

Molécules et solvants

Julien Cubizolles

Lycée Louis le Grand

vendredi 27 janvier 2022

Molécules et solvants

Julien Cubizolles

Lycée Louis le Grand

vendredi 27 janvier 2022

1. Atomes et éléments

2. Structure moléculaire

3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (HP)

4. Interactions moléculaires

5. Solvants moléculaires

1. Atomes et éléments

1.1 Structure atomique

1.2 Classification périodique des éléments

1.3 Électronégativité

2. Structure moléculaire

3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (HP)

4. Interactions moléculaires

5. Solvants moléculaires

Noyau et électrons

Définition (Atome)

Un **atome** est une entité électriquement neutre, constituée d'un noyau chargé positivement et de n_e électrons chargés négativement liés au noyau et formant le *cortège électronique*.

Le **noyau** est formé de $n_p = n_e$ **protons** chargés positivement, et de n_n **neutrons**, électriquement neutres.

Un **ion** est une entité électriquement chargée, formée par ajout ou retrait d'électrons d'un atome (ou d'une molécule). C'est un **cation** (resp. **anion**) si sa charge est positive (resp. négative).

Noyau et électrons

Définition (Atome)

Un **atome** est une entité électriquement neutre, constituée d'un noyau chargé positivement et de n_e électrons chargés négativement liés au noyau et formant le *cortège électronique*.

Le **noyau** est formé de $n_p = n_e$ **protons** chargés positivement, et de n_n **neutrons**, électriquement neutres.

Un **ion** est une entité électriquement chargée, formée par ajout ou retrait d'électrons d'un atome (ou d'une molécule). C'est un **cation** (resp. **anion**) si sa charge est positive (resp. négative).

- ▶ le rayon atomique varie en fonction de l'atome : par exemple
 $H \simeq 0,5 \text{ \AA} = 5 \cdot 10^{-11} \text{ m}$

Noyau et électrons

Définition (Atome)

Un **atome** est une entité électriquement neutre, constituée d'un noyau chargé positivement et de n_e électrons chargés négativement liés au noyau et formant le *cortège électronique*.

Le **noyau** est formé de $n_p = n_e$ **protons** chargés positivement, et de n_n **neutrons**, électriquement neutres.

Un **ion** est une entité électriquement chargée, formée par ajout ou retrait d'électrons d'un atome (ou d'une molécule). C'est un **cation** (resp. **anion**) si sa charge est positive (resp. négative).

- ▶ le rayon atomique varie en fonction de l'atome : par exemple
 $H \simeq 0,5 \text{ \AA} = 5 \cdot 10^{-11} \text{ m}$
- ▶ rayon noyau $\simeq 1 \text{ fm} = 1 \cdot 10^{-15} \text{ m}$, $2 \cdot 10^{-6}$ fois plus petit

Charge

Définition (Nombre de charge Z)

La charge q de tout objet physique est un multiple de la **charge élémentaire** e dont la valeur est, par définition :

$e = 1,602\,176\,634 \cdot 10^{-19} \text{ C}$. On a :

électron $q_e = -e < 0$,

proton $q_p = +e > 0$,

neutron $q_n = 0$.

La neutralité d'un atome implique $n_e = n_p$. On désigne par $Z = n_p$ le **nombre de charge** ou **numéro atomique**.

Charge

Définition (Nombre de charge Z)

La charge q de tout objet physique est un multiple de la **charge élémentaire** e dont la valeur est, par définition :

$e = 1,602\,176\,634 \cdot 10^{-19} \text{ C}$. On a :

électron $q_e = -e < 0$,

proton $q_p = +e > 0$,

neutron $q_n = 0$.

La neutralité d'un atome implique $n_e = n_p$. On désigne par $Z = n_p$ le **nombre de charge** ou **numéro atomique**.

- ▶ charge du noyau $q = Ze$, charge totale des électrons $-q = -Ze$.
- ▶ n_n (neutrons) sans rapport immédiat avec n_p .

Masse

La masse m de l'atome dépend de Z et du nombre de neutrons

Masse

La masse m de l'atome dépend de Z et du nombre de neutrons

Définition (Nombre de masse A)

On nomme **nombre de masse**, noté A le nombre de nucléons
 $A = n_p + n_n$ d'un noyau. Avec les masses :

électron $m_e = 9,109\,382\,69(16) \cdot 10^{-31} \text{ kg},$

proton $m_p = 1,672\,621\,71(29) \cdot 10^{-27} \text{ kg},$

neutron $m_n = 1,674\,927\,28(29) \cdot 10^{-27} \text{ kg},$

on peut **approximer** la masse m_a d'un atome ou ion selon $m_a \simeq A m_p$.

Masse

Définition (Nombre de masse A)

On nomme **nombre de masse**, noté A le nombre de nucléons $A = n_p + n_n$ d'un noyau. Avec les masses :

électron $m_e = 9,10938269(16) \cdot 10^{-31} \text{ kg}$,

proton $m_p = 1,67262171(29) \cdot 10^{-27} \text{ kg}$,

neutron $m_n = 1,67492728(29) \cdot 10^{-27} \text{ kg}$,

on peut **approximer** la masse m_a d'un atome ou ion selon $m_a \simeq Am_p$.

- ▶ $m_p \simeq m_n \simeq 1800 \times m_e \gg m_e$: la masse des électrons est négligeable.
- ▶ $m_a < n_p m_p + n_n m_n + n_e m_e$ en raison de **énergie de liaison nucléaire**.

Élément chimique

la réactivité chimique est gouvernée par la structure électronique :
seul Z importe pour la chimie

Élément chimique

la réactivité chimique est gouvernée par la structure électronique :
seul Z importe pour la chimie

Définition (Élément chimique)

Un **élément chimique** χ est caractérisé par son nombre de charge Z .

Un **corps pur** est constitué d'une seule espèce chimique.

Un **corps pur simple** (resp. **composé**) est constitué d'un seul (resp. de plusieurs) élément.

Élément chimique

Définition (Élément chimique)

Un **élément chimique** χ est caractérisé par son nombre de charge Z .

Un **corps pur** est constitué d'une seule espèce chimique.

Un **corps pur simple** (resp. **composé**) est constitué d'un seul (resp. de plusieurs) élément.

élément Cu($Z = 29$) se retrouve dans plusieurs **espèces chimiques**

Élément chimique

Définition (Élément chimique)

Un **élément chimique** χ est caractérisé par son nombre de charge Z .

Un **corps pur** est constitué d'une seule espèce chimique.

Un **corps pur simple** (resp. **composé**) est constitué d'un seul (resp. de plusieurs) élément.

élément Cu($Z = 29$) se retrouve dans plusieurs **espèces chimiques**

- Le cristal **Cu_s** : un corps pur simple.

Élément chimique

Définition (Élément chimique)

Un **élément chimique** χ est caractérisé par son nombre de charge Z .

Un **corps pur** est constitué d'une seule espèce chimique.

Un **corps pur simple** (resp. **composé**) est constitué d'un seul (resp. de plusieurs) élément.

élément Cu($Z = 29$) se retrouve dans plusieurs **espèces chimiques**

- ▶ Le cristal Cu_s : un corps pur simple.
- ▶ Le cristal d'hydroxyde de cuivre CuOH_{2s} : un corps pur composé.

Élément chimique

Définition (Élément chimique)

Un **élément chimique** χ est caractérisé par son nombre de charge Z .

Un **corps pur** est constitué d'une seule espèce chimique.

Un **corps pur simple** (resp. **composé**) est constitué d'un seul (resp. de plusieurs) élément.

élément Cu($Z = 29$) se retrouve dans plusieurs **espèces chimiques**

- ▶ Le cristal Cu_s : un corps pur simple.
- ▶ Le cristal d'hydroxyde de cuivre CuOH_2s : un corps pur composé.
- ▶ L'ion Cu^{2+} en solution : une association de molécules de H_2O et d'ions Cu^{2+} .

Isotope

la configuration du noyau joue sur réactivité **nucléaire**

Définition (Définition)

Les **isotopes** d'un élément chimique sont des atomes de même numéro atomique Z mais de nombre de masse A différents. Ils sont présents naturellement dans des proportions différentes, caractérisées par leur **abondance naturelle**.

Isotope

la configuration du noyau joue sur réactivité **nucléaire**

Définition (Définition)

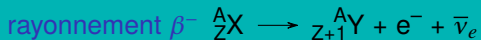
Les **isotopes** d'un élément chimique sont des atomes de même numéro atomique Z mais de nombre de masse A différents. Ils sont présents naturellement dans des proportions différentes, caractérisées par leur **abondance naturelle**.

- ▶ mêmes n_p et n_e , mais m_a différentes.
- ▶ propriétés physiques très différentes, propriété chimiques très proches
- ▶ un atome est noté ${}_Z^AX$: ${}_6^{12}\text{C}$ (abondance 98,9%) ; ${}_6^{13}\text{C}$ (abondance 1,1%) et ${}_6^{14}\text{C}$ ($1 \cdot 10^{-12}$, instable) sont trois **isotopes** de l'**élément carbone**
- ▶ ${}_{92}^{238}\text{U}$: 99,27% de l'uranium naturel
- ▶ ${}_{92}^{235}\text{U}$: 0,72% de l'uranium naturel est le seul fissile, utilisé dans

Stabilité

certains noyaux sont **instables** et se transmutent spontanément selon des réactions **nucléaires**, principalement

Définition (Principales réactions nucléaires)

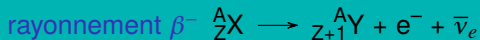


Exemple (Réactions nucléaires)

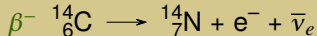
Stabilité

certains noyaux sont **instables** et se transmutent spontanément selon des réactions **nucléaires**, principalement

Définition (Principales réactions nucléaires)



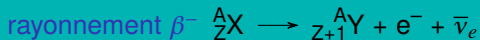
Exemple (Réactions nucléaires)



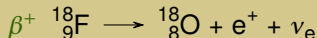
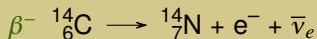
Stabilité

certains noyaux sont **instables** et se transmutent spontanément selon des réactions **nucléaires**, principalement

Définition (Principales réactions nucléaires)



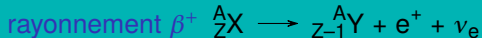
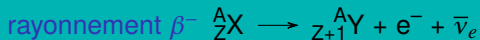
Exemple (Réactions nucléaires)



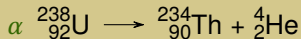
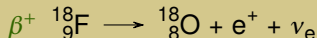
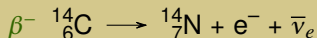
Stabilité

certains noyaux sont **instables** et se transmutent spontanément selon des réactions **nucléaires**, principalement

Définition (Principales réactions nucléaires)



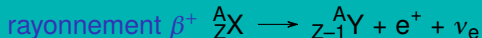
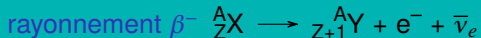
Exemple (Réactions nucléaires)



Stabilité

certains noyaux sont **instables** et se transmutent spontanément selon des réactions **nucléaires**, principalement

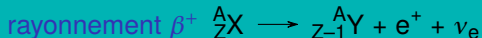
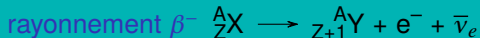
Définition (Principales réactions nucléaires)



Stabilité

certaines noyaux sont **instables** et se transmutent spontanément selon des réactions **nucléaires**, principalement

Définition (Principales réactions nucléaires)

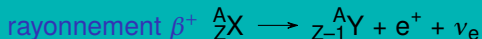


- l'élément chimique change : **transmutation**

Stabilité

certains noyaux sont **instables** et se transmutent spontanément selon des réactions **nucléaires**, principalement

Définition (Principales réactions nucléaires)

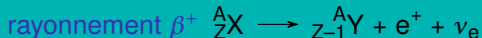


- ▶ l'élément chimique change : **transmutation**
- ▶ $\beta^- : n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}_e$

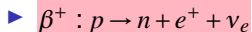
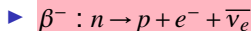
Stabilité

certains noyaux sont **instables** et se transmutent spontanément selon des réactions **nucléaires**, principalement

Définition (Principales réactions nucléaires)



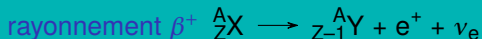
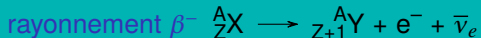
► l'élément chimique change : **transmutation**



Stabilité

certains noyaux sont **instables** et se transmutent spontanément selon des réactions **nucléaires**, principalement

Définition (Principales réactions nucléaires)



- ▶ l'élément chimique change : **transmutation**
- ▶ $\beta^- : n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}_e$
- ▶ $\beta^+ : p \rightarrow n + e^+ + \nu_e$
- ▶ émission d'électrons e^- , de positron e^+ , de neutrino électronique ν_e ou d'antineutrino électronique $\bar{\nu}_e$

Stabilité

certains noyaux sont **instables** et se transmutent spontanément selon des réactions **nucléaires**, principalement

Définition (Principales réactions nucléaires)

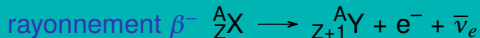


- ▶ l'élément chimique change : **transmutation**
- ▶ $\beta^- : n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}_e$
- ▶ $\beta^+ : p \rightarrow n + e^+ + \nu_e$
- ▶ émission d'électrons e^- , de positron e^+ , de neutrino électronique ν_e ou d'antineutrino électronique $\bar{\nu}_e$
- ▶ le nombre de masse ne change pas pour les radioactivités β

Stabilité

certains noyaux sont **instables** et se transmutent spontanément selon des réactions **nucléaires**, principalement

Définition (Principales réactions nucléaires)



- ▶ l'élément chimique change : **transmutation**
- ▶ $\beta^- : n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}_e$
- ▶ $\beta^+ : p \rightarrow n + e^+ + \nu_e$
- ▶ émission d'électrons e^- , de positron e^+ , de neutrino électronique ν_e ou d'antineutrino électronique $\bar{\nu}_e$
- ▶ le nombre de masse ne change pas pour les radioactivités β
- ▶ souvent le noyau produit sera dans un état excité et retombera en émettant un photon γ

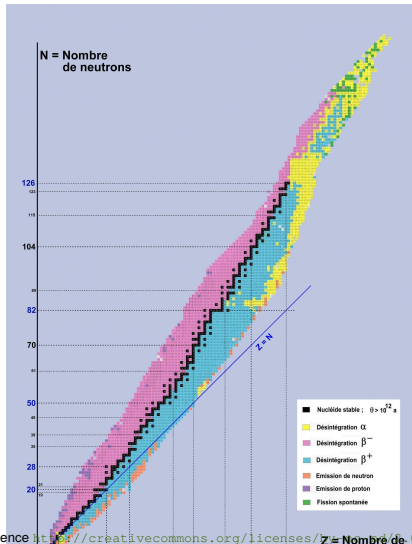
Durée de vie

Définition (Durée de vie)

Les désintégrations radioactives d'un noyau instable obéissent à des cinétiques d'ordre 1, caractérisées par leur temps de demi-réaction nommé **période radioactive**, notée T .

- ▶ un noyau est dit **stable** si $T \geq 1 \cdot 10^{12}$ an
- ▶ $^{14}_6\text{C}$: $T = 5,7 \cdot 10^3$ an (datation)
- ▶ $^{18}_9\text{F}$: $T = 1,1 \cdot 10^2$ min (imagerie médicale PET)

Vallée de stabilité



- ▶ $N \approx Z$ pour les noyaux stables à faible Z
- ▶ β^- quand il y a excédent de neutrons
- ▶ β^+ quand il y a excédent de protons
- ▶ α seulement pour des très lourds

Masses atomique et molaire

la masse d'un isotope est légèrement inférieure à $A m_p$

Masses atomique et molaire

Définition (Mole)

Une **mole** est la quantité de matière d'un système contenant $6,022\,140\,76 \cdot 10^{23}$ entités.

Le **nombre d'Avogadro** est le nombre d'entités dans une mole. Sa valeur est donc :

$$\mathcal{N}_A = 6,022\,140\,76 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Masses atomique et molaire

Définition (Masse atomique)

La **masse molaire atomique d'un isotope** A_ZX , notée $M({}^A_ZX)$, est la masse d'une mole de A_ZX .

La **masse molaire atomique d'un élément** X , notée $M(X)$, est la moyenne pondérée des masses molaires atomiques des isotopes de X , en proportion de leur abondance naturelle.

Masses atomique et molaire

Définition (Masse atomique)

La **masse molaire atomique d'un isotope** A_ZX , notée $M({}^A_ZX)$, est la masse d'une mole de A_ZX .

La **masse molaire atomique d'un élément** X , notée $M(X)$, est la moyenne pondérée des masses molaires atomiques des isotopes de X , en proportion de leur abondance naturelle.

- ▶ on utilise aussi l'unité de masse atomique u définie comme $1/12$ de la masse d'un atome de ${}^{12}_6C$: la masse atomique de ${}^{12}_6C$ est 12.
- ▶ on a $1 u \simeq 1,66053886(28) \cdot 10^{-27} \text{ kg} \simeq m_p \simeq m_n$
- ▶ $M(U) = 238,02891 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, proche de celle de l'isotope majoritaire : ${}^{238}_{92}U(99,3\%)$, de même $M(C) = 12,011 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ légèrement supérieure à $M({}^{12}_6C)$ à cause des isotopes plus lourds

Défaut de masse

- ▶ $m(\text{He}) = 4.002602u$, $m_p = 1,007\,276\,466\,61\,u$, $m_n = 1,008\,664\,915\,96u$,
 $m_e = 15,485\,799\,096\,5 \cdot 10^{-4}u$
- ▶ $(m(\text{He}) - 2m_p - 2m_n)c^2 = -27\text{MeV} \equiv \Delta mc^2$: énergie de liaison d'un noyau de He
- ▶ le défaut de masse Δm donne l'ordre de grandeur de l'énergie libérée par la fusion nucléaire de noyaux légers

1. Atomes et éléments

1.1 Structure atomique

1.2 Classification périodique des éléments

1.3 Électronégativité

2. Structure moléculaire

3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (HP)

4. Interactions moléculaires

5. Solvants moléculaires

Configuration électronique d'un atome

- ▶ la mécanique quantique prédit que les électrons se répartissent dans des couches et sous-couches nommées **orbitales atomiques**
- ▶ leur nomenclature est la même pour **tous** les éléments, quel que soit Z

couches correspondent à un nombre **quantique n** :

n	1	2	3	4	5...
nom	K	L	M	N	O + alphabet

Configuration électronique d'un atome

- la mécanique quantique prédit que les électrons se répartissent dans des couches et sous-couches nommées **orbitales atomiques**
- leur nomenclature est la même pour **tous** les éléments, quel que soit Z

couches correspondent à un nombre quantique n :

n	1	2	3	4	5...
nom	K	L	M	N	O + alphabet

sous-couches correspondent à un autre nombre quantique l

l	0	1	2	3	4	5 ...
nom	s	p	d	f	g	h + alphabet

Configuration électronique d'un atome

- la mécanique quantique prédit que les électrons se répartissent dans des couches et sous-couches nommées **orbitales atomiques**
- leur nomenclature est la même pour **tous** les éléments, quel que soit Z

couches correspondent à un nombre **quantique n** :

n	1	2	3	4	5...
nom	K	L	M	N	O + alphabet

sous-couches correspondent à un autre nombre quantique **l**

l	0	1	2	3	4	5 ...
nom	s	p	d	f	g	h + alphabet

la sous-couche correspondant à $n = 3, l = 2$ sera notée **$3d$**

Tableau périodique

- ▶ en classant les éléments par Z croissants, ils présentent **périodiquement** des réactivités chimiques similaires,
- ▶ on peut les classer dans un tableau

Tableau périodique

- ▶ en classant les éléments par Z croissants, ils présentent **périodiquement** des réactivités chimiques similaires,
- ▶ on peut les classer dans un tableau

Tableau périodique de Mendéléïev

Le tableau périodique de Mendeleïev associe **une case à chaque élément chimique** et les ordonne par nombre de charge Z croissant. Il est composé :

- ▶ de 7 lignes, nommées **périodes**,
- ▶ de 18 colonnes.

On y définit également les **blocs** s, p, d, f selon la dernière sous-couche partiellement remplie.

Tableau

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
II	1s																	1s
II	2s												2p					
III	3s												3p					
IV	4s							3d					4p					
V	5s							4d					5p					
VI	6s	La						5d					6p					
VII	7s	Ac						6d					7p					

Électrons de cœur et de valence

au sein d'un atome on distingue les électrons selon la sous-couche qu'ils occupent

Électrons de cœur et de valence

au sein d'un atome on distingue les électrons selon la sous-couche qu'ils occupent

Définition (Électrons de valence et de cœur)

Les **électrons de valence** sont ceux situés dans les dernières sous-couches ns np et les sous couches $(n-1)d$; $(n-2)f$ si elles ne sont pas pleines. Les électrons des sous couches d'énergie inférieure sont les **électrons de cœur**.

Les propriétés chimiques dépendent uniquement des électrons de valence qui peuvent « accueillir » d'autres électrons dans les O.A. de leur couche de valence pour former des liaisons chimiques

Électrons de cœur et de valence

Définition (Électrons de valence et de cœur)

Les **électrons de valence** sont ceux situés dans les dernières sous-couches ns np et les sous couches $(n-1)d$; $(n-2)f$ si elles ne sont pas pleines. Les électrons des sous couches d'énergie inférieure sont les **électrons de cœur**.

Les propriétés chimiques dépendent uniquement des électrons de valence qui peuvent « accueillir » d'autres électrons dans les O.A. de leur couche de valence pour former des liaisons chimiques

- ▶ $O:Z = 8 :$

Électrons de cœur et de valence

Définition (Électrons de valence et de cœur)

Les **électrons de valence** sont ceux situés dans les dernières sous-couches ns np et les sous couches $(n-1)d$; $(n-2)f$ si elles ne sont pas pleines. Les électrons des sous couches d'énergie inférieure sont les **électrons de cœur**.

Les propriétés chimiques dépendent uniquement des électrons de valence qui peuvent « accueillir » d'autres électrons dans les O.A. de leur couche de valence pour former des liaisons chimiques

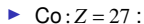
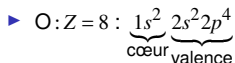
- ▶ $O:Z = 8 :$

Électrons de cœur et de valence

Définition (Électrons de valence et de cœur)

Les **électrons de valence** sont ceux situés dans les dernières sous-couches ns np et les sous couches $(n-1)d$; $(n-2)f$ si elles ne sont pas pleines. Les électrons des sous couches d'énergie inférieure sont les **électrons de cœur**.

Les propriétés chimiques dépendent uniquement des électrons de valence qui peuvent « accueillir » d'autres électrons dans les O.A. de leur couche de valence pour former des liaisons chimiques

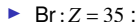
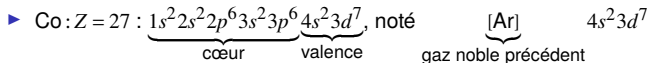
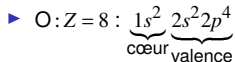


Électrons de cœur et de valence

Définition (Électrons de valence et de cœur)

Les **électrons de valence** sont ceux situés dans les dernières sous-couches ns np et les sous couches $(n-1)d$; $(n-2)f$ si elles ne sont pas pleines. Les électrons des sous couches d'énergie inférieure sont les **électrons de cœur**.

Les propriétés chimiques dépendent uniquement des électrons de valence qui peuvent « accueillir » d'autres électrons dans les O.A. de leur couche de valence pour former des liaisons chimiques

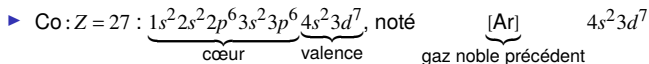
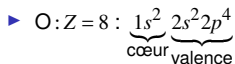


Électrons de cœur et de valence

Définition (Électrons de valence et de cœur)

Les **électrons de valence** sont ceux situés dans les dernières sous-couches ns np et les sous couches $(n-1)d$; $(n-2)f$ si elles ne sont pas pleines. Les électrons des sous couches d'énergie inférieure sont les **électrons de cœur**.

Les propriétés chimiques dépendent uniquement des électrons de valence qui peuvent « accueillir » d'autres électrons dans les O.A. de leur couche de valence pour former des liaisons chimiques



Familles chimiques

la réactivité chimique dépend du remplissage de la couche de valence

Familles chimiques

Définition (Gaz nobles $c = 18$)

- ▶ Ce sont des gaz monoatomiques neutres dans les conditions standard de température et pression ($\theta = 25^\circ\text{C}$ et $P = 1\text{ bar}$).
- ▶ Ils sont inertes chimiquement donc très stables.

Familles chimiques

Définition (Gaz nobles $c = 18$)

- ▶ Ce sont des gaz monoatomiques neutres dans les conditions standard de température et pression ($\theta = 25^\circ\text{C}$ et $P = 1\text{ bar}$).
- ▶ Ils sont inertes chimiquement donc très stables.

les autres familles tendent à acquérir, par formation de liaisons chimiques ou ionisation, la structure électronique du gaz noble le plus proche

Familles chimiques

Définition (Alcalins $c = 1$)

- ▶ ce sont des métaux réducteurs : réaction violente avec H_2O en particulier
- ▶ ils forment des cations monochargés

Familles chimiques

Définition (Alcalins $c = 1$)

- ▶ ce sont des métaux réducteurs : réaction violente avec H_2O en particulier
 - ▶ ils forment des cations monochargés
-
- ▶ $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^- + \frac{1}{2}\text{H}_2$
 - ▶ Na^+ a le même nombre d'électrons que Ne
 - ▶ les alcalino-terreux $c = 2$ forment des ions chargés $^{2+}$, ce sont aussi des réducteurs

Familles chimiques

Définition (Halogènes $c = 17$)

- ▶ ce sont des oxydants
- ▶ leur corps pur simple est constitué de molécules diatomiques, dont l'état physique dans les conditions standard dépend de la période
- ▶ ils forment des anions monochargés (Cl^- , F^-) pour s'entourer du même n_e que le gaz noble le plus proche

Familles chimiques

Définition (Halogènes $c = 17$)

- ▶ ce sont des oxydants
 - ▶ leur corps pur simple est constitué de molécules diatomiques, dont l'état physique dans les conditions standard dépend de la période
 - ▶ ils forment des anions monochargés (Cl^- , F^-) pour s'entourer du même n_e que le gaz noble le plus proche
-
- ▶ les états physiques sont $\text{F}_{2(\text{g})}$; $\text{Cl}_{2(\text{g})}$; $\text{I}_{2(\text{s})}$; $\text{Br}_{2(\text{l})}$
 - ▶ les ions sont F^- fluorure; Cl^- chlorure; Br^- bromure; I^- iodure

1. Atomes et éléments

1.1 Structure atomique

1.2 Classification périodique des éléments

1.3 Électronégativité

2. Structure moléculaire

3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (HP)

4. Interactions moléculaires

5. Solvants moléculaires

Réactivité chimique

Réactivité chimique

- ▶ la réactivité chimique traduit la tendance d'un élément à former des liaisons avec d'autres éléments

Réactivité chimique

- ▶ la réactivité chimique traduit la tendance d'un élément à former des liaisons avec d'autres éléments
- ▶ une **liaison covalente** est la mise en commun de deux électrons pour former un **doublet liant**

Réactivité chimique

- ▶ la réactivité chimique traduit la tendance d'un élément à former des liaisons avec d'autres éléments
- ▶ une **liaison covalente** est la mise en commun de deux électrons pour former un **douplet liant**
- ▶ on regarde s'il veut bien laisser son électron (pouvoir réducteur) ou en prendre (pouvoir oxydant)

Évolution du pouvoir réducteur



Évolution du pouvoir réducteur

alcalins (p=1) $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$

Évolution du pouvoir réducteur

alcalins ($p=1$) $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$

non alcalins réducteurs ($p > 1$) $\text{Na} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Al}$

Évolution du pouvoir réducteur

alcalins ($p=1$) $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$

non alcalins réducteurs ($p > 1$) $\text{Na} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Al}$

autres $\text{Si} \rightarrow \text{Ar}$ ne réagissent pas

Évolution du pouvoir réducteur

alcalins ($p=1$) $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$

non alcalins réducteurs ($p > 1$) $\text{Na} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Al}$

autres $\text{Si} \rightarrow \text{Ar}$ ne réagissent pas

réaction avec $\text{O}_{2(g)}$ tous réagissent pour donner des oxydes Na_2O ;
 MgO ; Al_2O_3 ; SiO_2 ; P_4O_{10} ; SO_3 sauf $\text{Cl}_{2(g)}$ et $\text{Ar}_{(g)}$

Évolution du pouvoir réducteur

alcalins ($p=1$) $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$

non alcalins réducteurs ($p > 1$) $\text{Na} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Al}$

autres $\text{Si} \rightarrow \text{Ar}$ ne réagissent pas

réaction avec $\text{O}_{2(g)}$ tous réagissent pour donner des oxydes Na_2O ;
 MgO ; Al_2O_3 ; SiO_2 ; P_4O_{10} ; SO_3 sauf $\text{Cl}_{2(g)}$ et $\text{Ar}_{(g)}$

- ▶ les métaux sont des bons réducteurs, surtout en bas à gauche du tableau
- ▶ les non-métaux sont de moins bons réducteurs

Évolution du pouvoir oxydant

Évolution du pouvoir oxydant

- ▶ Tous les dihalogènes F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 sont de bons oxydants

Évolution du pouvoir oxydant

- ▶ Tous les dihalogènes F_2, Cl_2, Br_2, I_2 sont de bons oxydants
- ▶ on observe (toxique) :

Évolution du pouvoir oxydant

- ▶ Tous les dihalogènes F_2, Cl_2, Br_2, I_2 sont de bons oxydants
- ▶ on observe (toxique) :
 - ▶ $F_{2(aq)} + 2 X^- \rightarrow 2 F^- + X_2$ pour $X = Cl, Br, I$: F_2 oxyde tous les ions halogénures

Évolution du pouvoir oxydant

- ▶ Tous les dihalogènes F_2, Cl_2, Br_2, I_2 sont de bons oxydants
- ▶ on observe (toxique) :
 - ▶ $F_{2(aq)} + 2 X^- \longrightarrow 2 F^- + X_2$ pour $X = Cl, Br, I$: F_2 oxyde tous les ions halogénures
 - ▶ $I_{2(aq)}$ n'oxyde aucun des halogénures

Évolution du pouvoir oxydant

- ▶ Tous les dihalogènes F_2, Cl_2, Br_2, I_2 sont de bons oxydants
- ▶ on observe (toxique) :
 - ▶ $F_{2(aq)} + 2 X^- \longrightarrow 2 F^- + X_2$ pour $X = Cl, Br, I$: F_2 oxyde tous les ions halogénures
 - ▶ $I_{2(aq)}$ n'oxyde aucun des halogénures
 - ▶ $Br_{2(aq)}$ n'oxyde que I^-

Évolution du pouvoir oxydant

- ▶ Tous les dihalogènes F_2, Cl_2, Br_2, I_2 sont de bons oxydants
- ▶ on observe (toxique) :
 - ▶ $F_{2(aq)} + 2 X^- \longrightarrow 2 F^- + X_2$ pour $X = Cl, Br, I$: F_2 oxyde tous les ions halogénures
 - ▶ $I_{2(aq)}$ n'oxyde aucun des halogénures
 - ▶ $Br_{2(aq)}$ n'oxyde que I^-

les halogènes sont des oxydants, surtout en haut

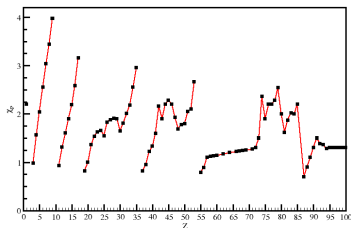
Électronégativité

lors de la formation d'une liaison entre deux atomes différents A et B,
l'un attirera plus les électrons que l'autre

Électronégativité

Définition (Électronégativité)

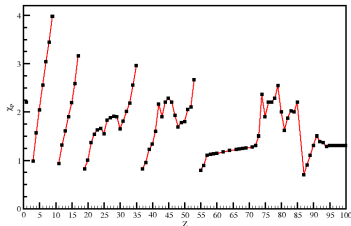
L'**électronégativité** χ_A d'un atome A est un nombre sans dimension qui traduit l'aptitude de A à attirer à lui le doublet électronique qui le lie à un autre atome B.



Électronégativité

Définition (Électronégativité)

L'**électronégativité** χ_A d'un atome A est un nombre sans dimension qui traduit l'aptitude de A à attirer à lui le doublet électronique qui le lie à un autre atome B.



- ▶ nombre positif sans dimension, de l'ordre de l'unité
- ▶ $\chi(^9\text{F}) = 3,98$
- ▶ $\chi(^{87}\text{Fr}) = 0,7$
- ▶ elle croît de bas en haut, de gauche à droite (sauf les gaz nobles)

Lien avec les propriétés

caractère métallique les électrons de valence des non-métaux, électronégatifs, ne sont pas libres de circuler

Lien avec les propriétés

caractère métallique les électrons de valence des non-métaux, électronégatifs, ne sont pas libres de circuler

caractère oxydant réducteur les meilleurs oxydants sont les plus électronégatifs puisqu'ils attirent les électrons d'une liaison

Lien avec les propriétés

caractère métallique les électrons de valence des non-métaux, électronégatifs, ne sont pas libres de circuler

caractère oxydant réducteur les meilleurs oxydants sont les plus électronégatifs puisqu'ils attirent les électrons d'une liaison

Lien avec les propriétés

caractère métallique les électrons de valence des non-métaux, électronégatifs, ne sont pas libres de circuler

caractère oxydant réducteur les meilleurs oxydants sont les plus électronégatifs puisqu'ils attirent les électrons d'une liaison

nature de la liaison chimique **liaison métallique** pour les réducteurs qui laissent des électrons de valence circuler Na ; Fe ; Au...

Lien avec les propriétés

caractère métallique les électrons de valence des non-métaux, électronégatifs, ne sont pas libres de circuler

caractère oxydant réducteur les meilleurs oxydants sont les plus électronégatifs puisqu'ils attirent les électrons d'une liaison

nature de la liaison chimique **liaison métallique** pour les réducteurs qui laissent des électrons de valence circuler Na ; Fe ; Au...

liaison covalente mise en commun d'électrons dans une paire localisée entre deux atomes d'électronégativités comparables et assez élevées : $\text{Cl}_{2(g)}$; $\text{I}_{2(s)}$; $\text{CO}_{2(g)}$...

Lien avec les propriétés

caractère métallique les électrons de valence des non-métaux, électro-négatifs, ne sont pas libres de circuler

caractère oxydant réducteur les meilleurs oxydants sont les plus électro-négatifs puisqu'ils attirent les électrons d'une liaison

nature de la liaison chimique **liaison métallique** pour les réducteurs qui laissent des électrons de valence circuler Na ; Fe ; Au...

liaison covalente mise en commun d'électrons dans une paire localisée entre deux atomes d'électro-négativités comparables et assez élevées : $\text{Cl}_{2(g)}$; $\text{I}_{2(s)}$; $\text{CO}_{2(g)}$...

liaison ionique entre deux atomes de χ très différentes, le plus électro-négatif arrache des électrons à l'autre : interaction électrostatique entre un cation et un

1. Atomes et éléments

2. Structure moléculaire

3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (HP)

4. Interactions moléculaires

5. Solvants moléculaires

- ▶ les noyaux (charge positive) des atomes d'une molécule polyatomique sont liés par certains de leurs électrons de valence (charge négative)
- ▶ ces électrons s'apparient dans des **doublets**

1. Atomes et éléments

2. Structure moléculaire

2.1 Modèle de Lewis

2.2 Liaison covalente localisée

2.3 Règle de l'octet

2.4 Élaboration d'une formule de Lewis

2.5 Extensions de la règle de l'octet

2.6 Paramètres physiques d'une liaison chimique

3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (HP)

4. Interactions moléculaires

5. Solvants moléculaires

Pour un atome

Définition (Modèle de Lewis d'un élément)

Dans le **modèle de Lewis**, un atome est représenté par le symbole de son élément, entouré de **ses seuls électrons de valence**.

- ▶ $\text{H}^\bullet : 1s$
- ▶ $\text{C} : [\text{He}]2s^2 2p^2$

1. Atomes et éléments

2. Structure moléculaire

2.1 Modèle de Lewis

2.2 Liaison covalente localisée

2.3 Règle de l'octet

2.4 Élaboration d'une formule de Lewis

2.5 Extensions de la règle de l'octet

2.6 Paramètres physiques d'une liaison chimique

3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (HP)

4. Interactions moléculaires

5. Solvants moléculaires

Liaison covalente localisée

Définition (Liaison covalente localisée)

Les électrons de valence d'un édifice polyatomique se répartissent dans des **doublets** qui sont :

liants si les électrons sont **localisés entre deux noyaux**,

non liants si les électrons sont **localisés sur un seul noyau**.

Une **liaison covalente localisée** est réalisée par la mise en commun de deux électrons de deux atomes ou ions pour former un doublet liant. Plusieurs doublets liants entre deux noyaux réalisent une **liaison multiple** localisée.

Liaison covalente localisée

Définition (Liaison covalente localisée)

Les électrons de valence d'un édifice polyatomique se répartissent dans des **doublets** qui sont :

liants si les électrons sont **localisés entre deux noyaux**,

non liants si les électrons sont **localisés sur un seul noyau**.

Une **liaison covalente localisée** est réalisée par la mise en commun de deux électrons de deux atomes ou ions pour former un doublet liant. Plusieurs doublets liants entre deux noyaux réalisent une **liaison multiple** localisée.

- ▶ CH_4 : 4 doublets **liants**

Liaison covalente localisée

Définition (Liaison covalente localisée)

Les électrons de valence d'un édifice polyatomique se répartissent dans des **doublets** qui sont :

liants si les électrons sont **localisés entre deux noyaux**,

non liants si les électrons sont **localisés sur un seul noyau**.

Une **liaison covalente localisée** est réalisée par la mise en commun de deux électrons de deux atomes ou ions pour former un doublet liant. Plusieurs doublets liants entre deux noyaux réalisent une **liaison multiple** localisée.

- ▶ CH_4 : 4 doublets **liants**
- ▶ Cl_2 : 1 doublet **liant**, 6 doublets **non-liants**

Liaison covalente localisée

Définition (Liaison covalente localisée)

Les électrons de valence d'un édifice polyatomique se répartissent dans des **doublets** qui sont :

liants si les électrons sont **localisés entre deux noyaux**,

non liants si les électrons sont **localisés sur un seul noyau**.

Une **liaison covalente localisée** est réalisée par la mise en commun de deux électrons de deux atomes ou ions pour former un doublet liant. Plusieurs doublets liants entre deux noyaux réalisent une **liaison multiple** localisée.

- ▶ CH_4 : 4 doublets **liants**
- ▶ Cl_2 : 1 doublet **liant**, 6 doublets **non-liants**
- ▶ CO_2 : 2 liaisons **doubles** utilisant 4 doublets **liants**, 4 doublets **non-liants**

1. Atomes et éléments

2. Structure moléculaire

2.1 Modèle de Lewis

2.2 Liaison covalente localisée

2.3 Règle de l'octet

2.4 Élaboration d'une formule de Lewis

2.5 Extensions de la règle de l'octet

2.6 Paramètres physiques d'une liaison chimique

3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (HP)

4. Interactions moléculaires

5. Solvants moléculaires

Règle de l'octet

Règle de l'octet

Lors de la formation des édifices chimiques, les atomes tendent à acquérir la configuration du gaz noble le plus proche :

- ▶ par perte/gain d'électrons,
- ▶ en formant un ou plusieurs doublets, liants ou non liants.

Pour les éléments des périodes II et III, cette configuration correspond à être entouré de **quatre doublets, soit un octet**.

Règle de l'octet

- ▶ on répartit les électrons **de valence** entre et autour des atomes

Règle de l'octet

Lors de la formation des édifices chimiques, les atomes tendent à acquérir la configuration du gaz noble le plus proche :

- ▶ par perte/gain d'électrons,
- ▶ en formant un ou plusieurs doublets, liants ou non liants.

Pour les éléments des périodes II et III, cette configuration correspond à être entouré de **quatre doublets, soit un octet**.

Règle de l'octet

- ▶ on répartit les électrons **de valence** entre et autour des atomes
- ▶ la structure sera d'autant plus stable que la configuration électronique autour de chaque noyau est **proche de celle du gaz noble le plus proche** (très peu réactif *ie* très stable)

Règle de l'octet

Lors de la formation des édifices chimiques, les atomes tendent à acquérir la configuration du gaz noble le plus proche :

- ▶ par perte/gain d'électrons,
- ▶ en formant un ou plusieurs doublets, liants ou non liants.

Pour les éléments des périodes **II** et **III**, cette configuration correspond à être entouré de **quatre doublets, soit un octet**.

Règle de l'octet

Règle de l'octet

Lors de la formation des édifices chimiques, les atomes tendent à acquérir la configuration du gaz noble le plus proche :

- ▶ par perte/gain d'électrons,
- ▶ en formant un ou plusieurs doublets, liants ou non liants.

Pour les éléments des périodes II et III, cette configuration correspond à être entouré de **quatre doublets, soit un octet**.

- ▶ Cl_2 , CO_2 , CH_4
- ▶ règle du **duet** pour H_2

Valence d'un élément

la règle de l'octet permet de prédire le nombre de liaisons que
formera un atome

Valence d'un élément

la règle de l'octet permet de prédire le nombre de liaisons que formera un atome

Définition (Valence d'un élément)

La **valence** x d'un élément est le nombre de liaisons qu'un atome de cet élément doit former pour acquérir la structure du gaz noble le plus proche.

Valence d'un élément

Définition (Valence d'un élément)

La **valence** x d'un élément est le nombre de liaisons qu'un atome de cet élément doit former pour acquérir la structure du gaz noble le plus proche.

Valence d'un élément

Définition (Valence d'un élément)

La **valence** x d'un élément est le nombre de liaisons qu'un atome de cet élément doit former pour acquérir la structure du gaz noble le plus proche.

1^{re} période : $n = 1$ H $x = 1$ (H_2)

Valence d'un élément

Définition (Valence d'un élément)

La **valence** x d'un élément est le nombre de liaisons qu'un atome de cet élément doit former pour acquérir la structure du gaz noble le plus proche.

1^{re} période : $n = 1$ H $x = 1$ (H_2)

2^e période : $n = 2$ $x = 8 - N_v$ avec N_v le nombre d'électrons de valence :

Valence d'un élément

Définition (Valence d'un élément)

La **valence** x d'un élément est le nombre de liaisons qu'un atome de cet élément doit former pour acquérir la structure du gaz noble le plus proche.

1^{re} période : $n = 1$ H $x = 1$ (H_2)

2^e période : $n = 2$ $x = 8 - N_v$ avec N_v le nombre d'électrons de valence :

► C : $x = 4$ tétravalent (CH_4)

Valence d'un élément

Définition (Valence d'un élément)

La **valence** x d'un élément est le nombre de liaisons qu'un atome de cet élément doit former pour acquérir la structure du gaz noble le plus proche.

1^{re} période : $n = 1$ H $x = 1$ (H_2)

2^e période : $n = 2$ $x = 8 - N_v$ avec N_v le nombre d'électrons de valence :

- ▶ C : $x = 4$ tétravalent (CH_4)
- ▶ N : $x = 3$ trivalent (NH_3 , N_2)

Valence d'un élément

Définition (Valence d'un élément)

La **valence** x d'un élément est le nombre de liaisons qu'un atome de cet élément doit former pour acquérir la structure du gaz noble le plus proche.

1^{re} période : $n = 1$ H $x = 1$ (H_2)

2^e période : $n = 2$ $x = 8 - N_v$ avec N_v le nombre d'électrons de valence :

- ▶ C : $x = 4$ tétravalent (CH_4)
- ▶ N : $x = 3$ trivalent (NH_3 , N_2)
- ▶ O : $x = 2$ divalent (O_2 , H_2O)

Valence d'un élément

Définition (Valence d'un élément)

La **valence** x d'un élément est le nombre de liaisons qu'un atome de cet élément doit former pour acquérir la structure du gaz noble le plus proche.

1^{re} période : $n = 1$ H $x = 1$ (H_2)

2^e période : $n = 2$ $x = 8 - N_v$ avec N_v le nombre d'électrons de valence :

- ▶ C : $x = 4$ tétravalent (CH_4)
- ▶ N : $x = 3$ trivalent (NH_3 , N_2)
- ▶ O : $x = 2$ divalent (O_2 , H_2O)
- ▶ F : $x = 1$ monovalent (FH , F_2)

Charge formelle

lors de la formation des liaisons, un noyau pourra voir la densité d'électrons qui l'entoure diminuer ou augmenter

Charge formelle

lors de la formation des liaisons, un noyau pourra voir la densité d'électrons qui l'entoure diminuer ou augmenter

Définition (Charge formelle)

On associe à chaque noyau X_i d'un édifice chimique un **nombre de charge formelle** N_{fi} égal à $N_{fi} = N_{vi} - N_{ei}$ avec :

- ▶ N_{vi} le nombre d'électrons de valence de l'élément X_i ,
- ▶ N_{ei} le nombre d'électrons de valence attribués à X_i dans l'édifice.

Pour le déterminer :

- ▶ un doublet liant (partagé avec l'autre noyau de la liaison) y contribue pour 1,
- ▶ un doublet non liant (localisé sur X_i) y contribue pour 2,
- ▶ un électron célibataire y contribue pour 1.

La somme $\sum_i N_{fi}$ des nombres de charges formelle multipliée par e est égale à la charge totale q de l'édifice chimique :

Charge formelle

Définition (Charge formelle)

On associe à chaque noyau X_i d'un édifice chimique un **nombre de charge formelle** N_{fi} égal à $N_{vi} - N_{ei}$ avec :

- ▶ N_{vi} le nombre d'électrons de valence de l'élément X_i ,
- ▶ N_{ei} le nombre d'électrons de valence attribués à X_i dans l'édifice.

Pour le déterminer :

- ▶ un doublet liant (partagé avec l'autre noyau de la liaison) y contribue pour 1,
- ▶ un doublet non liant (localisé sur X_i) y contribue pour 2,
- ▶ un électron célibataire y contribue pour 1.

La somme $\sum_i N_{fi}$ des nombres de charges formelle multipliée par e est égale à la charge totale q de l'édifice chimique :

$$e \sum_i n_{fi} = q.$$

Charge formelle

Définition (Charge formelle)

On associe à chaque noyau X_i d'un édifice chimique un **nombre de charge formelle** N_{fi} égal à $N_{vi} - N_{ei}$ avec :

- ▶ N_{vi} le nombre d'électrons de valence de l'élément X_i ,
- ▶ N_{ei} le nombre d'électrons de valence attribués à X_i dans l'édifice.

Pour le déterminer :

- ▶ un doublet liant (partagé avec l'autre noyau de la liaison) y contribue pour 1,
- ▶ un doublet non liant (localisé sur X_i) y contribue pour 2,
- ▶ un électron célibataire y contribue pour 1.

La somme $\sum_i N_{fi}$ des nombres de charges formelle multipliée par e est égale à la charge totale q de l'édifice chimique :

$$e \sum_i n_{fi} = q.$$

Charge formelle

Définition (Charge formelle)

On associe à chaque noyau X_i d'un édifice chimique un **nombre de charge formelle** N_{fi} égal à $N_{vi} - N_{ei}$ avec :

- ▶ N_{vi} le nombre d'électrons de valence de l'élément X_i ,
- ▶ N_{ei} le nombre d'électrons de valence attribués à X_i dans l'édifice.

Pour le déterminer :

- ▶ un doublet liant (partagé avec l'autre noyau de la liaison) y contribue pour 1,
- ▶ un doublet non liant (localisé sur X_i) y contribue pour 2,
- ▶ un électron célibataire y contribue pour 1.

La somme $\sum_i N_{fi}$ des nombres de charges formelle multipliée par e est égale à la charge totale q de l'édifice chimique :

$$e \sum_i n_{fi} = q.$$

1. Atomes et éléments

2. Structure moléculaire

2.1 Modèle de Lewis

2.2 Liaison covalente localisée

2.3 Règle de l'octet

2.4 Élaboration d'une formule de Lewis

2.5 Extensions de la règle de l'octet

2.6 Paramètres physiques d'une liaison chimique

3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (HP)

4. Interactions moléculaires

5. Solvants moléculaires

Algorithme

Détermination d'une formule de Lewis

Pour une molécule dont on connaît le squelette :

- ▶ on dénombre les électrons de valence
- ▶ on place un doublet entre chaque noyau
- ▶ on place les doublets restant en non liants : d'abord sur les extrémités puis sur les autres noyaux pour atteindre l'octet
- ▶ on transforme éventuellement des non liants en liants pour atteindre l'octet en formant des liaisons multiples
- ▶ si plusieurs structures sont possibles, on choisit celle minimisant les charges formelles et chargeant négativement (resp. \ positivement) les noyaux les plus (resp. \ les moins) électronégatifs



1. Atomes et éléments

2. Structure moléculaire

2.1 Modèle de Lewis

2.2 Liaison covalente localisée

2.3 Règle de l'octet

2.4 Élaboration d'une formule de Lewis

2.5 Extensions de la règle de l'octet

2.6 Paramètres physiques d'une liaison chimique

3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (HP)

4. Interactions moléculaires

5. Solvants moléculaires

Lacunes électroniques et liaison de coordination

Définition (Lacune électronique et liaison de coordination)

Soit X un noyau dans un édifice chimique. À chaque doublet manquant dans l'environnement de X pour atteindre la structure du gaz noble le plus proche est associée une **lacune électronique** représentée par $\{\}$ autour de X .

Un édifice chimique comportant des lacunes formera des **liaisons de coordination** ou **liaison dative** en captant un doublet non liant d'un autre édifice.

- ▶ BeH_2
- ▶ AlH_3

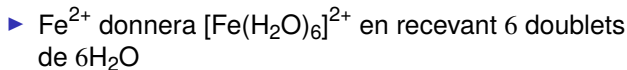
Composés hypervalents

à partir de la 3^e période, des composés peuvent être **hypervalents**
ie être entourés de plus de 4 doublets :

période ≥ 3 les **orbitales d** sont accessibles et seront peuplées si
cela permet de limiter les charges formelles



métaux de transition liaisons **datives** en acceptant des doublets
non-liants dans leur lacunes pour obtenir la structure du
gaz noble le plus proche : règle des **18** électrons :



Liaison covalente délocalisée : mésomérie

Les électrons de doublets liants peuvent être **délocalisés** entre plus de deux noyaux

¹F.A. Kekulé (1829–1896), chimiste allemand

Liaison covalente délocalisée : mésomérie

Les électrons de doublets liants peuvent être **délocalisés** entre plus de deux noyaux

Définition (Mésomérie)

Quand il existe plusieurs formules de Lewis dont aucune n'est individuellement satisfaisante, il y a **mésomérie** ou **résonance** entre les différentes formules et la liaison est **délocalisée sur plusieurs noyaux**. La véritable structure est alors plus stable que chacune des formules de Lewis.

¹F.A. Kekulé (1829–1896), chimiste allemand

Liaison covalente délocalisée : mésomérie

Définition (Mésomérie)

Quand il existe plusieurs formules de Lewis dont aucune n'est individuellement satisfaisante, il y a **mésomérie** ou **résonance** entre les différentes formules et la liaison est **délocalisée sur plusieurs noyaux**. La véritable structure est alors plus stable que chacune des formules de Lewis.

- ▶ plus stable signifie que l'énergie de liaison est supérieure dans la véritable structure que dans chacune des formes mésomères
- ▶ les formes de Lewis sont dites **formes limites** ou **mésomères**
- ▶ exemple fondamental du benzène C_6H_6 (benzène) formes mésomères de Kekulé¹
- ▶ autres exemples : O_3 , NO_3^- , HNO_3

¹F.A. Kekulé (1829–1896), chimiste allemand

1. Atomes et éléments

2. Structure moléculaire

2.1 Modèle de Lewis

2.2 Liaison covalente localisée

2.3 Règle de l'octet

2.4 Élaboration d'une formule de Lewis

2.5 Extensions de la règle de l'octet

2.6 Paramètres physiques d'une liaison chimique

3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (HP)

4. Interactions moléculaires

5. Solvants moléculaires

dans le modèle de Lewis, toutes les liaisons sont équivalentes ; elles diffèrent cependant par des paramètres **physiques**

Longueur

Définition (Longueur d'une liaison chimique)

La longueur d_{X-Y} d'une liaison $X-Y$ est la distance entre les noyaux des éléments X et Y dans l'édifice chimique stable.

- ▶ de l'ordre de $1 \text{ \AA} = 100 \text{ pm}$
- ▶ diminue avec la **multiplicité** de la liaison (à éléments donnés) car la charge électronique attractive augmente :
- ▶

$\text{C}-\text{C}$	$\simeq 154 \text{ pm}$
$\text{C}=\text{C}$	$\simeq 134 \text{ pm}$
$\text{C}\equiv\text{C}$	$\simeq 120 \text{ pm}$

Énergie de liaison

Définition (Énergie de liaison)

L'énergie d'une liaison est l'énergie à apporter (dans le référentiel du centre de masse) pour réaliser $X - Y = X^\bullet + Y^\bullet$ sans variation d'énergie cinétique.

- ▶ de l'ordre de $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,
- ▶ augmente avec la multiplicité pour les mêmes raisons que la longueur diminue :

C—C	$\approx 345 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
C=C	$\approx 615 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	(à peu près le double)
C≡C	$\approx 812 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	(à peu près $\times 2,5$)

Moment dipolaire

le barycentre des charges du doublet se rapprochera du noyau le plus électronégatif

Définition (Moment dipolaire)

Le **moment dipolaire** d'une liaison caractérise la **dissymétrie** de la répartition des charges dans un édifice neutre. En notant q la somme des charges positives, G_+ leur barycentre et G_- celui des charges négatives, on définit le **moment dipolaire** :

$$\vec{p} = q \overrightarrow{G_- G_+}.$$

On peut aussi exprimer le moment dipolaire d'une liaison chimique simple $X-Y$ (pour $\chi(X) > \chi(Y)$) de longueur d_{X-Y} selon $\vec{p} = \delta e d_{X-Y} \vec{e}_{X-Y}$. Dans cette formule, δ est le **pourcentage ionique**² bien qu'il soit compris entre 0 et 1 et non 0 et 100%} ($0 \leq \delta \leq 1$)

- ▶ $\delta = 0$ correspond à une liaison covalente pure dans laquelle $\vec{p} = \vec{0}$,
- ▶ $\delta = 1$ correspond à une liaison **ionique** pure entre le cation Y^+ et l'anion X^- .

Moment dipolaire

le barycentre des charges du doublet se rapprochera du noyau le plus électronégatif

Définition (Moment dipolaire)

Le **moment dipolaire** d'une liaison caractérise la **dissymétrie** de la répartition des charges dans un édifice neutre. En notant q la somme des charges positives, G_+ leur barycentre et G_- celui des charges négatives, on définit le **moment dipolaire** :

$$\vec{p} = q \overrightarrow{G_- G_+}.$$

On peut aussi exprimer le moment dipolaire d'une liaison chimique simple $X-Y$ (pour $\chi(X) > \chi(Y)$) de longueur d_{X-Y} selon $\vec{p} = \delta e d_{X-Y} \vec{e}_{X-Y}$. Dans cette formule, δ est le **pourcentage ionique**² bien qu'il soit compris entre 0 et 1 et non 0 et 100%} ($0 \leq \delta \leq 1$)

- ▶ $\delta = 0$ correspond à une liaison covalente pure dans laquelle $\vec{p} = \vec{0}$,
- ▶ $\delta = 1$ correspond à une liaison **ionique** pure entre le cation Y^+ et l'anion X^- .

Moment dipolaire

le barycentre des charges du doublet se rapprochera du noyau le plus électronégatif

Définition (Moment dipolaire)

Le **moment dipolaire** d'une liaison caractérise la **dissymétrie** de la répartition des charges dans un édifice neutre. En notant q la somme des charges positives, G_+ leur barycentre et G_- celui des charges négatives, on définit le **moment dipolaire** :

$$\vec{p} = q \overrightarrow{G_- G_+}.$$

On peut aussi exprimer le moment dipolaire d'une liaison chimique simple $X-Y$ (pour $\chi(X) > \chi(Y)$) de longueur d_{X-Y} selon $\vec{p} = \delta e d_{X-Y} \vec{e}_{X-Y}$. Dans cette formule, δ est le **pourcentage ionique**² bien qu'il soit compris entre 0 et 1 et non 0 et 100%} ($0 \leq \delta \leq 1$)

- ▶ $\delta = 0$ correspond à une liaison covalente pure dans laquelle $\vec{p} = \vec{0}$,
- ▶ $\delta = 1$ correspond à une liaison **ionique** pure entre le cation Y^+ et l'anion X^- .

Moment dipolaire

le barycentre des charges du doublet se rapprochera du noyau le plus électronégatif

Définition (Moment dipolaire)

Le **moment dipolaire** d'une liaison caractérise la **dissymétrie** de la répartition des charges dans un édifice neutre. En notant q la somme des charges positives, G_+ leur barycentre et G_- celui des charges négatives, on définit le **moment dipolaire** :

$$\vec{p} = q \overrightarrow{G_- G_+}.$$

On peut aussi exprimer le moment dipolaire d'une liaison chimique simple $X-Y$ (pour $\chi(X) > \chi(Y)$) de longueur d_{X-Y} selon $\vec{p} = \delta e d_{X-Y} \vec{e}_{X-Y}$. Dans cette formule, δ est le **pourcentage ionique**² bien qu'il soit compris entre 0 et 1 et non 0 et 100%} ($0 \leq \delta \leq 1$)

- ▶ $\delta = 0$ correspond à une liaison covalente pure dans laquelle $\vec{p} = \vec{0}$,
- ▶ $\delta = 1$ correspond à une liaison **ionique** pure entre le cation Y^+ et l'anion X^- .

Moment dipolaire

le barycentre des charges du doublet se rapprochera du noyau le plus électronégatif

Définition (Moment dipolaire)

Le **moment dipolaire** d'une liaison caractérise la **dissymétrie** de la répartition des charges dans un édifice neutre. En notant q la somme des charges positives, G_+ leur barycentre et G_- celui des charges négatives, on définit le **moment dipolaire** :

$$\vec{p} = q \overrightarrow{G_- G_+}.$$

On peut aussi exprimer le moment dipolaire d'une liaison chimique simple $X-Y$ (pour $\chi(X) > \chi(Y)$) de longueur d_{X-Y} selon $\vec{p} = \delta e d_{X-Y} \vec{e}_{X-Y}$. Dans cette formule, δ est le **pourcentage ionique**² bien qu'il soit compris entre 0 et 1 et non 0 et 100%} ($0 \leq \delta \leq 1$)

- ▶ $\delta = 0$ correspond à une liaison covalente pure dans laquelle $\vec{p} = \vec{0}$,
- ▶ $\delta = 1$ correspond à une liaison **ionique** pure entre le cation Y^+ et l'anion X^- .

1. Atomes et éléments

2. Structure moléculaire

3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (HP)

4. Interactions moléculaires

5. Solvants moléculaires

1. Atomes et éléments

2. Structure moléculaire

3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (HP)

3.1 Principe

3.2 Structures

4. Interactions moléculaires

5. Solvants moléculaires

Principe

la structure de Lewis permet de déterminer la géométrie selon la théorie VSEPR « Répulsion des paires électroniques de la couche de valence »

Méthode VSEPR

La répartition spatiales des noyaux autour d'un noyau X central s'effectue en considérant que les doublets (liants ou non liants) et les électrons célibataires, **se répartissent de manière à minimiser leur répulsion électrostatique mutuelle.**

1. Atomes et éléments

2. Structure moléculaire

3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (HP)

3.1 Principe

3.2 Structures

4. Interactions moléculaires

5. Solvants moléculaires

Nomenclature

- ▶ le noyau central A est lié à
 - ▶ n autres noyaux par des liaisons
 - ▶ entouré de m doublets non-liants ou électrons célibataires : ils contribuent eux aussi à la géométrie
- ▶ on le note



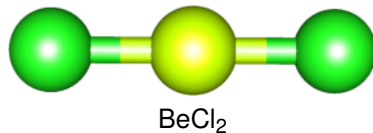
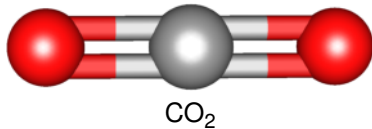
Structure générale

Structure générale

En 1^{re} approximation, les $n + m$ entités (doublets et électrons célibataires) se repoussent **de manière équivalente**, les doublets ou électrons occupent les sommets d'un **polyèdre régulier** inscrit dans une sphère de centre A .

$$n + m = 2$$

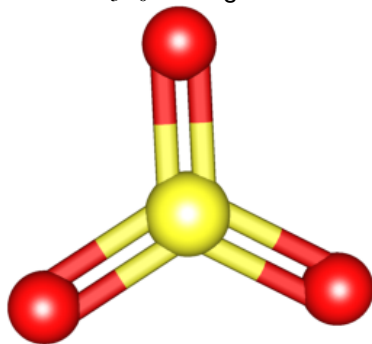
AX_2E_0 : molécule rectiligne ; angle 180°



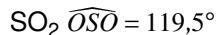
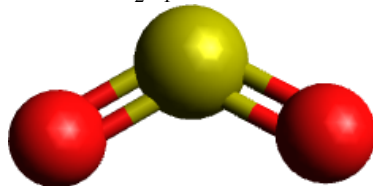
$$n + m = 3$$

molécule plane ; basée sur un **triangle équilatéral** mais plusieurs géométries selon m et n :

AX_3E_0 : triangulaire

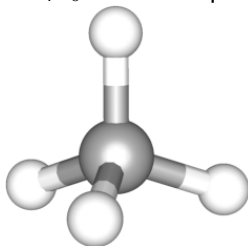


AX_2E_1 : coudée

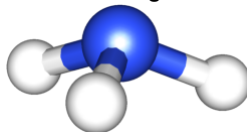


$$n + m = 4$$

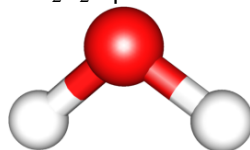
molécule basée sur un **tétraèdre**
 AX_4E_0 : tétraédrique



AX_3E_1 : pyramidal à
base triangulaire

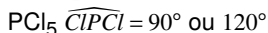
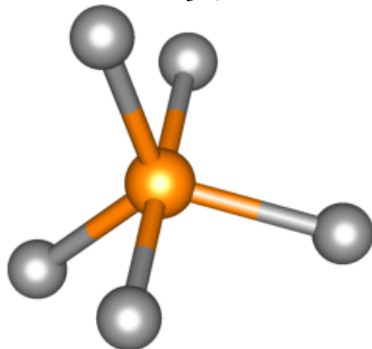


AX_2E_2 : plan coudé



$$n + m = 5$$

molécule basée sur une **bipyramide à base triangulaire**
 AX_5E_0

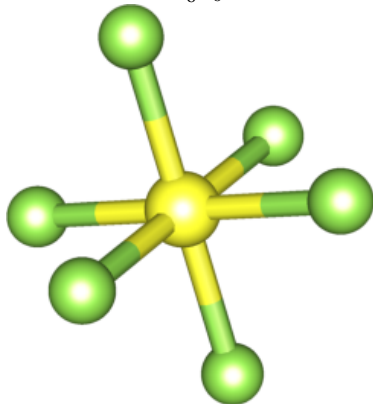


on peut également avoir AX_4E_1
(SF_4)...

$$n + m = 6$$

Présentation

molécule basée sur un **octaèdre**



on peut également avoir AX_5E_1
(BrF_5)...

Angles de liaison

des doublets liant, non-liant ou un électron célibataire ne se repoussent pas de la même manière : les angles peuvent donc différer de ceux du polyèdre régulier :

- ▶ un doublet non-liant **repousse davantage** qu'un liant

	angle	au lieu de
AX_2E_1	SO_2 : $119,5^\circ$	120°
AX_3E_1	NH_3 :	$109,5^\circ$
AX_2E_2	H_2O :	$109,5^\circ$

- ▶ un électron célibataire **repousse moins** qu'un doublet liant :

$$120^\circ \leq \widehat{ONO} = 132^\circ \leq 180^\circ \text{ dans } NO_2$$

- ▶ une liaison multiple **repousse davantage** qu'une liaison simple :

$$\widehat{COCl_2} \leq 112^\circ \leq 120^\circ$$

- ▶ plus A est électronégatif, plus A – X sera répulsif : pour AX_4 structure pyramidale

	PX_3	PF_3	PCl_3	PBr_3	PI_3
avec $109,5^\circ$	χ	4,0	3,2	3,0	2,7
	angle	$97,8^\circ$	$100,3^\circ$	$101,5^\circ$	102°

Angles de liaison

des doublets liant, non-liant ou un électron célibataire ne se repoussent pas de la même manière : les angles peuvent donc différer de ceux du polyèdre régulier :

- ▶ un doublet non-liant repousse davantage qu'un liant

	angle	au lieu de
AX_2E_1	SO_2 : 119,5°	120°
AX_3E_1	NH_3 : 107,8°	109,5°
AX_2E_2	H_2O :	109,5°

- ▶ un électron célibataire repousse moins qu'un doublet liant :

$$120^\circ \leq \widehat{ONO} = 132^\circ \leq 180^\circ \text{ dans } NO_2$$

- ▶ une liaison multiple repousse davantage qu'une liaison simple :

$$\widehat{COCl_2} \leq 112^\circ \leq 120^\circ$$

- ▶ plus A est électronégatif, plus A – X sera répulsif : pour AX_4 structure pyramidale

	PX_3	PF_3	PCl_3	PBr_3	PI_3
avec 109,5°	χ	4,0	3,2	3,0	2,7
	angle	97,8°	100,3°	101,5°	102°

Angles de liaison

des doublets liant, non-liant ou un électron célibataire ne se repoussent pas de la même manière : les angles peuvent donc différer de ceux du polyèdre régulier :

- ▶ un doublet non-liant **repousse davantage** qu'un liant

	angle	au lieu de
AX_2E_1	SO_2 : $119,5^\circ$	120°
AX_3E_1	NH_3 : $107,8^\circ$	$109,5^\circ$
AX_2E_2	H_2O : $104,5^\circ$	$109,5^\circ$

- ▶ un électron célibataire **repousse moins** qu'un doublet liant :

$$120^\circ \leq \widehat{ONO} = 132^\circ \leq 180^\circ \text{ dans } NO_2$$

- ▶ une liaison multiple **repousse davantage** qu'une liaison simple :

$$\widehat{COCl_2} \leq 112^\circ \leq 120^\circ$$

- ▶ plus A est électronégatif, plus A – X sera répulsif : pour AX_4 structure pyramidale

	PX_3	PF_3	PCl_3	PBr_3	PI_3
avec $109,5^\circ$	χ	4,0	3,2	3,0	2,7
	angle	$97,8^\circ$	$100,3^\circ$	$101,5^\circ$	102°

Influence d'une mésomérie

la géométrie tient compte de **toutes** les formes mésomères et peut donc être plus régulière que chacune d'entre elles :

- ▶ NO_3^- est un triangle équilatéral

Influence d'une mésomérie

la géométrie tient compte de **toutes** les formes mésomères et peut donc être plus régulière que chacune d'entre elles :

- ▶ NO_3^- est un triangle équilatéral
- ▶ les deux liaisons de O_3 ont même longueur

Influence d'une mésomérie

la géométrie tient compte de **toutes** les formes mésomères et peut donc être plus régulière que chacune d'entre elles :

- ▶ NO_3^- est un triangle équilatéral
- ▶ les deux liaisons de O_3 ont même longueur
- ▶ dans C_6H_6 toutes les liaisons C–C ont même longueur

1. Atomes et éléments

2. Structure moléculaire

3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (HP)

4. Interactions moléculaires

5. Solvants moléculaires

1. Atomes et éléments

2. Structure moléculaire

3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (HP)

4. Interactions moléculaires

4.1 Moments dipolaires moléculaires

4.2 Interactions entre molécules

4.3 Liaison hydrogène

5. Solvants moléculaires

Molécule polaire

Définition (Molécule polaire)


Une molécule est dite **polaire** si elle présente un moment dipolaire **permanent**. Il est pour cela nécessaire que des liaisons soient **polarisées**. Elle est **apolaire** sinon.

(⚠) : même si elle possède des liaisons polarisées, la molécule pourra être apolaire si elle est **suffisamment symétrique**

Molécule polaire

Définition (Molécule polaire)

Une molécule est dite **polaire** si elle présente un moment dipolaire **permanent**. Il est pour cela nécessaire que des liaisons soient **polarisées**. Elle est **apolaire** sinon.

( \) : même si elle possède des liaisons polarisées, la molécule pourra être apolaire si elle est **suffisamment symétrique**

▶ $p(\text{H}_2\text{O}) =$ car $\chi(\text{O}) \neq \chi(\text{H})$ et elle n'est pas linéaire

Molécule polaire

Définition (Molécule polaire)

Une molécule est dite **polaire** si elle présente un moment dipolaire **permanent**. Il est pour cela nécessaire que des liaisons soient **polarisées**. Elle est **apolaire** sinon.

(⚠) : même si elle possède des liaisons polarisées, la molécule pourra être apolaire si elle est **suffisamment symétrique**

- ▶ $p(\text{H}_2\text{O}) = 1,85 \text{ D}$ car $\chi(\text{O}) \neq \chi(\text{H})$ et elle n'est pas linéaire

Molécule polaire

Définition (Molécule polaire)

Une molécule est dite **polaire** si elle présente un moment dipolaire **permanent**. Il est pour cela nécessaire que des liaisons soient **polarisées**. Elle est **apolaire** sinon.

(⚠) : même si elle possède des liaisons polarisées, la molécule pourra être apolaire si elle est **suffisamment symétrique**

- ▶ $p(\text{H}_2\text{O}) = 1,85 \text{ D}$ car $\chi(\text{O}) \neq \chi(\text{H})$ et elle n'est pas linéaire
- ▶ $p(\text{NH}_3) =$ car $\chi(\text{N}) \neq \chi(\text{H})$ et elle n'est pas plane

Molécule polaire

Définition (Molécule polaire)

Une molécule est dite **polaire** si elle présente un moment dipolaire **permanent**. Il est pour cela nécessaire que des liaisons soient **polarisées**. Elle est **apolaire** sinon.

(⚠) : même si elle possède des liaisons polarisées, la molécule pourra être apolaire si elle est **suffisamment symétrique**

- ▶ $p(\text{H}_2\text{O}) = 1,85 \text{ D}$ car $\chi(\text{O}) \neq \chi(\text{H})$ et elle n'est pas linéaire
- ▶ $p(\text{NH}_3) = 1,47 \text{ D}$ car $\chi(\text{N}) \neq \chi(\text{H})$ et elle n'est pas plane

Molécule polaire

Définition (Molécule polaire)

Une molécule est dite **polaire** si elle présente un moment dipolaire **permanent**. Il est pour cela nécessaire que des liaisons soient **polarisées**. Elle est **apolaire** sinon.

(⚠) : même si elle possède des liaisons polarisées, la molécule pourra être apolaire si elle est **suffisamment symétrique**

- ▶ $p(\text{H}_2\text{O}) = 1,85 \text{ D}$ car $\chi(\text{O}) \neq \chi(\text{H})$ et elle n'est pas linéaire
- ▶ $p(\text{NH}_3) = 1,47 \text{ D}$ car $\chi(\text{N}) \neq \chi(\text{H})$ et elle n'est pas plane
- ▶ $p(\text{O}_3) =$ car elle n'est pas linéaire et les liaisons sont polarisées car les O ne sont pas équivalents

Molécule polaire

Définition (Molécule polaire)

Une molécule est dite **polaire** si elle présente un moment dipolaire **permanent**. Il est pour cela nécessaire que des liaisons soient **polarisées**. Elle est **apolaire** sinon.

(⚠) : même si elle possède des liaisons polarisées, la molécule pourra être apolaire si elle est **suffisamment symétrique**

- ▶ $p(\text{H}_2\text{O}) = 1,85 \text{ D}$ car $\chi(\text{O}) \neq \chi(\text{H})$ et elle n'est pas linéaire
- ▶ $p(\text{NH}_3) = 1,47 \text{ D}$ car $\chi(\text{N}) \neq \chi(\text{H})$ et elle n'est pas plane
- ▶ $p(\text{O}_3) = 0,53 \text{ D}$ car elle n'est pas linéaire et les liaisons sont polarisées car les O ne sont pas équivalents

Molécule polaire

Définition (Molécule polaire)

Une molécule est dite **polaire** si elle présente un moment dipolaire **permanent**. Il est pour cela nécessaire que des liaisons soient **polarisées**. Elle est **apolaire** sinon.

(⚠) : même si elle possède des liaisons polarisées, la molécule pourra être apolaire si elle est **suffisamment symétrique**

- ▶ $p(\text{H}_2\text{O}) = 1,85 \text{ D}$ car $\chi(\text{O}) \neq \chi(\text{H})$ et elle n'est pas linéaire
- ▶ $p(\text{NH}_3) = 1,47 \text{ D}$ car $\chi(\text{N}) \neq \chi(\text{H})$ et elle n'est pas plane
- ▶ $p(\text{O}_3) = 0,53 \text{ D}$ car elle n'est pas linéaire et les liaisons sont polarisées car les O ne sont pas équivalents
- ▶ $p(\text{CH}_4) = 0$ bien que $\chi(\text{H}) \neq \chi(\text{C})$ car le tétraèdre est régulier

Molécule polaire

Définition (Molécule polaire)

Une molécule est dite **polaire** si elle présente un moment dipolaire **permanent**. Il est pour cela nécessaire que des liaisons soient **polarisées**. Elle est **apolaire** sinon.

(⚠) : même si elle possède des liaisons polarisées, la molécule pourra être apolaire si elle est **suffisamment symétrique**

- ▶ $p(\text{H}_2\text{O}) = 1,85 \text{ D}$ car $\chi(\text{O}) \neq \chi(\text{H})$ et elle n'est pas linéaire
- ▶ $p(\text{NH}_3) = 1,47 \text{ D}$ car $\chi(\text{N}) \neq \chi(\text{H})$ et elle n'est pas plane
- ▶ $p(\text{O}_3) = 0,53 \text{ D}$ car elle n'est pas linéaire et les liaisons sont polarisées car les O ne sont pas équivalents
- ▶ $p(\text{CH}_4) = 0$ bien que $\chi(\text{H}) \neq \chi(\text{C})$ car le tétraèdre est régulier

Moment dipolaire induit

Une molécule sans dipôle permanent peut se déformer sous l'effet d'un champ électrique \vec{E}

Définition (Polarisabilité et dipôle induit)

Une espèce chimique X est dite **polarisable** si sa déformation sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} lui fait acquérir un moment dipolaire \vec{p} ou modifie son moment dipolaire permanent. On nomme **polarisabilité** le paramètre α tel que :

$$\vec{p}_X = \alpha_X \vec{E}$$

Moment dipolaire induit

Une molécule sans dipôle permanent peut se déformer sous l'effet d'un champ électrique \vec{E}

Définition (Polarisabilité et dipôle induit)

Une espèce chimique X est dite **polarisable** si sa déformation sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} lui fait acquérir un moment dipolaire \vec{p} ou modifie son moment dipolaire permanent. On nomme **polarisabilité** le paramètre α tel que :

$$\vec{p}_X = \alpha_X \vec{E}$$

Moment dipolaire induit

Définition (Polarisabilité et dipôle induit)

Une espèce chimique X est dite **polarisable** si sa déformation sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} lui fait acquérir un moment dipolaire \vec{p} ou modifie son moment dipolaire permanent. On nomme **polarisabilité** le paramètre α tel que :

$$\vec{p}_X = \alpha_X \vec{E}$$

- α_X est positive, constante si \vec{E} n'est pas trop grand

Moment dipolaire induit

Définition (Polarisabilité et dipôle induit)

Une espèce chimique X est dite **polarisable** si sa déformation sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} lui fait acquérir un moment dipolaire \vec{p} ou modifie son moment dipolaire permanent. On nomme **polarisabilité** le paramètre α tel que :

$$\vec{p}_X = \alpha_X \vec{E}$$

- ▶ α_X est positive, constante si \vec{E} n'est pas trop grand
- ▶ α_X est due à la déformation du cortège électronique (surtout) et des liaisons interatomiques

Ordres de grandeur

molécule X ₂	H ₂	O ₂	N ₂	Cl ₂
rayon covalent de X (pm)	31	66	71	102
$\alpha / (4\pi\epsilon_0)(\text{\AA}^3)$	0,79	1,60	1,76	4,61
molécules apolaires				

Ordres de grandeur

molécule HX	HF	HCl	HBr	molécules polaires
rayon covalent de X (pm)	57	102	120	
$\alpha / (4\pi\epsilon_0)(\text{\AA}^3)$	2,46	2,63	3,61	

Ordres de grandeur

- ▶ plus le **volume** d'un atome est grand, plus α est grand car les électrons périphériques sont moins liés au noyau
- ▶ de même une déformation d'une certaine **fraction** de la taille de l'atome correspondra à un plus grand déplacement **absolu**

Moment dipolaire instantané

Moment dipolaire instantané

- ▶ en mécanique classique : les différents électrons d'un atome ont des mouvements différents, il existe un moment dipolaire instantané, nul en moyenne

Moment dipolaire instantané

- ▶ en mécanique classique : les différents électrons d'un atome ont des mouvements différents, il existe un moment dipolaire instantané, nul en moyenne
- ▶ le résultat reste valable en mécanique quantique : toute grandeur dépendant du produit de deux dipôles pourra faire intervenir ce **dipole instantané**

1. Atomes et éléments

2. Structure moléculaire

3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (HP)

4. Interactions moléculaires

4.1 Moments dipolaires moléculaires

4.2 Interactions entre molécules

4.3 Liaison hydrogène

5. Solvants moléculaires

Attraction entre dipôles permanents

Attraction entre dipôles permanents

- ▶ deux dipôles permanents se comportent comme des aimants : ils ont tendance à s'aligner et à s'attirer

Attraction entre dipôles permanents

- ▶ deux dipôles permanents se comportent comme des aimants : ils ont tendance à s'aligner et à s'attirer
- ▶ cette tendance est contrariée par l'agitation thermique

Attraction entre dipôles permanents

- ▶ deux dipôles permanents se comportent comme des aimants : ils ont tendance à s'aligner et à s'attirer
- ▶ cette tendance est contrariée par l'agitation thermique
- ▶ on définit une énergie d'interaction moyennée sur les orientations possibles

Attraction entre dipôles permanents

Effet d'orientation de Keesom

L'énergie potentielle d'interaction entre des molécules **polaires** de moment dipolaires permanents p_1 et p_2 distantes de r est :

$$\mathcal{E}_{\text{pot}_K} = -\lambda_K \frac{p_1^2 p_2^2}{r^6}.$$

Attraction entre dipôles permanents

Effet d'orientation de Keesom

L'énergie potentielle d'interaction entre des molécules **polaires** de moment dipolaires permanents p_1 et p_2 distantes de r est :

$$\mathcal{E}_{\text{pot}_K} = -\lambda_K \frac{p_1^2 p_2^2}{r^6}.$$

Attraction entre dipôles permanents

Effet d'orientation de Keesom

L'énergie potentielle d'interaction entre des molécules **polaires** de moment dipolaires permanents p_1 et p_2 distantes de r est :

$$\mathcal{E}_{\text{pot}_K} = -\lambda_K \frac{p_1^2 p_2^2}{r^6}.$$

- λ_K est une constante positive, qui ne dépend que de la température

Attraction entre dipôles permanents

Effet d'orientation de Keesom

L'énergie potentielle d'interaction entre des molécules **polaires** de moment dipolaires permanents p_1 et p_2 distantes de r est :

$$\mathcal{E}_{\text{pot}_K} = -\lambda_K \frac{p_1^2 p_2^2}{r^6}.$$

- ▶ λ_K est une constante positive, qui ne dépend que de la température
- ▶ décroît plus vite que l'énergie entre deux dipôles **d'orientations fixées** (en $1/r^3$)

Attraction entre dipôles permanents

Effet d'orientation de Keesom

L'énergie potentielle d'interaction entre des molécules **polaires** de moment dipolaires permanents p_1 et p_2 distantes de r est :

$$\mathcal{E}_{\text{pot}_K} = -\lambda_K \frac{p_1^2 p_2^2}{r^6}.$$

- ▶ λ_K est une constante positive, qui ne dépend que de la température
- ▶ décroît plus vite que l'énergie entre deux dipôles **d'orientations fixées** (en $1/r^3$)
- ▶ interaction très faiblement attractive, d'autant plus grande que les molécules sont polaires : à l'œuvre au sein de H_2O

Attraction entre dipôle permanent et dipôle induit

- ▶ un dipole permanent crée un champ électrique \vec{E}
- ▶ \vec{E} polarise une molécule apolaire
- ▶ de nouveau on a en moyenne une force attractive

Attraction entre dipôle permanent et dipôle induit

- ▶ un dipole permanent crée un champ électrique \vec{E}
- ▶ \vec{E} polarise une molécule apolaire
- ▶ de nouveau on a en moyenne une force attractive

Effet d'induction de Debye

L'énergie potentielle d'interaction entre une molécule **polaire** de moment dipolaire permanent p et une molécule **apolaire** de polarisabilité α , distantes de r est :

$$\mathcal{E}_{\text{pot}_D} = -\lambda_D \frac{\alpha p^2}{r^6}.$$

Attraction entre dipôle permanent et dipôle induit

Effet d'induction de Debye

L'énergie potentielle d'interaction entre une molécule **polaire** de moment dipolaire permanent p et une molécule **apolaire** de polarisabilité α , distantes de r est :

$$\mathcal{E}_{\text{pot}_D} = -\lambda_D \frac{\alpha p^2}{r^6}.$$

- ▶ λ_D est une constante positive, universelle
- ▶ à l'œuvre dans un mélange H_2O et CH_4 (très peu soluble dans H_2O)
- ▶ l'effet existe aussi entre deux molécules polaires
- ▶ interaction attractive, encore plus faible que Keesom

Attraction entre dipôle instantané et dipôle induit

- ▶ le dipôle instantané d'une molécule en polarise « instantanément » une autre
- ▶ on retrouve ensuite les mêmes phénomènes

Attraction entre dipôle instantané et dipôle induit

- ▶ le dipôle instantané d'une molécule en polarise « instantanément » une autre
- ▶ on retrouve ensuite les mêmes phénomènes

Effet de dispersion de London

L'énergie potentielle d'interaction entre le dipole instantané d'une molécule de polarisabilité α_1 et le dipole induit d'une molécule de polarisabilité α_2 , distantes de r est :

$$\mathcal{E}_{\text{pot}_L} = -\lambda_L \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}.$$

Attraction entre dipôle instantané et dipôle induit

Effet de dispersion de London

L'énergie potentielle d'interaction entre le dipole instantané d'une molécule de polarisabilité α_1 et le dipole induit d'une molécule de polarisabilité α_2 , distantes de r est :

$$\mathcal{E}_{\text{pot}_L} = -\lambda_L \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}.$$

- ▶ λ_L est une constante positive, universelle,
- ▶ interaction attractive, encore plus faible que les deux autres
- ▶ c'est la seule qui reste entre molécules apolaires, nécessaire pour avoir N_2, CH_4 liquides

Importance relative des différentes contributions

molécule	$\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} (1 \cdot 10^{24} \text{ cm}^3)$	$p(\text{D})$	% Keesom	% Debye	% London
Ar	1,66	0	0	0	100
Cl ₂	4,61	0	0	0	100
CO	1,98	0,11	0,002	0,08	99,9
HCl	2,63	1,03	16	5	79
NH ₃	2,26	1,47	45	5	50
H ₂ O	1,48	1,85	77	4	19

Bilan : interaction de Van der Waals

Bilan : interaction de Van der Waals

- ▶ on doit sommer les trois interactions de nature dipolaire, dont les énergies sont toutes en $1/r^6$, soit une force attractive en $1/r^7$

Bilan : interaction de Van der Waals

- ▶ on doit sommer les trois interactions de nature dipolaire, dont les énergies sont toutes en $1/r^6$, soit une force attractive en $1/r^7$
- ▶ on doit prendre en compte la répulsion due à l'impénétrabilité des atomes (principe de Pauli), qu'on peut modéliser par l'énergie :

$$\mathcal{E}_{\text{pot}P} = +\frac{\lambda_P}{r^n}, \quad \text{soit une force } F_P = +\frac{n\lambda_P}{r^{n+1}},$$

$n \geq 7$ déterminé phénoménologiquement, $n = 12$ dans le modèle de Lennard-Jones

Bilan : interaction de Van der Waals

Définition (Énergie de liaison de Van der Waals)

On nomme **énergie de liaison de Van der Waals** l'énergie de liaison de l'interaction obtenue en prenant en compte la somme des interactions dipolaires attractives et de la répulsion due au principe de Pauli.

Bilan : interaction de Van der Waals

Définition (Énergie de liaison de Van der Waals)

On nomme **énergie de liaison de Van der Waals** l'énergie de liaison de l'interaction obtenue en prenant en compte la somme des interactions dipolaires attractives et de la répulsion due au principe de Pauli.

- ▶ on obtient une forte répulsion à très courte distance, une faible attraction à longue distance et donc une distance d'équilibre stable r_{VdW} , et une énergie de liaison $\mathcal{E}_{\text{pot}VdW}$ à l'état condensé (liquide ou solide)
- ▶ l'attraction à longue distance est négligeable devant l'interaction coulombienne entre ions dans le vide
- ▶ l'ensemble est négligeable à longue distance

Bilan : ordres de grandeurs

molécule	r_{VDW} (pm)	$\mathcal{E}_{\ell,VDW}$ (kJ · mol ⁻¹)
Ar	380	0,55
Cl ₂	480	15
CO	350	0,64
HCl	330	3,4
NH ₃	310	6,2
H ₂ O	280	17

- ▶ il s'agit des distances et énergies correspondant à l'état condensé,
- ▶ comparable à mais toujours moins important qu'une liaison covalente : $r = 154 \text{ pm}$ et $\mathcal{E}_{\ell} = 345 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour C–C.

1. Atomes et éléments

2. Structure moléculaire

3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (HP)

4. Interactions moléculaires

4.1 Moments dipolaires moléculaires

4.2 Interactions entre molécules

4.3 Liaison hydrogène

5. Solvants moléculaires

Origine

nouvelle force d'interaction attractive dans H_2O par exemple :

- ▶ une liaison $\text{H}-\text{X}$ polaire si X est plus électronégatif que H (facile)
- ▶ une attraction entre un H et le doublet non liant du X d'une autre molécule, de nature quantique et dipolaire

Origine

nouvelle force d'interaction attractive dans H_2O par exemple :

- ▶ une liaison $\text{H}-\text{X}$ polaire si X est plus électronégatif que H (facile)
- ▶ une attraction entre un H et le doublet non liant du X d'une autre molécule, de nature quantique et dipolaire

Définition (Liaison hydrogène)

Une liaison hydrogène est la liaison attractive à courte portée entre :

- ▶ un atome d'hydrogène lié par une liaison covalente à un atome de O, N, F
- ▶ un doublet non liant d'un atome de O, N, F d'une autre molécule.

Une espèce capable de former des liaisons hydrogènes est dite **protique**.

Une espèce **polaire** et **protique** est dite **protogène**.

Origine

Définition (Liaison hydrogène)

Une liaison hydrogène est la liaison attractive à courte portée entre :

- ▶ un atome d'hydrogène lié par une liaison covalente à un atome de O, N, F
- ▶ un doublet non liant d'un atome de O, N, F d'une autre molécule.

Une espèce capable de former des liaisons hydrogènes est dite **protique**.

Une espèce **polaire** et **protique** est dite **protogène**.

- ▶ dans H_2O , NH_3 , HF , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, pas dans H_2S , PH_3 , HCl , CH_3OCH_3
- ▶ la liaison covalente s'allonge un peu : (100 pm) dans $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ liquide au lieu de 96 pm pour la liaison OH dans H_2O gazeux
- ▶ la liaison hydrogène (180 pm) n'est pas beaucoup plus longue que la liaison covalente pour H_2O
- ▶ la liaison covalente et la liaison hydrogène tendent à être alignées mais elles ne

Ordres de grandeur

molécule	$\mathcal{E}_{\ell, vdw} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\mathcal{E}_{\ell, H} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
HF	2,8	29
NH ₃	6,2	24
H ₂ O	17	26

prédomine, quand elle existe, devant l'interaction de Van der Waals

Température de changement d'état

plus une énergie de liaison est importante plus il faudra d'énergie thermique pour la briser et plus la température de changement d'état θ_{ebu} ou θ_{fus} sera élevée.

Température de changement d'état

Polarisabilité plus un alcane est long, plus il est polarisable : θ_{ebu} croît de -42°C (propane C_3H_8) à 69°C (hexane C_6H_{14}) grâce à l'interaction de London

Polarité C_3H_8 est pratiquement apolaire, CH_3OCH_3 a la même polarisabilité mais possède $p = 1,30\text{ D}$: $\theta_{eb} = -24^{\circ}\text{C}$, bien supérieure

Liaison hydrogène ▶ $\theta_{fus}(\text{H}_2\text{O}) = 0^{\circ}\text{C}$ très supérieur à
 $\theta_{fus}(\text{H}_2\text{S}) = -82^{\circ}\text{C}$
▶ de même $\theta_{fus}(\text{NH}_3) = -78^{\circ}\text{C}$ très supérieur à
 $\theta_{fus}(\text{PH}_3) = -133^{\circ}\text{C}$

Ces valeurs sont données sous $P = 1\text{ bar}$.

1. Atomes et éléments

2. Structure moléculaire

3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (HP)

4. Interactions moléculaires

5. Solvants moléculaires

1. Atomes et éléments

2. Structure moléculaire

3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (HP)

4. Interactions moléculaires

5. Solvants moléculaires

5.1 Pouvoir dispersif d'un solvant

5.2 Solubilité et miscibilité

Solvatation d'une espèce neutre

bilan de la forme $I_{2(s)} \rightleftharpoons I_{2(aq)}$:

- ▶ les molécules de soluté sont entourées d'une couche de solvatation de molécules du solvant

Solvatation d'une espèce neutre

bilan de la forme $I_{2(s)} \rightleftharpoons I_{2(aq)}$:

- ▶ les molécules de soluté sont entourées d'une couche de solvatation de molécules du solvant
- ▶ cette interaction doit dominer les interactions au sein de l'espèce dissoute

Solvatation d'une espèce neutre

bilan de la forme $I_{2(s)} \rightleftharpoons I_{2(aq)}$:

- ▶ les molécules de soluté sont entourées d'une couche de solvatation de molécules du solvant
- ▶ cette interaction doit dominer les interactions au sein de l'espèce dissoute
- ▶ l'agitation thermique disperse les molécules dissoutes

Solvatation d'une espèce neutre

bilan de la forme $I_{2(s)} \rightleftharpoons I_{2(aq)}$:

- ▶ les molécules de soluté sont entourées d'une couche de solvatation de molécules du solvant
- ▶ cette interaction doit dominer les interactions au sein de l'espèce dissoute
- ▶ l'agitation thermique disperse les molécules dissoutes

les interactions entre le solvant et ses solutés gouvernent la solubilité

Solvatation d'un solide ionique

bilan de la forme $\text{NaCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$:

- ▶ mêmes étapes pour des paires d'ions Na^+Cl^- qui restent liés par interaction coulombienne

Solvatation d'un solide ionique

bilan de la forme $\text{NaCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$:

- ▶ mêmes étapes pour des paires d'ions Na^+Cl^- qui restent liés par interaction coulombienne
- ▶ certains solvants pourront en plus briser ces liaisons en diminuant l'attraction coulombienne entre ions

$$\text{dans le vide : } \mathcal{E}_{\text{pot}_{\text{coulomb}}} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\text{dans un solvant : } \mathcal{E}_{\text{pot}_{\text{coulomb}}} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r}$$

Pouvoir dispersif d'un solvant

Pouvoir dispersif d'un solvant

Un solvant pourra dissocier les paires d'ions si sa **permittivité diélectrique relative** ϵ_r est supérieure à 15.

solvant	benzène C_6H_6	éther $C_2H_5OC_2H_5$	éthanol C_2H_5OH	eau H_2O	acétone CH_3COCH_3
$p(D)$	0	1,15	1,70	1,85	2,9
ϵ_r	2,3	4,4	24	78	21

Dispersion et caractère polaire

Les solvants polaires sont les plus dispersifs.

1. Atomes et éléments

2. Structure moléculaire

3. Géométrie des molécules : méthode VSEPR (HP)

4. Interactions moléculaires

5. Solvants moléculaires

5.1 Pouvoir dispersif d'un solvant

5.2 Solubilité et miscibilité

Solubilité et miscibilité

on étudie :

solubilité une espèce (le soluté) est introduite en très petite quantité par rapport au solvant : combien peut-on en mettre en phase aqueuse ?

Solubilité et miscibilité

on étudie :

solubilité une espèce (le soluté) est introduite en très petite quantité par rapport au solvant : combien peut-on en mettre en phase aqueuse ?

miscibilité deux espèces liquides en quantité comparables : peuvent-ils ne former qu'une seule phase ?

Solubilité et miscibilité

on étudie :

solubilité une espèce (le soluté) est introduite en très petite quantité par rapport au solvant : combien peut-on en mettre en phase aqueuse ?

miscibilité deux espèces liquides en quantité comparables : peuvent-ils ne former qu'une seule phase ?

Solubilité et miscibilité

on étudie :

solubilité une espèce (le soluté) est introduite en très petite quantité par rapport au solvant : combien peut-on en mettre en phase aqueuse ?

miscibilité deux espèces liquides en quantité comparables : peuvent-ils ne former qu'une seule phase ?

ces propriétés dépendent d'intensité des interactions **entre les deux espèces** et **au sein d'une espèce**

Types d'espèces chimiques

Définition (Types d'espèces chimiques)

Molécule protique polaire (protogène) Elles possèdent un moment dipolaire permanent et peuvent former des liaisons hydrogène. Les interactions de Keesom, London et hydrogène interviennent.

Molécule aprotique polaire Elles possèdent un moment dipolaire permanent mais ne peuvent pas former de liaisons hydrogène. Les interactions de Keesom et London interviennent.

Molécule aprotique apolaire Seules les interactions de London interviennent.

- ▶ H_2O , NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ sont protogènes
- ▶ acétone CH_3COCH_3 , éther $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, dichlorométhane CH_2Cl_2 sont aprotiques et polaires
- ▶ benzène C_6H_6 , pentane C_5H_{12} , tétrachlorométhane CCl_4 sont aprotiques et apolaires

Lien

- ▶ il faut des interactions attractives pour mélanger/solvater
- ▶ une espèce sera soluble dans un solvant de même type
- ▶ deux espèce seront miscibles si elles sont du même type

Lien

- ▶ il faut des interactions attractives pour mélanger/solvater
- ▶ une espèce sera soluble dans un solvant de même type
- ▶ deux espèces seront miscibles si elles sont du même type
- ▶ pentane C_5H_{12} et cyclohexane C_6H_{12} sont

Lien

- ▶ pentane C_5H_{12} et cyclohexane C_6H_{12} sont

Lien

- ▶ pentane C_5H_{12} et cyclohexane C_6H_{12} sont **apoptiques et apolaires, miscibles en toutes proportions**
- ▶ eau et éthanol C_2H_5OH

Lien

- ▶ pentane C_5H_{12} et cyclohexane C_6H_{12} sont apolaires, miscibles en toutes proportions
- ▶ eau et éthanol C_2H_5OH protiques et polaires sont miscibles en toute proportion
- ▶ mais C_5H_{12} n'est pratiquement pas miscible dans H_2O :
 $s = 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

Indispensable

- ▶ les blocs de la classification périodique
- ▶ les familles chimiques
- ▶ le modèle de Lewis et la règle de l'octet
- ▶ la méthode VSEPR : connaître les structures générales et les raisonnements qualitatifs prédisant les modifications d'angles par rapport aux polyèdres réguliers et les moments dipolaires
- ▶ allure générale des variations de χ , lien avec les propriétés physico-chimiques
- ▶ notions sur les dipôles et les solvants, ordres de grandeur (des longueurs, des énergies, des moments dipolaires)
- ▶ solubilité et miscibilité en fonction du caractère protique/polaire des espèces