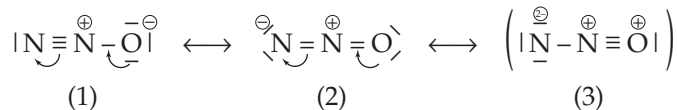


Ainsi on peut décrire l'espèce par une série de formules limites dans lesquelles le passage d'une formule de LEWIS à une autre peut se faire par basculement (délocalisation) d'électrons non liants ρ et liants π en suivant les flèches qui indiquent le passage de (1) à (2) puis (3) puis à nouveau (1)... Nous constatons que dans toutes les formules limites on localise les électrons qui sont en réalité délocalisés. L'ensemble de ce phénomène de délocalisation est la mésomérie.

Chaque liaison azote-oxygène apparaît sous la forme d'une liaison simple ou double. Ainsi, l'ion nitrate existe sous une forme intermédiaire appelée **hybride de résonance** où toutes les liaisons azote-oxygène sont équivalentes, intermédiaires entre une liaison simple et une liaison double. Dans ce cas, on observe que les trois formules limites contribuent avec le même poids statistique à l'hybride de résonance. On peut représenter cet hybride comme suit :

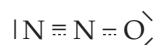


b - Les formules de LEWIS possibles pour la molécule N_2O sont les suivantes :



La formule limite (3) a peu de poids statistique car elle fait apparaître beaucoup de charges formelles.

La multiplicité des formules de LEWIS met en évidence la délocalisation des électrons, avec une liaison azote-azote, intermédiaire entre liaison double et liaison triple, et une liaison azote-oxygène intermédiaire entre liaison simple et liaison double, ce qui permet de représenter l'hybride de résonance suivant :



La comparaison des longueurs de liaison azote-azote et azote-oxygène avec les données de la littérature montre effectivement une valeur intermédiaire, entre simple et double liaison, pour chacune d'entre elles.

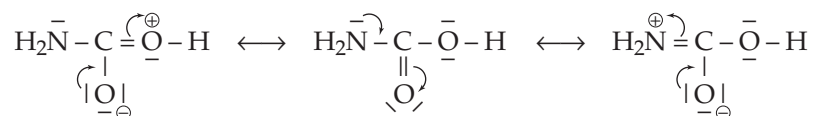
Sir Humphry DAVY (1778-1829) est très connu pour ses travaux en électrochimie, mais il a commencé sa carrière de scientifique en mettant au point une nouvelle méthode de préparation de N_2O dont il a découvert l'effet hilarant en l'expérimentant sur lui-même. Ce gaz est aujourd'hui utilisé en chirurgie comme anesthésiant, et en agroalimentaire, par exemple dans les bombes de crème Chantilly.

(d'après n-et-b.com de Fabien BÉNATTOU)



3.11

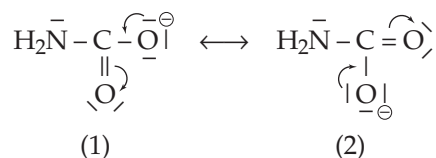
- a - Le carbone est lié à deux atomes d'oxygène dans l'acide carbamique. On peut écrire une formule sans charge et deux formules avec charges formelles entières après délocalisation :



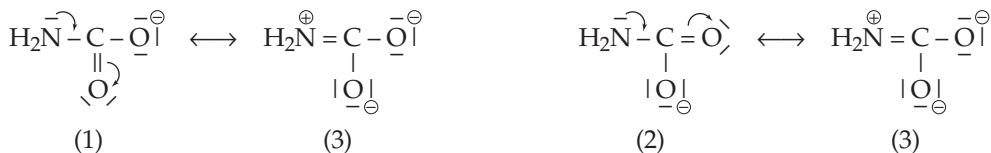
La formule sans charge a plus de poids. Dans les deux formules, la nature des liaisons demeure différente. La longueur de la liaison CO sera donc intermédiaire entre celle d'une simple et celle d'une double liaison, bien que plus proche d'une double. Elle sera donc essentiellement à recouvrement latéral d'orbitales p. Elle est évidemment plus courte que la liaison simple C–OH correspondant à un recouvrement axial d'orbitales σ .

- b - En milieu basique les deux atomes d'oxygène sont indiscernables.

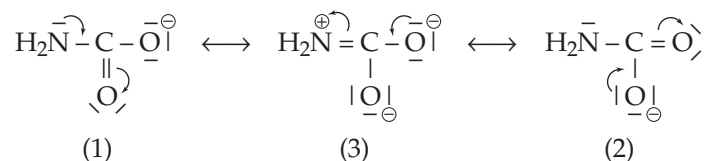
- délocalisation impliquant uniquement le groupement carboxylate :



- délocalisation impliquant aussi le groupement NH_2 :



Au total, l'hybride est intermédiaire entre les structures (1), (2) et (3) :



Les formules (1) et (2) montrent l'équivalence des deux liaisons carbone-oxygène, intermédiaires entre simple et double liaisons. La formule (3) présente deux liaisons simples C–O identiques. Ceci montre que les deux liaisons CO ont bien la même longueur.

3 - MODÈLES DES RÉPULSIONS ET GÉOMÉTRIE DES MOLÉCULES ET DES IONS

Cette partie présente le modèle des répulsions de Gillespie. Sur une base de minimisation des interactions entre doublets électroniques, ce modèle va permettre de prévoir de façon très précise et très simple la géométrie des espèces chimiques.

ÉNONCÉS

3.12 — Ea - Er

- Déterminer la géométrie prévisible de l'acide orthosilicique $\text{Si}(\text{OH})_4$ ou celle de l'ion orthosilicate SiO_4^{4-} autour de l'atome central Si.
- Les ions phosphate PO_4^{3-} , sulfate SO_4^{2-} et perchlorate ClO_4^- présentent la même géométrie autour de l'atome central P, S ou Cl. Laquelle ? Pour quelle raison cette géométrie est-elle totalement régulière ?

3.13 — Ea - Er - P

Trois éléments R, T et Z, consécutifs dans la classification périodique et appartenant à la même période, donnent avec le fluor les trois composés suivants :

- ▶ RF_4 de géométrie moléculaire tétraédrique,
 - ▶ TF_3 de géométrie moléculaire pyramidale,
 - ▶ ZF_6 de géométrie moléculaire octaédrique.
- Établir la formule de LEWIS de ces composés et donner la configuration de la couche de valence de chacun de ces trois éléments. A quelles colonnes de la classification appartiennent-ils ?
 - À quelle période de la classification appartiennent ces éléments, en faisant l'hypothèse que Z ne peut se combiner qu'avec l'halogène le moins volumineux pour donner ZF_6 ? Identifier ces différents éléments.

Essentiel 3.4

MÉSOMÉRIE ET RÉSONANCE

UNE DIMENSION STRUCTURALE

Chaque fois que l'on rencontre des électrons π (impliqués dans des liaisons multiples) ou p (doublets non liants) on peut répartir de différentes façons sur la formule graphique de LEWIS ces électrons sur ou entre les différents atomes. C'est le phénomène de **délocalisation** ou encore de **mésomérie**.

La mésomérie affecte donc des électrons mobiles dont le positionnement dans la structure des espèces peut faire l'objet d'hypothèses et conduire à plusieurs **représentations** ou **formules limites**.

Chacune des représentations limites ne peut expliquer à elle seule les propriétés de l'espèce considérée mais elle y contribue par un poids statistique propre. C'est l'ensemble des représentations limites, pondérées par leur poids relatif, que l'on appelle **hybride de résonance**, auquel on peut rattacher les propriétés observées.

On peut, par un traitement mathématique, montrer que l'hybride de résonance h_r représentant le mieux le niveau énergétique E_{h_r} d'une espèce résulte de la combinaison linéaire des énergies E_a, E_b, \dots, E_n des différentes formules limites f_a, f_b, \dots, f_n .

Ces différentes énergies sont reliées à l'énergie de l'hybride par des coefficients a, b, \dots, n tels que :

$$E_{h_r} = a E_a + b E_b + \dots + n E_n$$

Ce sont ces coefficients a, b, \dots, n qui traduisent le poids ou encore la contribution de chacune des formules limites dans la structure électronique de l'hybride.

Il est plus correct de parler de représentations limites que de formules limites, ou pire de formes limites, comme on le fait le plus souvent, car ces dernières appellations évoquent trop un mélange d'espèces réelles qui seraient en équilibre.

UNE DIMENSION ÉNERGÉTIQUE

Plus la délocalisation électronique est importante (écriture de nombreuses représentations limites) plus la stabilisation énergétique est élevée (par rapport à chacune des représentations). Cette stabilisation porte le nom d'**énergie de résonance**. Le poids d'une représentation limite est d'autant plus grand qu'elle correspond à une structure hypothétique plus stable (énergie plus basse).

LES RECOMMANDATIONS À SUIVRE

On n'écrira souvent que les principales représentations limites, c'est-à-dire celles dont le poids relatif dans la structure électronique réelle, l'hybride de résonance, sera le plus grand. Les recommandations à suivre dans l'écriture de telles représentations sont les suivantes :

- ▶ éviter la séparation de charges (de charges formelles pour une espèce neutre) sauf si elles est imposée par la structure covalente ou choisir la formule limitant le nombre de ces charges,
- ▶ dans le cas de l'écriture de charges formelles, rechercher le meilleur accord entre la charge écrite sur un atome et son électronégativité (éviter par exemple des charges positives sur les halogènes ou l'oxygène),
- ▶ lorsque l'espèce est ionique, répartir la charge sur plusieurs atomes.