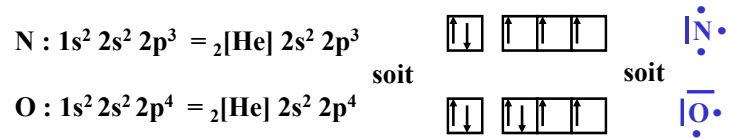


Chapitre II : Des atomes aux molécules

A – Le modèle de Lewis



création de cations : perte d'électrons



création d'anions : gain d'électrons

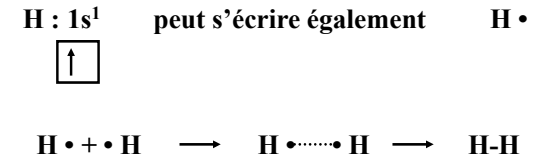


O⁺ et N sont isoélectroniques
O et N⁻ sont isoélectroniques

Définition

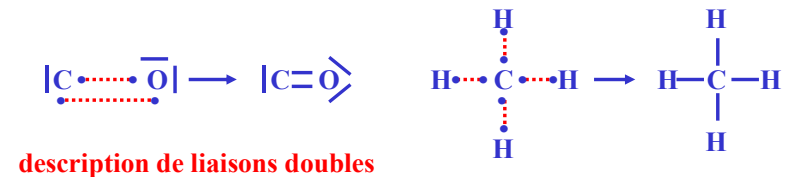
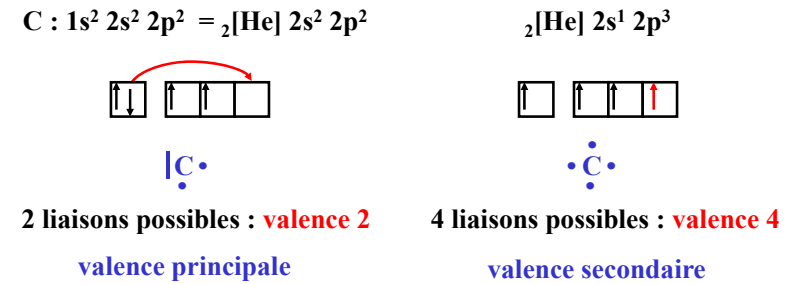
La liaison entre deux atomes provient de la mise en commun de deux électrons appartenant à une couche de valence

Exemple



On parle alors d'orbitale de liaison

Pour le carbone, il existe deux possibilités :



Energies de liaison

La formation d'une liaison entre deux fragments moléculaires A et B correspond à l'énergie de la réaction



Elle est négative puisque la molécule formée est plus stable que les deux fragments séparés. La formation d'une liaison stable dégage de l'énergie

Energies de liaison

- Energies de liaison pour quelques liaisons simples.

E(kJ.mol ⁻¹)	H	C	N	O	F
H	-436				
C	-415	-344			
N	-391	-292	-159		
O	-463	-350	-175	-143	
F	-563	-441	-270	-212	-158

Energies de liaison

Les liaisons multiples sont plus énergétiques.

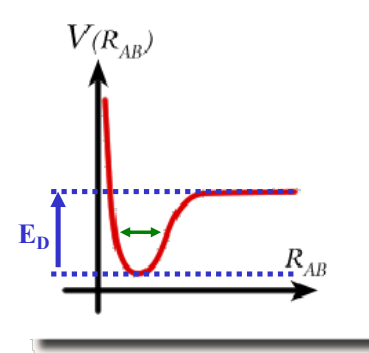
- Energies de liaison pour quelques liaisons doubles.

	C=C	C=N	C=O	N=N	N=O
E(kJ.mol ⁻¹)	-615	-614	-724	-418	-678

- Energies de liaison pour quelques liaisons triples.

	C≡C	C≡N	N≡N
E(kJ.mol ⁻¹)	-812	-889	-946

Longueurs de liaison



Profil énergétique d'une courbe de dissociation

Energie de dissociation : différence d'énergie entre la position d'équilibre et les atomes à l'infini

La liaison est soumise à une vibration et oscille autour de sa position d'équilibre

Longueurs de liaison

Exemple de longueurs des liaisons simples

(valeurs moyennes : l'influence de l'environnement moléculaire)

Liaison	C-H	N-H	O-H
Longueur (Å)	1,07	1,01	0,96

Liaison	C-F	C-Cl	C-Br	C-I
Longueur (Å)	1,35	1,77	1,94	2,14

Longueurs de liaison

Comparaison de longueurs des liaisons simples, doubles et triples

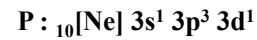
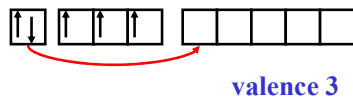
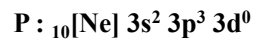
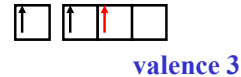
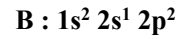
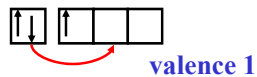
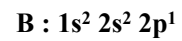
(valeurs moyennes : l'influence de l'environnement moléculaire)

Liaison simple	C-C	C-N	C-O
Longueur (Å)	1,54	1,47	1,43

Liaison double	C=C	C=N	C=O
Longueur (Å)	1,34	1,30	1,22

Liaison triple	C≡C	C≡N
Longueur (Å)	1,20	1,16

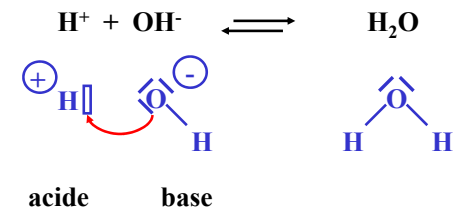
Transition possible vers une orbitale vacante de même n



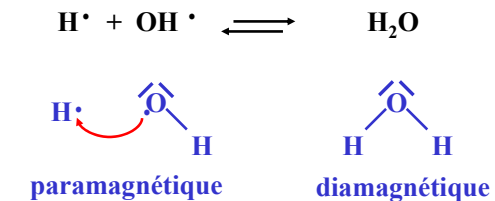
valence 5



Liaisons datives (de coordinance)



Paramagnétisme et Diamagnétisme



Règle de l'octet

La stabilité maximale d'une molécule est obtenue lorsque chaque atome (sauf H et He) est entouré de quatre paires d'électrons.

Ex :



Exceptions

molécules hypervalentes (voir BH_3 et OPH_3)

métaux de transition : règles des 18 électrons

B – Le modèle VSEPR



<http://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/vsepr.htm>

<http://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/banque.htm>

Résumé

Le modèle de Lewis **permet** :

de rendre compte des doubles et triples liaisons

Le modèle de Lewis **ne permet pas** :

de représenter le paramagnétisme de certaines molécules

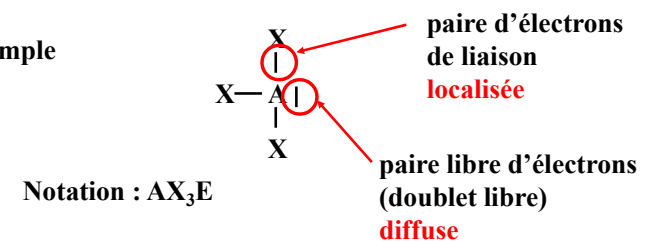
de représenter l'orientation des liaisons

de mettre en avant les différentes OA utilisées pour construire ces liaisons (diff. entre σ et π)

VSEPR : Valence Shell Electron Pair Repulsion

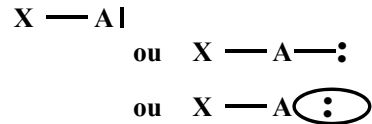
But : définir une organisation tridimensionnelle de la molécule, autour de l'atome central, basée sur la répulsion des paires d'électrons

exemple



D'une façon générale, on notera AX_nE_m

$$n + m = 2$$

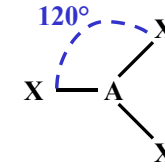


exemple : BeH_2 , $MgCl_2$ et même CO_2

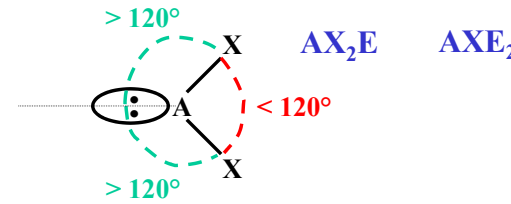


Les liaisons multiples sont considérées comme les simples (ce sont les directions de liaison qui comptent)

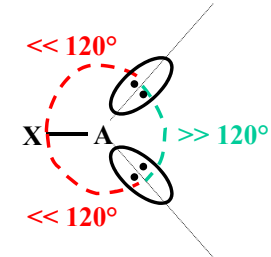
$$n + m = 3$$



molécule triangulaire plane

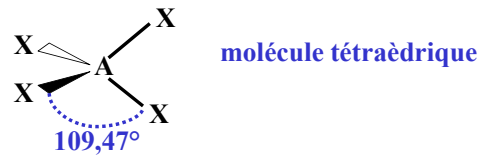


molécule coudée

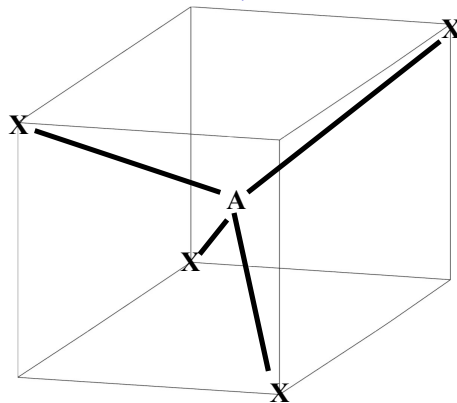


répulsion DL/l s > répulsion l s/l s
 répulsion DL/DL > répulsion DL/l s

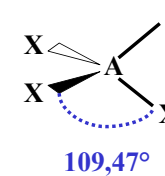
$$n + m = 4$$



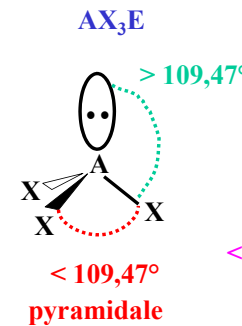
molécule tétraédrique



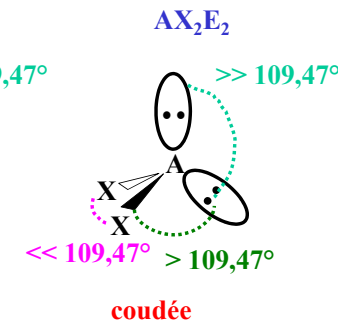
$$n + m = 4$$



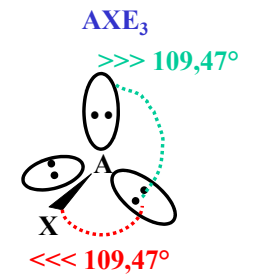
molécule tétraédrique



< 109,47°
 pyramidale

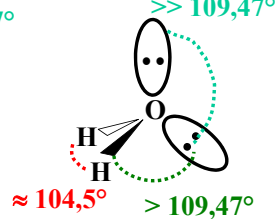
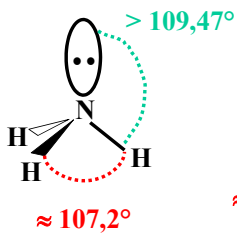
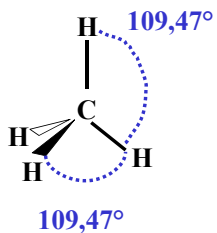


coudée

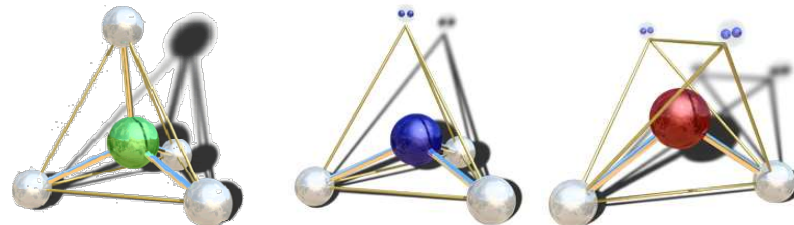


<<< 109,47°

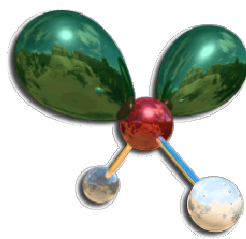
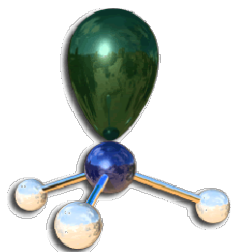
$$n + m = 4$$



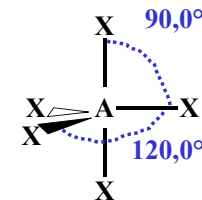
$$n + m = 4$$



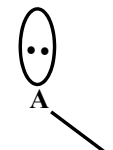
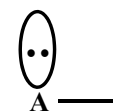
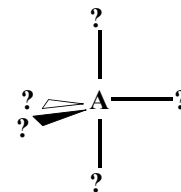
$$n + m = 4$$



$$n + m = 5$$

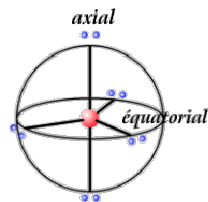


bipyramide
trigonale



$$n + m = 5$$

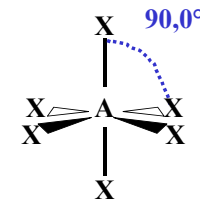
AX_5



bipyramide
trigonale

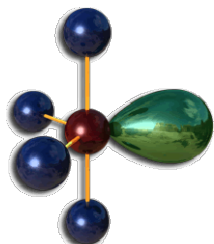
$$n + m = 6$$

AX_6



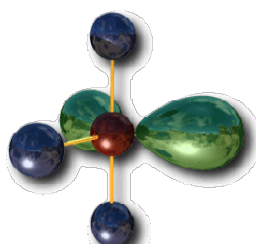
bipyramide
à base carrée

AX_4E



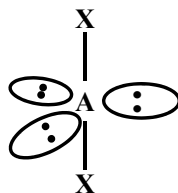
papillon

AX_3E_2



cu T

AX_2E_3



linéaire

Règles de répulsion



Influence de l'électronégativité

Un atome électronégatif attire les électrons à lui

- moins un atome est électronégatif, plus son doublet libre sera diffus (volumineux)
- plus un atome est électronégatif, plus les électrons de liaison seront proche de lui, i.e., plus les charges électroniques seront proches du noyau

Influence de l'électronégativité

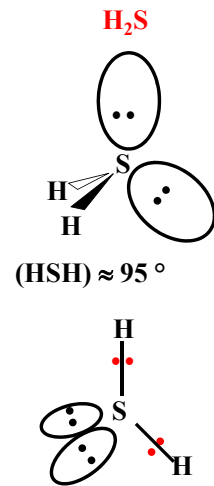
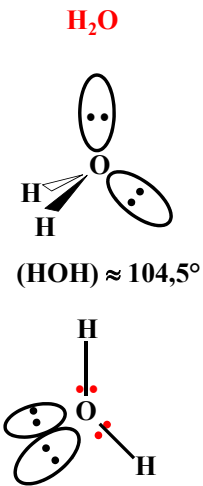
	NH ₃	PH ₃	AsH ₃	SbH ₃
Angle de valence	107,3°	93,3°	91,8°	91,3°

L'angle de valence est donc d'autant plus grand que l'électronégativité de l'atome central est grande

	PCl ₃	PBr ₃	PI ₃
Angle de valence	100,3°	101,5°	102,0°

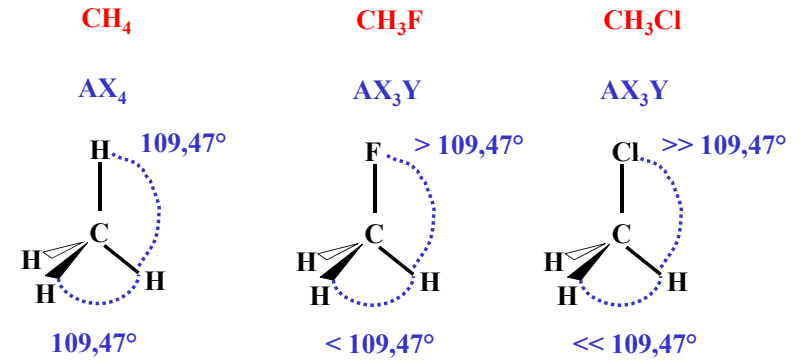
L'angle de valence diminue avec l'électronégativité des ligands

Application



Influence de la taille de l'atome

Plus un atome est gros, plus il aura tendance à repousser
Les autres doublets de liaisons



Application au calcul du moment dipolaire

La différence d'électronégativité entre les atomes entraîne une répartition des électrons non-homogène dans les orbitales de liaison.

Quand $\Delta(\chi) > 0,5$, on considère que la liaison est polarisée.

Ex: Li : $\chi = 0,98$
H : $\chi = 2,2$



Il y a alors création d'un **dipôle de liaison**

Création d'une force appelée moment dipolaire de liaison

$\mu = q \cdot d$ avec q : séparation de charge (en C)
d : distance interatomique (en m)

Cette relation se simplifie :

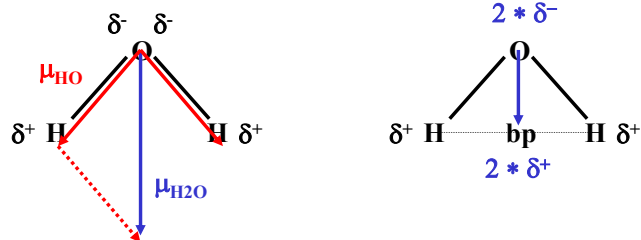
$\mu = 4,80 \cdot (q/e) \cdot l$ (q/e) en électron
l : en Å

avec 1 D = $3,33 \cdot 10^{-30}$ C.m

$d_{\text{LiH}} = 1,6 \text{ \AA}$ | (q/e) = 0,77 soit 77% d'ionicté partielle
 $\mu_{\text{LiH}} = 5,9 \text{ D}$

La somme des moments dipolaires de liaison d'une molécule donne le moment dipolaire moléculaire.

Pour le rechercher, on ne tient pas compte des doublets libres.



Importance de cette polarisation

Deux types de solvants

Solvants polaires (CH₃CN, DMSO, l'acétone, le DMF ou l'eau) : ils peuvent dissoudre des substances elles-mêmes polaires.

solvation principalement due à l'interaction électrostatique entre le moment dipolaire du solvant et celui du soluté.

Solvants apolaires : moment dipolaire faible, voire nul.

Leur pouvoir solvatant procède d'autres types de forces intermoléculaires. Ce sont en général des solvants aprotiques.

Cas le plus simple : les molécules totalement symétriques

la somme des moments dipolaires de liaison s'annule

Ceci est vrai pour toutes les formes VSEPR de type :



Importance de cette polarisation

Le solvant le plus courant est l'eau (très polaire)

Seront considérées comme **hydrophiles** les molécules (ou groupements) possédant de forts moments dipolaires (moléculaires ou de liaison).

Seront considérés comme **hydrophobes** les molécules (ou groupements) qui possèdent de faibles moments dipolaires (moléculaires ou de liaisons)