

# 3 STRUCTURE MOLECULAIRE

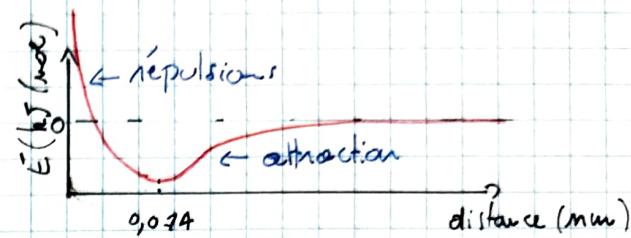
## 3.1 LA LIAISON CHIMIQUE

○ Liaison (lien) chimique: combinaison d'atomes menant à une entité stable.

→ les forces en présence se font comporter les atomes groupés entre eux comme une unité

○ Imaginez 2 H:

à une distance précise, les 2 H ont une énergie plus faible



### 3.1.1 Energie de liaison D (>0)

○ E nécessaire pour casser une molécule de liaisons ( $\pm 400 \text{ kJ/mol}$ )

○ distance pour laquelle l'E du système est minimale = longueur de la liaison

○ Casser une liaison nécessite de l'E ( $\Delta H > 0$ , endothermique)

○ Former une liaison libère de l'E ( $\Delta H < 0$ , exothermique)

$$\text{enthalpie de réaction } \Delta H = \sum D \text{ liaisons cassées} - \sum D \text{ liaisons formées}$$

### 3.1.2 Modèle de l'oscillateur

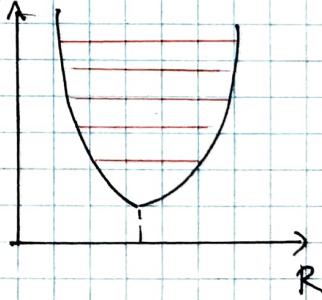
○ Un lien peut être vu comme un oscillateur (harmonique) quantique

○ Oscillateur harmonique quantique  $\sqrt{\mu}$

$$E = h \nu_{\text{vib.}} \left( \frac{n+1}{2} \right), n \in \mathbb{N}$$

$$\nu_{\text{vibration}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \text{masse réduite}$$



### 3.1.3 Polarité des liaisons $|x_A - x_B| = 0,102 \sqrt{D_{AB} - (D_{AA} \cdot D_{BB})}$

○ Une liaison formée par 2 atomes d'X ≠ entité polarisée et constitue un dipôle électrique

○ Calcul du moment dipolaire

$$\mu = q \cdot d \quad \text{où } q = \text{charge déplacée et } d = \text{distance } / \text{et les charges}$$

$$\text{et Debye (D)} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

- ④ On peut mettre en avant le caractère ionique d'une molécule



### 3.1.4 Caractère ionique % L.I.

$$\% \text{ L.I.} = \frac{\mu_{\text{réel}}}{\mu_{\text{théorique}}} = \% \text{ de liaison ionique}$$

Si % L.I. > 50% → liaison ionique ( $\Delta X > 1,7$ )

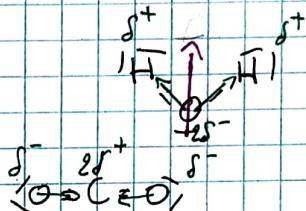
Si % L.I. < 50% → liaison covalente ( $\Delta X < 1,7$ )

### 3.1.5 Polarité des molécules

Une molécule polaire a une somme vectorielle de ses moments dipolaires ≠ 0.

ex: HF, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, ...

contrex: CO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, ...



## 3.2 TYPE DE LIASONS

### 3.2.1 La liaison ionique

- ④ Formée par l'interaction électrostatique d'ions de charges opposées.
- ④ Si le caractère ionique (% L.I.) > 50% ⇒ si  $\Delta X \geq 1,7$
- ④ Energie d'une liaison ionique simple

$$E = \frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon_0 r} = 2,31 \cdot 10^{-3} \frac{Q_1 Q_2}{r} \quad \text{avec } r \text{ en nm}$$

$Q_1$  et  $Q_2$ : # de charges portées par les ions

ex: pour NaCl (g): -504 kJ mol<sup>-1</sup>

pour NaCl (s): -709 kJ mol<sup>-1</sup>

- ④ Energie de réseau: E libérée lors de la formation d'un solide A

à partir de ses composants ioniques gazeux séparés A

- ④ Déterminé par un cycle de Born-Haber

- ④ Energie de réseau = enthalpie mésomoléculaire

- ④ Le cycle du Born-Haber se calcule à partir des tables et du

tableau périodique (enthalpie de sublimation, E. de D<sub>0-a</sub>, ...)

④ Dans un solide, on peut calculer l'énergie du réseau ( $E$  pot totale) en  $\Sigma$  les interactions : ex du NaCl



→ Le  $\text{Na}^+$  central va intercepter en 1<sup>e</sup> 6 ions chlorures

↳ coordination de  $\text{Na}^+ = 6$

→ Si on agrandi la sphère, on intercepte les cations (répulsion)

→ Si on continue, on obtient  $E_p = -\frac{A}{4\pi\epsilon_0 d} N_a z^2 e^2$   
avec  $z = \#$  de charge de l' $\text{e}^-$

$e = \text{charge élémentaire } (1,6 \cdot 10^{-19})$

$d = \text{distance entre les centres des anions et des cations}$

$A = \text{constante de Madelung (dépend du réseau cristallin)}$

→ On retombe sur les valences du cycle de Born-Haber, cela confirme la théorie de la liaison ionique

### 3.2.2. La liaison covalente

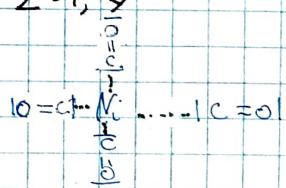
- Quand deux atomes d' $X$  comparables négocient entre eux

- Mise en commun d' $e^-$  de valence

→ Liaison covalente pure :  $0 \leq \Delta X \leq 0,5$

→ Liaison covalente polarisée :  $0,5 < \Delta X \leq 1,5$

→ Liaison coordinative (chimie des complexes)

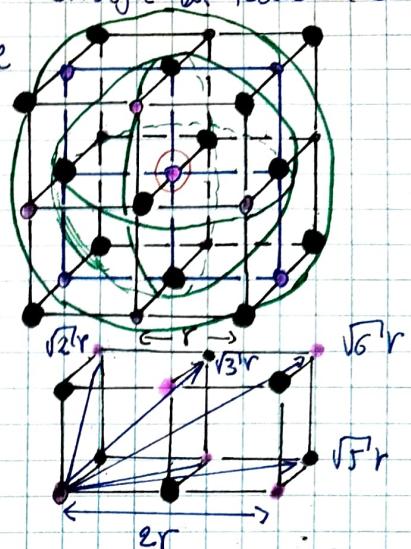


⑤ Force et longueurs de liaisons covalentes

C-C : 348 kJ/mol       $\text{C} \equiv \text{C} = 837 \text{ kJ/mol}$

C=C : 612 kJ/mol      On voit que envoyant l'hybridation des orbitales atomiques

→ Plus une liaison est courte, plus elle est énergétique



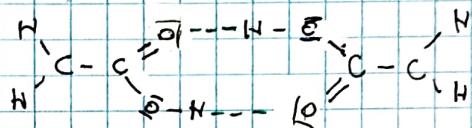
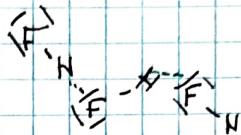
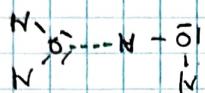
### 3.2.3 La liaison métallique

- Un grand # de cations maintenu ensemble par une nuée d'électrons
- comme les  $e^-$  bougent partout, le métal est un bon conducteur

### 3.2.4 La liaison hydrogène

- Attraction intermoléculaire dans laquelle un H est lié à un petit atome très X (N, O, F) et attiré par un doublet libre d'un autre atome N, O ou F.

ex:



- $T_e^o$  d'ébullition: le lien H augmente la  $T_e^o$  d'ébullition

→ plus une molécule est lourde, plus le lien avec une molécule légère est fort, avec une cassure net de cette tendance périodique pour les molécules contenant du N, O, F.

→ Les molécules d' $H_2O$  pouvant faire 2 liaisons H, sa  $T_e^o$  d'ébullition est très haute.

## 3.3 Règle de l'octet et structure de Lewis

### 3.3.1 Règle de l'octet

- Les éléments ont tendance à rejoindre la config. électronique des gaz nobles  $nS^2 nP^6$

→ cette configuration (octet électronique) est très stable  
→  $I_2$  très élevée

- Dans une molécule, les atomes tentent de rejoindre l'octet en partageant leur  $e^-$  de valence

→ par mise en commun pour 2 non-métaux

→ en cédant un / plusieurs  $e^-$  pour un métal → non métal

### 3.3.2 Structure de Lewis

- les  $e^-$  sont soit sur les atomes (doublet non lié) soit entre eux (liaisons)

- ○ Liens covalents : 2 e<sup>-</sup> partagés en commun entre 2 atomes

○ Les atomes doivent atteindre l'octet

○ La structure de Lewis ne donne pas la géométrie de la molécule.

1. Compter les e<sup>-</sup> de valence, écrire les symboles des éléments, H en dernier

2. Placer 2 e<sup>-</sup> entre chaque paire d'atomes

3. Compléter l'octet des atomes liés à l'atome central en commençant par le plus X (sauf H : 2 e<sup>-</sup>)

4. a) si pas assez d'e<sup>-</sup> sur l'atome central : liaisons multiples

b) si trop d'e<sup>-</sup> : les placer autour de l'atome central (O.A. d.)

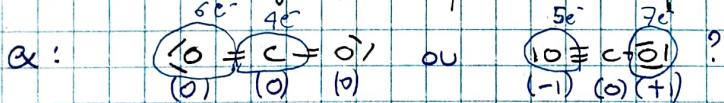
5. Calculer les charges formelles

### 3.3.3 Charges formelles

→ Δ # e<sup>-</sup> de valence de l'atome libre et le # d'e<sup>-</sup> assignés à l'atome dans la molécule

→ Charge qu'il aurait l'atome d'une molécule s'il était engagé dans des liaisons covalentes pure

→  $\sum CF = \text{charge de l'espèce chimique}$ .



→ la première option est plus stable

#### ○ Remarques :

○ Les éléments C, N, O, et F observent la règle de l'octet par défaut

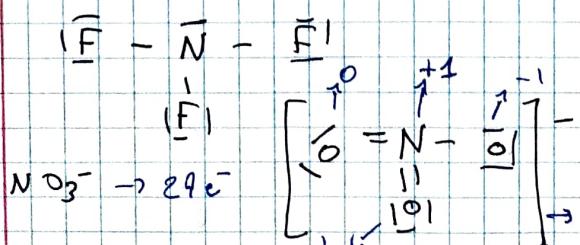
○ Les Ia, IIa, leB, Be, et le ont souvent moins de 8 e<sup>-</sup> (ex: BeCl<sub>2</sub>)

par ex: ○ Les éléments de 3<sup>e</sup> période et plus lourd (P, S, Cl, Br, I, ...) peuvent

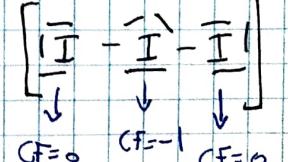
dépasser la règle de l'octet en utilisant les O.A. d. Vides (SF<sub>6</sub>, PCl<sub>5</sub>)

○ En général, il faut satisfaire l'octet puis remplir les O.A. d.

Exemples : NF<sub>3</sub> → 26 e<sup>-</sup>



I<sub>3</sub><sup>-</sup> → 22 e<sup>-</sup>



$$CF=0 \quad CF=-1 \quad CF=0$$

→ résonnance : mélange des 3 options

### 3.3. 4. Structure et E. de résonance

Se produit quand plusieurs structures de Lewis peuvent être écrites pour une molécule particulière

- Ce sont des structures de **Résonance**, celle réelle est "un mélange" des structures de résonance
- Ce mélange est nommé "hybride de résonance"
- ex: benzène



- La résonance entraîne un gain de stabilité de la molécule
- Il existe donc une énergie de résonance

$$\Delta H(\text{résonance}) = \Delta H_{\text{expérimentale}} - \Delta H_{\text{théorique}}$$

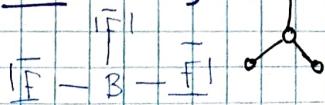
### 3.4 MODÈLE VSEPR (de Gillespie)

- Permet de prévoir les angles entre les atomes, la géométrie et la polarité des molécules
- Se base sur l'hypothèse d' $e^-$  localisées et sur la règle de l'octet.
- Complémentaire à celle de Lewis
- Valence Shell Electron-Pair Repulsion (répulsion du paire d' $e^-$  de la couche de valence).

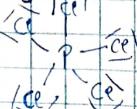
#### 3.4.1 Prévoir une géométrie avec VSEPR

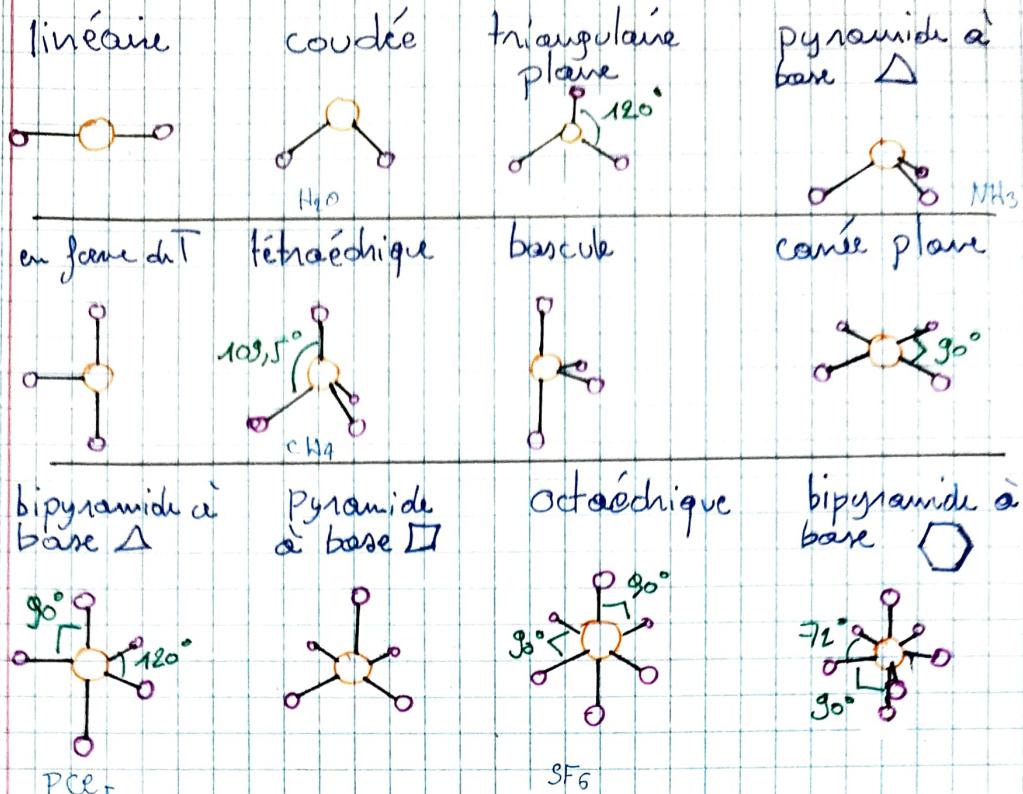
- [1] Dessiner la structure de Lewis
- [2] Placer les paires d' $e^-$  le plus loin possible les unes des autres
- Liaisons effectives : liaison simple, double, triple ou doublet non liant sont des liaisons effectives
- [2a] Les doublets non liants ont une répulsion plus forte
- [3] Déterminer la position des atomes après la position des liens
- [4] Déterminer le nom de la géométrie moléculaire

ex:  $\text{BF}_3$



$\text{PCl}_5$

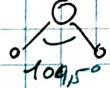




① Doublet non liant non représentés et non pris en compte dans le nom ou la forme de la molécule

② La "formule" VSEPR :  $AX_nE_m$  avec A : atome central, X atome lié, E doublet libre

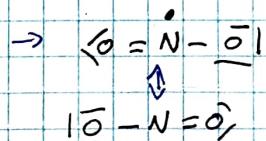
ex: H<sub>2</sub>O:



NH<sub>3</sub>:



ex: NO<sub>2</sub>: 17e<sup>-</sup>

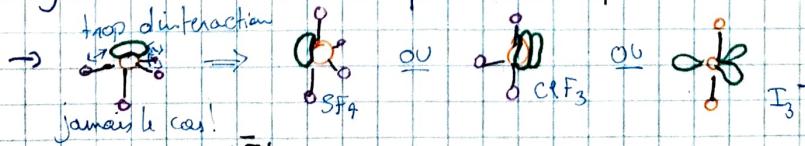


extra: le NO<sub>2</sub> fait partie des NO<sub>x</sub>, au cœur du nuage dieselgate

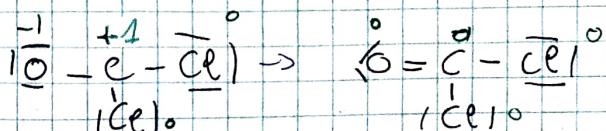
ex: N<sub>2</sub>O:  $\text{IN} - \text{N} - \text{O}$  →  $\text{IN} \equiv \text{N} - \text{O}$  →  $\text{N} = \text{N} = \text{O}$

16e<sup>-</sup>: mais  $X(\text{O}) > X(\text{N})$  donc ↑ est la borne

③ Lorsqu'il y a J liaisons effectives\*, les doublets non-liants vont toujours se mettre en position équatoriale (et non axiale)



ex: SF<sub>4</sub>   
34e<sup>-</sup> → bascule



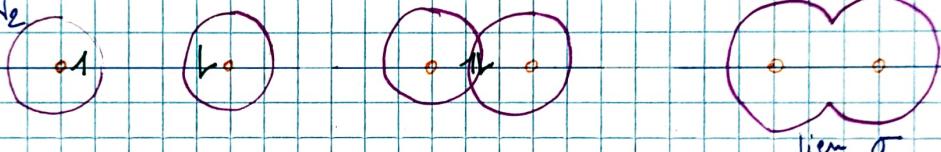
## 3.5 Théorie du lien de valence et hybridation

- Théorie basée sur la mécanique quantique
- Les orbitales atomiques peuvent se recouvrir pour former des liens chimiques

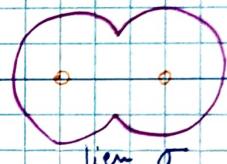
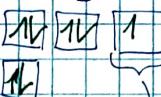
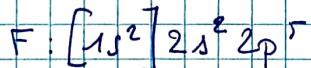
### 3.5.1 Règles du départ

- [1] Lien chimique = recouvrement d' $\sigma$  de valence
- [2] max et appariés peuvent être partagé entre 2 atomes dans chaque lien
- [3] Plus le recouvrement est important, plus le lien est fort
- [4] → lien  $\sigma$ : recouvrement d' $\sigma$  le long de l'axe internucléaire
- lien  $p\sigma$ : recouvrement d' $\sigma$  au dessus et en dessous (autour) de l'axe internucléaire

ex: He

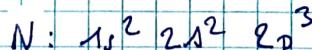


ex: HF(g)



lien  $\sigma$

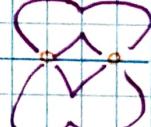
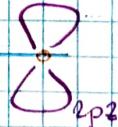
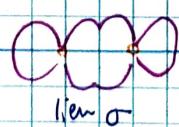
ex: N<sub>2</sub>(g)



$IN \equiv NK$  → non liants  
de 1s<sup>2</sup>

→ rempli → pas de liaison

lien  $\pi$  des 2p<sub>x</sub>  
2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>



lien  $\pi$

### 3.5.2 Promotion de valence

La théorie du lien de valence tombe très vite face à des problèmes, par ex. avec le C: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>2</sup> et H: 1s<sup>1</sup> pour former du CH<sub>4</sub>. Pour ce faire, on va prendre un e<sup>-</sup> de 2s<sup>2</sup> pour le "monter" à 2p<sup>2</sup>  $\Rightarrow$  C: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>1</sup> 2p<sup>3</sup>: c'est la promotion de valence. Mais ça ne suffit pas.

Hybridations

- ① Permet d'expliquer certaines structures ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , ...)
- théorie d'hybridations atomiques
- ② Mélange d'O.A pour former des orbitales spéciales utilisées dans une liaison
- ③ Minimise la répulsion entre  $e^-$  (électrostatique + Pauli)
- ④ Principalement pour des éléments légers (C, N, O, F, ...)
- ⑤ Le # total d'orbitales est conservé
- ⑥ Prévoir une géométrie avec la th. du lien de valence
  - Dessiner le modèle de Lewis
  - Besoin d'une hybridation?

→ NON si les cations s'assemblent selon la géométrie des O.A. originelles (ex:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{PH}_3$ , ...)

→ Oui: calculer le # du lien effectifs

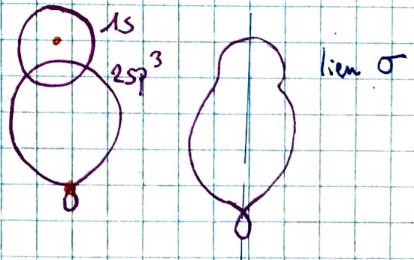
$\text{Na}, \text{CaH}_2, \text{CO}$	2 liens effectifs → hybridat° $\text{sp}$	
$\text{C}_2\text{H}_6, \text{CH}_3\text{COOK}$	3 liens effectifs → hybridat° $\text{sp}^2$	
$\text{CH}_4$	4 liens effectifs → hybridat° $\text{sp}^3$	
$\text{BF}_3$	5 liens effectifs → hybridat° $\text{sp}^3\text{d}$	
$\text{SF}_6, \text{PCl}_5$	6 liens effectifs → hybridat° $\text{sp}^3\text{d}^2$	

## ⑦ Exemples

**$\text{sp}^3$**  Une orbitale s et 3 orbitales p  
 $\rightarrow$  4 O.  $\text{sp}^3$

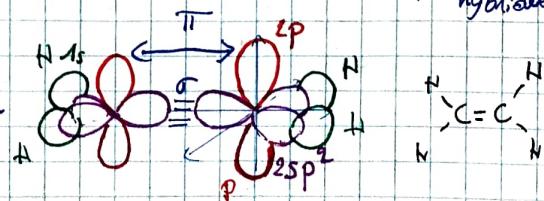
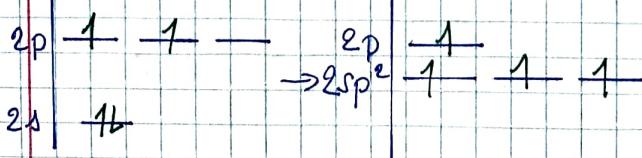
$\rightarrow$  le C dans  $\text{CH}_4$

$\begin{array}{c} 1s \\   \\ 2s \end{array}$	$\begin{array}{ccccc} 1 & 1 & - & - & - \end{array}$	$\rightarrow$	$\begin{array}{cccc} 1 & 1 & 1 & 1 \end{array}$	
--	--	---------------	---	--



4 orbitales dégénérées (de même énergie) en forme tétraédrique

**$\text{sp}^2$**  1 orbitale s et 2 orbitales p → 3 O.  $\text{sp}^2$  et 1 orbitale p (non hybridée)  
 $\rightarrow$  le C dans  $\text{C}_2\text{H}_4$



② Il n'y a pas de liaison  $\pi$  sans liaison sigma  $\sigma$

**[SP]** 1 orbitale  $\sigma$  et 1 orbitale  $p \rightarrow 2$  O. sp et 2 O. p

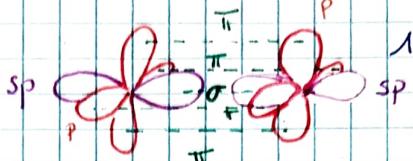


ex:  $N_2$   $IN = N$

ex:  $C_2H_2$



1 lien  $\sigma$  et 2 liens  $\pi$



**[ $SP^3d$ ]** 1 orbitale  $s$ , 3 orbitales  $p$  et 1 orbitale  $d$   $\rightarrow 5$  O.  $sp^3d$

**[ $SP^3d^2$ ]** 1 orbitale  $s$ , 3 orbitales  $p$ , et 2 orbitales  $d$ .  $\rightarrow 6$  O.  $sp^3d^2$

ex:  $SF_6$

## 3.6 Théorie des orbitales moléculaires

ex:  $O_2(l)$  avec un puissant aimant se colle à celui-ci.  
car  $O_2(l)$  est paramagnétique (car  $e^-$  non apparié)

① Basée sur la mécanique quantique

② combinaison des orbitales atomiques

### 3.6.1 Idées de départ

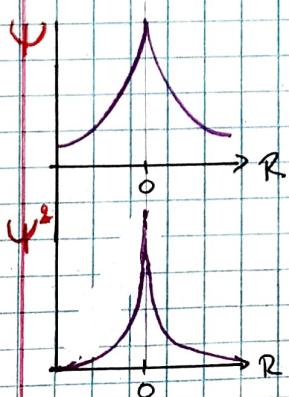
① Modèle du lien de valence: 1. O.M. = recouvrement 2 O.A.

② Théorie des O.M.: représentée par une combilide 2 O.A. qui décrit la probabilité de présence d'un  $e^-$  d'une molécule en chaque point de l'espace. (L.C.A.O)

$\rightarrow$  Satisfait Pauli et Hund

$\rightarrow$  donne des infos sur l'énergie (stabilité) de la molécule et du lien dia/para-magnétisme

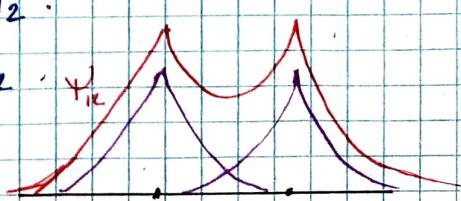
### 3.6.2 Molécule homonucléaire: $H_2$



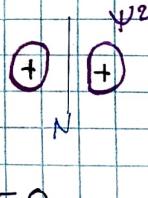
$$\Psi_{12} = \Psi_1 + \Psi_2 \quad \text{O.M. liante}$$

$$\Psi_{12} = \Psi_1 - \Psi_2 \quad \text{O.M. anti-liante}$$

$\rightarrow 2$  O.M pour 2 O.A  $\rightarrow$  OK



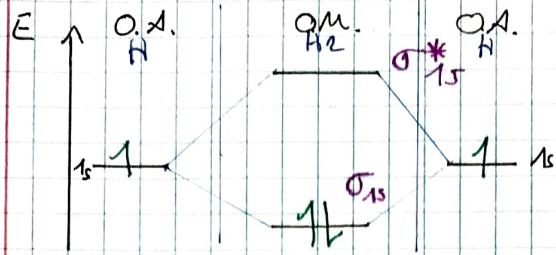
$\psi^2$



$\text{Nœud où } \psi^2 = 0$

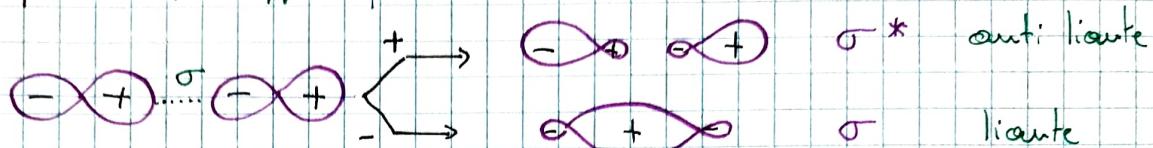
### 3.6.3 Diagrammes d'énergie des OM

1s

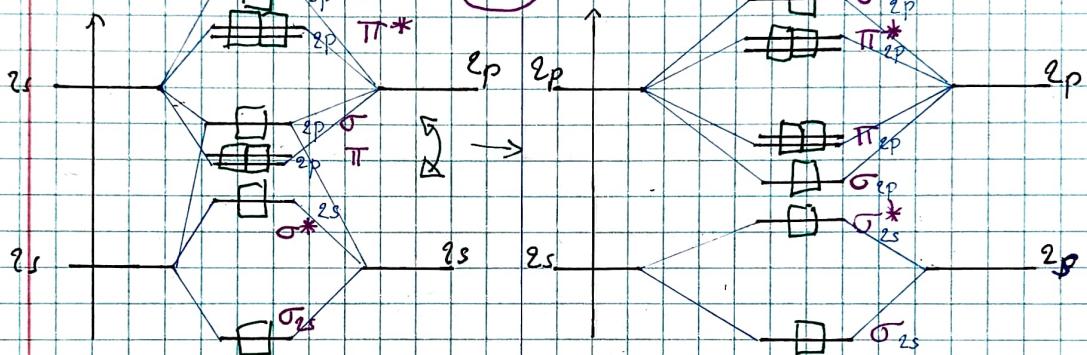
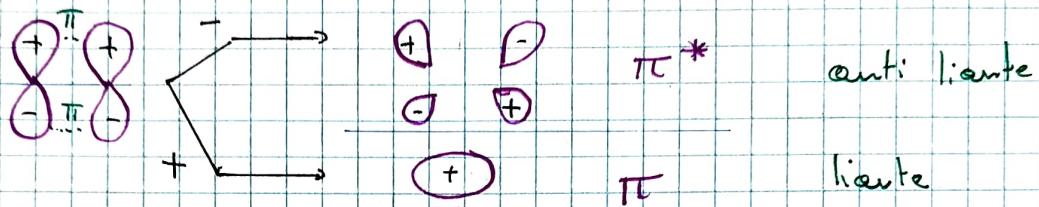


○ ○ σ\* anti-liante  
○ ○ σ liante

2p<sub>x</sub>



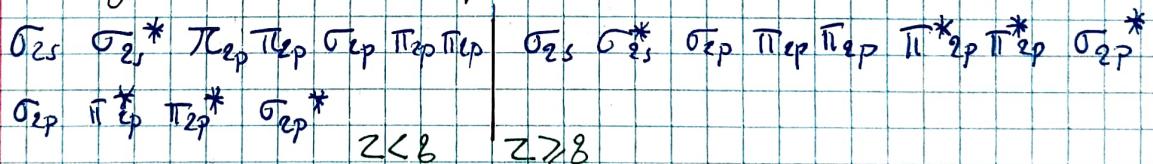
2p<sub>y</sub>



Molécules diatomiques hétéronucléaires ou homonucléaires légères ( $Z < 8$ )

Molécules diatomiques homonucléaires lourdes ( $Z \geq 8$ )

### 3.6.4 Configuration électronique de valence



3.6.5 Onde de liaison =  $\frac{\# e^- \text{ liants} - \# e^- \text{ anti liants}}{2}$

OL → représentatif de la force de liaison

### 3.6.6 Diamagnétisme et paramagnétisme

paramagnétique : moment magnétique total  $\neq 0$  :  $\exists e^-$  non apparié

diamagnétique : moment magnétique total = 0 : 0 e<sup>-</sup> non apparié

→ dépend du # d'e<sup>-</sup> célibataire

① une molécule para. mise dans un champ H s'oriente et

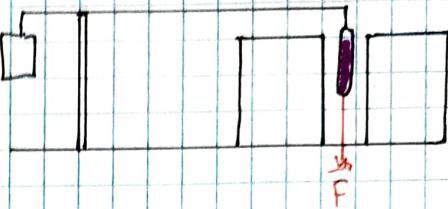
accroît le champ magnétique

X 27

③ Une molécule diamagnétique placée dans un champ  $H$  crée un champ  $\vec{H}$  induit opposé à celui-ci.

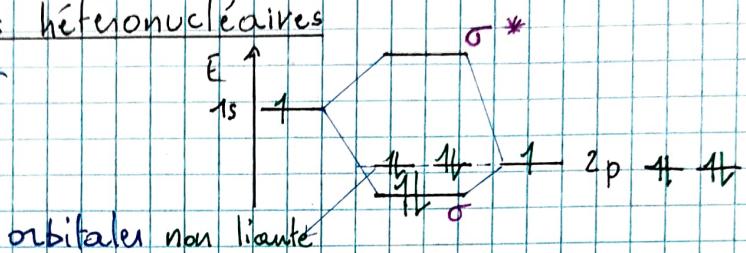
④ Balance de Gray

- détecter les molécules dia et para-magnétique
- crée une force  $F$  mesurable



### 3.6.7 Molécules hétéronucléaires

ex: HF



## 3.7 MODÈLE DU CHAMP CRISTALLIN

① À propos des éléments de transition

② Les molécules présentent des liaisons coordinatives (complexes de coordination) ex: Ni<sup>2+</sup>, [Cu(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>

③ L'atome / l'ion central contient des orbitales d

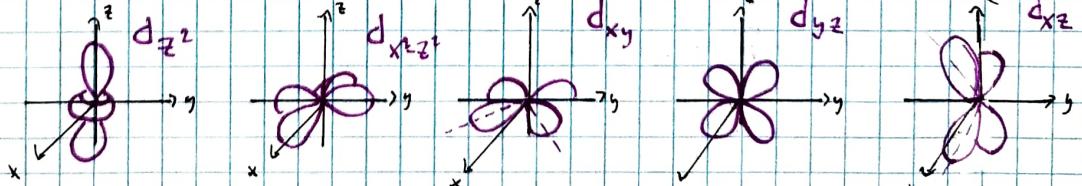
### 3.7.1 Hypothèse

① Les ligands sont des charges négatives ponctuelles

② La liaison métal-ligand est entièrement ionique

③ Toutes les orbitales d ne sont pas déstabilisées de la même manière,  
→ Il y a levée de dégénérescence (ou splitting): apparition d'une

$\Delta E$  dans les orbitales d.

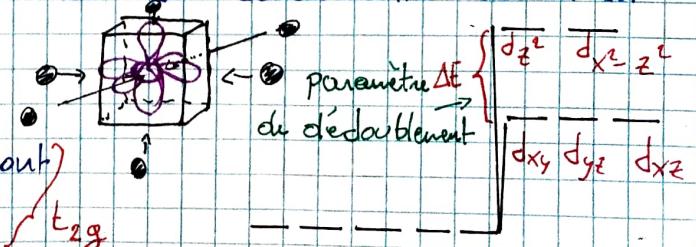


ex: 6 ligands sur les orbitales d: déstabilisation surtout des

O.A.  $d_z^2$  et  $d_{x^2-z^2}$   
 $e_g$

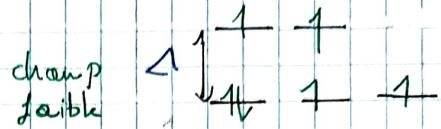
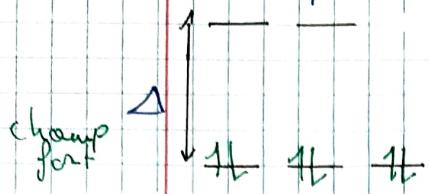
→ les autres orbitales seront

moins déstabilisées



### 3.7.2 Information accessibles

- ② On différencie les composés "champ fort" (grand paramètre de dédoublement  $\Delta E$ , bas spin) et ceux à "champ faible" ( $\Delta E$  petit, haut spin)



→ bas spin car tous les  $e^-$  sont appariés

→ 4e<sup>-</sup> non appariés, permet d'expliquer le magnétisme

- ③ Permet d'expliquer le dia/para magnétisme des complexes de coordination (# d'e<sup>-</sup> non appariés) et leur couleur (  $\Delta E$  se trouve souvent dans la gamme d'E qui correspond aux photons perceptibles par notre œil )

$$E = h\nu$$

## 3.8 INTRO A LA SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE

- ① Transition d'E de vibration: il est possible d'absorber du rayement en excitant ces E. vibrationnelle . → quantifiée
- ② Transition d'E. de rotation: plus faible, s'ajoute aux vibrations → interaction molécule - photon très compliquée  
→ Spectre de bandes (>< spectre de raye pour les caténanes) ↳ quantifiée

### ③ Spectroscopie infrarouge

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ): # du  $\lambda$  dans 1 cm

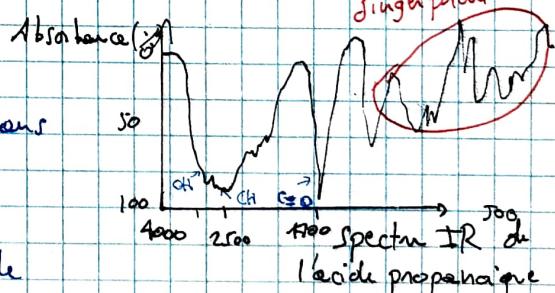
Proportionnel à l'E.

→ Permet de déterminer la structure de molécule inconnue :

Fingerprint: trop complexe pour analyses

### ④ Fluorescence

→ Capacité d'absorber des photons de basse E et d'en réemettre à plus haute E.



C-H → 3000

C=C → 1600

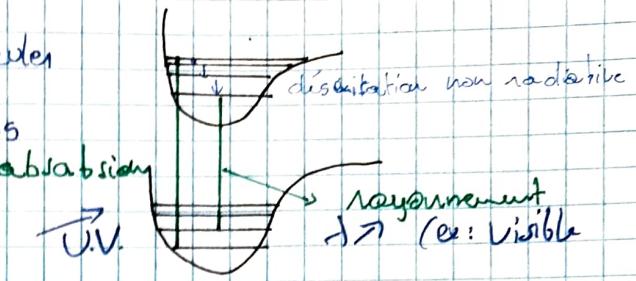
C≡C → 2200

C-O → 1200

C=O → 1700

O-H → 3620

③ On peut incorporer des molécules arguments pour la tensio plus blanche



## CHAPITRE 4 : ÉTATS DE LA MATIÈRE

### 4.1 L'ETAT GAZEUX

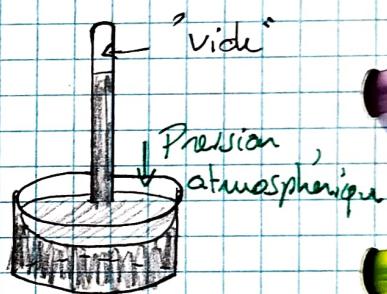
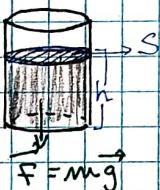
#### ① Propriétés générales des gaz

- remplissent uniformément tout récipient
- "mischibl" en toutes proportion
- exerce une pression sur leur environnement

#### ② Baromètre de Torricelli (1643)

$$P = \frac{F}{S} = \frac{\cancel{masse}}{\cancel{S}} g = \frac{P S h}{S}$$

$$P = \rho g h$$



#### ③ Pression

##### ④ Force par unité d'aire

⑤ Unité SI:  $N/m^2 = 1 \text{ Pascal (Pa)}$

⑥ 1 atmosphère = 1 atm =  $760 \text{ mm Hg}$  = 760 Torr  
 $= 101325 \text{ Pa} \rightarrow p_{\text{normale}}$

⑦ 1 bar = 100 000 Pa (pression standard)

### 4.1.1 Le gaz parfait

⑧ Loi de Boyle:  $P \cdot V = \text{constante}$  (à  $T^\circ$  constante)

$P_1 V_1 = P_2 V_2$  ~ seulement aux basses pressions

⑨ Au niveau microscopique, la pression  $\approx$  # de particule qui frappe la surface

⑩ Un gaz parfait obéit à la loi de Boyle

⑪ Loi de Charles  $V = b T$  où  $b$  est un constante de proportion.

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (\text{à } P \text{ constante})$$

→ permet de calculer le  $0^\circ \text{C}$  absolu