

Chapitre II :

Des atomes aux molécules

A – Le modèle de Lewis



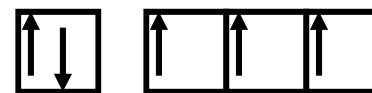
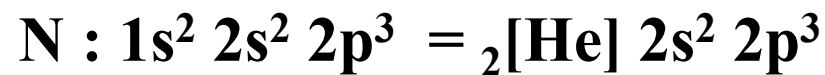
Définition

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

Exemple

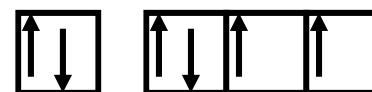
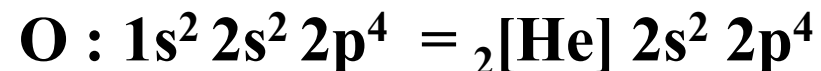


On parle alors d'orbitale de liaison

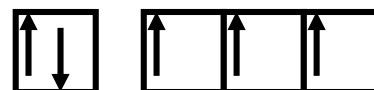


soit

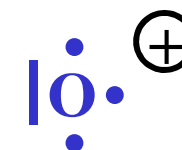
soit



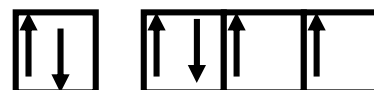
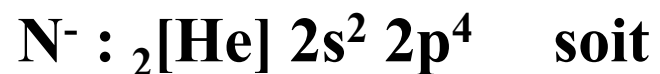
création de cations : perte d'électrons



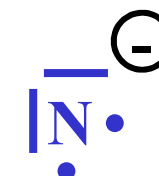
soit



création d'anions : gain d'électrons



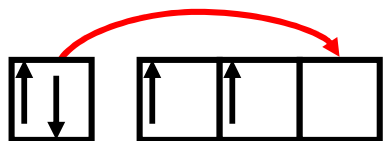
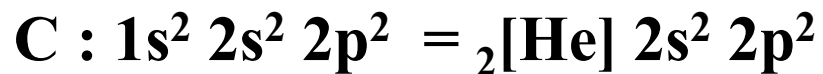
soit



O⁺ et N sont isoélectroniques

O et N⁻ sont isoélectroniques

Pour le carbone, il existe deux possibilités :

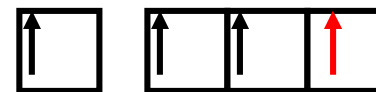


2 liaisons possibles : **valence 2**

valence principale

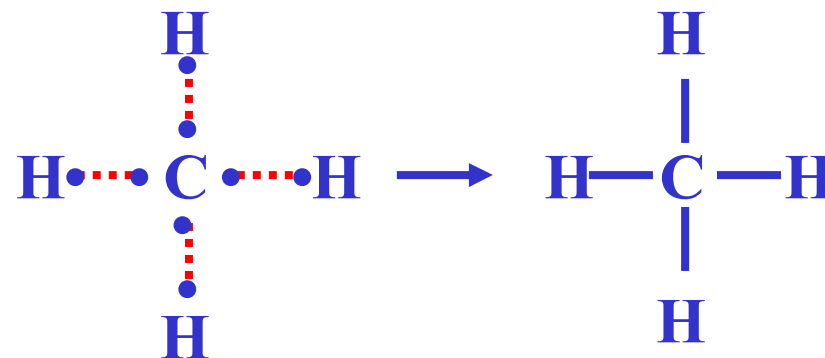


description de liaisons doubles



4 liaisons possibles : **valence 4**

valence secondaire



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.

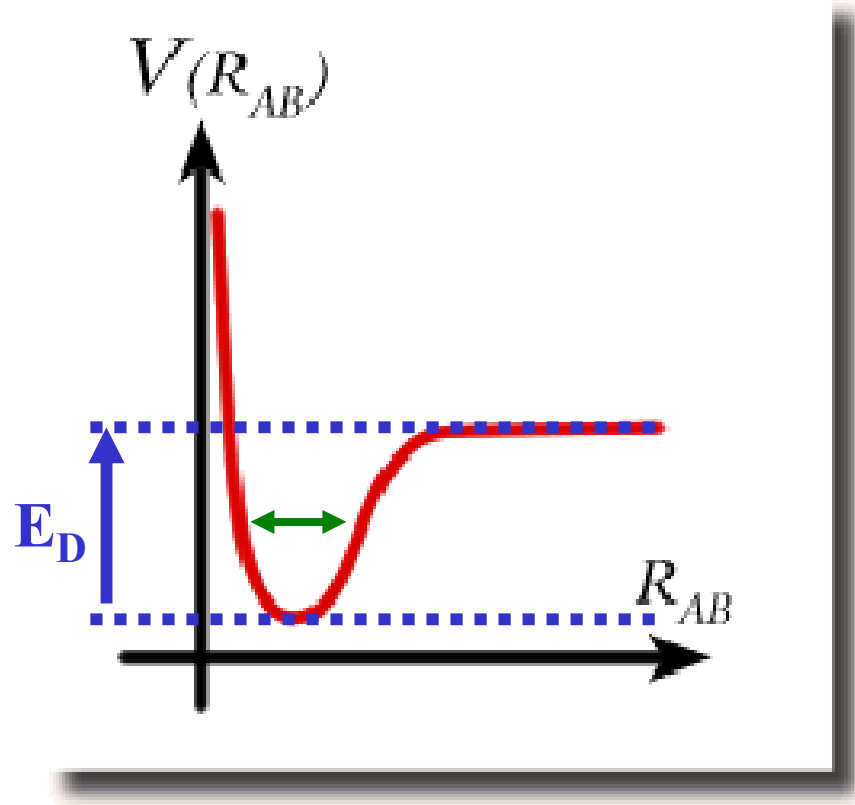
- Energies de liaison pour quelques liaisons doubles.

	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

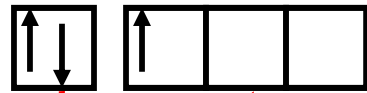
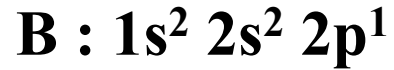
Liaison	C-F	C-Cl	C-Br	C-I
Longueur (Å)	1,35	1,77	1,94	2,14

Longueurs de liaison

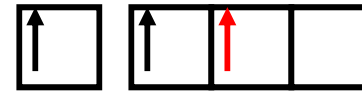
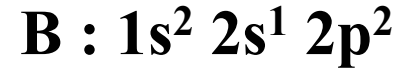
Comparaison de longueurs des liaisons simples, doubles et triples
(valeurs moyennes : l'influence de l'environnement moléculaire)

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	

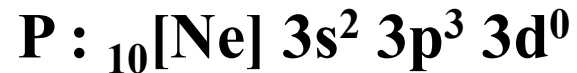
Transition possible vers une orbitale vacante de même n



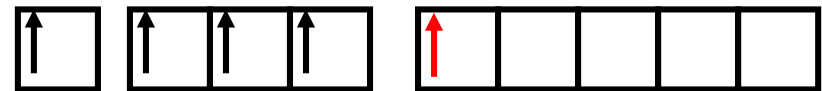
valence 1



valence 3



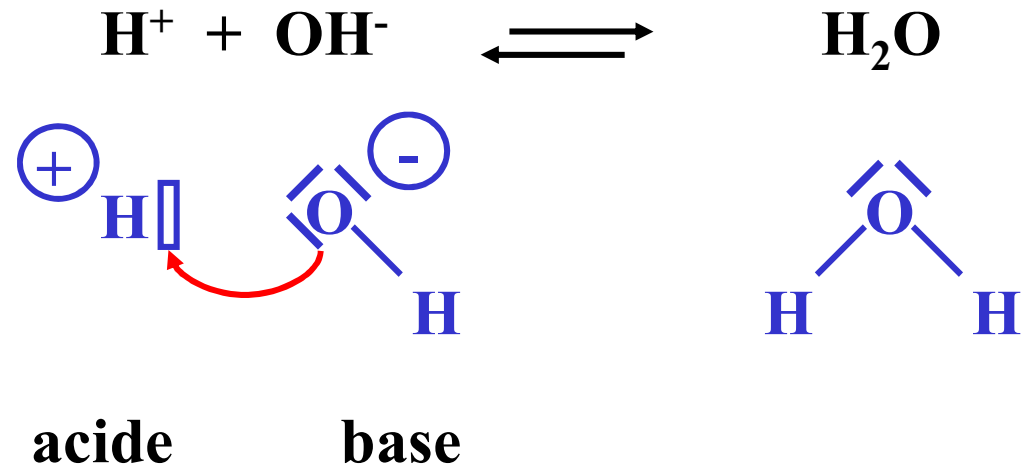
valence 3



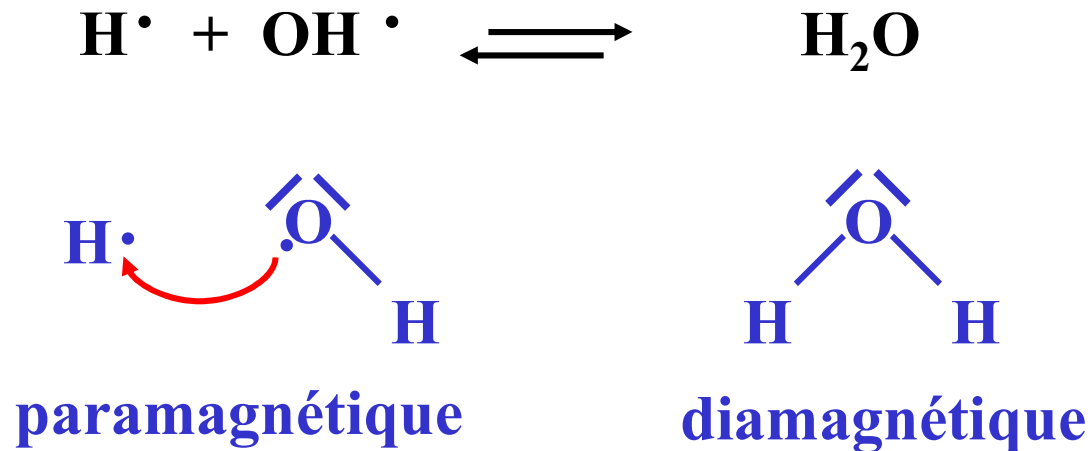
valence 5



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 :



NON



OUI



NON

Exceptions

molécules hypervalentes (voir BH_3 et OPH_3)

métaux de transition : règles des 18 électrons

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)

B – Le modèle VSEPR



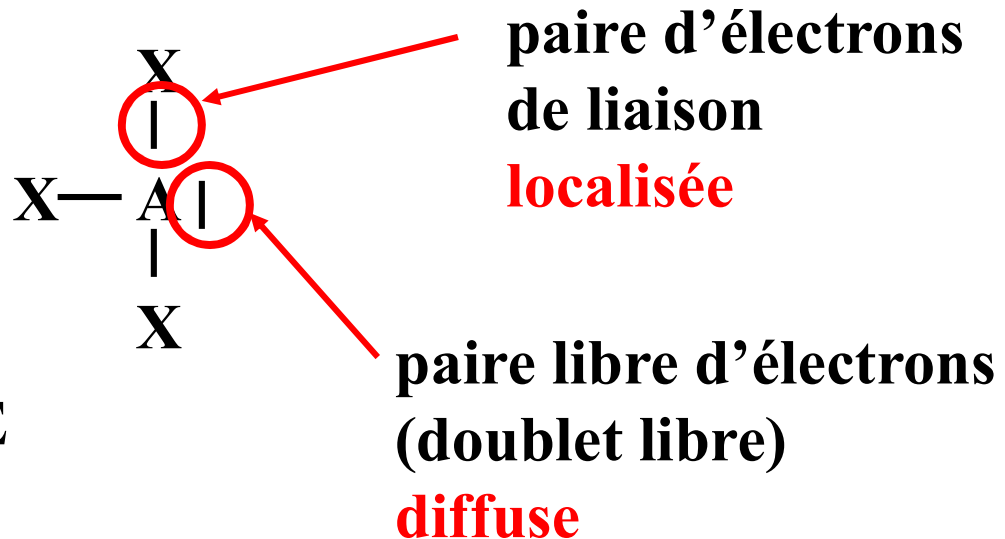
<http://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/vsepr.htm>

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

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



Notation : AX_3E

D'une façon générale, on notera AX_nE_m

$$n + m = 2$$

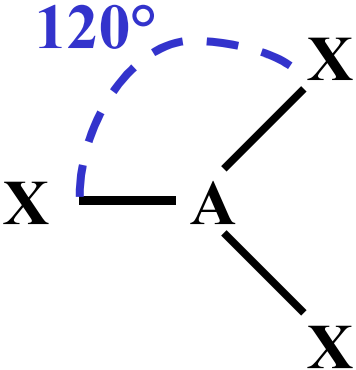


exemple : BeH_2 , MgCl_2 et même CO_2

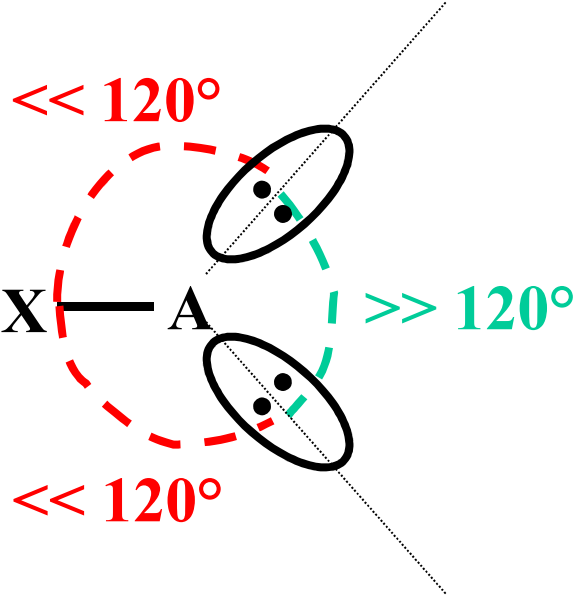
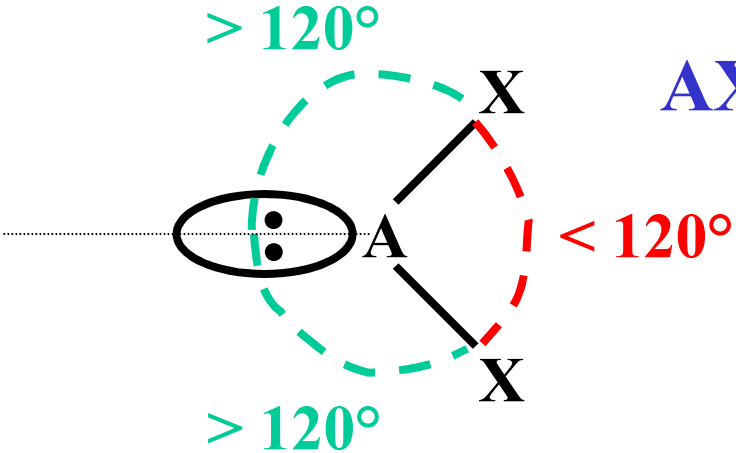


Les liaisons multiples sont considérées comme les simples (ce sont les directions de liaison qui comptent)

$n + m = 3$



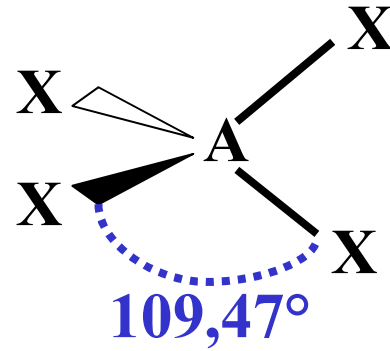
molécule triangulaire plane



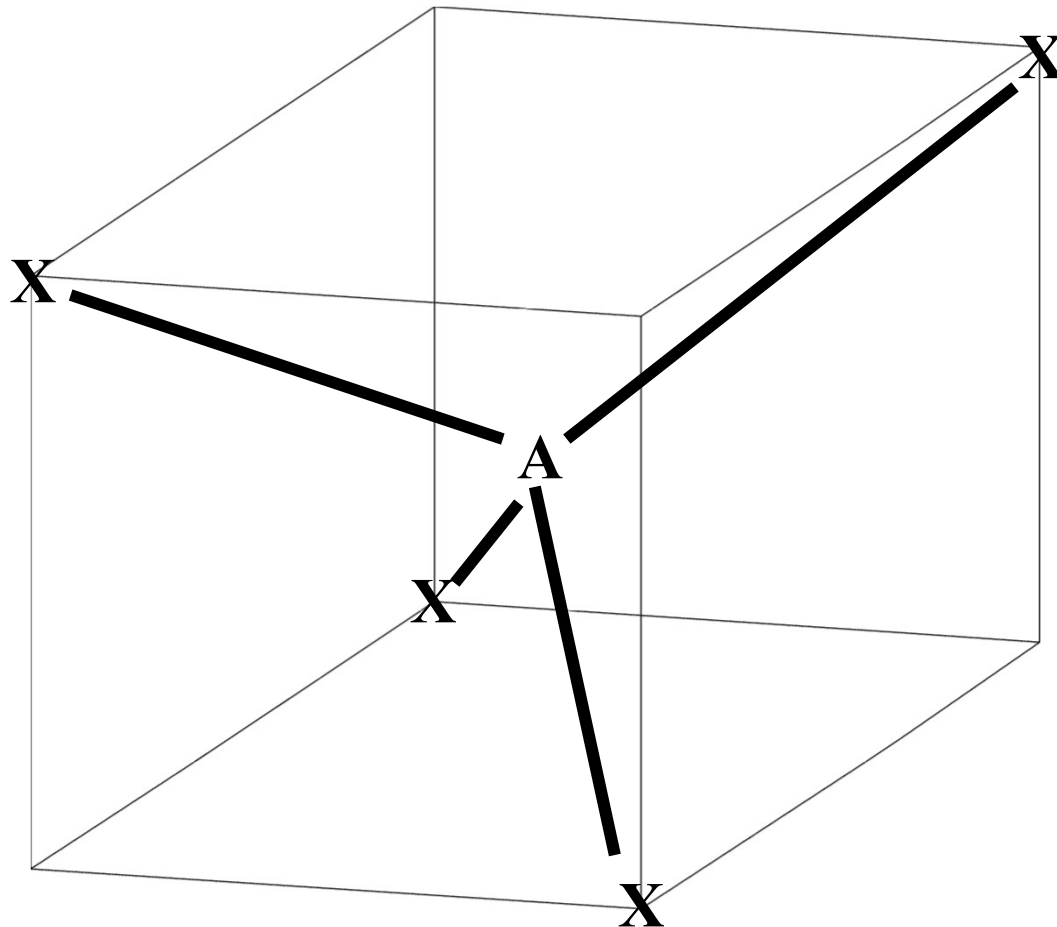
molécule coudée

répulsion DL/l_s > répulsion l_s/l_s
répulsion DL/DL > répulsion DL/l_s

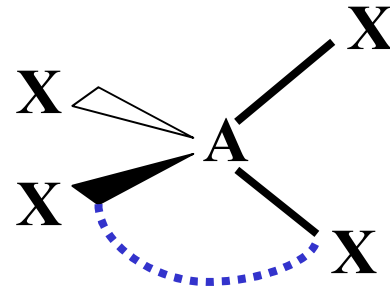
$$n + m = 4$$



molécule tétraédrique

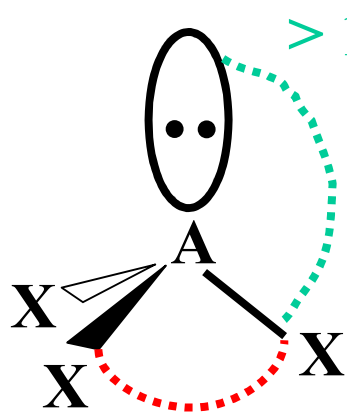


$n + m = 4$



molécule tétraédrique

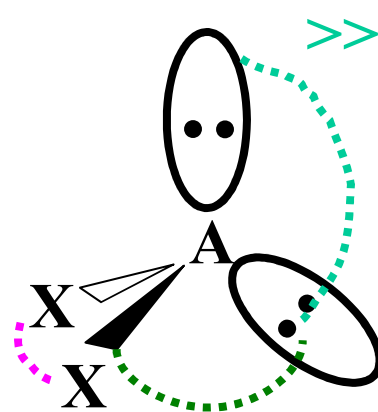
$109,47^\circ$



$> 109,47^\circ$

$< 109,47^\circ$

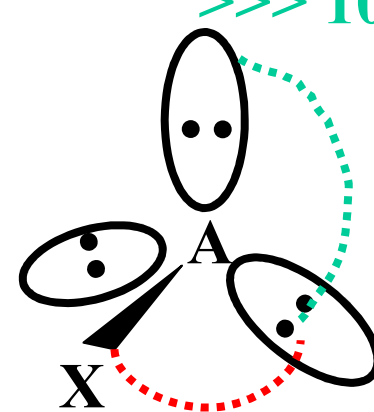
pyramidale



$>> 109,47^\circ$

$<< 109,47^\circ$ $> 109,47^\circ$

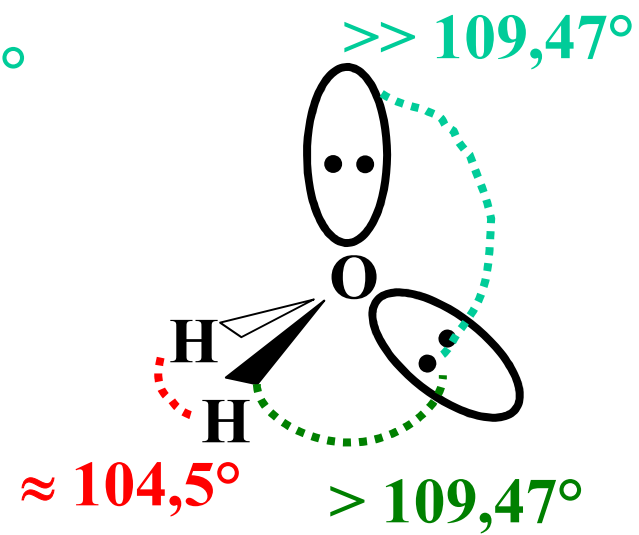
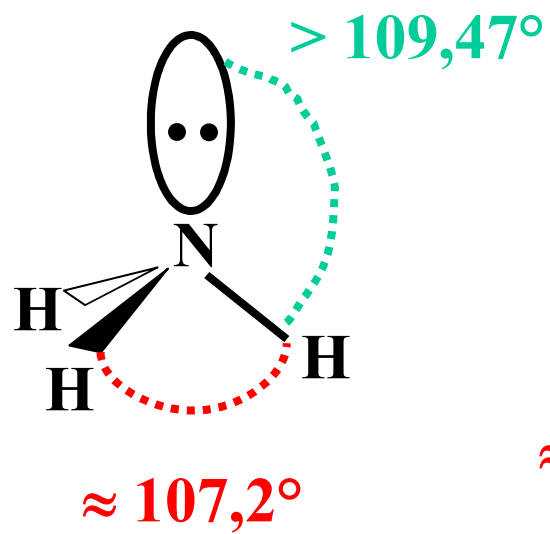
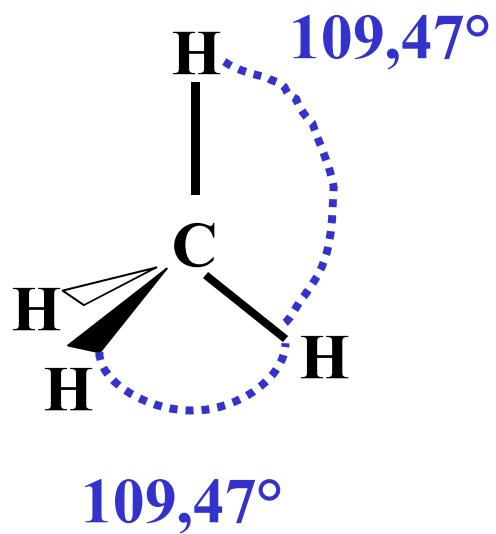
coudée



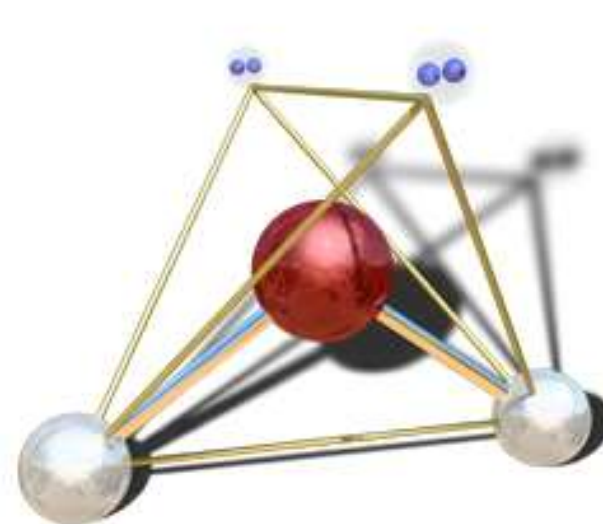
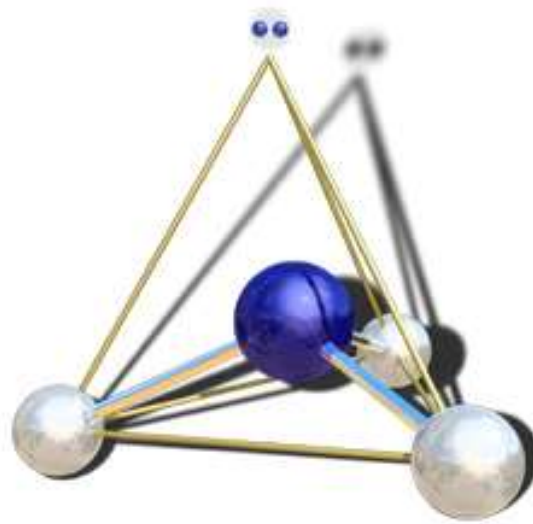
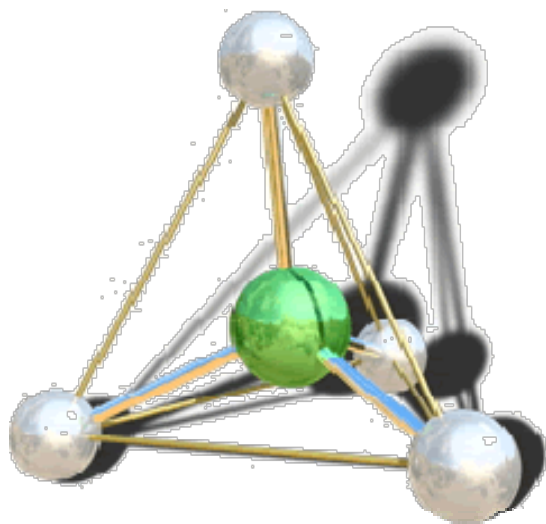
$>>> 109,47^\circ$

$<<< 109,47^\circ$

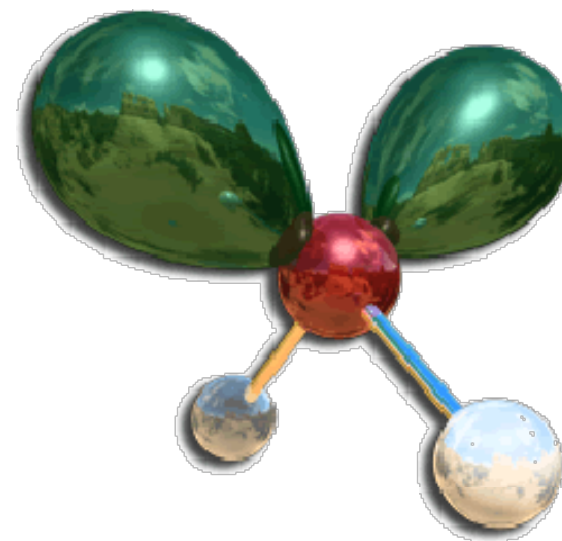
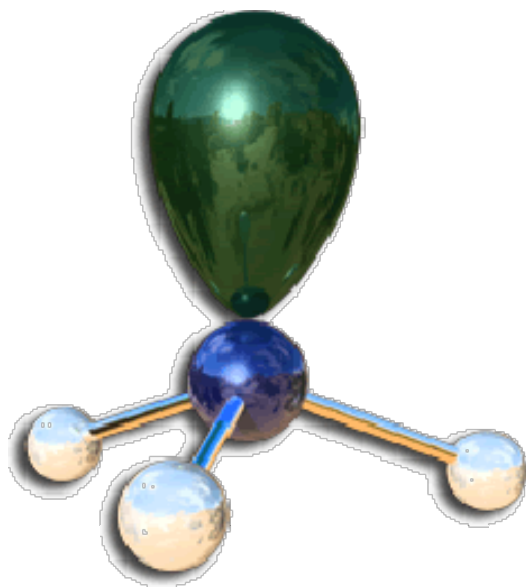
$$n + m = 4$$



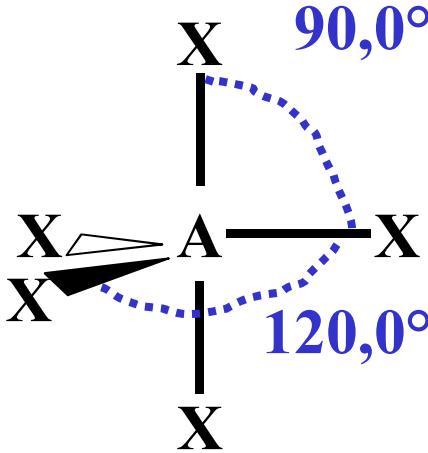
$$n + m = 4$$



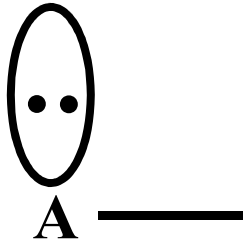
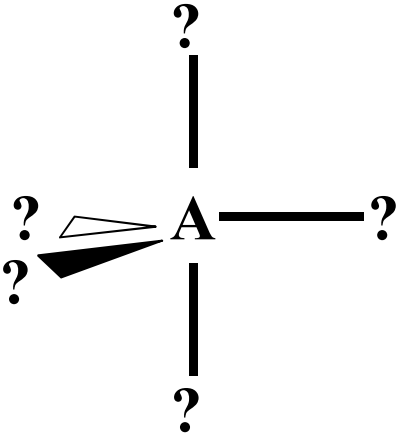
$$n + m = 4$$



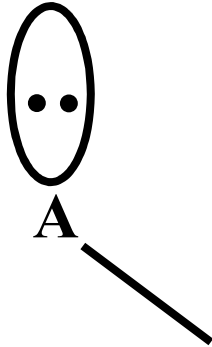
$$n + m = 5$$



bipyramide
trigonale

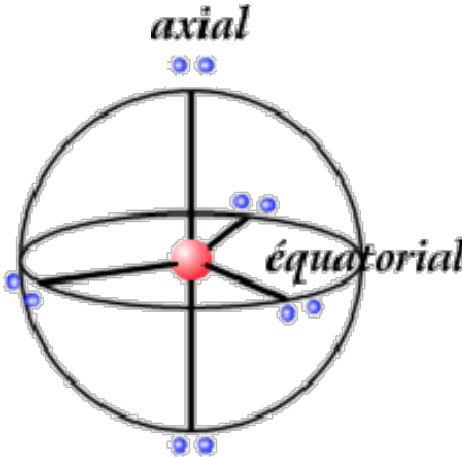


répulsion importante

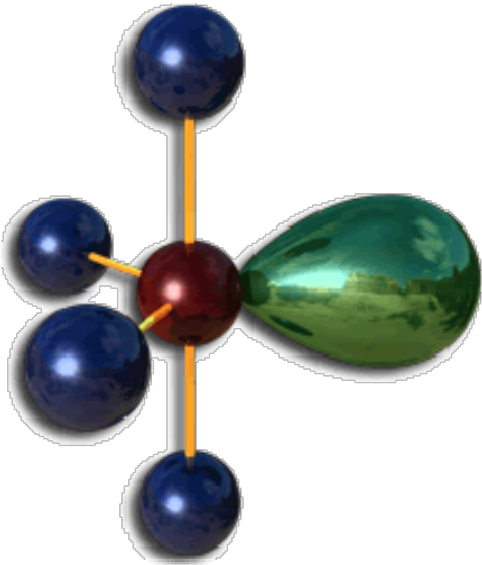


répulsion négligeable

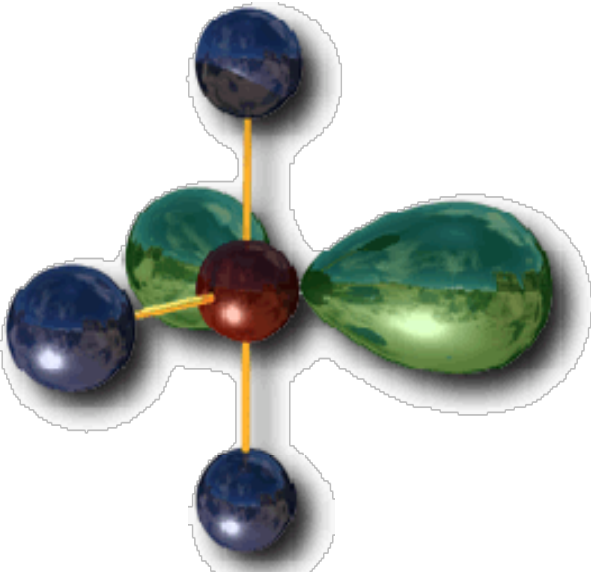
$$n + m = 5$$



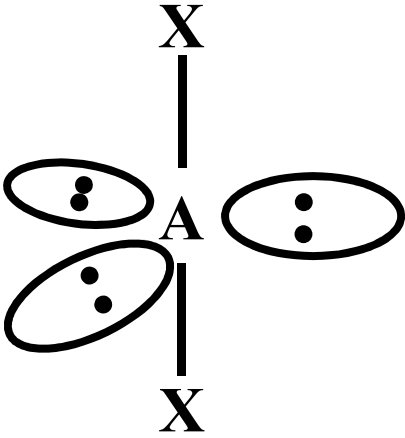
bipyramide
trigonale



papillon

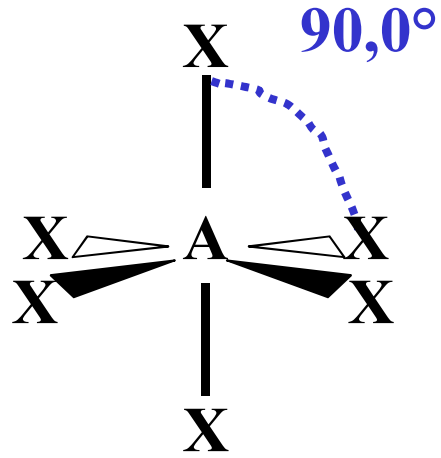


T



linéaire

$$n + m = 6$$



bipyramide
à base carrée

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

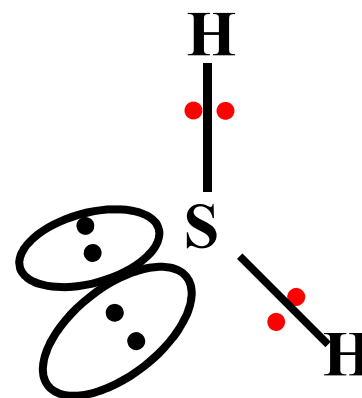
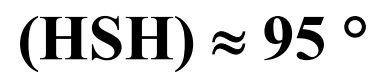
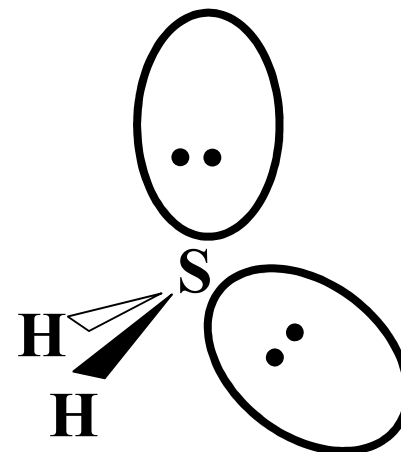
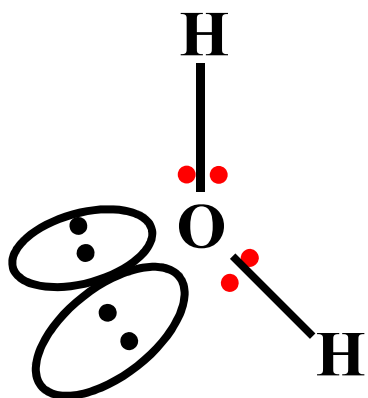
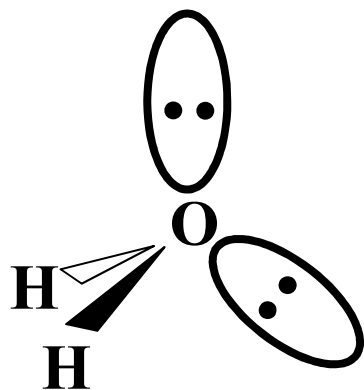
	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
Angle de valence	$107,3^\circ$	$93,3^\circ$	$91,8^\circ$	$91,3^\circ$

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	$100,3^\circ$	$101,5^\circ$	$102,0^\circ$

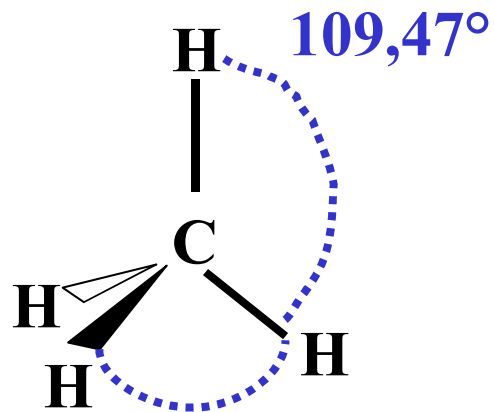
L'angle de valence diminue avec l'électronégativité des ligands

Application

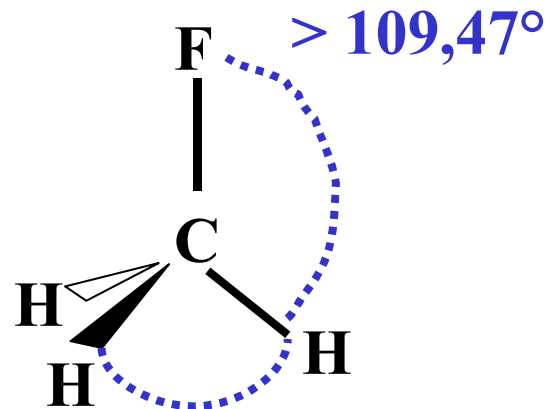


Influence de la taille de l'atome

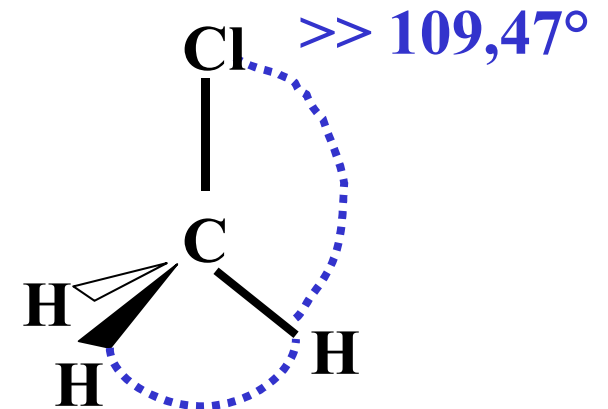
Plus un atome est gros, plus il aura tendance à repousser
Les autres doublets de liaisons



109,47°



< 109,47°



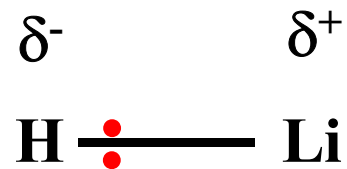
<< 109,47°

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

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

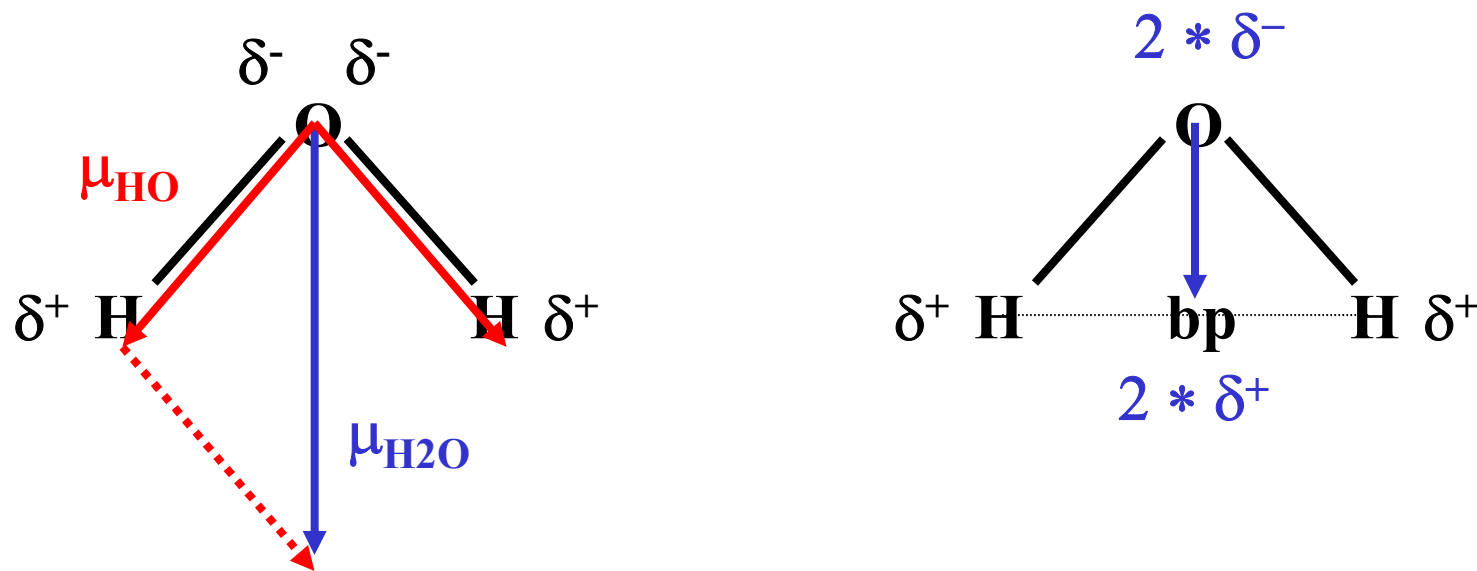
Cette relation se simplifie :

Debye \nearrow $\mu = 4,80 * (q/e) * l$ (q/e) en électron
 \nwarrow **Pourcentage d'ionicté** l : en Å
avec $1 D = 3,33.10^{-30} C.m$

$$\left. \begin{array}{l} d_{LiH} = 1,6 \text{ \AA} \\ \mu_{LiH} = 5,9 \text{ D} \end{array} \right\} (q/e) = 0,77 \quad \text{soit } 77\% \text{ d'ionicté partielle}$$

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.



Cas le plus simple : les molécules totalement symétriques

la somme des moments dipolaires de liaison s'annule

Ceci est vrai pour toute les formes VSEPR de type :

AX_2 , AX_3 , AX_4 , AX_5 et AX_6

Importance de cette polarisation

Deux types de solvants

Solvants polaires (CH_3CN , 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.

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)