

DEUXIEME PARTIE : LES MOLECULES

Chapitre 1 : Modèle de Lewis



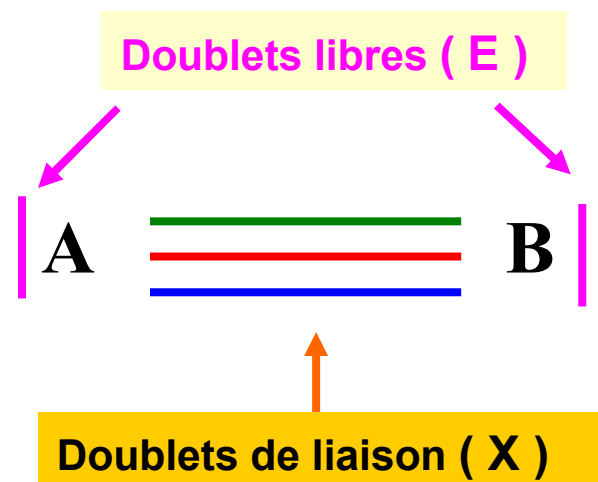
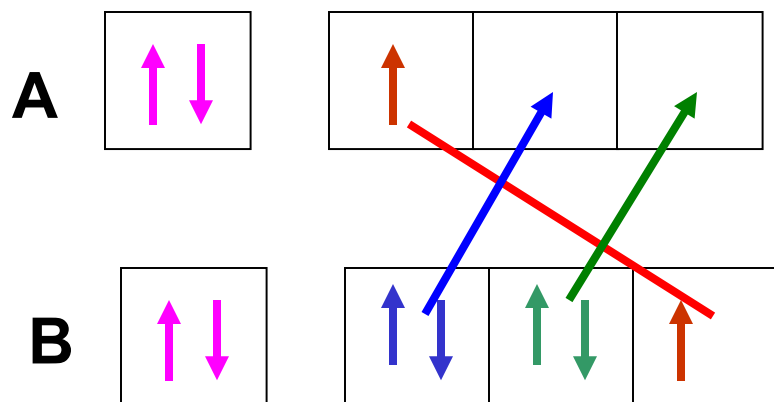
Cette page (et tous les documents qui y sont attachés) est mise à disposition sous un [contrat Creative Commons](#).

Vous pouvez l'utiliser à des fins pédagogiques et NON COMMERCIALES, sous certaines réserves dont la citation obligatoire du nom de son auteur et l'adresse <http://www2.univ-reunion/~briere> de son site d'origine pour que vos étudiants puissent y accéder.

Merci par avance de respecter ces consignes. Voir contrat...

CHAPITRE 1

Le Modèle de LEWIS



Première approche de la liaison chimique

Introduction

Les atomes n'existent que très rarement à l'état isolé.

Ils s'unissent généralement entre eux pour former des molécules.

Dans ce chapitre nous allons décrire de manière simple comment les atomes s'unissent entre eux par la formation de liaisons chimiques.

Dans cette première approche nous allons utiliser un modèle simple développé dès 1916 par Lewis, qui expliqua la formation des liaisons entre atomes par la mise en commun de doublets d'électrons.

Ce modèle purement qualitatif a le très grand avantage de ne pas utiliser de mathématiques.

Il permet néanmoins de décrire très simplement de nombreuses propriétés chimiques.

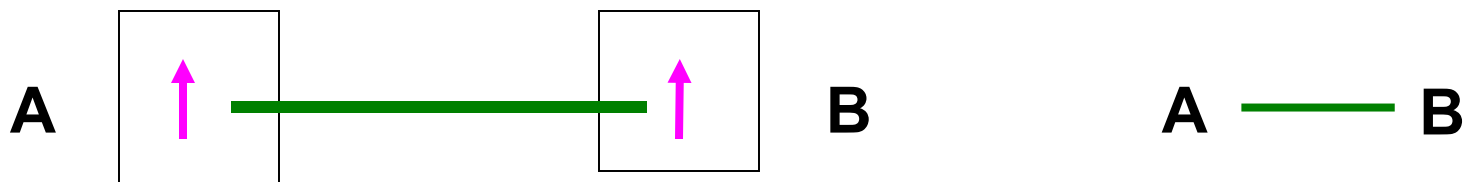
Modèle de LEWIS de la liaison chimique

La liaison chimique résulte de la mise en commun d'un doublet d'électrons entre deux atomes.

Il existe deux modes de formation des liaisons :

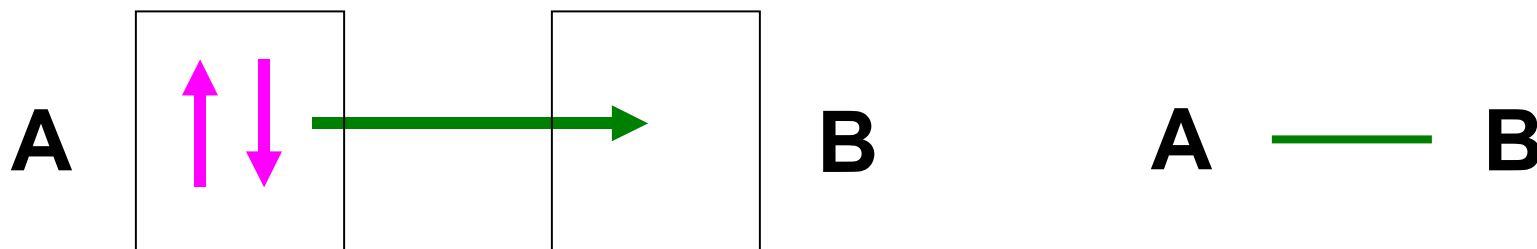
1) Liaison de Covalence normale

Chaque atome fournit un électron célibataire



2) Liaison de Covalence dative (ou liaison de coordination)

- Un atome fournit le doublet, le deuxième atome possédant une case quantique vide.



Ces deux types de liaisons ne diffèrent que par leur mode de construction sur le papier.

Elles sont en fait identiques et totalement indiscernables l'une de l'autre.

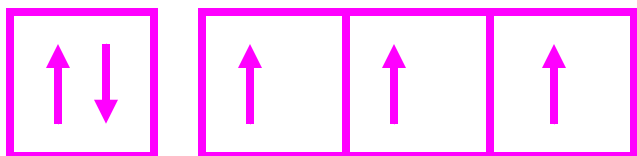
Liaisons multiples

simple - double - triple

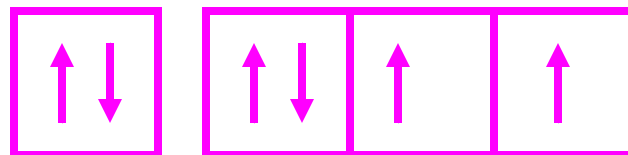


Notion de Valence

- C'est le nombre de liaisons que fait un atome dans une molécule.
- Elle correspond en général au nombre d'électrons célibataires de l'atome considéré.
- La valence normale d'un élément se déduit du schéma de Lewis atomique et donc de sa configuration électronique



Valence 3



Valence 2

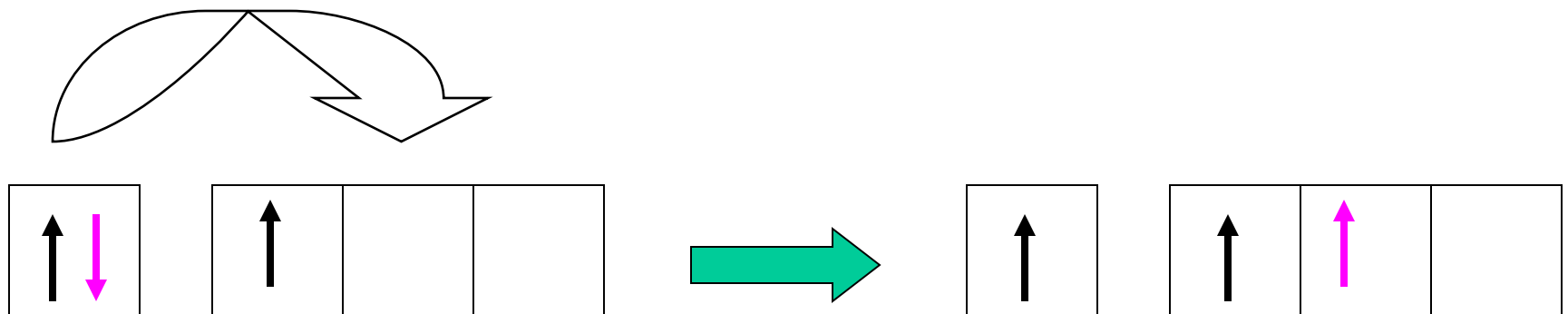
Excitation d'un atome

La valence d'un atome peut être augmentée ou diminuée par excitation de l'atome.

Un électron change simplement de case quantique

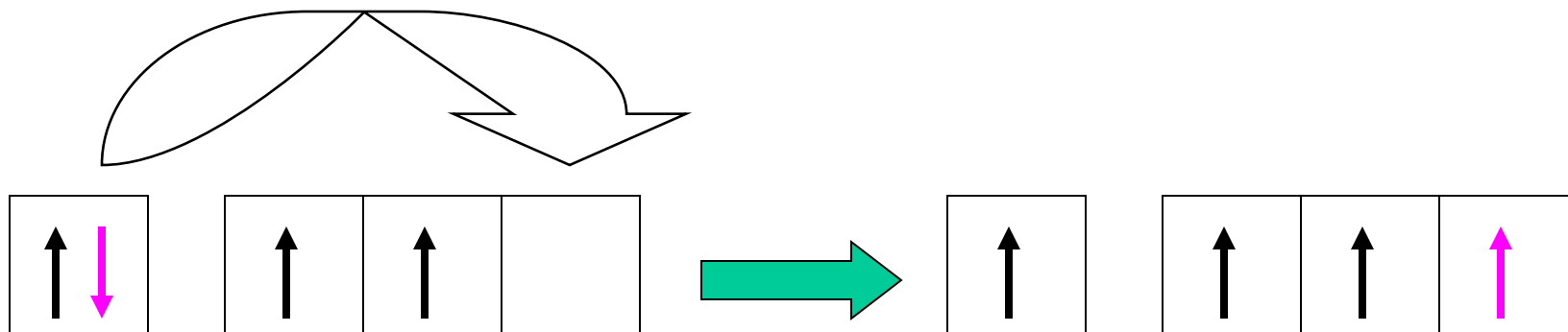
- si le nombre d'électrons célibataires augmente la valence augmente.**
- si le nombre d'électrons célibataires diminue la valence diminue.**

Augmentation de la valence



$s^2 p^1$ Valence 1

$s^1 p^2$ Valence 3



$s^2 p^2$ Valence 2

$s^1 p^3$ Valence 4

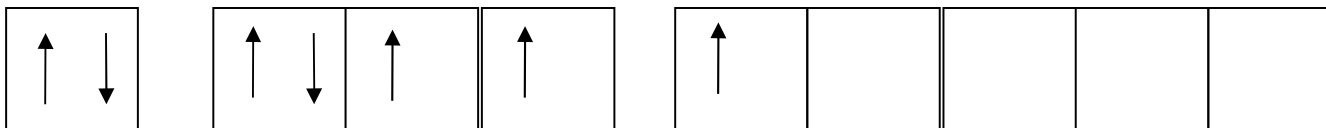
Exemple des Halogènes (sauf F)

X



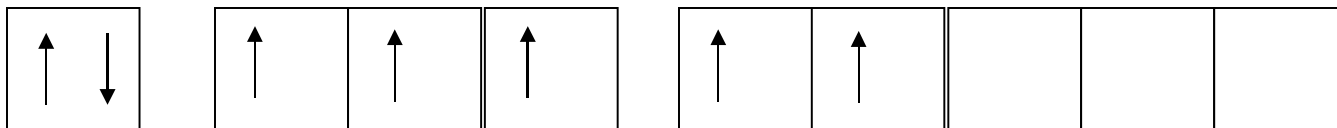
Valence 1

X*



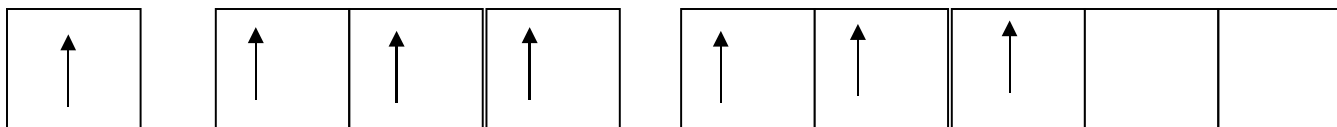
Valence 3

X**



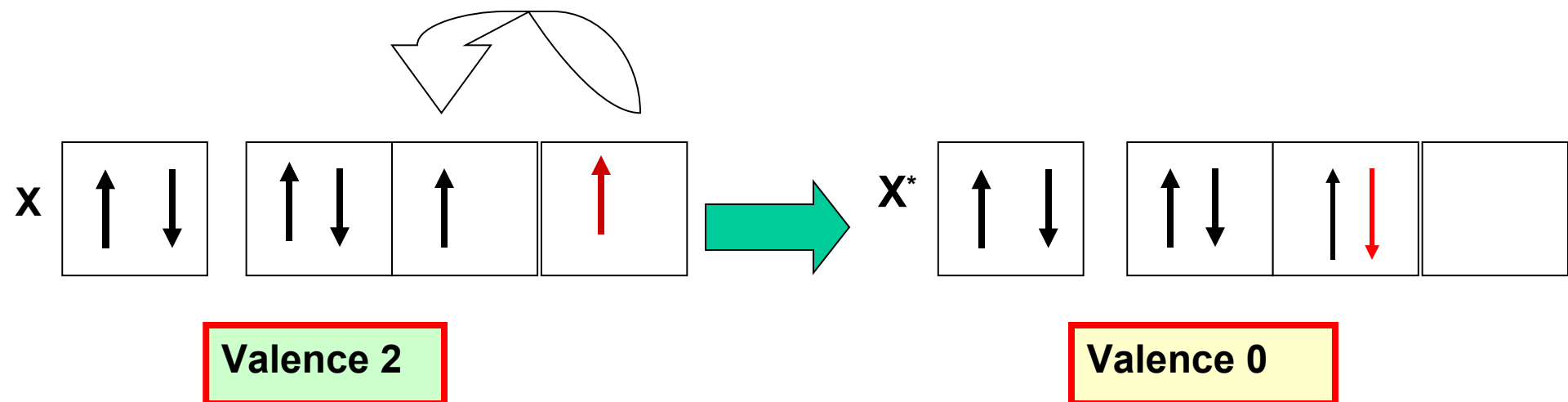
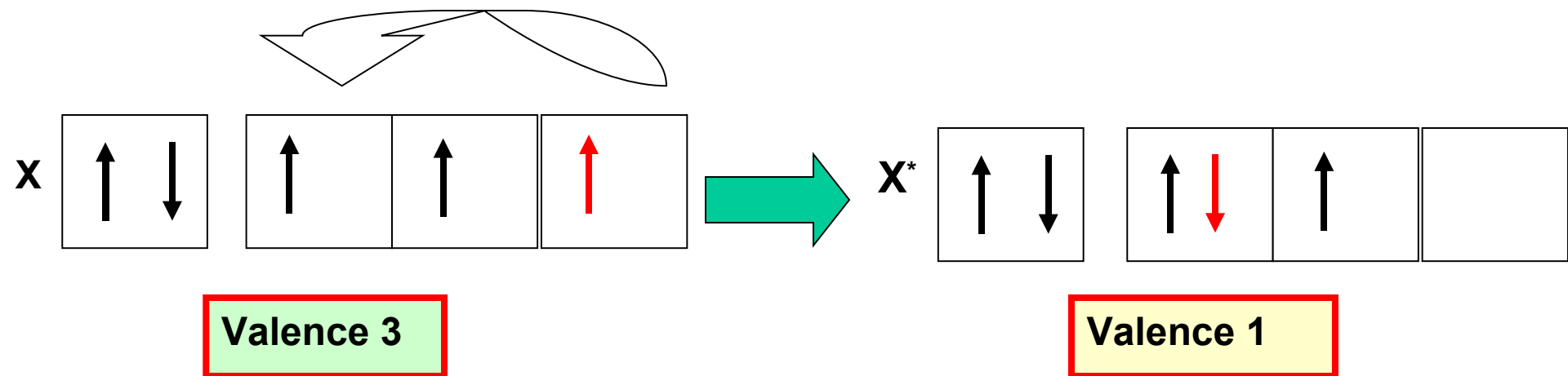
Valence 5

X***



Valence 7

Exemples de Diminution de Valence



Remarque :

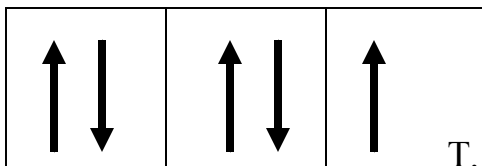
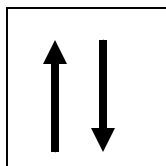
L'excitation d'un atome pour augmenter sa valence n'est possible que si celui-ci possède simultanément des doublets électroniques et des cases quantiques vides accessibles sur sa couche de valence.

Cela n'est pas toujours le cas, et il ne sera donc pas toujours possible d'augmenter la valence d'un atome.

Cela est particulièrement vrai pour les éléments de la deuxième période ne possédant pas de sous niveaux d.

ATOME DE FLUOR

$$Z = 9 : 1s^2 \textbf{2s^2 2p^5}$$



PAS D'EXCITATIONS POSSIBLES

Le schéma de Lewis Moléculaire

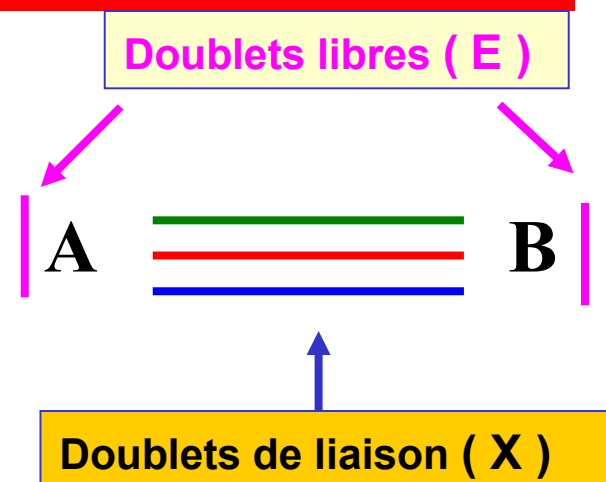
Ce schéma constitue une description symbolique de la molécule faisant apparaître la manière dont les atomes s'unissent entre eux.

On fait apparaître non seulement les liaisons chimiques entre atomes (doublets X) mais aussi les électrons qui ne participent pas aux liaisons (doublets E).

Nous allons voir comment ces schémas peuvent être construits à partir des schémas de Lewis atomiques

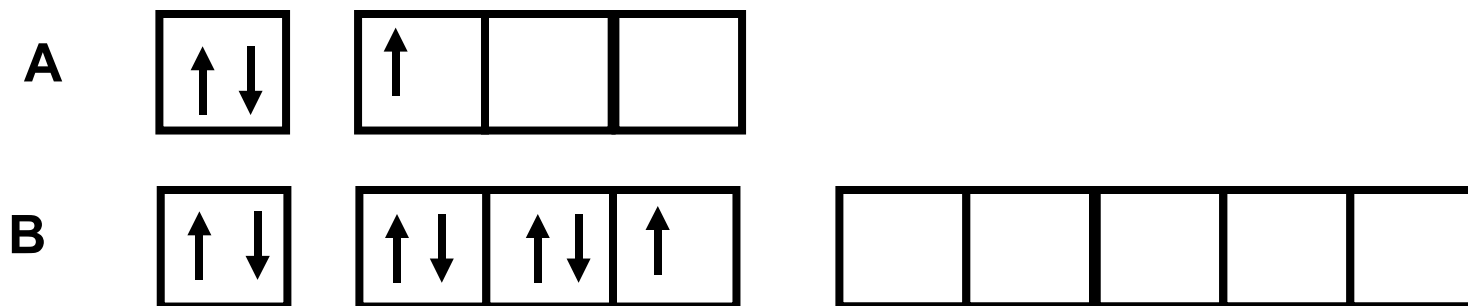
Il existe plusieurs manières de procéder.

Certaines molécules peuvent être décrites par plusieurs schémas différents on parle alors de formes mésomères.



Construction du schéma de Lewis moléculaire

Exemple 1 : Molécule hypothétique AB



Configurations électroniques de A et B

On suppose que l'atome A élément de la deuxième période ne possède pas de sous-niveaux d accessibles.

En revanche l'élément B possède un sous-niveau d accessible.

Première manière de procéder

Sans utilisation d'états excités et
avec deux liaisons de coordination

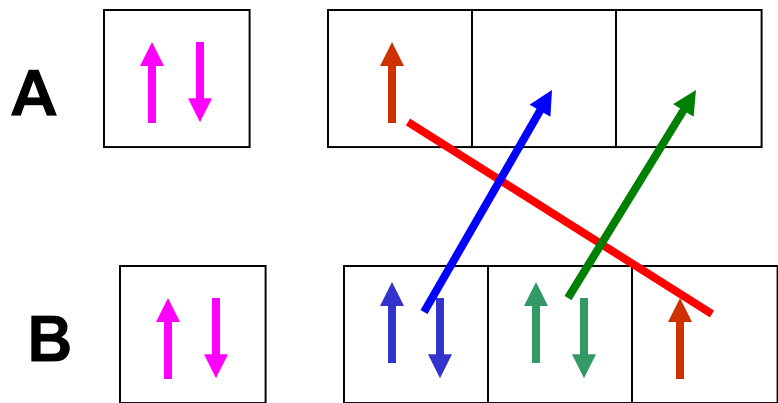
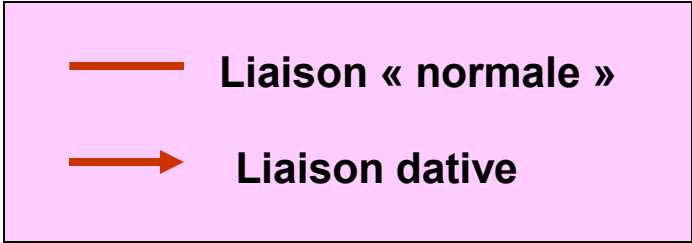
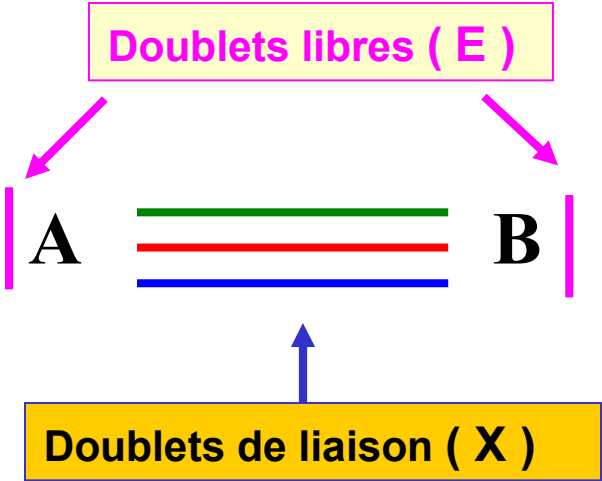


Schéma de Lewis
moléculaire
" cases quantiques "



Forme 1

Schéma de Lewis
moléculaire "standard"

Notion de charges formelles

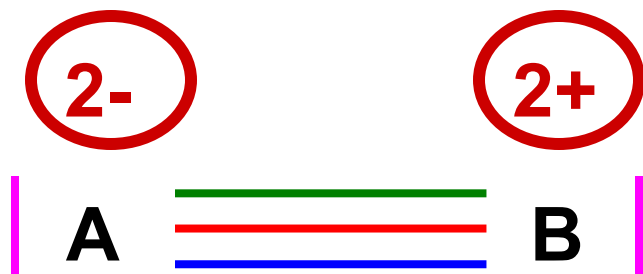
Lors de la formation de liaisons datives un atome donne des électrons et l'autre en reçoit.

Ce transfert d'électrons fait apparaître des charges formelles.

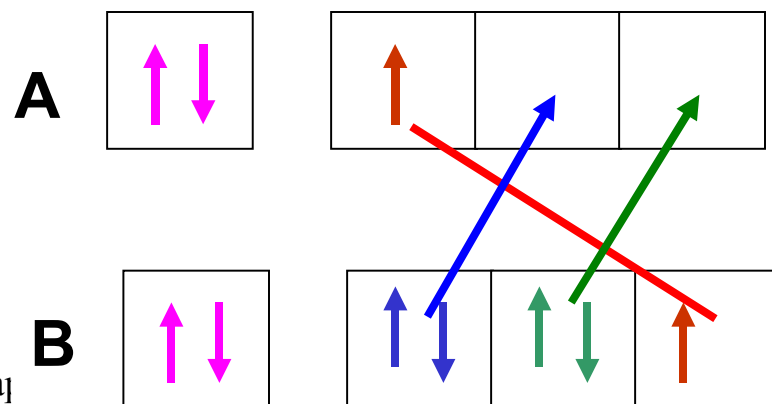
Dans notre exemple :

L'atome A a reçu deux électrons $\Rightarrow A^{2-}$

L'atome B en a perdu 2 $\Rightarrow B^{2+}$



T. Briere - Molécules - Chap



Si on a des problèmes pour voir ces charges formelles une règle simple permet leur calcul à priori.

$$q = n - l - 2e$$

n = nombre d'électrons de la couche de valence de l'atome considéré dans son état normal isolé.

l = nombre de liaisons formé par l'atome considéré dans la molécule étudiée.

e = nombre de doublets libres pour l'atome considéré dans la molécule étudiée.

Règle : La somme des charges formelles est toujours égale à la charge globale de l'édifice.

Dans notre exemple :

L'atome A isolé possède 3 électrons $\Rightarrow n_A = 3$

Dans la molécule, A forme 3 liaisons $\Rightarrow I_A = 3$

A possède un doublet libre $\Rightarrow e_A = 1$

$$q_A = 3 - 3 - 2$$

$$q_A = -2$$

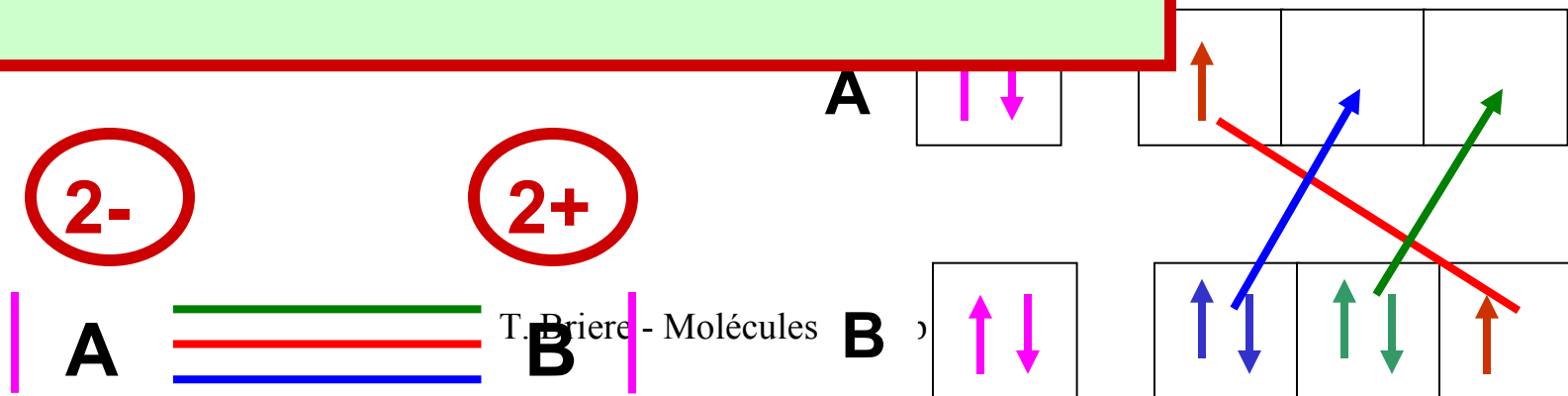
L'atome B isolé possède 7 électrons $\Rightarrow n_B = 7$

Dans la molécule, B forme 3 liaisons $\Rightarrow I_B = 3$

B possède un doublet libre $\Rightarrow e_B = 1$

$$q_B = 7 - 3 - 2$$

$$q_B = +2$$



On peut aussi trouver facilement les charges formelles par la technique suivante :

Les électrons ne participant pas à des liaisons sont attribués à leur atome d'origine.

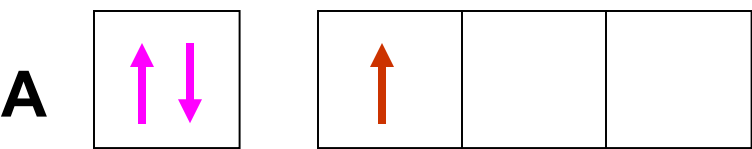
Les électrons participant aux diverses liaisons sont répartis **équitablement** entre les deux atomes liés **que la liaison soit normale ou dative**.

Ce partage effectué on compte le nombre d'électrons N_m que possède chaque atome dans la molécule et on le compare à celui N_a de l'atome neutre non lié correspondant.

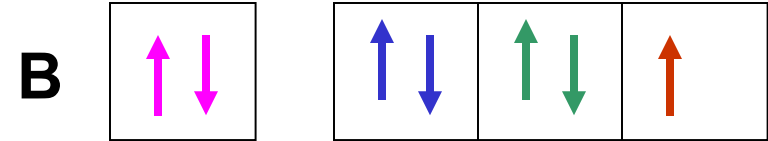
La charge formelle de l'atome se calcule simplement par la différence entre ces deux nombres.

$$Q = N_a - N_m$$

Atomes isolés

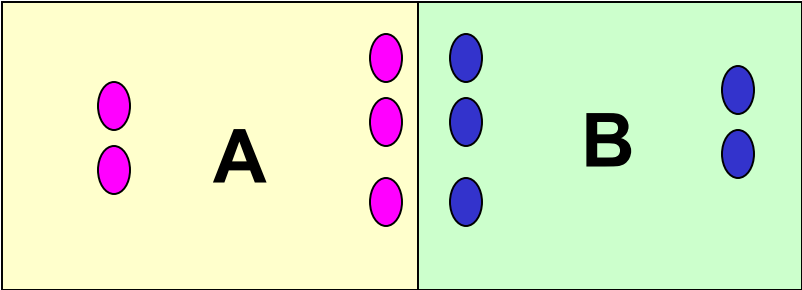
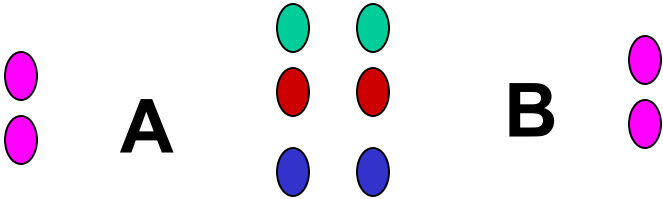


$N_a(A) = 3$



$N_a(B) = 7$

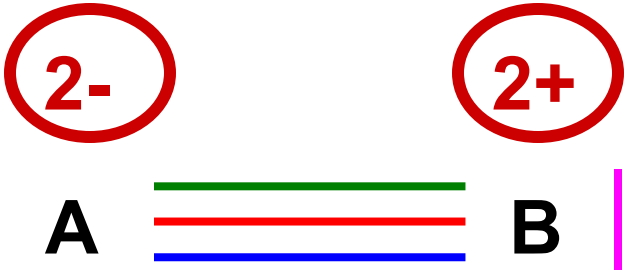
Molécule



$N_m(A) = 5$

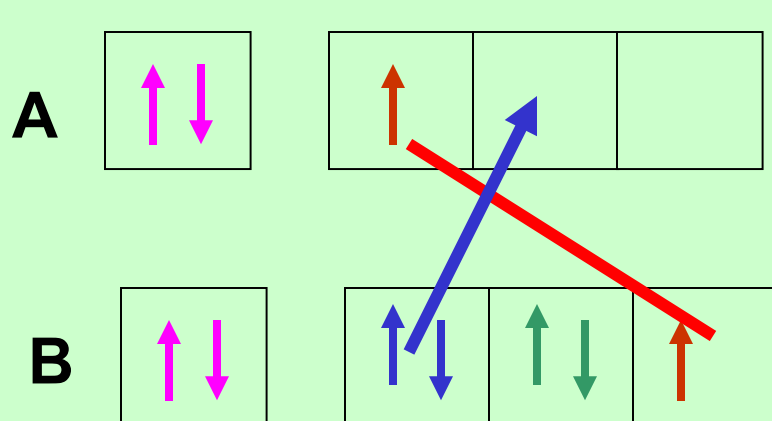
$N_m(B) = 5$

$Q(A) = 3 - 5 = -2$
 $Q(B) = 7 - 5 = +2$

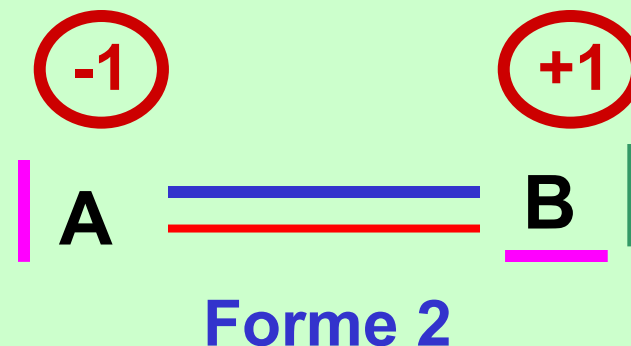


Deuxième manière de procéder

Sans utilisation d'états excités et avec 1 seule liaison dative



$$q = n - l - 2e$$

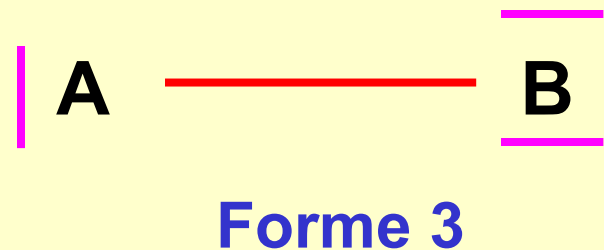
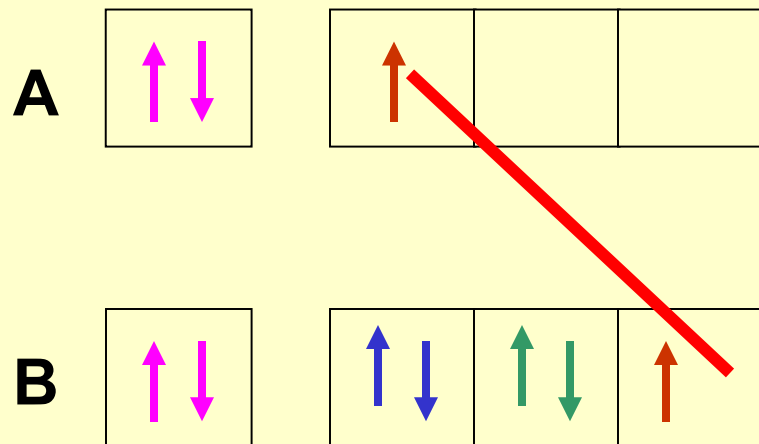


$$q_A = 3 - 2 - 2 = -1$$

$$q_B = 7 - 2 - 4 = +1$$

Troisième manière de procéder

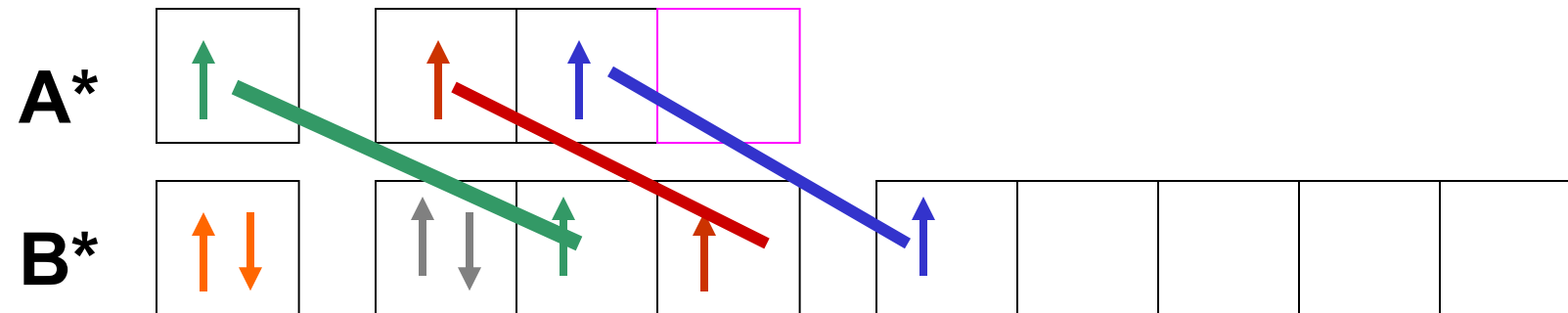
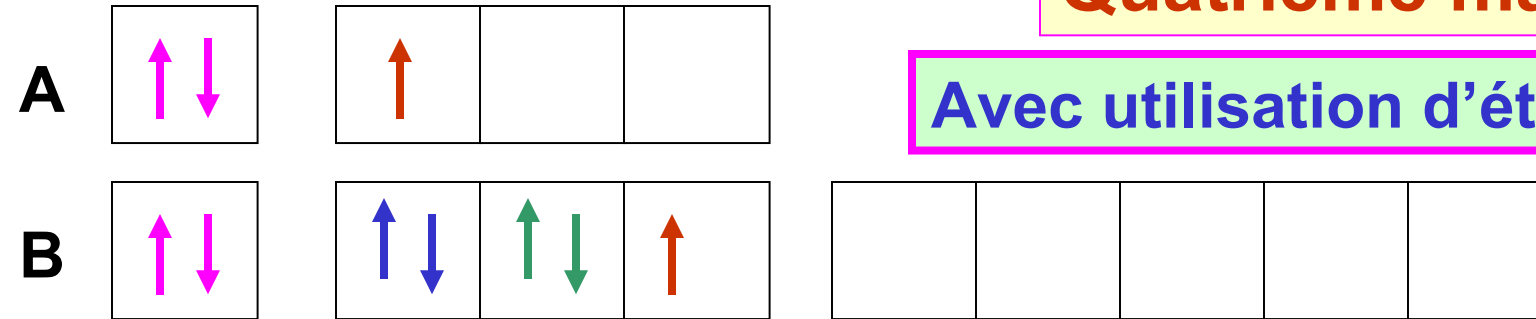
Sans utilisation d'états excités et sans liaisons datives



Pas de liaisons datives = pas de charges formelles

Quatrième manière

Avec utilisation d'états excités



Forme 4

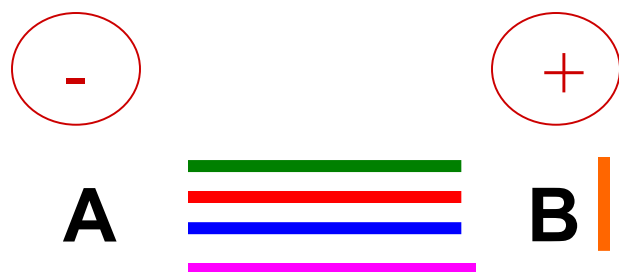
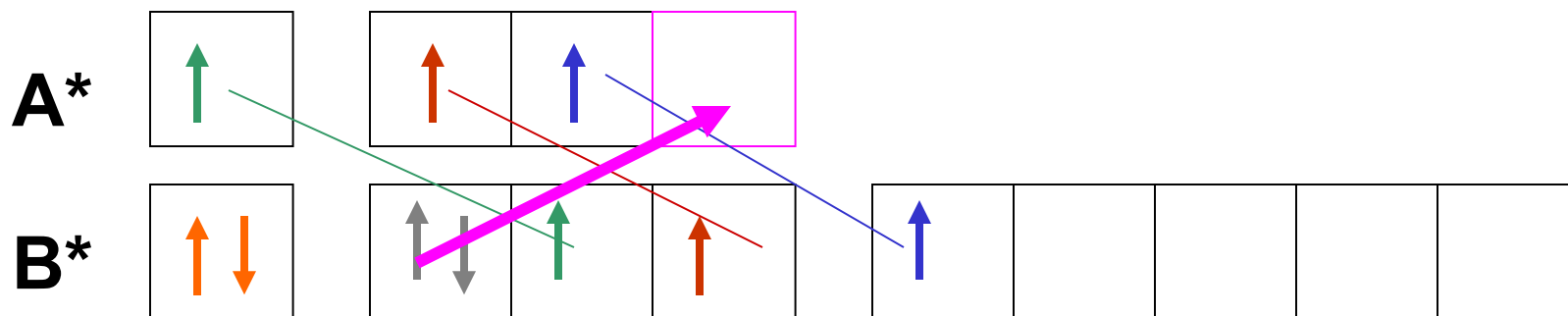
$$q_A = 3 - 3 - 0 = 0$$

$$q_B = 7 - 3 - 4 = 0$$

**Pas de charges formelles
(pas de liaisons datives)**

Cinquième manière :

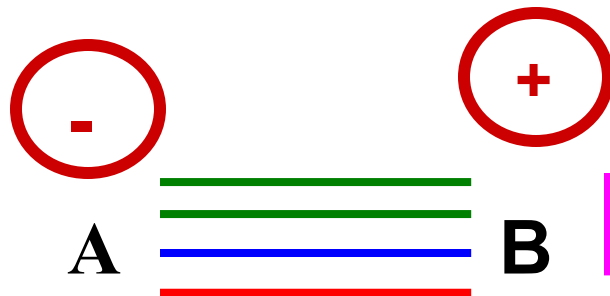
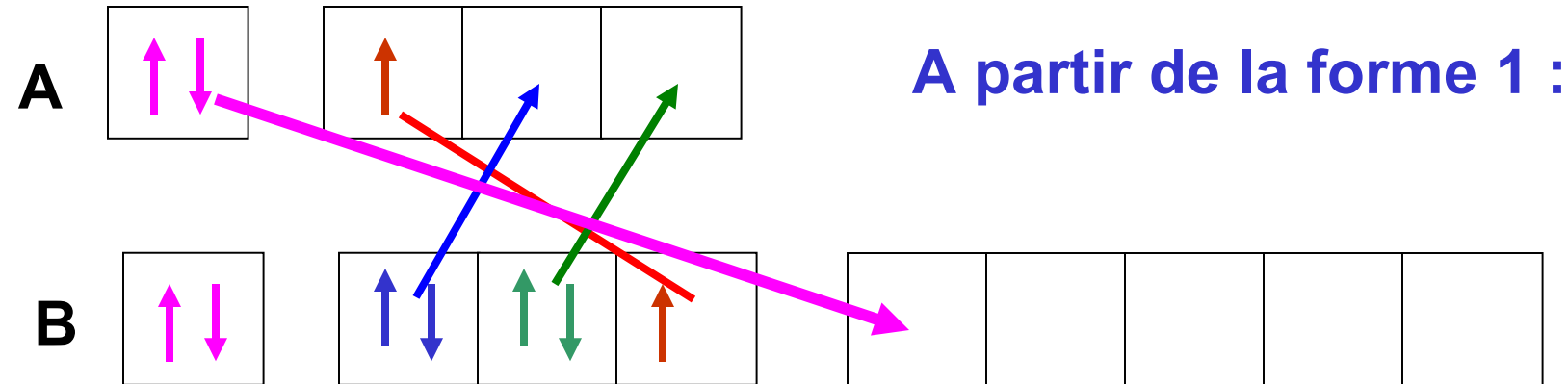
Etats excités et une liaison dative



$$q_A = 3 - 4 - 0 = -1$$

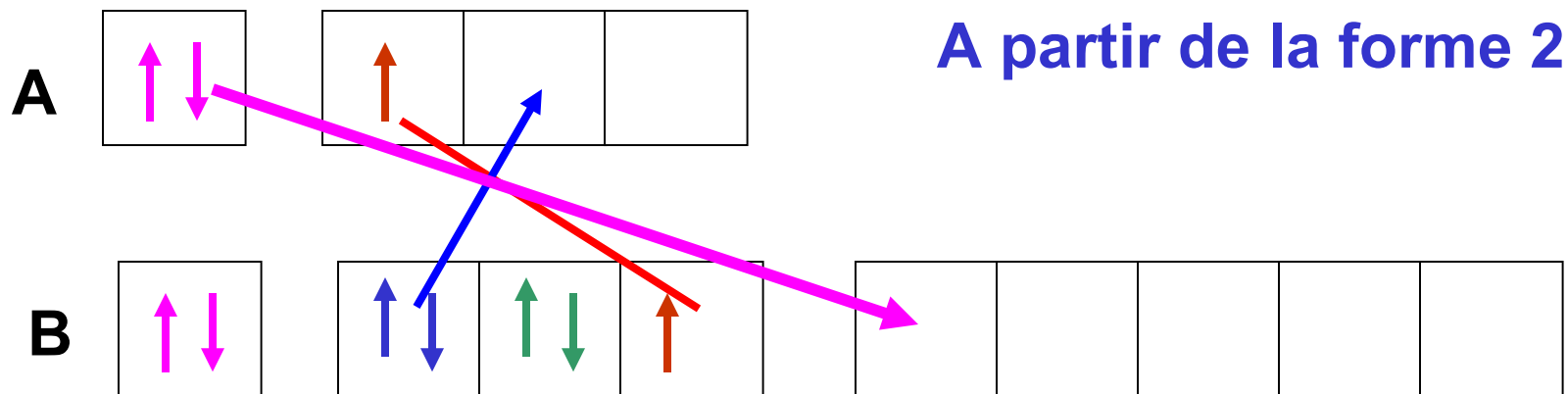
$$q_B = 7 - 4 - 2 = +1$$

On peut imaginer trouver trois autres formes en considérant que l'atome A (non excité) peut former des liaisons datives en utilisant les cases d vides de l'atome B.

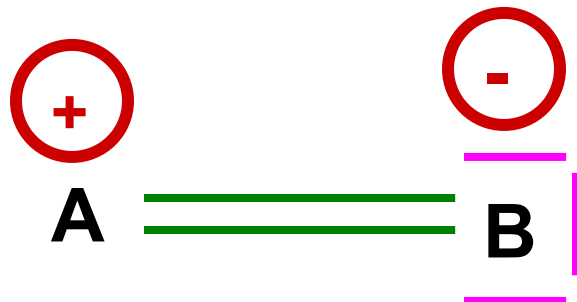
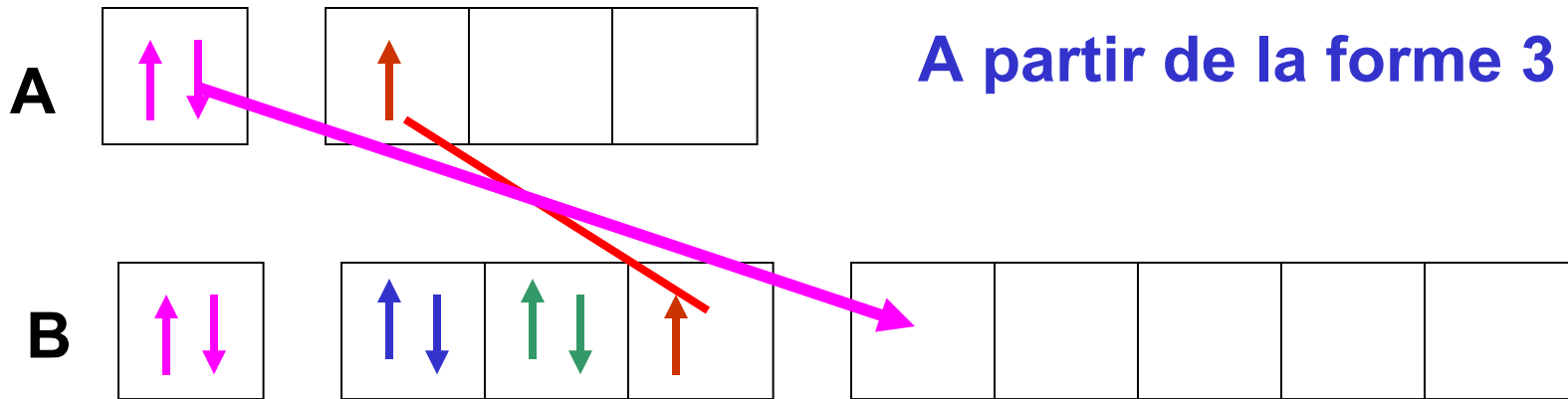


On retrouve la forme 5

Deux constructions différentes peuvent conduire au même schéma de LEWIS moléculaire



Deux constructions différentes peuvent conduire au même schéma de LEWIS moléculaire



Il s'agit bien d'une forme nouvelle

Forme 6

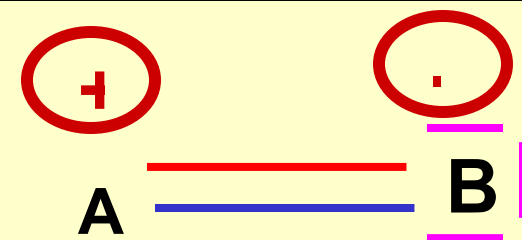
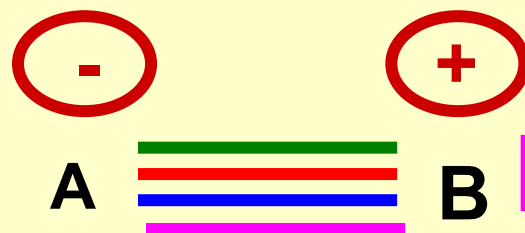
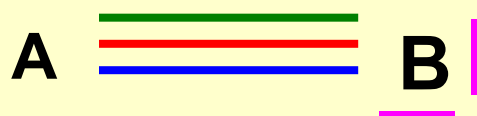
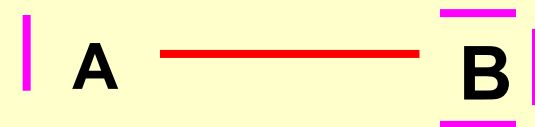
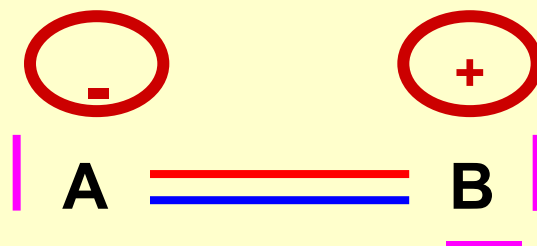
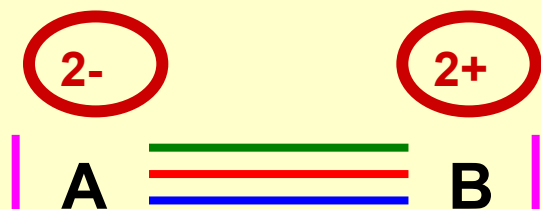
Une molécule unique

6 représentations différentes

6 formes MESOMERES

Réalité

???



Nous venons d'obtenir 6 schémas différents pour représenter la même molécule.

Ces 6 formes sont appelées des **formes mésomères**.

Avant de répondre aux questions de savoir quelle est la bonne description de la molécule ? quelle forme doit-on considérer comme la bonne ?

Nous allons d'abord examiner comment on peut passer d'une forme à l'autre.

Ces diverses formes ont été obtenues en associant les électrons de A et B de diverses façons.

Nous allons voir que des **déplacements de doublets électroniques** vont permettre le passage d'une forme mésomère à l'autre.

Quelques règles de base :

Envisager le déplacement d'électrons va modifier le schéma de Lewis et les liaisons entre atomes.

Ces déplacements ne doivent pas détruire la molécule.

Pour cette raison certains déplacements seront interdits

Une liaison correspondant à la mise en commun d'un doublet d'électrons doit par définition « contenir » au moins deux électrons.

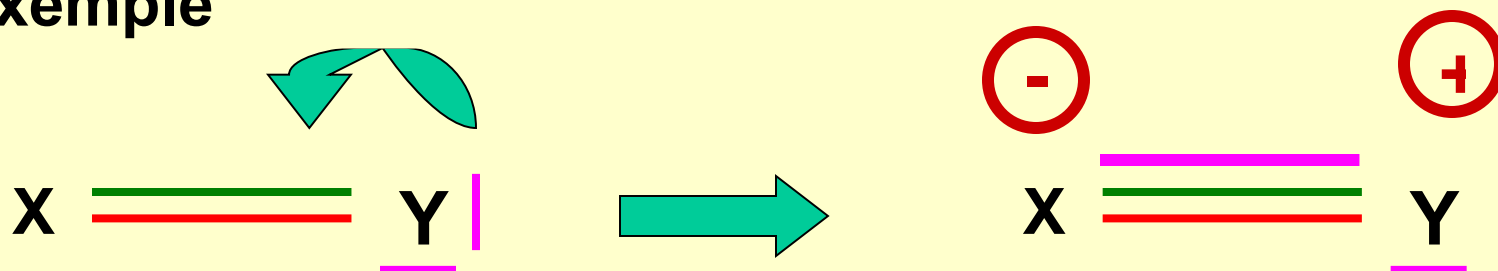
Seuls des doublets libres E ou des doublets de liaisons multiples peuvent se déplacer librement sans casser totalement une liaison et donc la molécule.

Un doublet de liaison simple ne pourra se déplacer (sans que la liaison ne casse) que si un autre doublet vient simultanément le remplacer

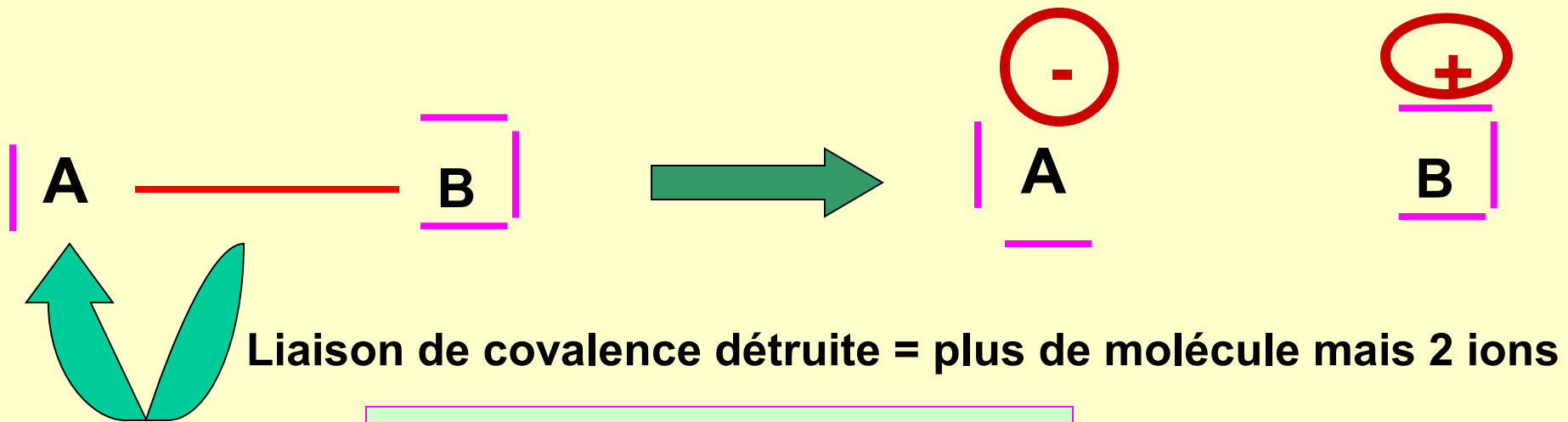
Lors du déplacement des doublets électroniques

- La multiplicité des liaisons est bien entendue modifiée.
- les charges formelles se modifient simultanément.

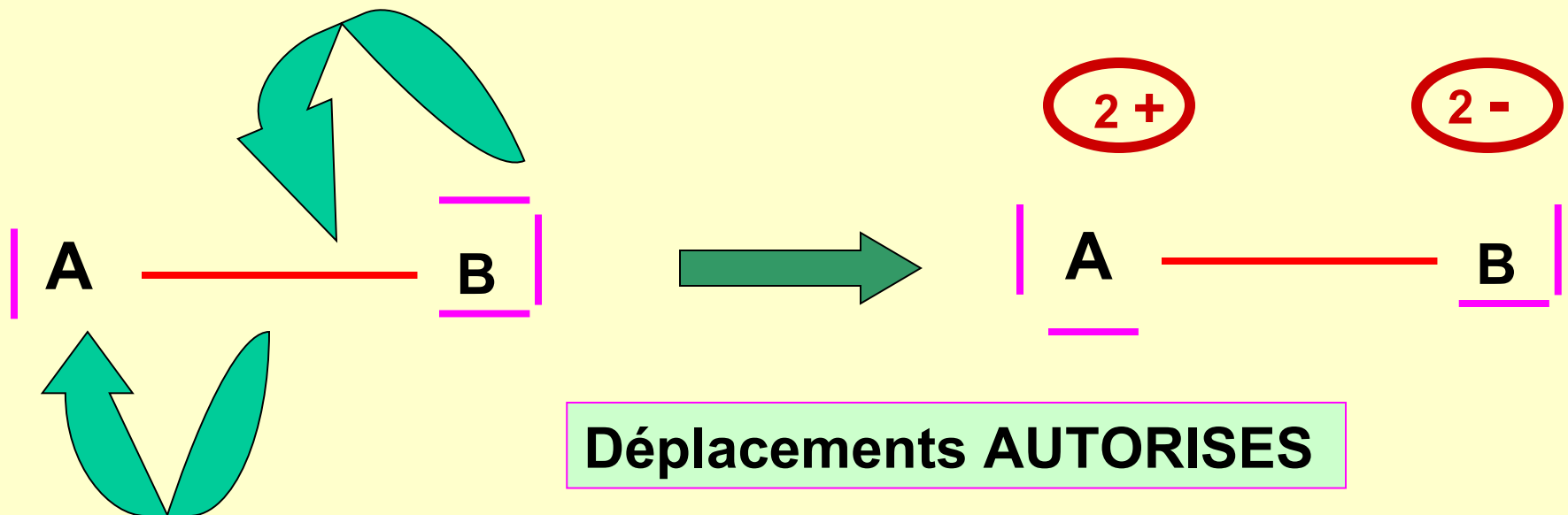
Exemple



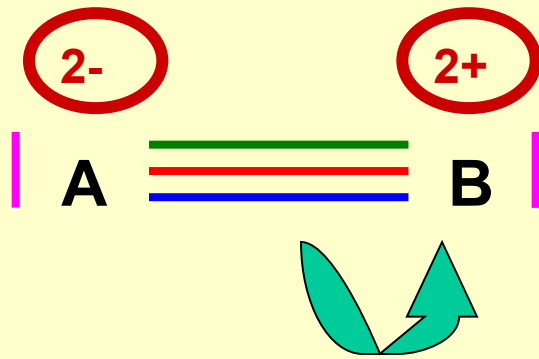
- Un des doublets libre de Y « disparaît »
- La liaison double devient triple
- Y « perd » un électron ($6 e^- \Rightarrow 5 e^-$)
- X « gagne » un électron ($2 e^- \Rightarrow 3 e^-$)



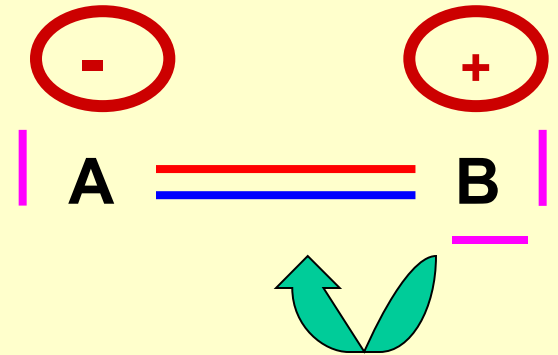
Déplacement INTERDIT



Passages des formes 1 à 2



Forme 1

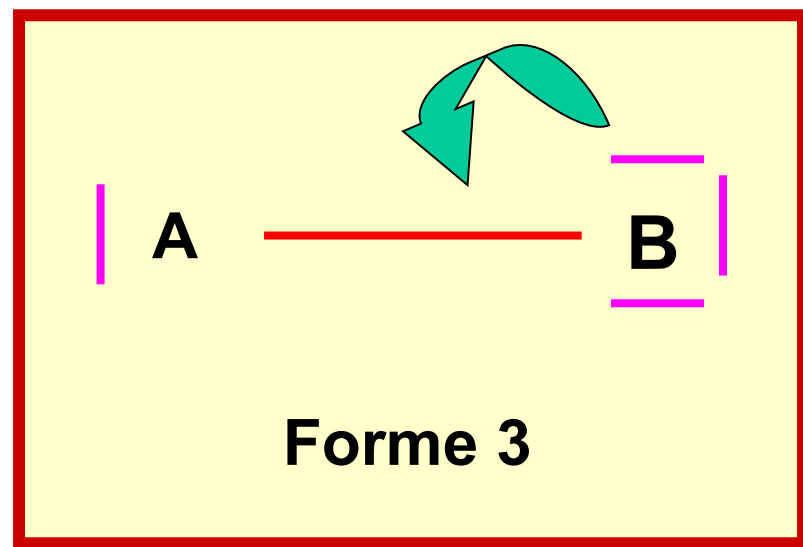
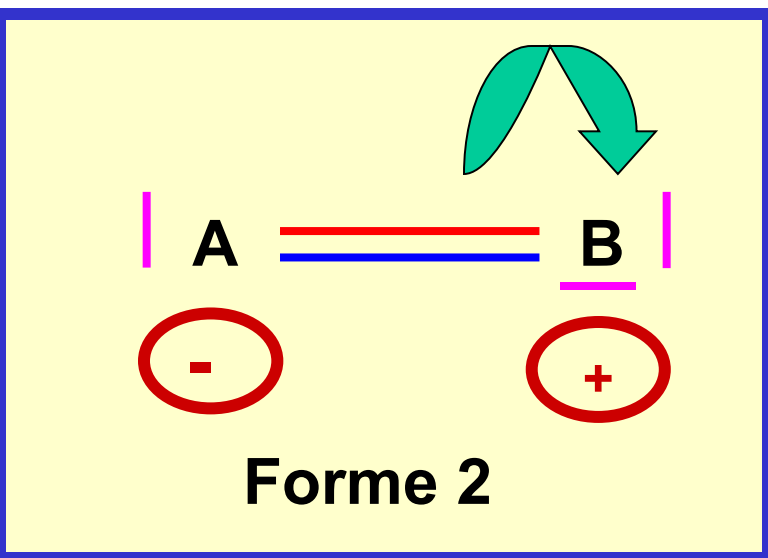
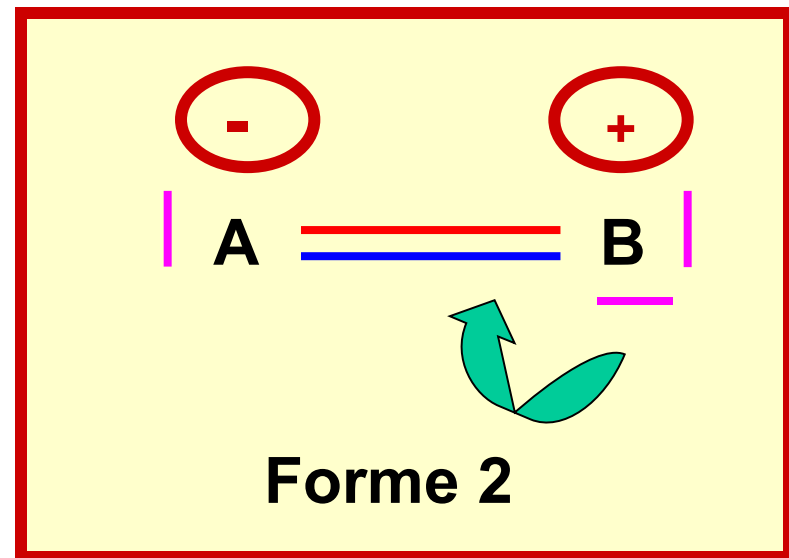
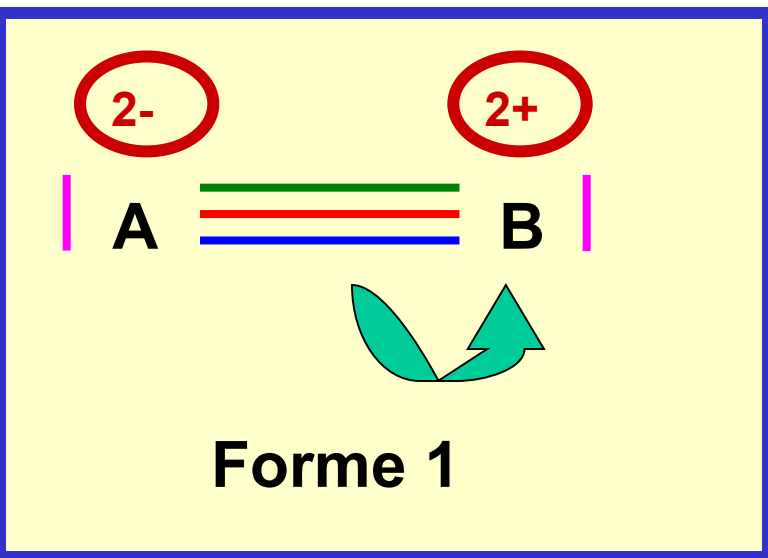


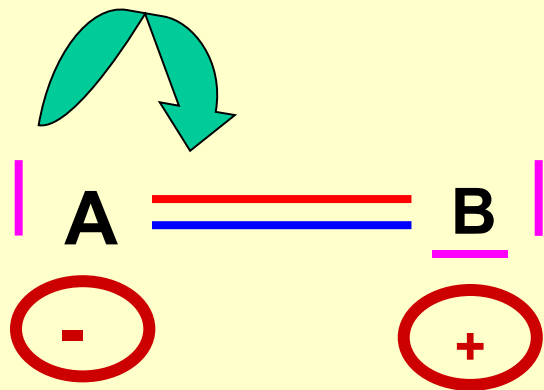
Forme 2

Un simple déplacement de doublets électroniques permet le passage d'une forme mésomère à une autre.

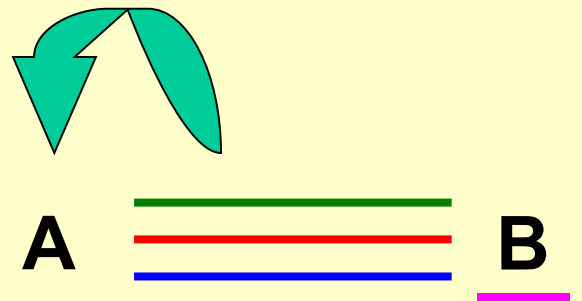
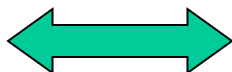
On symbolise les déplacement électroniques par des flèches courbées.

Inverser le sens de la flèche permet de refaire le passage dans l'autre sens.

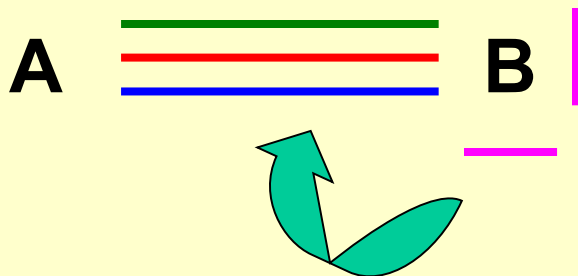




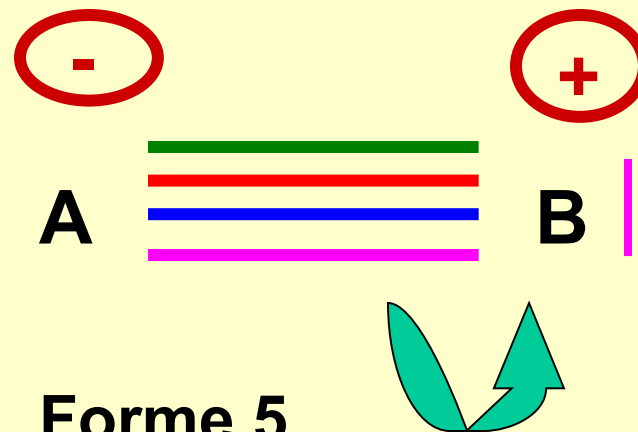
Forme 2



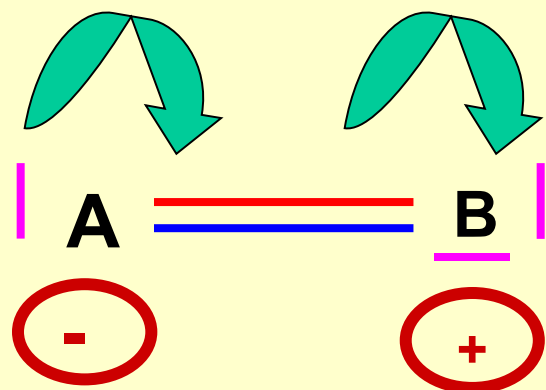
Forme 4



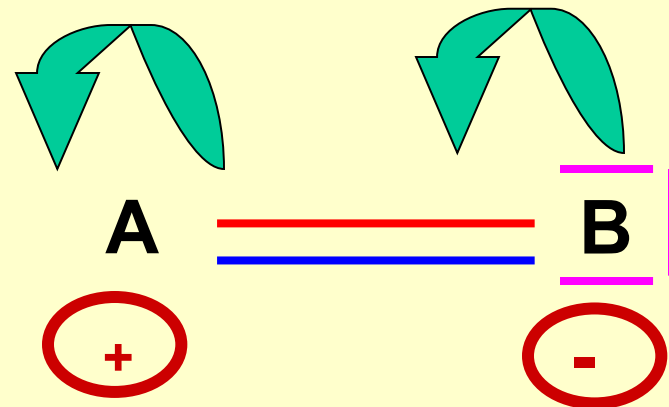
Forme 4



Forme 5



Forme 2



Forme 6

Remarque :

On pourrait imaginer bien d'autres déplacements de doublets permettant le passage d'une forme à l'autre.

Il est donc possible de passer d'une forme mésomère à toutes les autres par simple déplacement de doublets électroniques.

Cela montre qu'il est difficile d'attribuer une « position » bien déterminée aux divers électrons d'une molécule.

Nous verrons lors de l'étude du modèle quantique qu'une telle localisation est effectivement impossible.

Le fait d'obtenir plusieurs représentations différentes du même objet réel tient uniquement à la simplicité trop grande du modèle utilisé.

Les diverses formes mésomères sont autant de descriptions différentes de la même et unique molécule réelle.

Aucune des formes mésomères ne peut à elle seule décrire correctement toutes les propriétés de la molécule réelle.

Pour décrire un aspect particulier de la molécule réelle, on peut utiliser une forme mésomère ou l'autre.

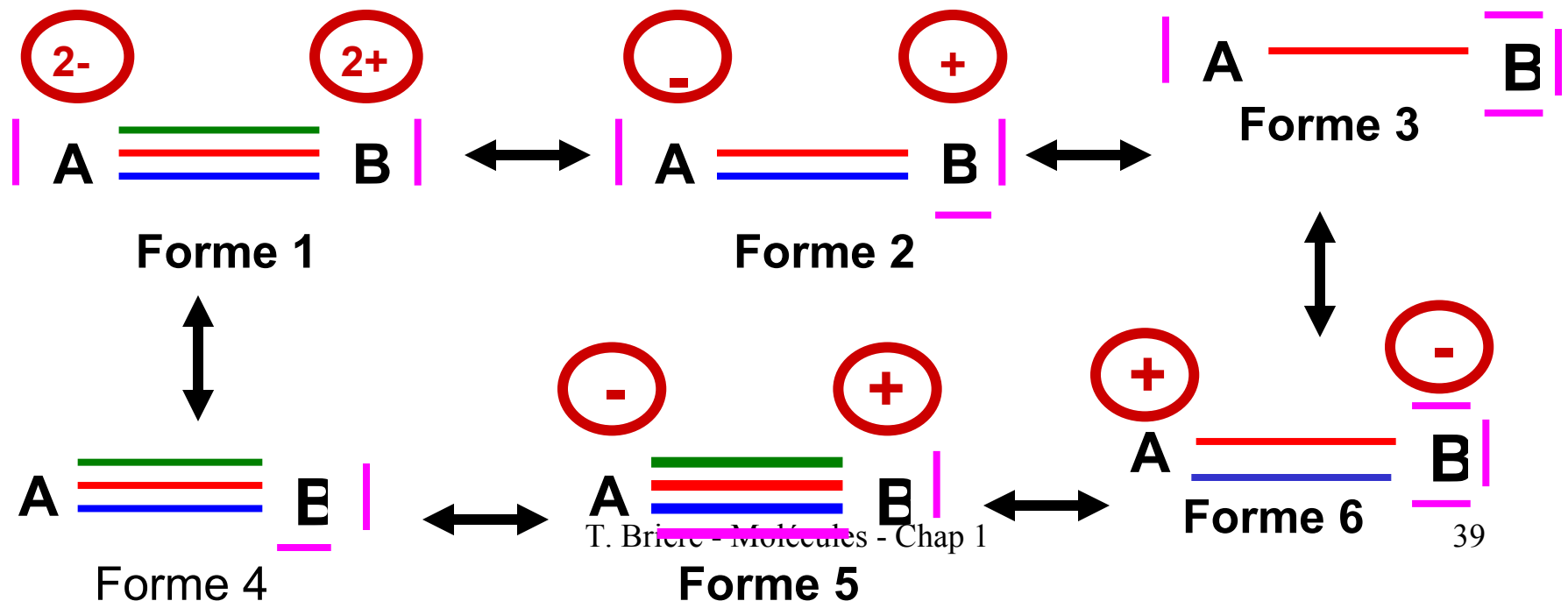
Les pouvoirs descriptifs des diverses formes mésomères sont différents.

Certaines formes décriront mieux les propriétés générales de la molécule réelle alors que d'autres ne serviront à décrire celle-ci que dans certains cas particuliers.

On dit que la molécule réelle est un **hybride de résonance** des diverses formes mésomères appelées aussi **formes limites de résonance**.

A chaque forme mésomère est attribué un certain « poids statistique » qui reflète son pouvoir descriptif de la molécule réelle.

On représente la relation de mésomérie par une double flèche placée entre les diverses formes.



Il ne faut pas confondre ce symbole avec celui de l'équilibre chimique



Il n'y a pas d'équilibre chimiques entre les diverses formes mésomères.

Celles-ci n'ont d'ailleurs aucune réalité physique.

Il ne s'agit que de représentations « simplistes » de la molécule réelle.

La molécule réelle tient simultanément de toutes ses formes limites de résonance.

Puisque le « poids statistique » des diverses formes est différent, certaines formes à haut poids statistique seront considérées comme « meilleures » que les autres.

Inversement, certaines formes n'auront qu'un poids statistique très faible et ne seront donc pas de bonnes descriptions de la molécule réelle.

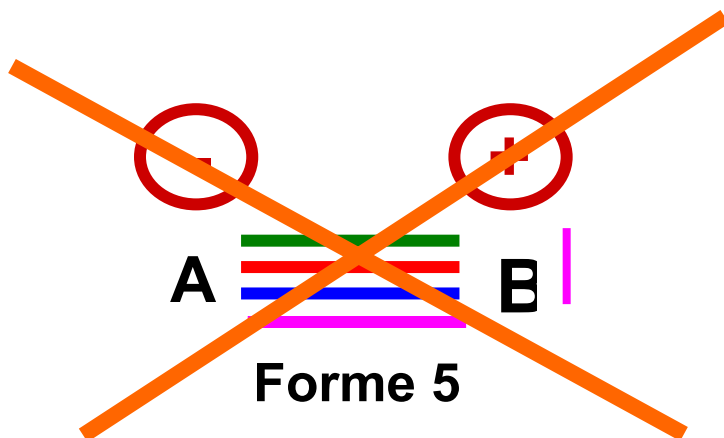
Quelques règles de bon sens vont permettre de choisir entre les diverses formes celles qui posséderont un poids statistique élevé et seront donc de bonnes descriptions de la molécule réelle.

Règle N° 1 :

Il n'existe que des liaisons simples, doubles ou triples.



La forme 5 à liaison quadruple ne peut donc exister et sera donc éliminée.



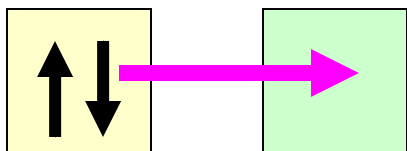
poids statistique nul

Règle N°2 :

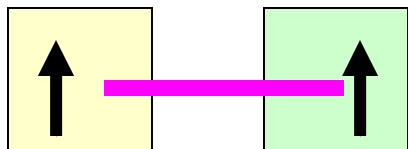
Le nombre de liaison que peut faire un atome donné est limité et ne peut dépasser une valeur maximale égale au nombre de cases quantiques disponibles sur la couche de valence de l'atome considéré.

On peut justifier cette règle en disant :

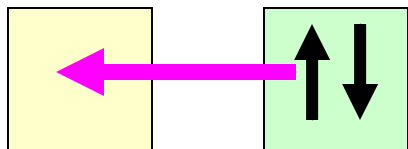
- qu'une case remplie par un doublet pourra conduire à une liaison dative si un partenaire possédant une case vide est présent.



- qu'une case occupée par un électron célibataire pourra conduire à une liaison de covalence normale avec un partenaire possédant lui aussi un électron célibataire.



- qu'une case vide pourra conduire à la formation d'une liaison dative avec un partenaire possédant un doublet libre.



Finalement chaque case quantique présente sur la couche de valence pourra conduire à la formation d'une liaison (quelque soit son état d'occupation).

Le nombre maximal de liaison que peut faire un atome est donc égal au nombre de cases quantiques de sa couche de valence.

Les éléments de la première ligne H et He ne pourront faire qu'une seule liaison (case 1s)

Les éléments de la deuxième ligne Li à Ne ne pourront faire que 4 liaisons au maximum (cases 2s et 2p)

A partir de la troisième ligne le nombre de liaisons théoriquement possible grandit énormément grâce aux 5 cases d, 7 cases f etc.....

Dans la pratique, le nombre de liaisons effectivement réalisé est souvent plus faible que le nombre maximal théorique.

Les remarques précédantes pour les lignes 1 et 2 sont à rapprocher de la règle de l'octet qui veut qu'un élément se stabilise en acquérant la structure électronique d'un gaz rare.

Une liaison correspondant à un doublet d'électron les atomes de la deuxième ligne s'entourent bien d'un **Octet** (8 électrons) en faisant leur 4 liaisons.

La formation de liaisons avec d'autres atomes leur permet donc une stabilisation.

De même en faisant une liaison l'Hydrogène H s'entoure de 2 électrons et ressemble ainsi à l'atome d'Hélium.

Pour les atomes des périodes plus élevées, cette règle simple ne s'applique plus que rarement en raison du grand nombre de liaisons permis pour ces éléments.

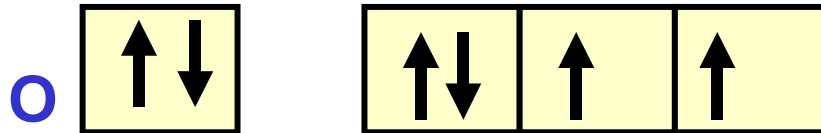
Remarques :

1) Le nombre maximum de liaisons que peut faire un atome dépend également du nombre de doublets libres qu'il conserve.

Chaque doublet libre conservé enlève une liaison au nombre maximal possible.

2) Selon le nombre de liaisons formées la charge formelle de l'atome varie.

L'atome d'Oxygène va nous servir d'exemple.



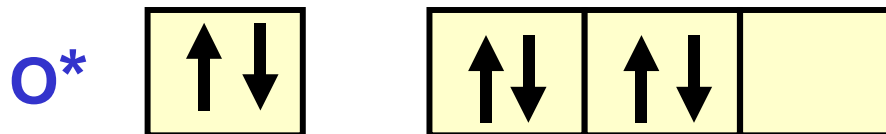
$2s^2$

$2p^4$

État fondamental

4 cases quantiques

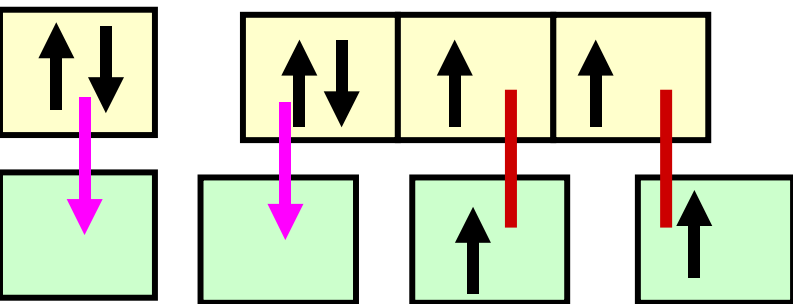
4 liaisons au maximum



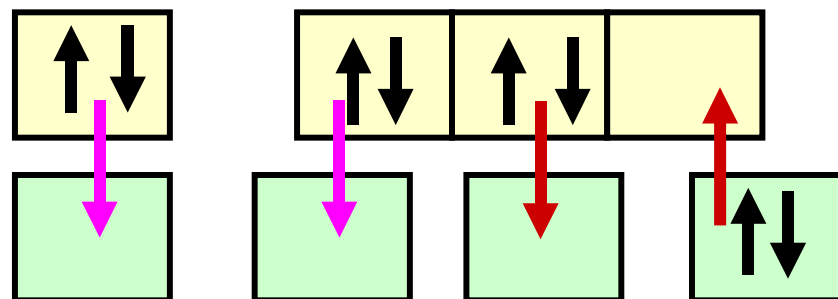
Etat excité

Excitation possible

Etat fondamental

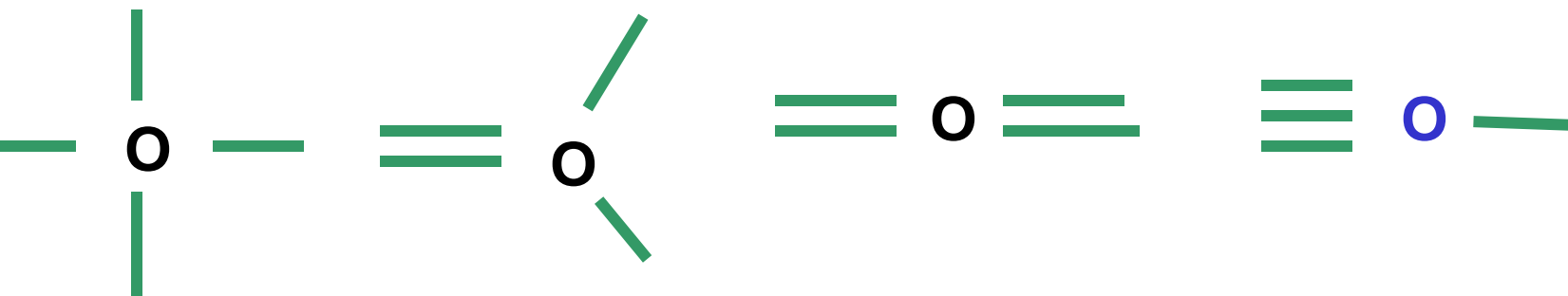


Etat excité



4 liaisons

Pas de doublets libres

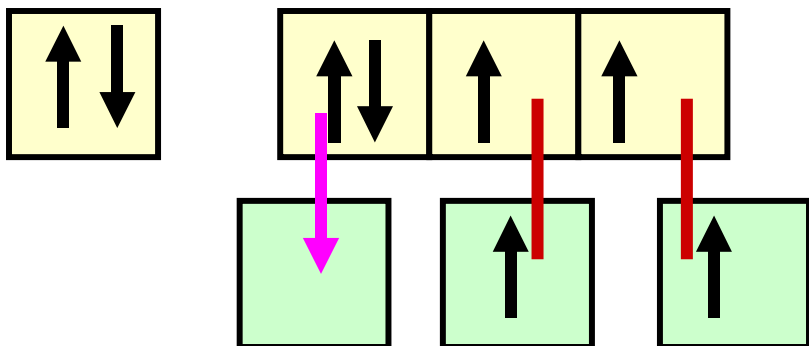


$$q = n - l - 2e$$

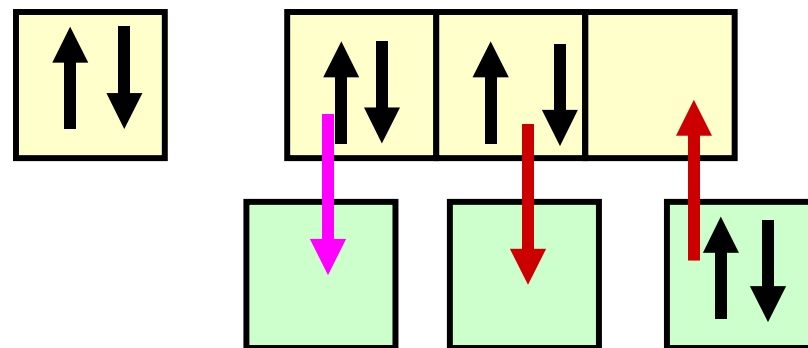
$$Q_o = 6 - 4 - 0 = +2$$

Dans toutes ces structures O porte 2 charges positives.

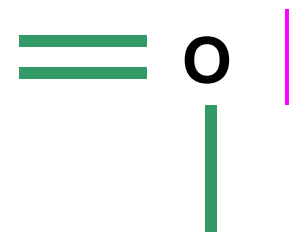
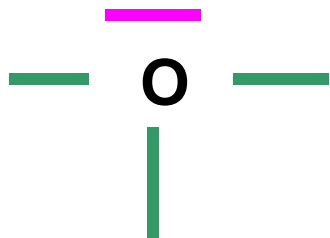
Etat fondamental



Etat excité



1 doublet libre - 3 liaisons

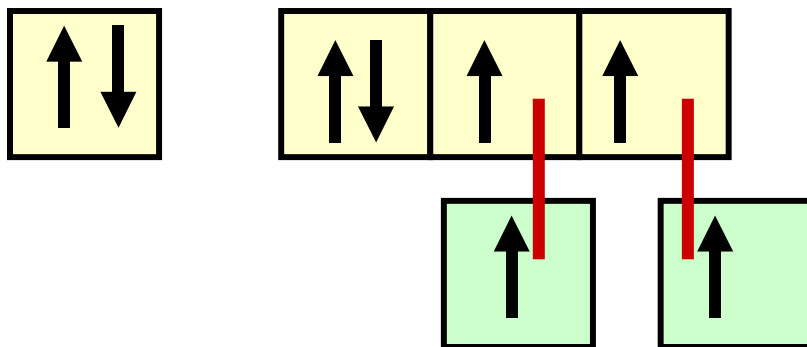


$$q = n - l - 2e$$

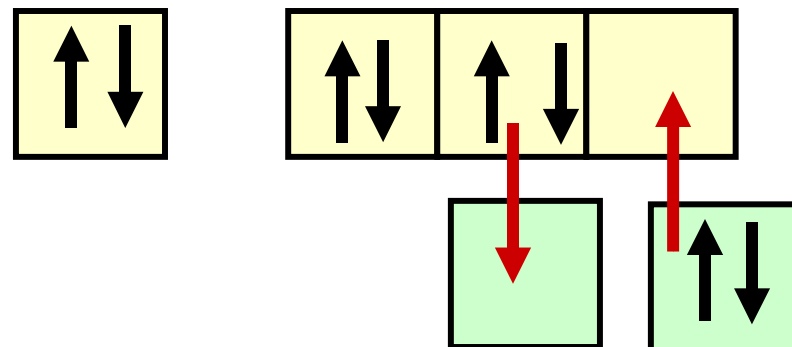
$$Q_o = 6 - 3 - 2 = +1$$

Dans toutes ces structures O porte 1 charge positive.

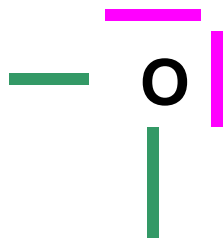
Etat fondamental



Etat excité



2 doublets libres - 2 liaisons

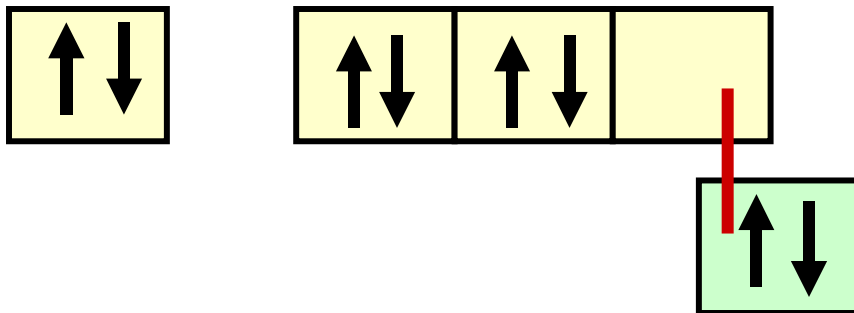


$$q = n - l - 2e$$

$$Q_o = 6 - 2 - 4 = 0$$

Dans toutes ces structures O ne porte pas de charges formelles.

Etat excité



3 doublets libres - 1 liaison



$$q = n - l - 2e$$

$$Q_o = 6 - 1 - 6 = -1$$

Dans cette structure O porte une charge formelle négative.

Cet exemple montre que le nombre de possibilités peut être très élevé, même pour un atome de la deuxième période.

Pour un atome d'une autre période ce nombre grandit encore.

Il ne s'agit en fait que de possibilités « théoriques » et dans la réalité, seules certaines sont fréquemment rencontrées.

Avec une certaine expérience et pour des molécules courantes, on sentira « instinctivement » les structures les plus probables.

Règle N°3 :

Les formes mésomères de plus haut poids statistique sont généralement celles présentant le moins possible de charges formelles.

Si on ne peut éviter la présence de charges formelles on cherchera à minimiser celles-ci.

Un atome ne portera que très rarement plusieurs charges formelles.

On cherchera à répartir ces charges formelles sur le plus grand nombre d'atomes possible.

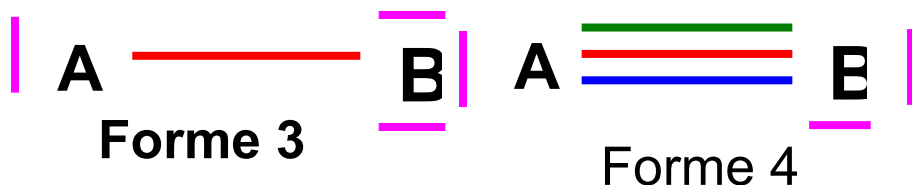
PAULI a énoncé une règle sensiblement équivalente en disant que les atomes cherchent à se rapprocher au maximum de la neutralité électrique.

On devra si possible respecter l'électronégativité des éléments concernés.

Une charge formelle négative sera si possible attribuée à l'élément le plus électronégatif.

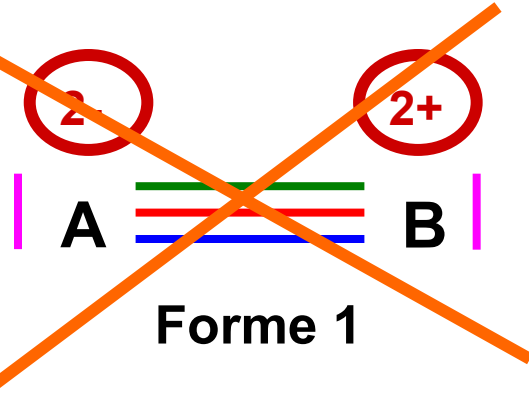
Une charge formelle positive sera si possible attribuée à l'élément le moins électronégatif.

Dans notre exemple, ce principe de « neutralité électrique » nous incite à penser que les deux formes non chargées auront un poids statistique nettement plus élevé que les trois formes chargées.



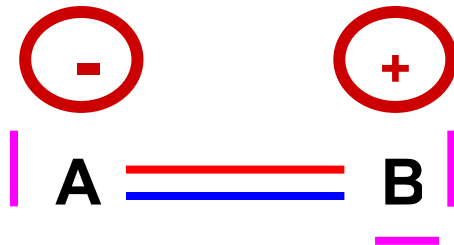
**Formes non chargées à
haut poids statistique**

Parmi les trois formes chargées, la forme 1 qui comporte 4 charges au total est à exclure, son poids statistique sera extrêmement faible en raison de ce nombre de charges trop élevé.

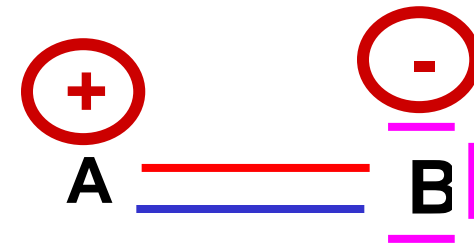


Poids statistique
extrêmement faible

Les formes 2 et 6 qui comportent deux charges auront un poids statistique assez faible. Selon l'électronégativité de A et B on privilégiera l'une ou l'autre.



Privilégiée si $X_A > X_B$

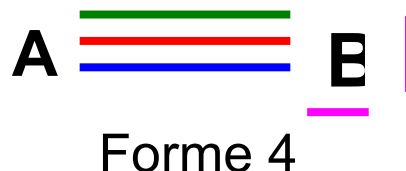


Privilégiée si $X_B > X_A$

Règle N°4

A charges égales, un plus grand nombre de liaison augmente le poids statistique.

A condition bien entendu de respecter le nombre maximal de liaison possible (règles 1 et 2)



La forme 4 à 3 liaisons doit avoir un poids statistique plus élevé que la forme 3 à 1 seule liaison.

L'utilisation d'états excités avec augmentation de la valence permet d'augmenter le nombre de liaisons et souvent d'obtenir une forme plus représentative.

Règle N° 5

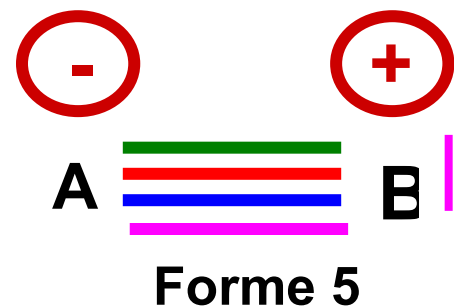
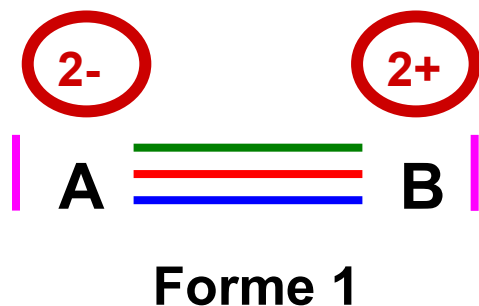
Quand cela est possible, la règle de l'octet doit être suivie pour la forme de plus haut poids statistique.

Cette règle n'a rien d'absolu et ne s'applique en fait qu'aux atomes de la seconde période.

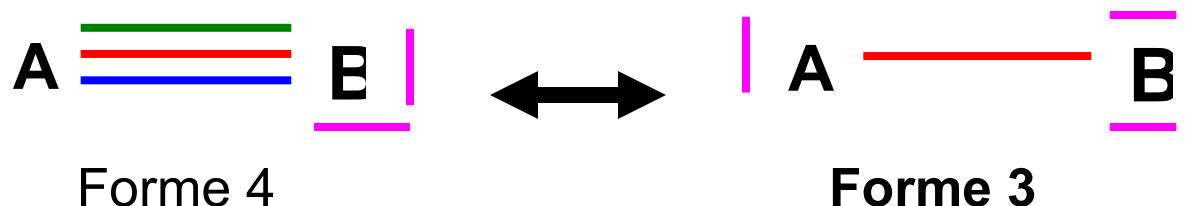
Même pour ceux-ci elle n'est pas toujours suivie.

Cette règle ne devient prioritaire que dans le cas où les deux atomes liés appartiennent à la deuxième période.

Dans notre exemples les formes qui suivent la règle de l'octet pour les deux atomes sont justement des formes très peu représentatives.



La molécule hypothétique AB que nous venons d'étudier peut donc être représentée à l'aide de deux formes mésomères principales non chargées.



La molécule réelle sera un « hybride » de ces deux formes principales.

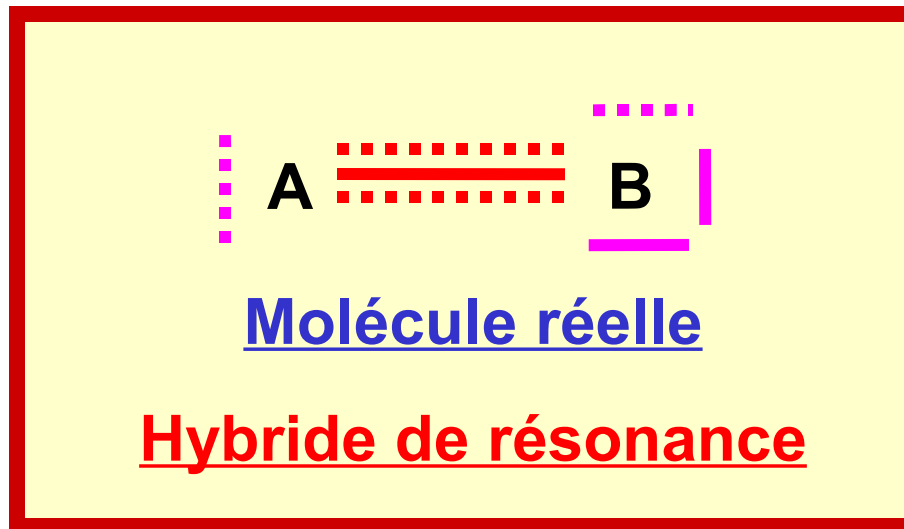
La liaison AB ne sera en réalité ni simple comme dans la forme 3, ni triple comme dans la forme 4.

On peut néanmoins supposer qu'elle sera plus proche d'une triple liaison que d'une double liaison car le poids statistique de la forme 4 est supérieur à celui de la forme 3.

Seule une étude expérimentale permettra de trancher définitivement la question.

Pour représenter la molécule réelle on va utiliser un symbolisme qui traduira notre ignorance de la localisation exacte des doublets électroniques.

Les doublets « délocalisés » seront représenté en pointillés.



On n'a tenu compte que des deux principales formes mésomères. Si on veut aussi tenir compte des deux formes chargées 2 et 6 on pourra faire éventuellement figurer des charges partielles en tenant compte des électronégativité de A et B.

En résumé :

Nous venons de voir qu'il était possible de construire la même molécule de plusieurs manières différentes.

Deux constructions différentes conduisent soit à deux formes totalement identiques, soit à des formes mésomères qui ne diffèrent entre elles que par la localisation de certains doublets électroniques.

Un simple déplacement de doublets permet le passage d'une forme à une autre.

L'utilisation de règles simples permet de choisir la forme mésomère de plus haut poids statistique et donc la plus représentative de la molécule réelle. Pour décrire plus finement la réalité on utilise une représentation symbolique qui tient compte des principales formes mésomères.

Il n'est donc pas obligatoire de se représenter physiquement la formation des liaisons par utilisation des schémas avec cases quantiques.

On peut trouver le schéma de Lewis « standard » de la molécule sans se préoccuper de la manière dont les liaisons se forment.

Des méthodes plus rapides seront donc utilisables.

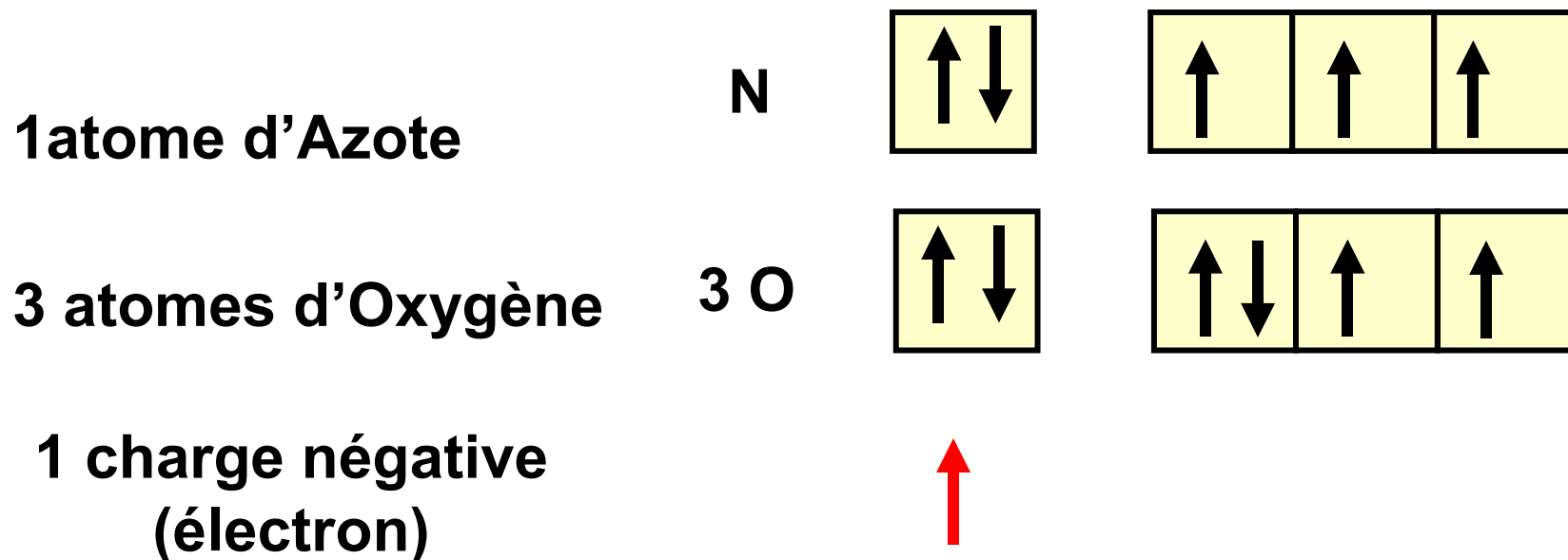
Nous illustrerons ces méthodes dans des exemples concrets.

Premier exemple

Ion Nitrate : NO_3^-

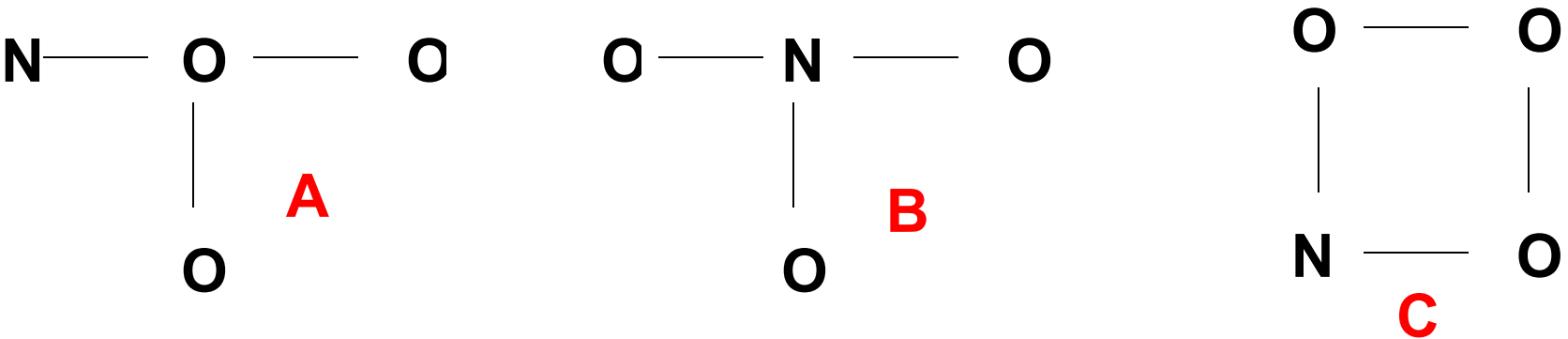
Nous avons ici affaire à un ion.

Le « matériel » de départ est le suivant :



Pour construire le schéma de Lewis il suffit d'unir ces divers matériaux de départ afin de « construire » la molécule.

Nous pouvons à priori envisager plusieurs « squelettes moléculaires » selon l'ordre d'enchaînement des atomes entre eux. Par exemple :



Le nombre de possibilités différentes étant énorme, il est nécessaire d'avoir des renseignements supplémentaires.

En général, si rien n'est précisé, les molécules sont supposées non cycliques. L'enchaînement C sera donc éliminé.

L'atome central auquel sont reliés tous les autres est généralement connu. Ici, c'est l'atome d'Azote. L'enchaînement A sera donc éliminé.

Le seul enchaînement B sera donc étudié en pratique.

Il faut ensuite « s'occuper » de l'électron supplémentaire correspondant à la charge de l'ion.

Nous verrons que cet électron peut être a priori attribué à n'importe quel atome de la molécule, mais puisque O est plus électronégatif que N, il est logique de le lui attribuer de préférence.

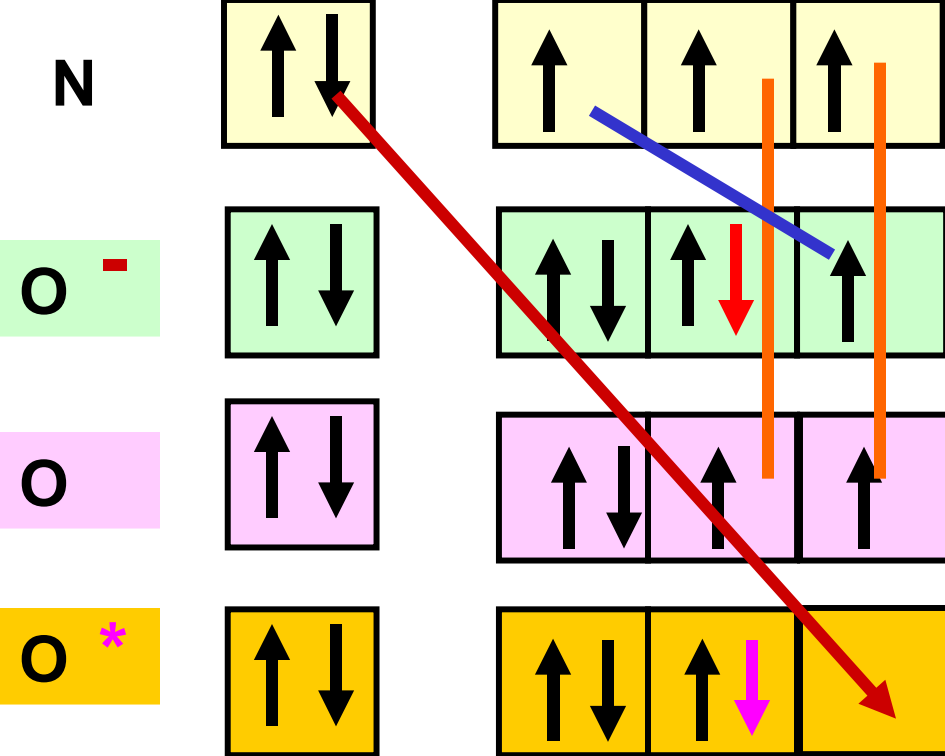
On s'arrange ensuite, en excitant les atomes, pour que le nombre d'électrons célibataires de l'atome central soit le même que le nombre total d'électrons célibataires de tous les atomes qui lui sont liés. Cela permet de faire facilement des liaisons de covalence normales.

On ajoute alors d'éventuelles liaisons datives.

On écrit le schéma de Lewis moléculaire « standard » au fur et à mesure en n'oubliant pas les doublets libres non utilisés.

On calcule et fait enfin figurer les éventuelles charges formelles.

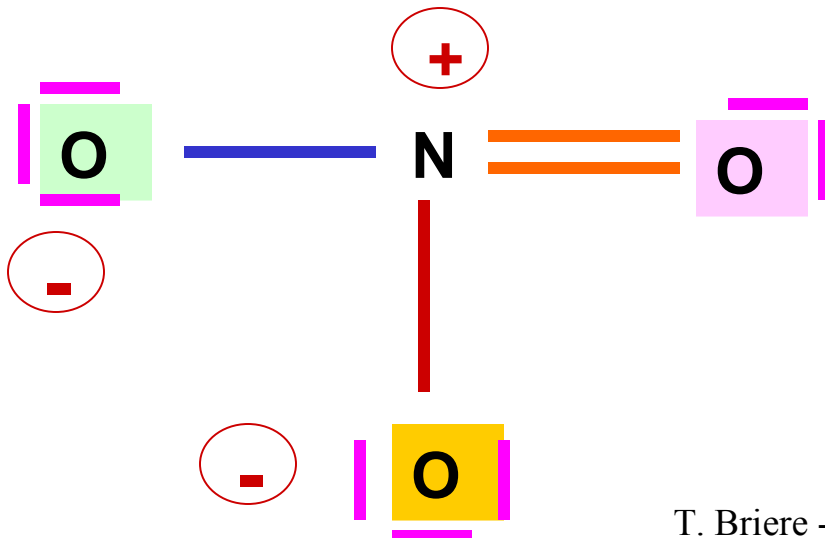
On peut enfin essayer d'améliorer le poids statistique de la forme obtenue par déplacements judicieux de doublets électroniques.



1) Attribution de l'électron supplémentaire

2) Excitation pour diminuer le nombre d'électrons célibataires

3) Calcul des charges formelles

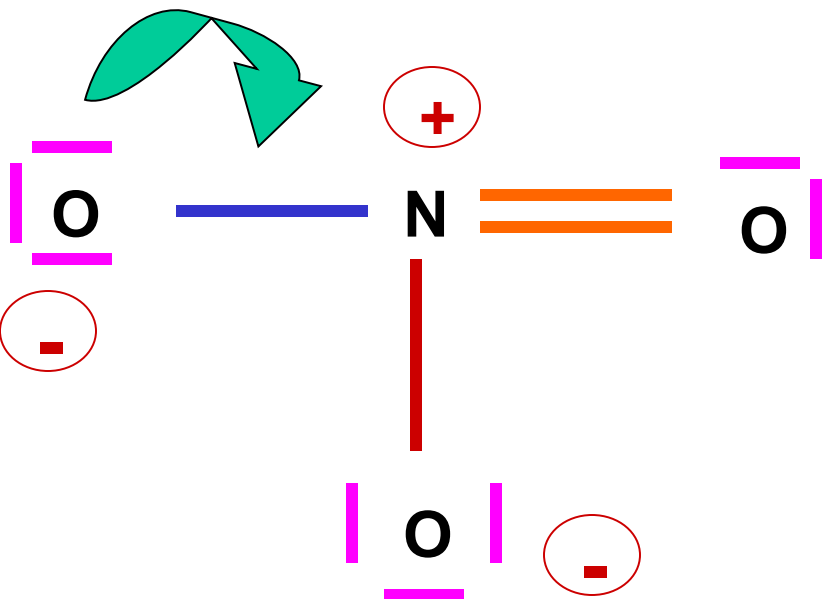


$$Q = n - l - 2e$$

$$Q_N = 5 - 4 - 0 = +1$$

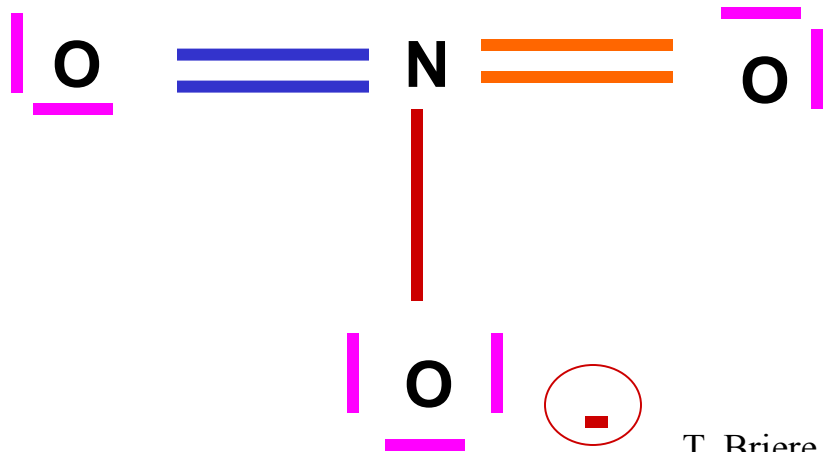
$$Q_O = 6 - 2 - 4 = 0 \text{ (double liaison)}$$

$$Q_O = 6 - 1 - 6 = -1 \text{ (simple liaison)}$$



Cette forme peut paraître peu représentative en raison du nombre de charges élevé.

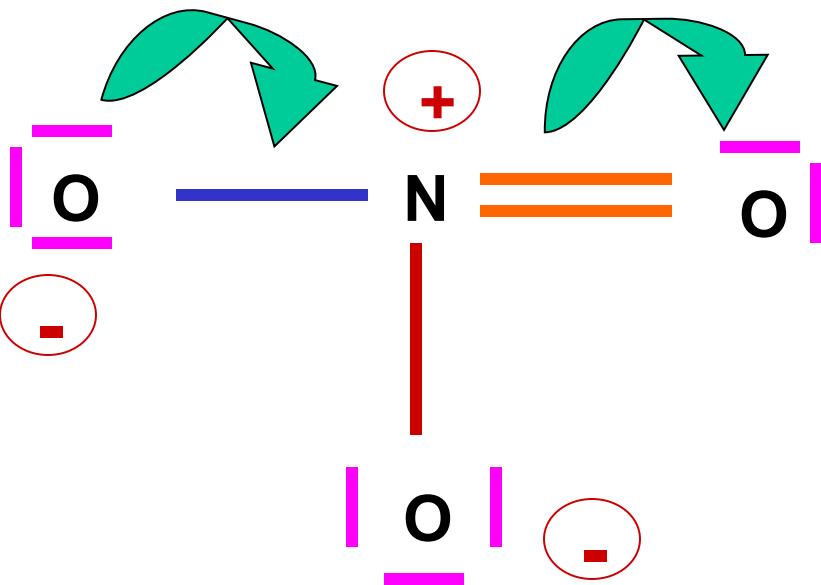
On peut essayer d'y remédier par recherche d'une nouvelle forme mésomère



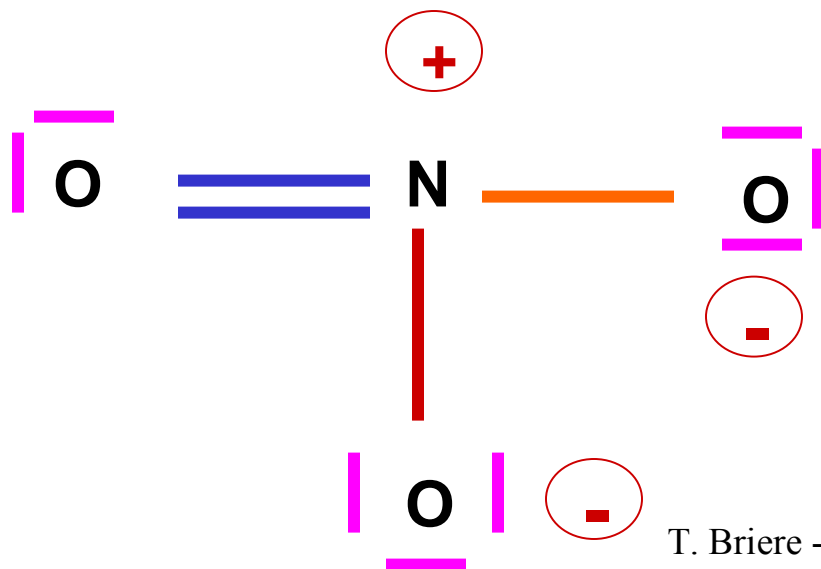
IMPOSSIBLE

5 liaisons pour N

(N ne peut faire que 4 liaisons au maximum)



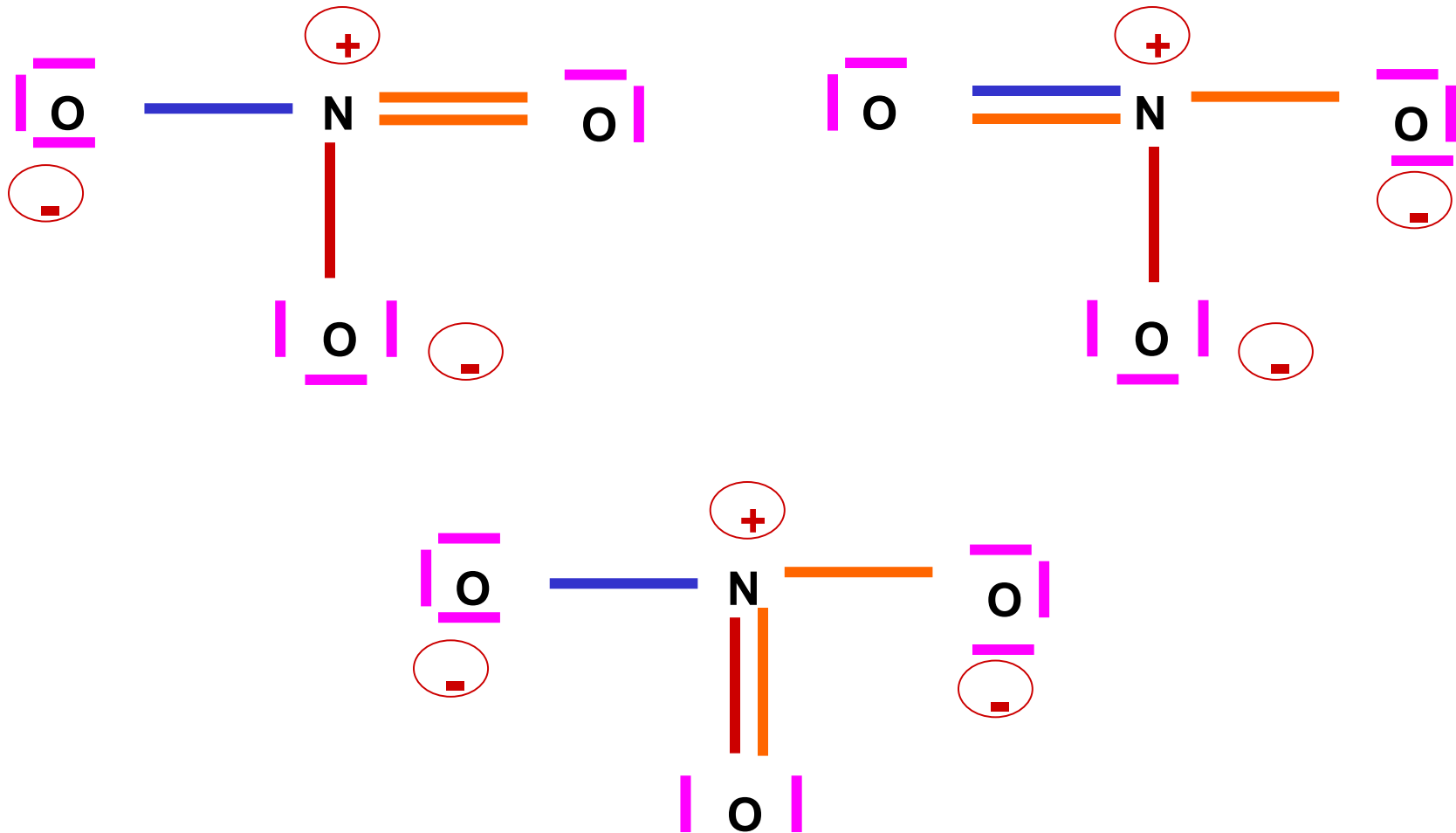
Remède : déplacement simultané de 2 doublets

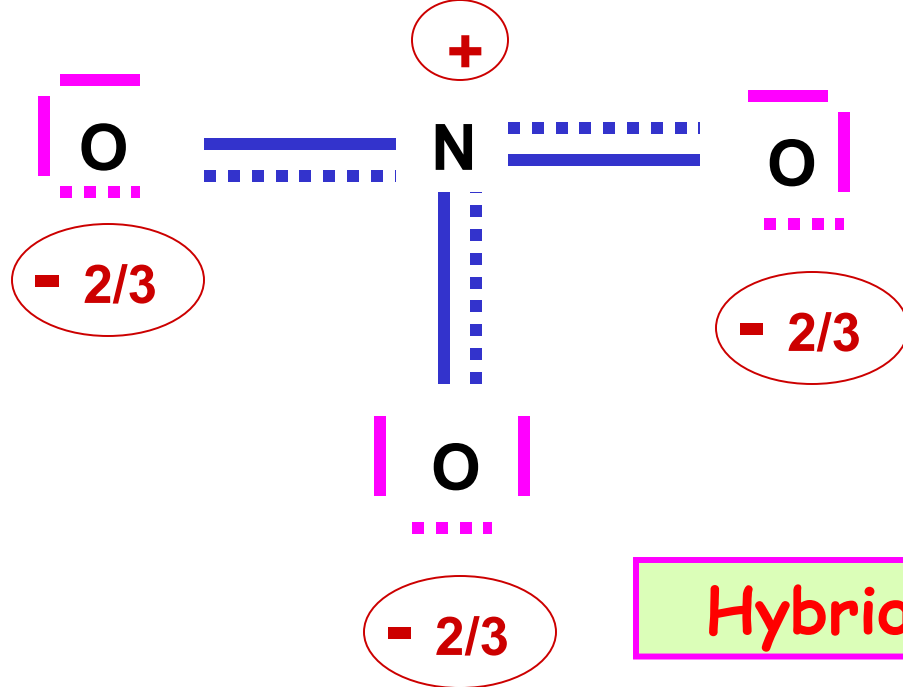


Finalemment identique à la précédente.

Les 2 O ont simplement échangés leurs rôles

Il existe en fait trois formes mésomères équivalentes en échangeant simplement le rôle des 3 atomes d'oxygènes.





- 3 O identiques
- 3 liaisons identiques

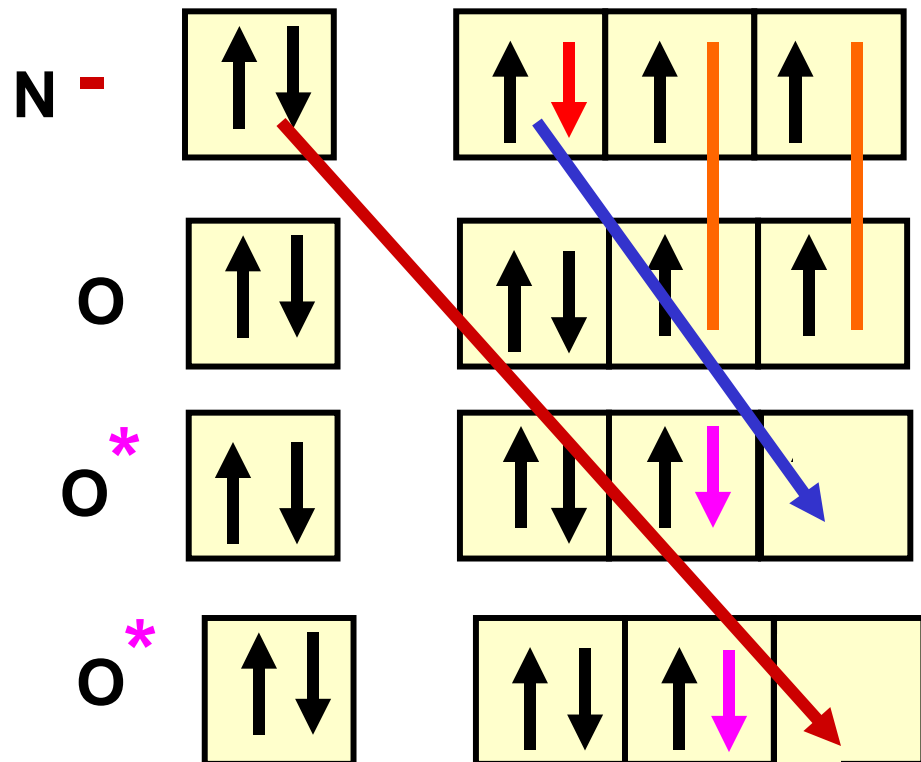
Hybride de résonance

Représentation symbolique de la molécule réelle

Doublets délocalisés

Charges fractionnaires :

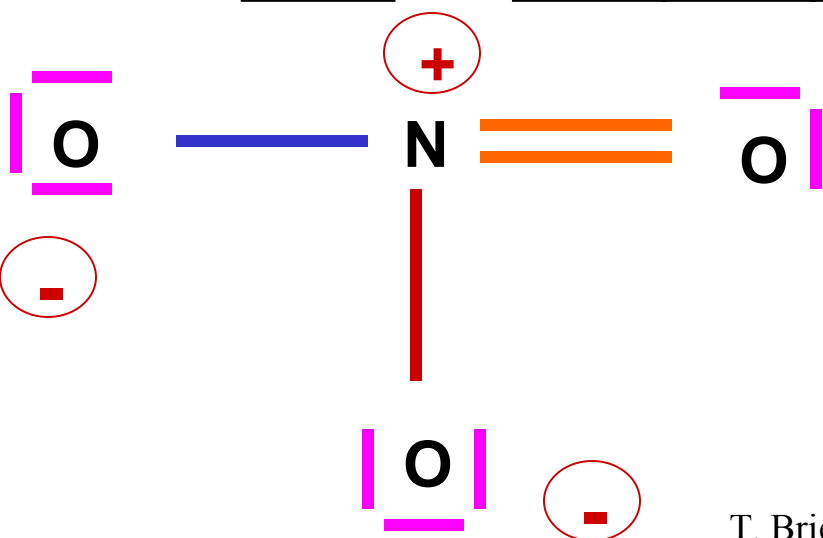
2 charge réparties sur trois atomes ==> - **2/3**



1) Attribution de l'électron supplémentaire à N

2) Excitations pour diminuer le nombre d'électrons célibataires

3) Attribution des charges formelles



Finalement IDENTIQUE à la précédente

Autre façon de procéder

Remarques :

La **somme** des charges formelles est toujours égale à la **charge** de l'ion.

L'attribution de la charge négative à un atome plutôt qu'à l'autre ne modifie rien.

Ici on a attribué une charge négative supplémentaire à N et celui-ci se retrouve néanmoins positif en dernier ressort.

La méthode de construction est donc peu importante et on pourra pratiquement faire ce que l'on voudra pour construire la molécule.

Ces remarques sont la base des techniques rapides d'obtention des schémas de Lewis moléculaires.

Méthode « rapide »

Elle consiste à établir le schémas de Lewis d'une forme mésomère « hypothétique » sans se soucier de sa représentativité (poids statistique) ou de sa possibilité d'existence réelle.

Cette forme hypothétique obtenue on procède ensuite a des déplacements de doublets pour établir la bonne structure.

Procédure à suivre :

1) On décompte tous les électrons de valence de l'atome central : soit n ce nombre.

2) La charge Q de l'édifice étudié est attribué arbitrairement à l'atome central et on ajoute (ou enlève) un nombre équivalent d'électron à celui-ci.

Le nombre d'électrons de celui-ci est donc :

$$\mathbf{N = n \pm Q}$$

3) on suppose que les atomes « latéraux » forment uniquement des liaisons de covalence normale et n'utilisent donc que leurs électrons célibataires pour faire des liaisons.

Il formeront donc : une simple liaison s'ils possèdent 1 électron célibataire, une double liaison s'ils en possèdent deux et une triple liaison s'ils en possèdent 3.

On calcule le nombre de liaisons fait par l'atome central : soit L ce nombre.

4) Le nombre d'électrons utilisé par l'atome central est égal au nombre de liaisons effectué puisque l'on suppose qu'il n'y a que des liaisons normales pour lesquelles chaque atome fournit un électron.

On peut donc calculer le nombre d'électron non utilisé par l'atome central par la différence $N - L$.

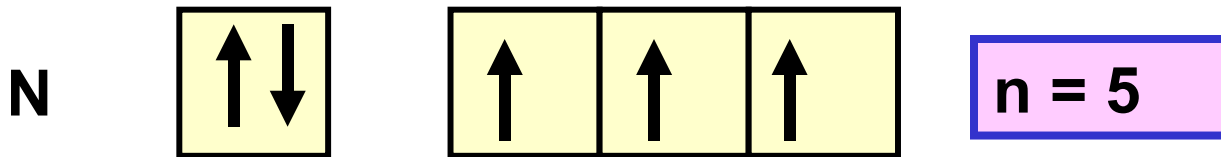
En divisant ce nombre par deux on obtient le nombre e de doublets libres restant sur l'atome central :

$$e = (N - L) / 2 = (n \pm Q - L) / 2$$

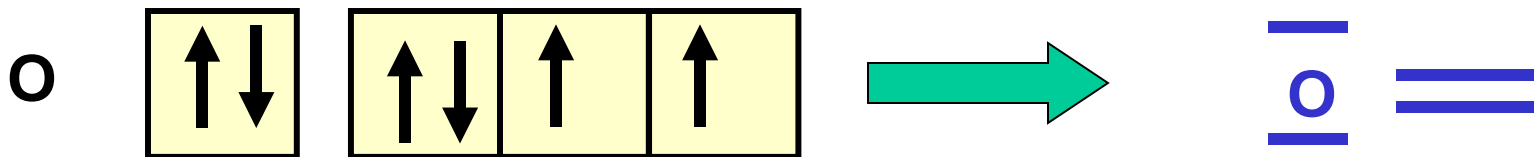
5) On peut alors écrire une première structure de Lewis hypothétique.

6) Il ne reste qu'à modifier si nécessaire cette structure par des déplacements électroniques judicieux pour obtenir une forme mésomère de haut poids statistique plus représentative de la réalité.

Application à NO_3^- :



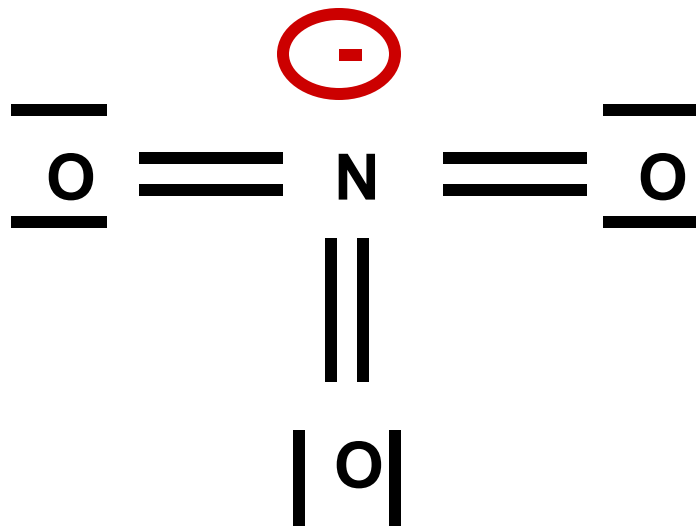
$Q = -1 \Rightarrow N = 5 + 1 = 6 \text{ électrons}$



O possédant 2 électrons célibataires est supposé faire des doubles liaisons.

N forme donc un total de $L = 6$ liaisons avec les trois atomes d'oxygène

Puisque l'Azote possédait $N = 6$ électrons au départ il ne lui reste aucun électrons et $e = 0$

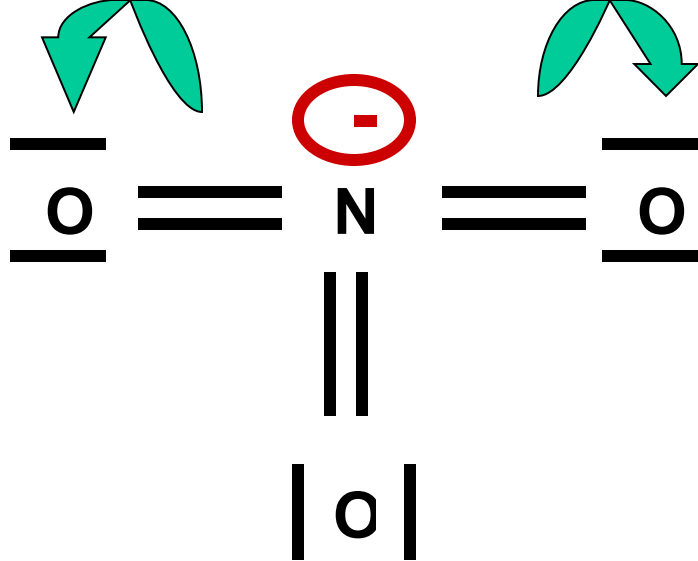


Il ne reste qu'à faire apparaître les charges formelles

$$q_N = 5 - 6 - 0 = -1$$

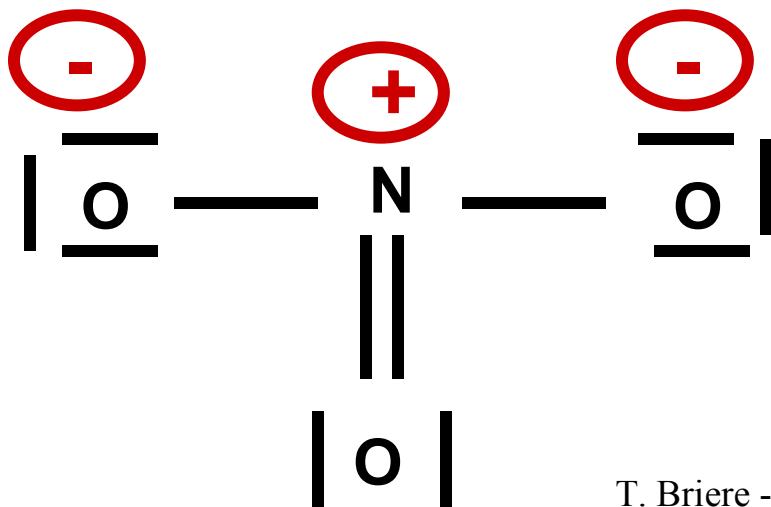
$$q_O = 6 - 2 - 4 = 0$$

Schéma de Lewis hypothétique



Impossible car dans ce schéma N élément de la deuxième période ferait 6 liaisons

Remède : enlever les deux liaisons excédentaires par déplacement de doublets



Forme de Lewis corrigée

Il existe une troisième technique encore plus rapide que celle-ci. On se contente de dénombrer tous les électrons des couches de valence des atomes concernés. On ajoute la charge pour un anion ou on enlève la charge pour un cation. On divise par deux le nombre obtenu, on obtient ainsi le nombre total de doublets. On répartit ensuite ces doublets entre liaisons et doublets libres pour obtenir le schéma de Lewis moléculaire.

Le problème avec cette technique est qu'elle n'est facilement utilisable qu'avec une longue pratique et une grande habitude qui seule peut guider dans l'attribution correcte des doublets. Cette technique est donc déconseillée aux débutants. Elle peut par contre constituer un bon moyen de vérification du résultat obtenu. Voyons ce qu'elle donnerait ici.

N : 5 électrons

3 O : 6 électrons * 3 = 18 électrons

1 Charge négative : 1 électron

Soit un total de 24 électrons soit 12 paires.

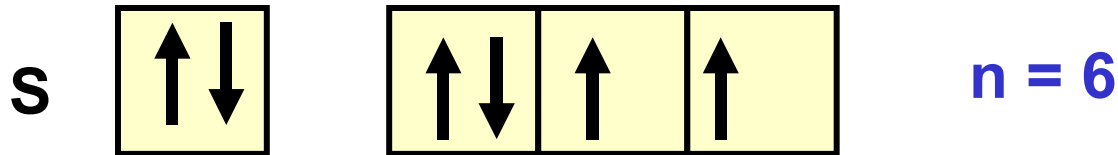
Le problème est alors de répartir ces paires entre les divers atomes...

La structure établie présente bien un total de 12 paires : 4 doublets de liaisons et 8 doublets libres.

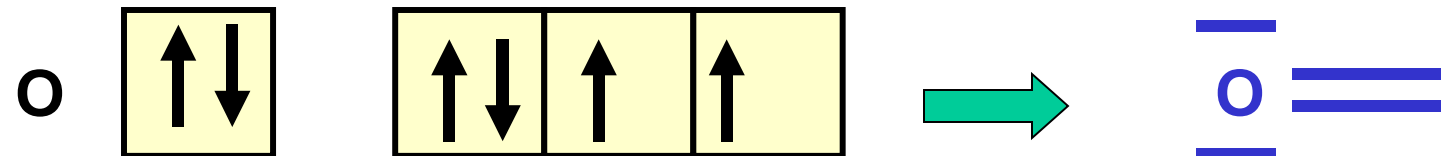
Deuxième exemple : ion Sulfate SO_4^{2-}

On va utiliser la méthode rapide pour trouver la structure de Lewis

On suppose : S est central - molécule non cyclique



2 charges négatives : $N = 6 + 2 = 8$

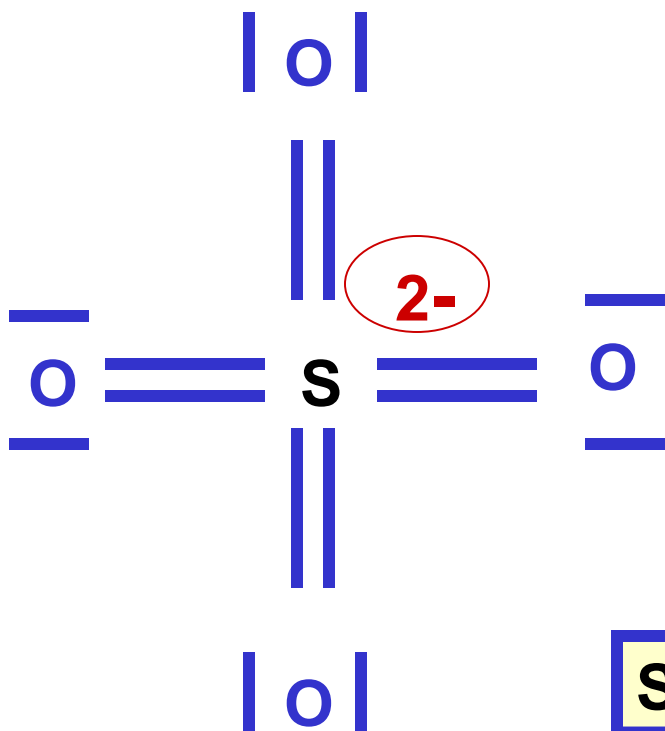


2 électrons célibataires = double liaison

S fera donc 4 doubles liaisons soit $L = 8$

Il restera donc $N - L = 8 - 8 = 0$ électron sur S

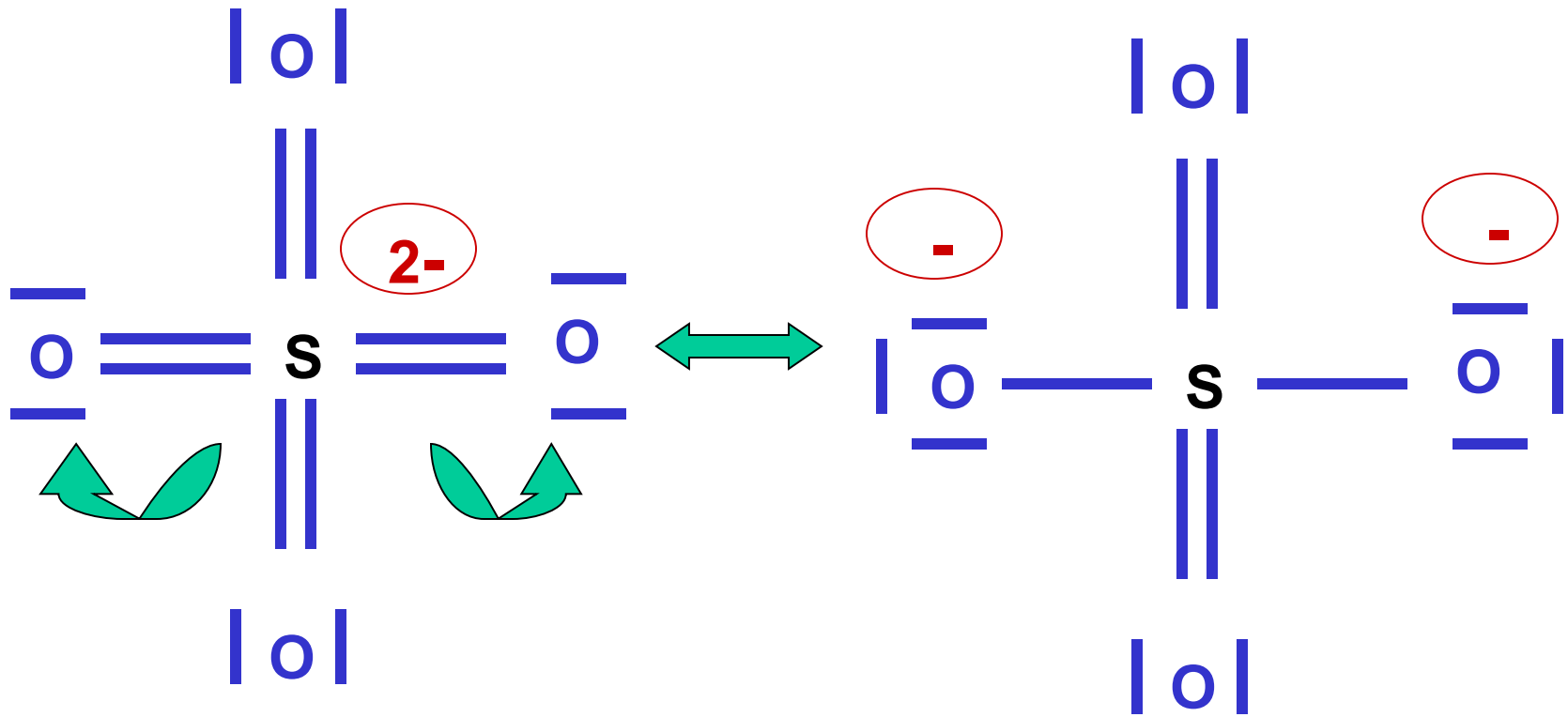
Il n'y a donc pas de doublets libres sur S ($e = 0$).



$$q_s = 6 - 8 - 0 = -2$$

$$q_o = 6 - 2 - 4 = 0$$

Schéma de Lewis hypothétique



Défauts :

- 2 charges sur S

- électronégativité non respectée $X_{\text{O}} > X_{\text{S}}$

Remède : déplacer les doublets vers O

Schéma de Lewis corrigé

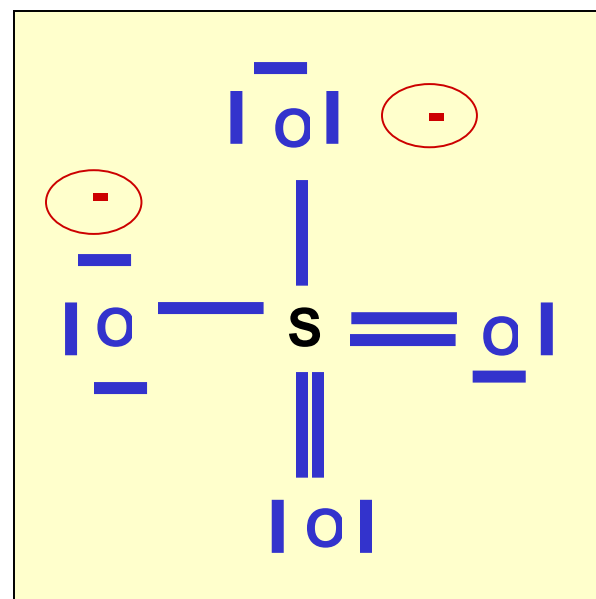
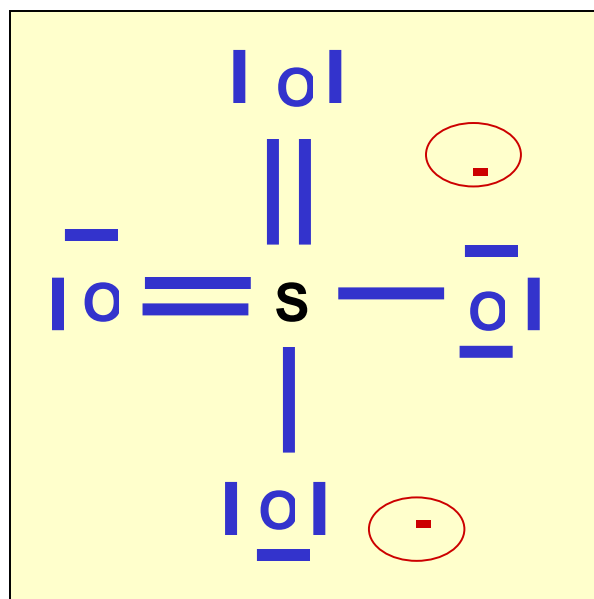
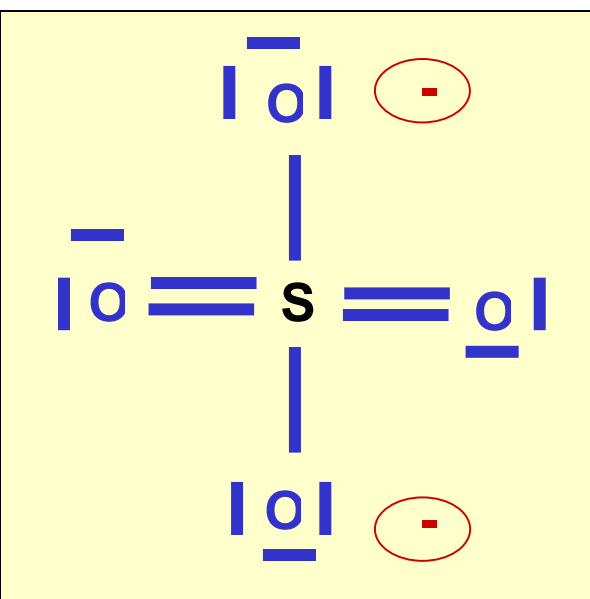
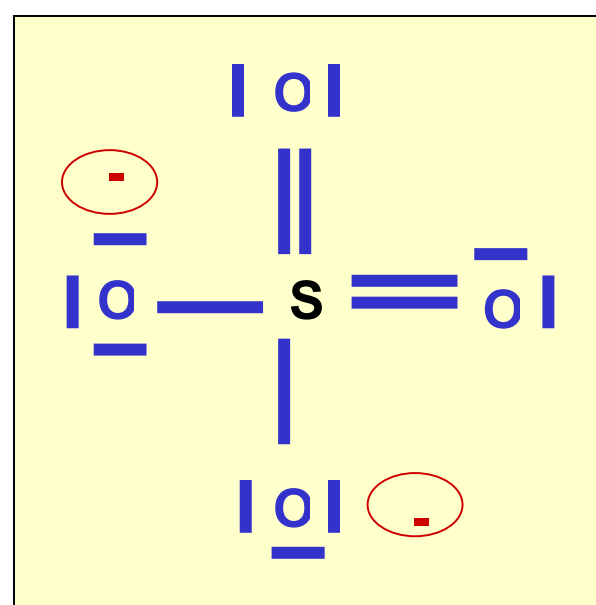
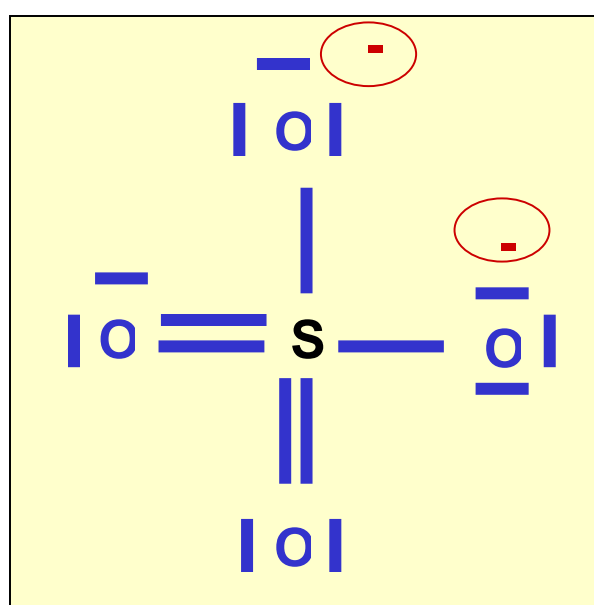
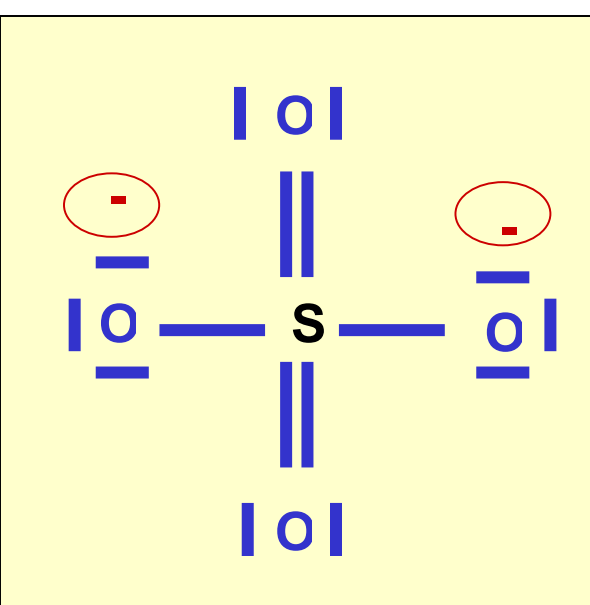
La forme corrigée correspond à un haut poids statistique et sera une des formes mésomères principales.

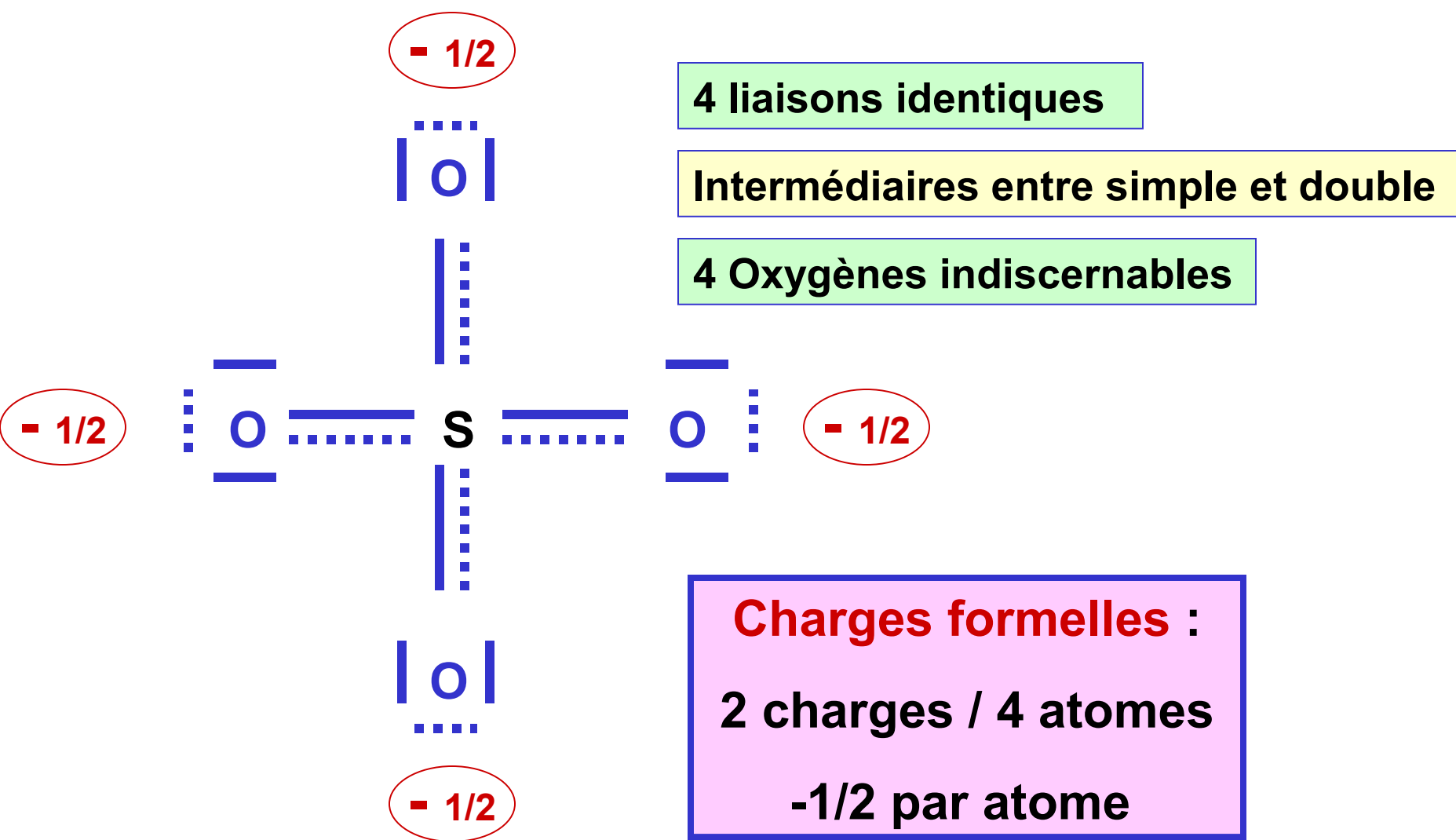
Il existe en fait plusieurs formes équivalentes à celle-ci.

Il suffit pour les obtenir de « déplacer » les doubles liaisons, et les charges formelles.

Cela revient à échanger le rôle des atomes d'oxygène qui sont en réalité totalement indiscernables les uns des autres et doivent donc jouer un rôle totalement équivalent.

Il existe ainsi plusieurs formes différentes mais totalement équivalentes à cette structure de Lewis moléculaire.

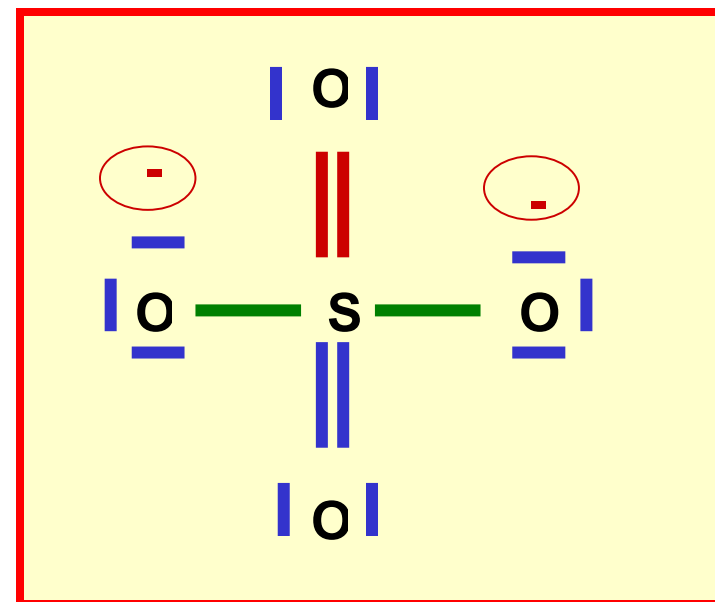
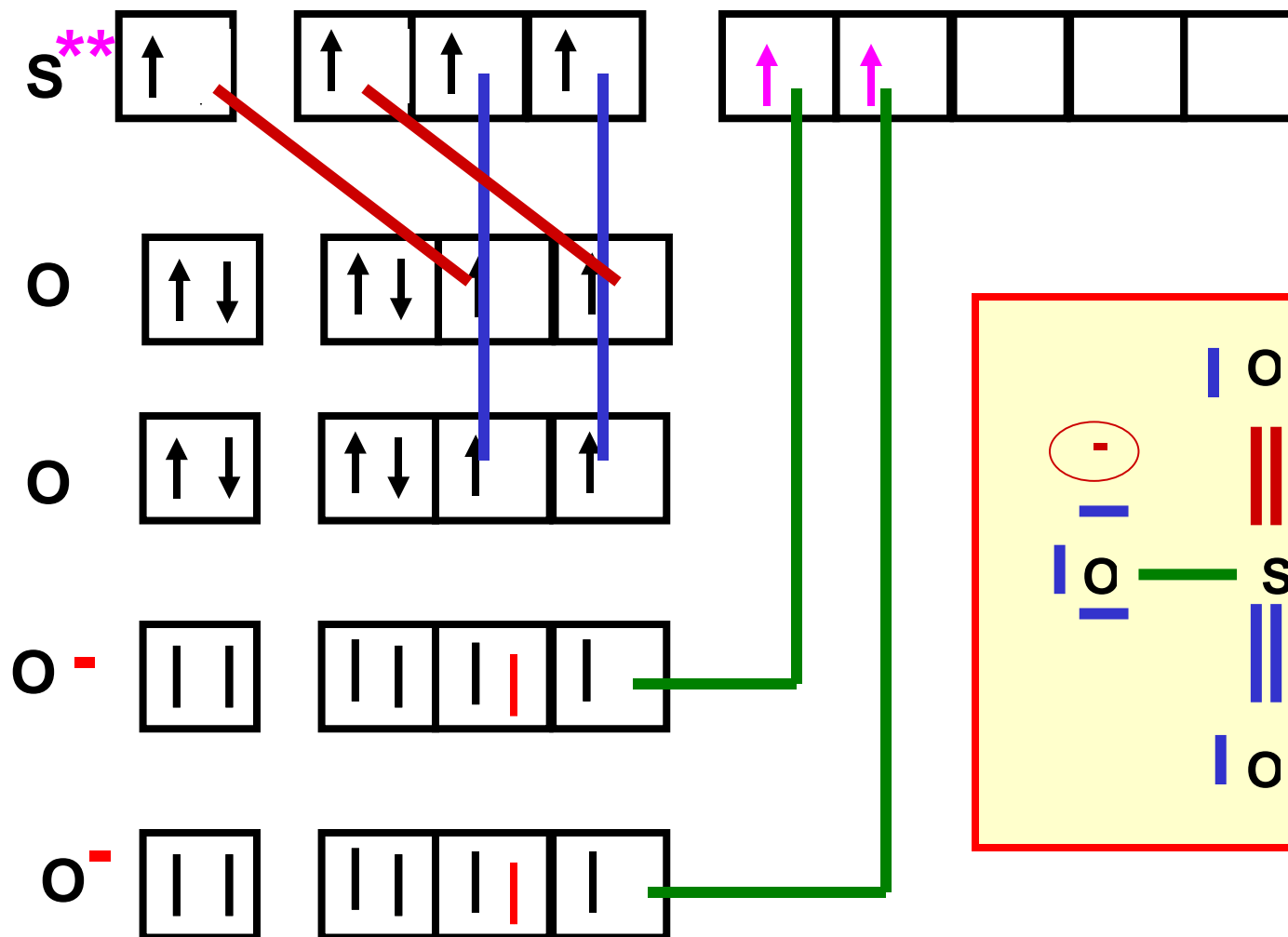




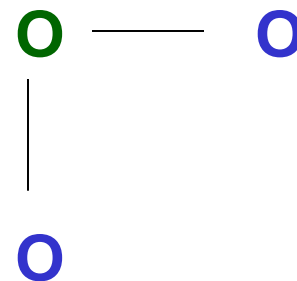
Représentation symbolique de la molécule réelle

Hybride de résonance

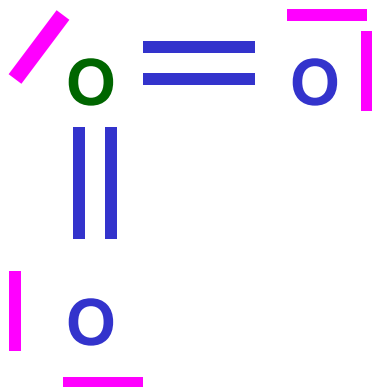
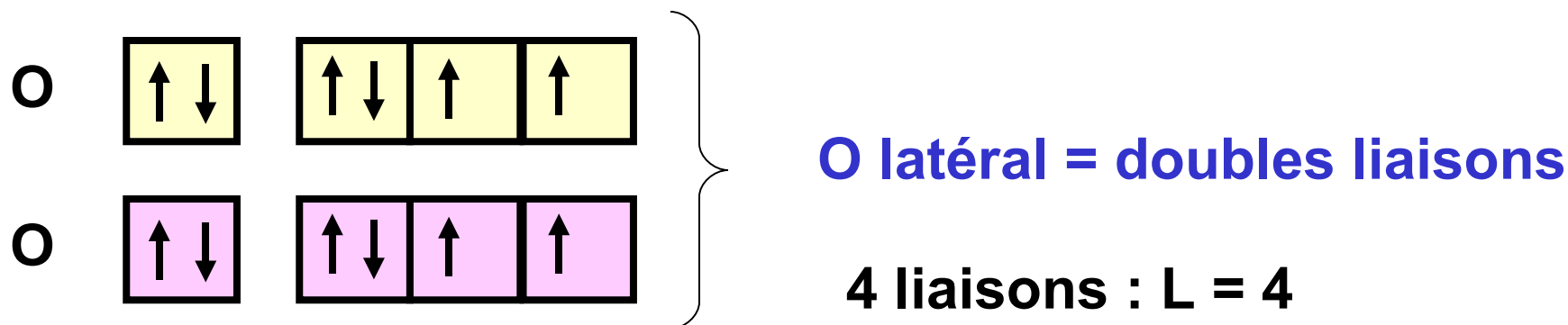
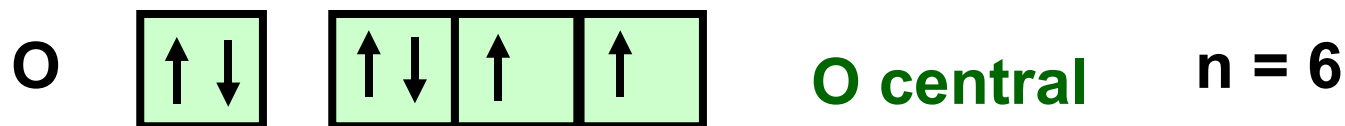
Exemple de Construction du schéma de Lewis sous forme de cases quantiques



Troisième exemple : L'Ozone O_3



On suppose la molécule non cyclique.



O central utilise 4 électrons, il lui en reste donc 2 soit un doublet libre

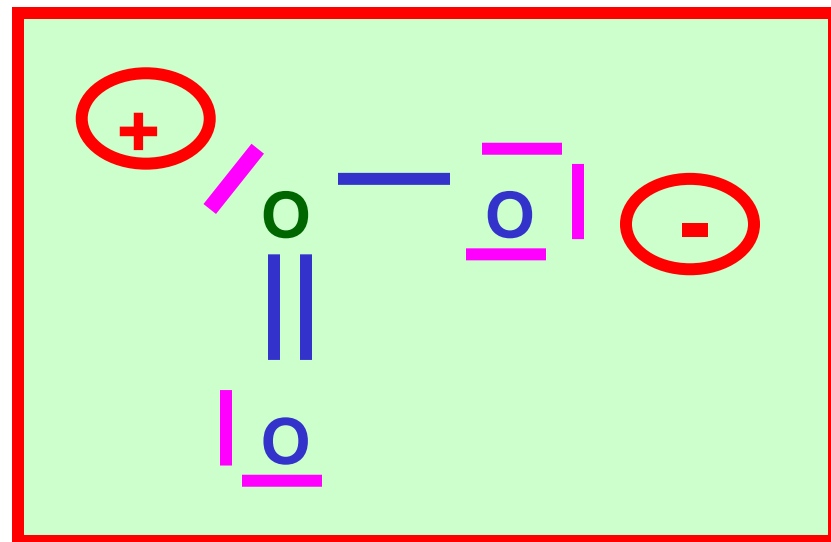
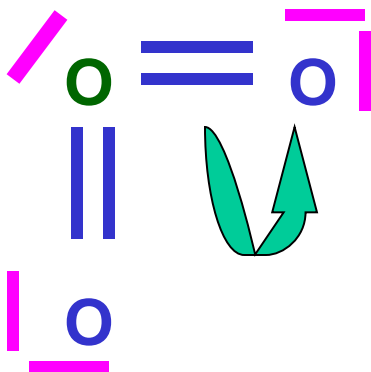
$$e = (N - L) / 2 = 1$$

$$Q_o = 6 - 4 - 2 = 0$$

Pas de charges formelles
(6 électron par Oxygène)

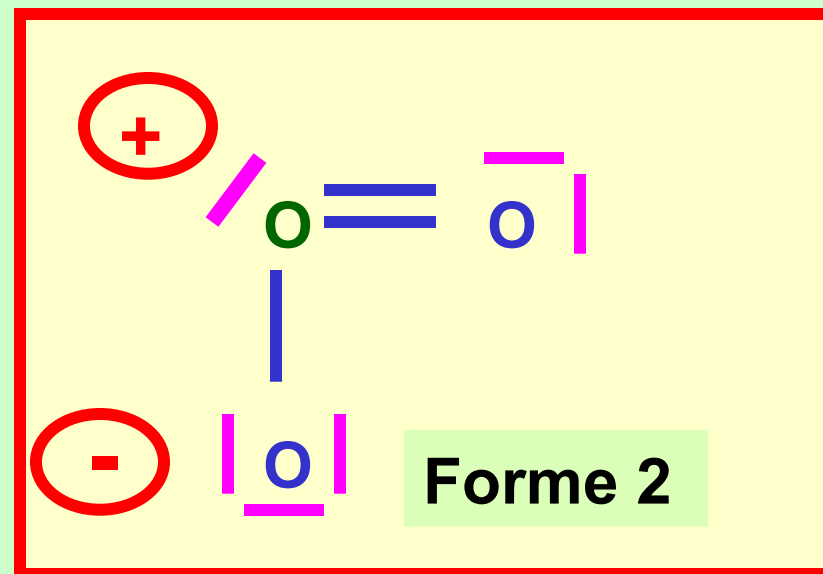
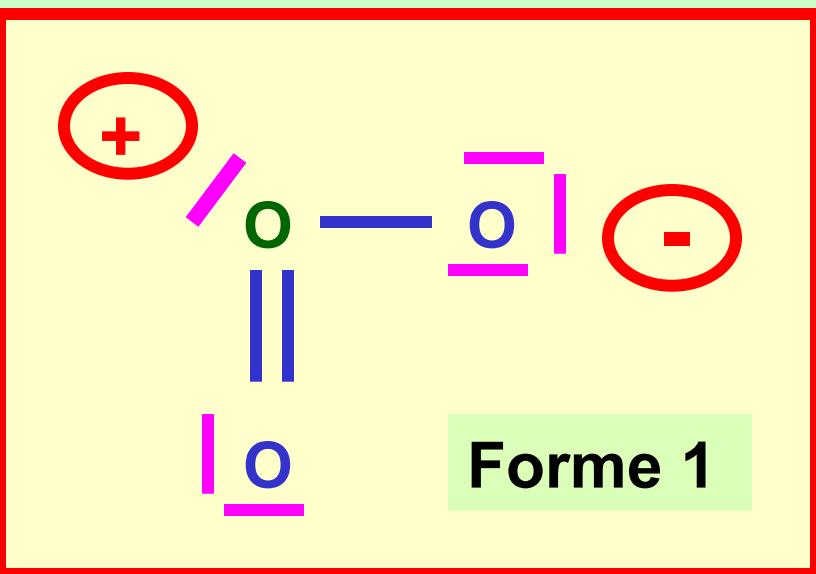
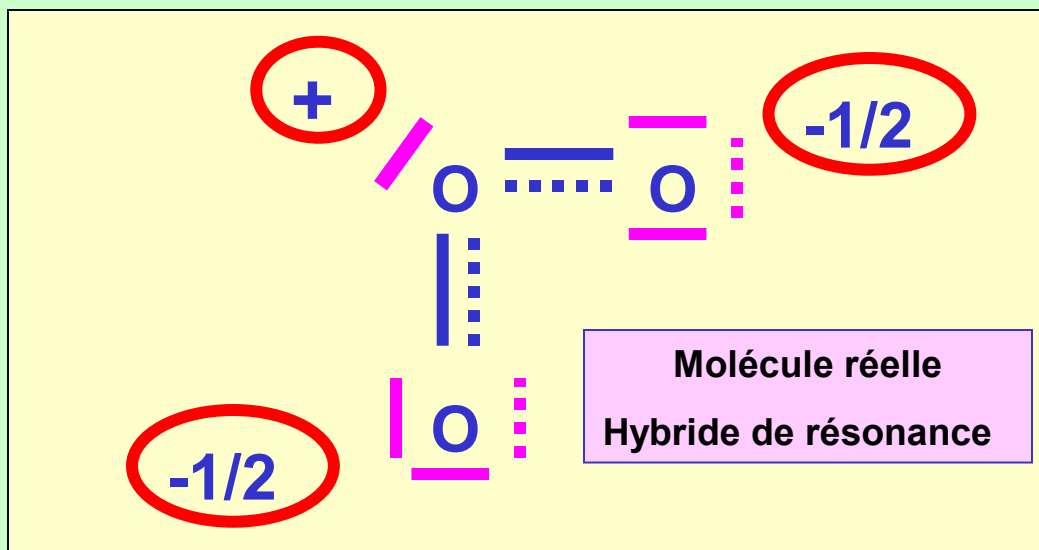
ATTENTION : O ayant gardé un doublet libre ne peut faire que 3 liaisons. Cette structure est donc **IMPOSSIBLE** !

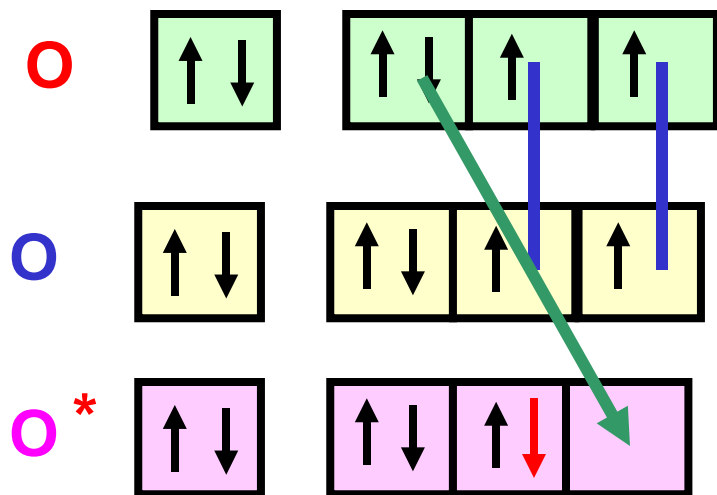
Remède : supprimer 1 liaison



Il existe deux formes
mésomères totalement
équivalentes.

La molécule réelle étant
un hybride de résonance
intermédiaire entre ces
deux formes limites

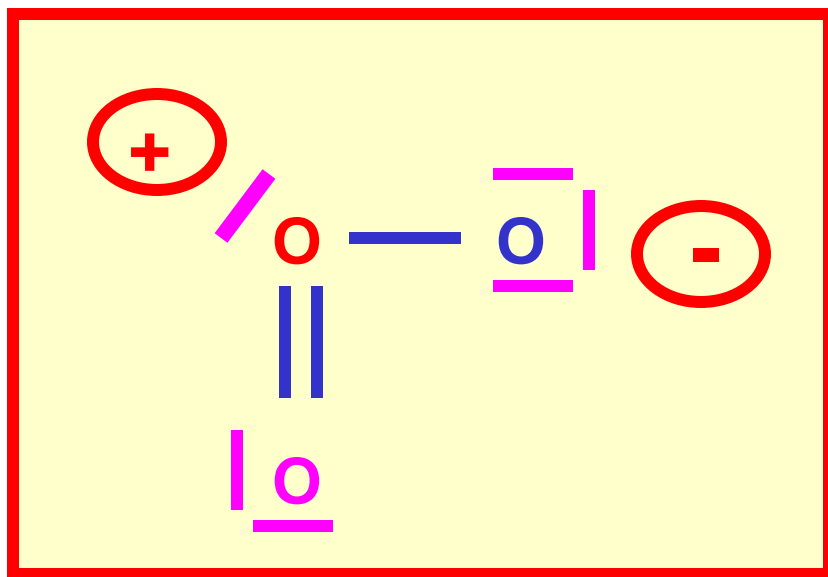




**Construction du
Schéma de Lewis**

« cases quantiques »

**Excitation pour diminuer le
nombre d'électrons célibataires**



Pour finir, nous allons examiner quelques applications pratiques des structures de Lewis moléculaires que nous venons d'apprendre à construire.

Les applications sont très nombreuses.

On rencontrera les schémas de Lewis moléculaires dans tous les domaines de la chimie.

Il est donc très important de bien maîtriser ces schémas.

Détermination des nombres d'oxydation des atomes :

La connaissance du schéma de Lewis moléculaire permet de déterminer facilement le nombre d'oxydation d'un atome dans une structure complexe. Les règles habituellement utilisées pour cette détermination (voir cours sur 'oxydoréduction') dérivent d'ailleurs directement du modèle de Lewis.

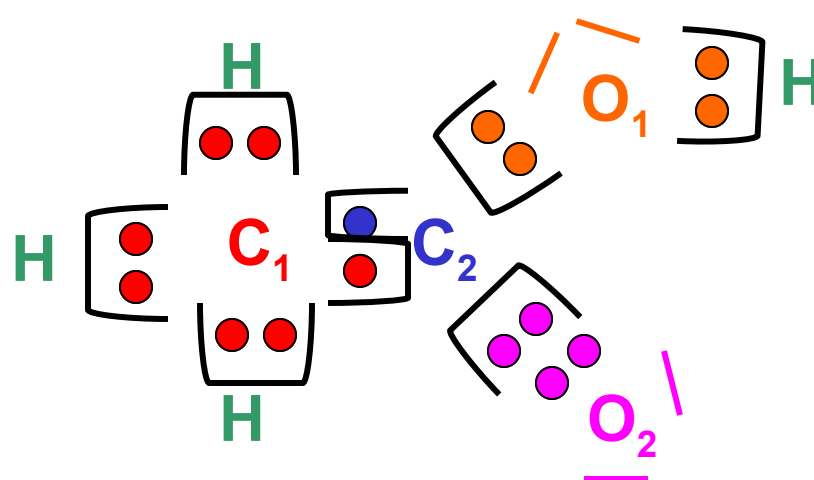
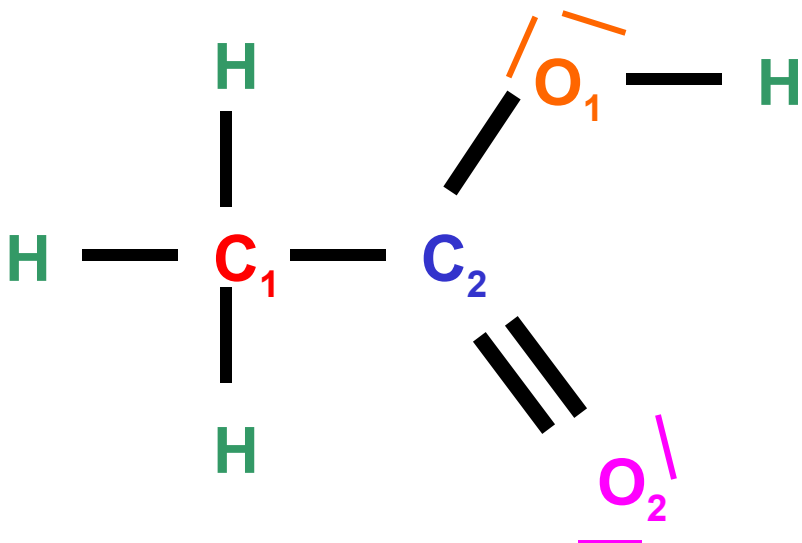
Démarche à suivre :

- 1) écrire la structure de Lewis
- 2) Remplacer chaque liaison par deux électrons
- 3) Attribuer les électrons de liaison à l'atome le plus électronégatif
- 4) Si les deux atomes sont identiques partager équitablement les électrons de liaison
- 5) Compter les électrons de chaque atome dans la molécule étudiée (soit N_m) et le comparer au nombre d'électron de l'atome isolé (soit N_a).
- 6) Le nombre d'oxydation est tout simplement égal à $N_a - N_m$

Exemple d'application

Acide acétique : CH_3COOH

Le schéma de Lewis de cette molécule est bien connu.



$$X_{\text{C}} > X_{\text{H}}$$

$$X_{\text{O}} > X_{\text{C}}$$

$$X_{\text{O}} > X_{\text{H}}$$

$$X_{\text{C}} = X_{\text{C}}$$

$$\text{C}_1 : n.o = 4 - 7 = -3$$

$$\text{C}_2 : n.o = 4 - 1 = +3$$

$$\text{O}_1 : n.o = 6 - 8 = -2$$

$$\text{O}_2 : n.o = 6 - 8 = -2$$

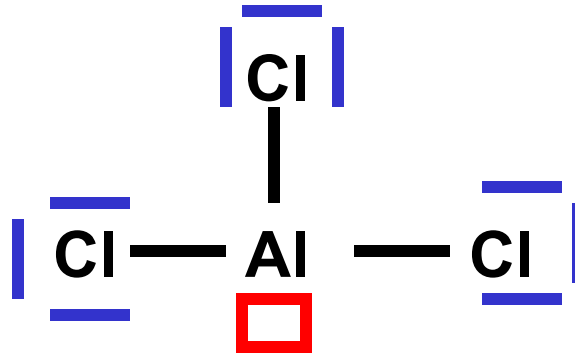
$$\text{H} : n.o = 1 - 0 = +1$$

Quelques molécules types :

Acide de Lewis :

Toute molécule possédant une case quantique vide sera appelée acide de Lewis

Exemple : AlCl_3

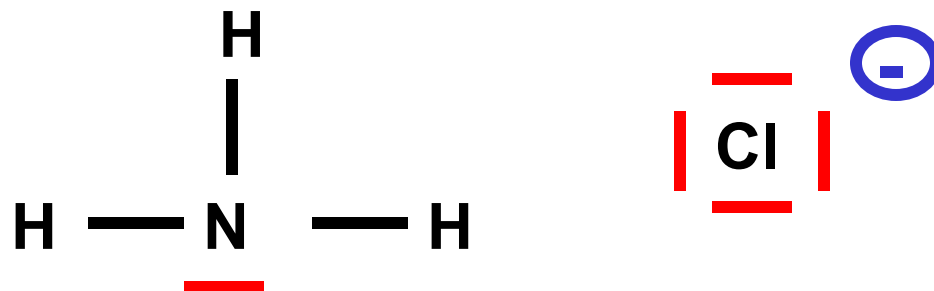


Les acides de Lewis seront **avides d'électrons** (pour compléter leur couche de valence) on dira que ce sont des **électrophyles**.

Bases de Lewis :

Toute molécule possédant un doublet libre sera appelée base de Lewis

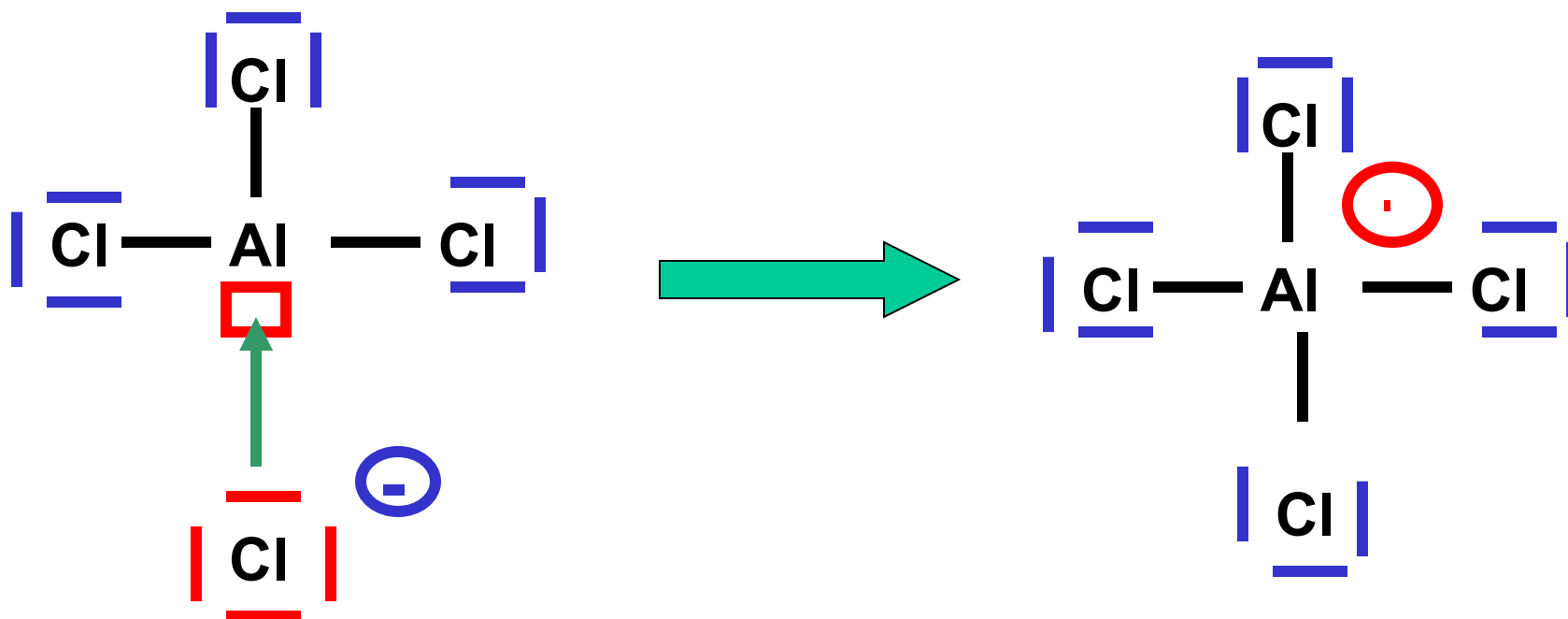
Exemples : NH_3 ou Cl^-



Les bases de Lewis seront au contraire des **nucléophyles** en raison de leur **affinité** pour les **charges positives** (noyaux).

Les bases de Lewis feront facilement des liaisons de coordination avec les acides de Lewis.

Ce type de réactions expliquera non seulement les réactions acido-basiques classiques mais aussi la formation des complexes.

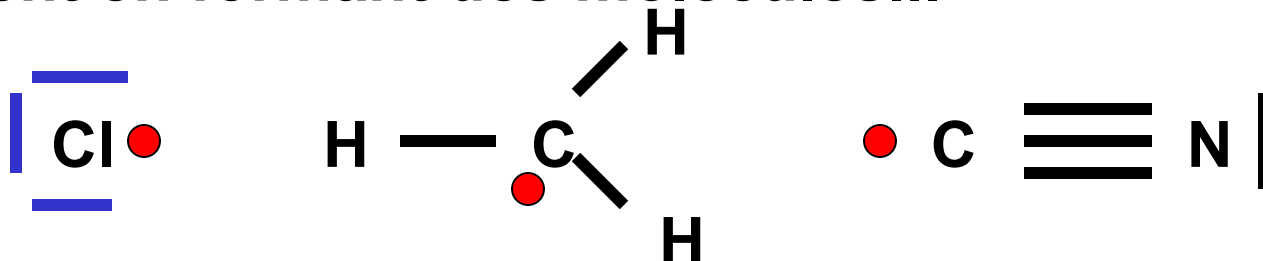


Radicaux : On appellera radicaux toutes les molécules qui possèdent un nombre impair d'électron sur leurs couches de valence.

Ce type de molécules n'est normalement pas prévu par la théorie de Lewis (qui ne considère que des doublets d'électrons) et ce sont généralement des composés instables et très réactifs.

L'électron célibataire est symbolisé par un point.

Notons que les atomes isolés sont dans leur très grande majorité des radicaux. Ils sont donc instables et se stabilisent en formant des molécules...



Rupture des liaisons de covalence :

La liaison entre deux atomes peut être rompue sous l'action de la chaleur ou celle de radiations lumineuses.

On observe deux processus différents :

Rupture homolythique : Chaque atome prend un des électrons du doublet de liaison. Ce processus photochimique est l'inverse de celui de la formation des liaisons de covalence normale. Les produits obtenus sont des radicaux.

$$\text{H} - \text{Cl} \rightarrow \text{H}\cdot + \text{Cl}\cdot$$

Rupture hétérolythique : Un atome prend le doublet de liaison, et l'autre se retrouve avec une case vide. Ce processus thermique est l'inverse de celui de la formation des liaisons de coordination. Les produits obtenus sont des ions.

$$\text{H} - \text{Cl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$$

Conclusion :

Ce modèle très simple ne permet pas d'expliquer toutes les propriétés moléculaires, il est beaucoup trop "simpliste" pour cela. Un modèle beaucoup plus complexe appelé modèle quantique a été développé qui rend mieux compte de la réalité moléculaire. Nous étudierons les principes de base de ce modèle quantique un peu plus tard. Le modèle quantique est toutefois mathématiquement très complexe et son utilisation courante est de ce fait très difficile. Le modèle de Lewis est donc toujours (et sans doute pour longtemps encore) très utilisé par les chimistes du monde entier et compris par tous. Il constitue un langage commun et permet une description simple de beaucoup de faits chimiques. Il est donc indispensable de bien le maîtriser.

DEUXIEME PARTIE : LES MOLECULES



Chapitre 2 : LA GEOMETRIE DES MOLECULES

Cette page (et tous les documents qui y sont attachés) est mise à disposition sous un [contrat Creative Commons](#).

Vous pouvez l'utiliser à des fins pédagogiques et NON COMMERCIALES, sous certaines réserves dont la citation obligatoire du nom de son auteur et l'adresse <http://www2.univ-reunion/~briere> de son site d'origine pour que vos étudiants puissent y accéder. Merci par avance de respecter ces consignes. Voir contrat...

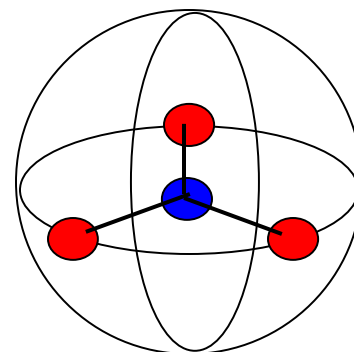
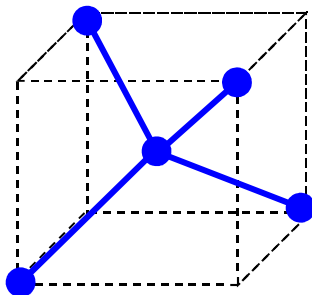
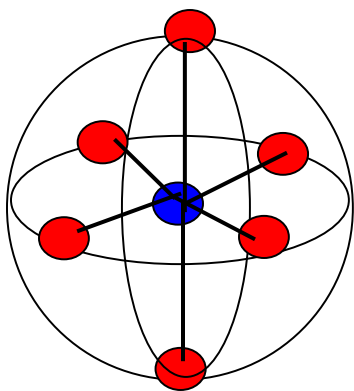
Chapitre 2

LA GEOMETRIE DES MOLECULES

Méthode V.S.E.P.R

Ou Méthode de GILLESPIE

Valence Schell Electronic Pair Répulsion



Ou Méthode R.P.E.C.V

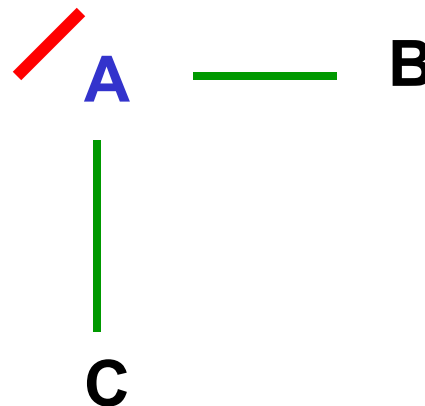
Répulsion des Paires Electroniques de la Couche de Valence

Principe de la méthode

Dans une molécule, l'**atome central** est entouré par des doublets d'électrons

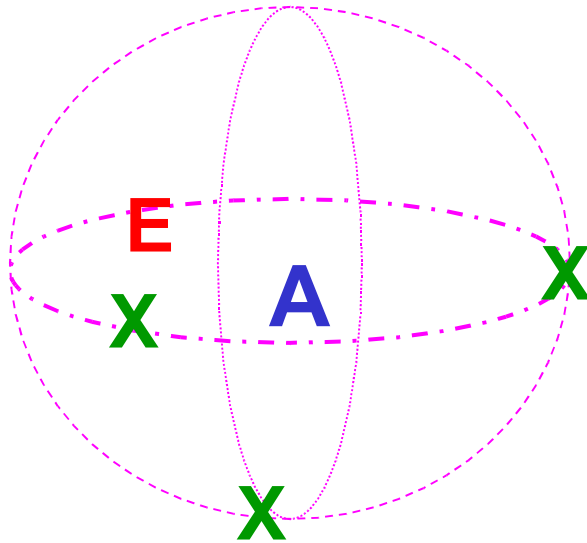
Doublets de liaisons : X

Doublets libres : E



Ces doublets électriquement chargés se repoussent

Ils vont se placer le plus loin possible les uns des autres sur une sphère centrée sur l'atome central A



On obtient une figure de répulsion différente selon le nombre de doublets

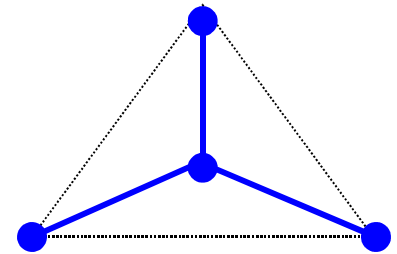
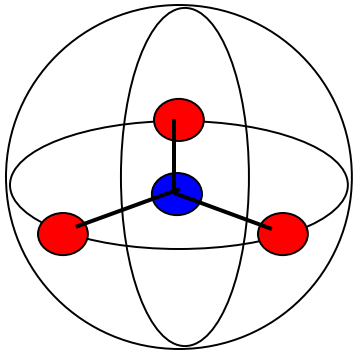
3 doublets

Figure de répulsion :
Triangle équilatéral

Angles de 120°

Figure plane

Tous les sommets sont équivalents



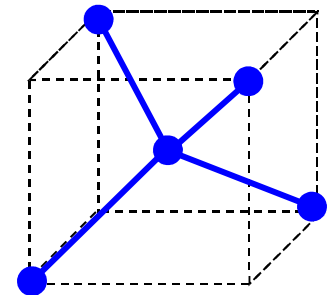
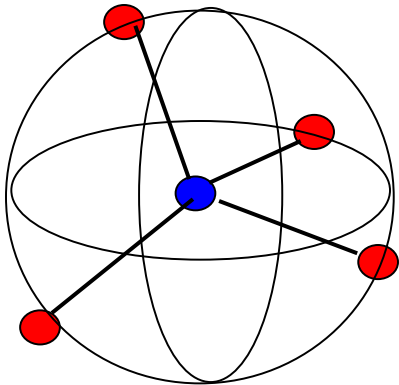
4 doublets

Figure de répulsion : **Tétraèdre**

Angles de $109^\circ 27'$

Figure inscrite dans un cube

Tous les sommets sont équivalents



5 doublets

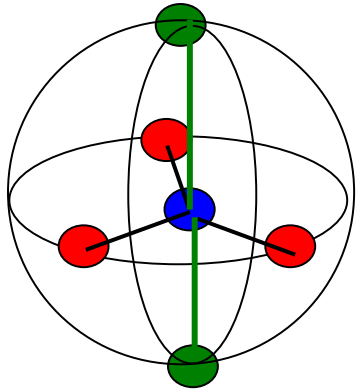


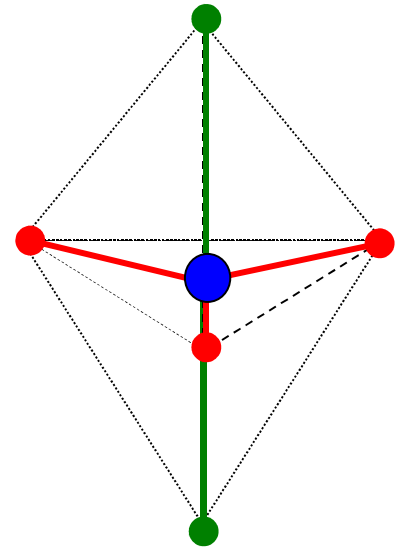
Figure de répulsion :
bi-pyramide à base triangle

Angles de 120° et de 90°

Les sommets ne sont pas équivalents :

Sommets de type axial

Sommets de type équatorial



6 doublets

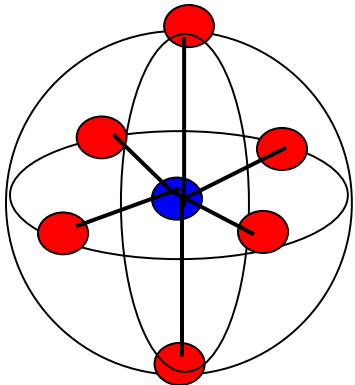
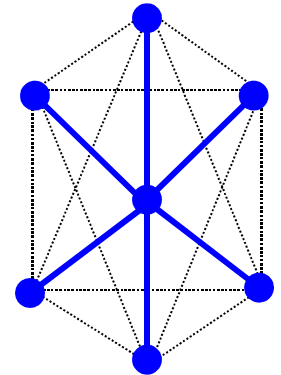


Figure de répulsion : **Octaèdre**

Angles de 90°

Tous les sommets sont équivalents



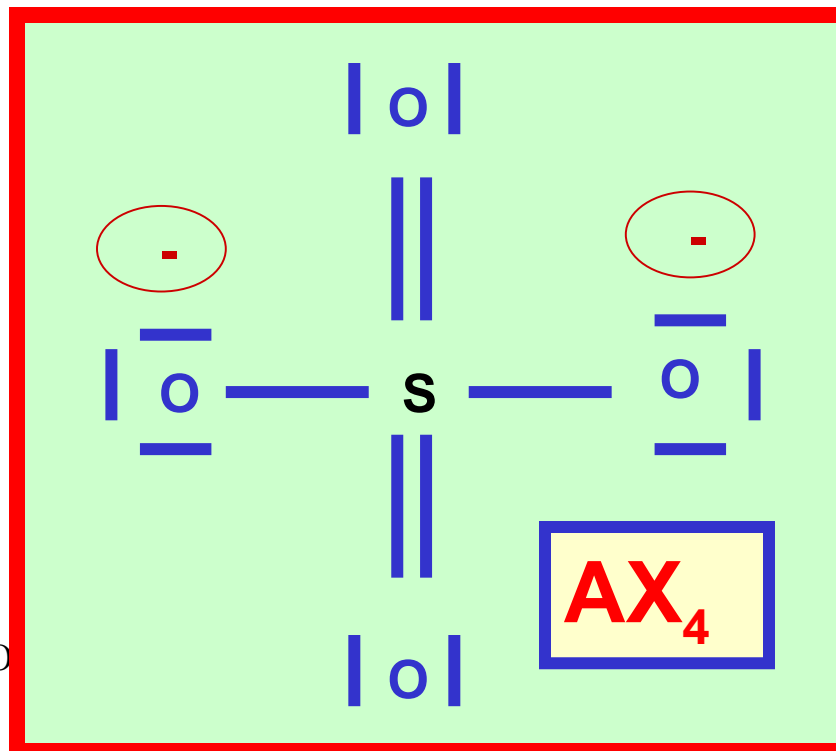
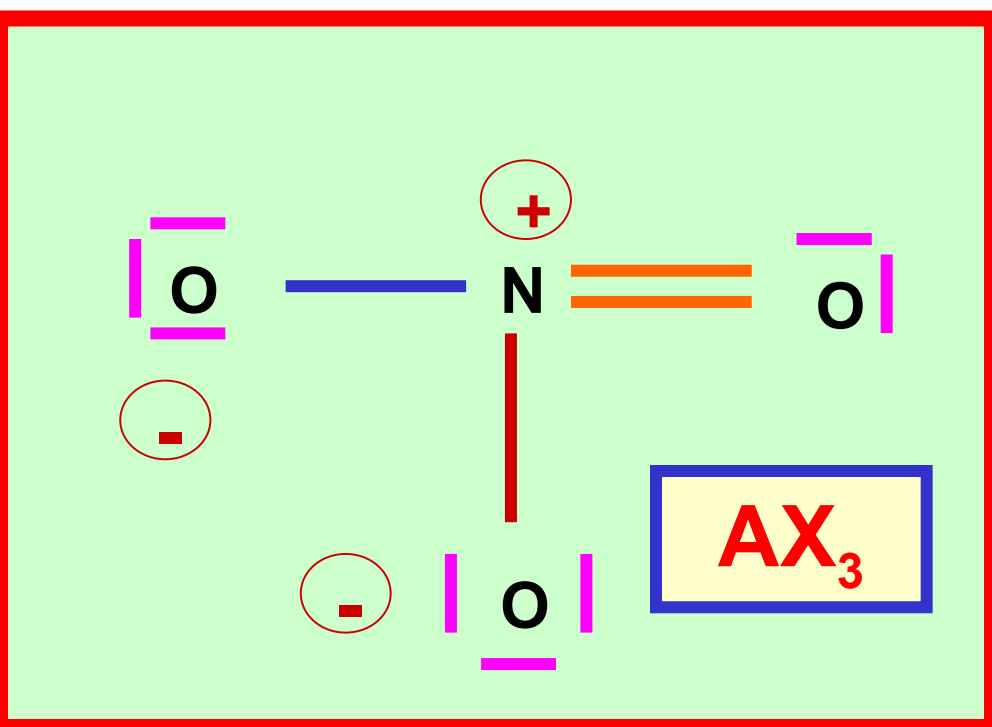
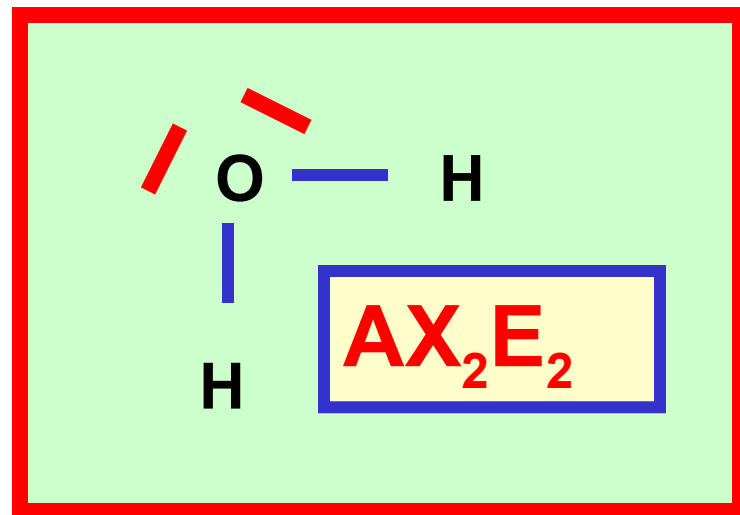
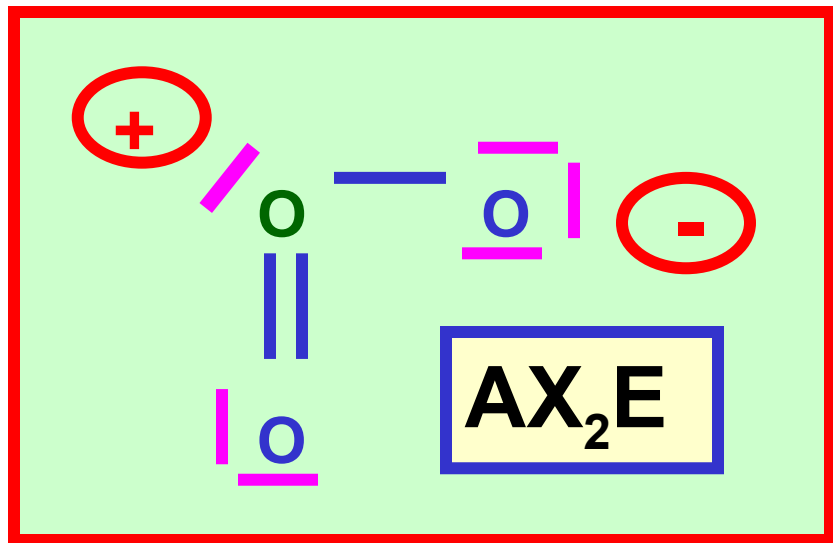
Détermination du type moléculaire



Atome central

**n : nombre d'atomes liés
à l'atome central**

**m : nombre de doublets
libres de l'atome central**



REMARQUES

- Dans la méthode V.S.E.P.R la géométrie est déterminée uniquement par la répulsion entre les doublets de l'atome central. **Les doublets libres des atomes latéraux n'entrent donc pas en ligne de compte.**
- Les liaisons multiples n'interviennent pas dans la détermination du type moléculaire. Elles sont considérées comme des liaisons simples. **Ce n'est donc pas le nombre total de doublets de liaisons qui compte mais le nombre d'atomes liés à l'atome central.**



Type moléculaire

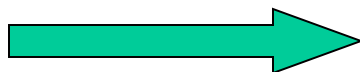


Figure de répulsion

Tous les doublets participent à la figure de répulsion
(sauf liaisons multiples)

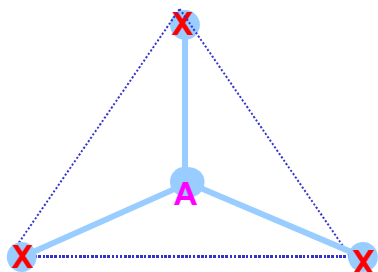
$$p = n + m$$

- $p = 2$ Droite
- $p = 3$ Triangle équilatéral
- $p = 4$ Tétraèdre
- $p = 5$ Bi-pyramide à base triangulaire
- $p = 6$ Octaèdre

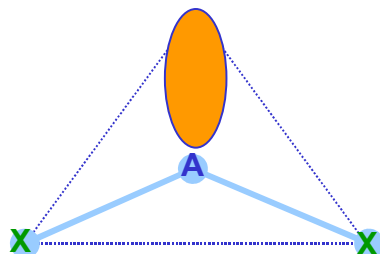
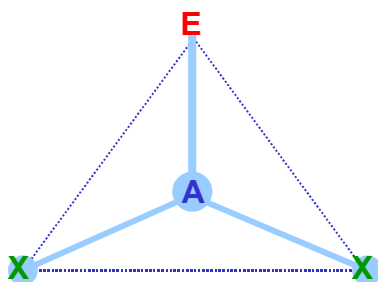
$$p = 3$$

Triangle équilatéral

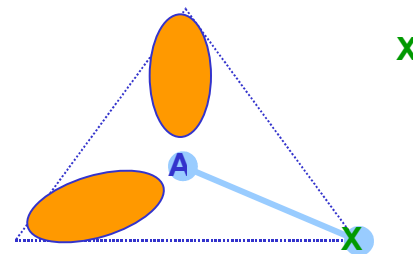
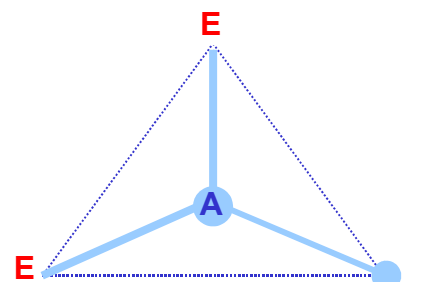
Tous les sommets sont équivalents



Triangle équilatéral



Forme de V (120°)



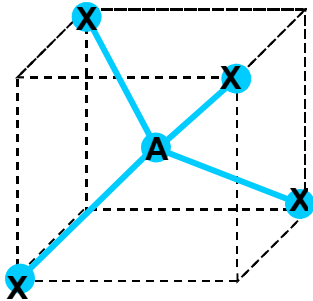
Linéaire

p = 4

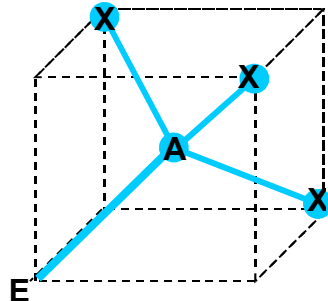
Tétraèdre

Tous les sommets sont équivalents

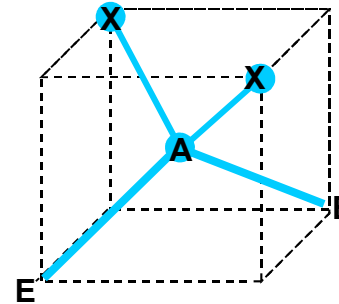
AX_4



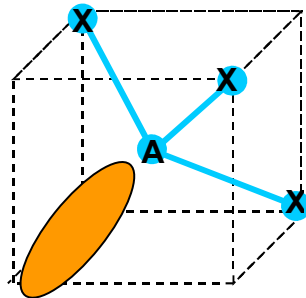
AX_3E



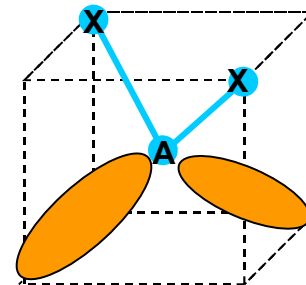
AX_2E_2



Tétraèdre



Pyramide base triangle



Forme de V (109,5°)

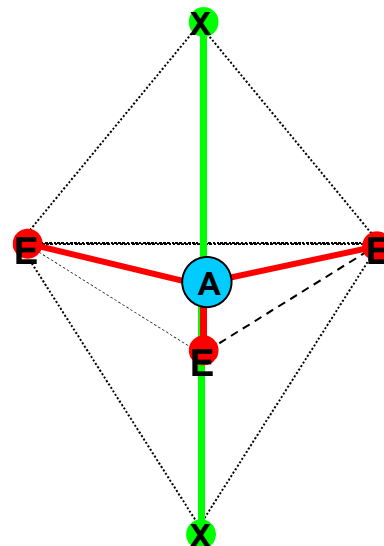
$$p = 5$$

Bi-pyramide à base triangle

2 types de sommets

Axiaux

Equatoriaux

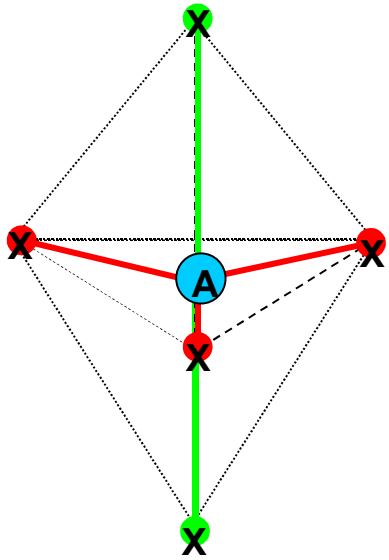


Les positions ne sont plus équivalentes

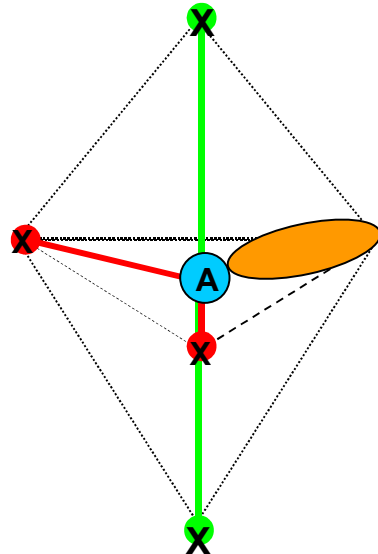
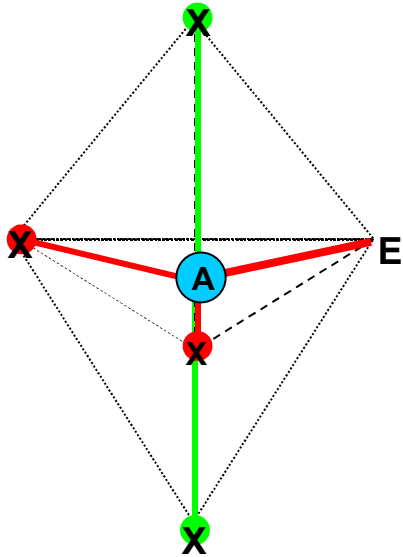
Les doublets libres E se placeront toujours prioritairement en position Equatoriale

Un doublet libre est plus « encombrant » qu'un doublet de liaison.

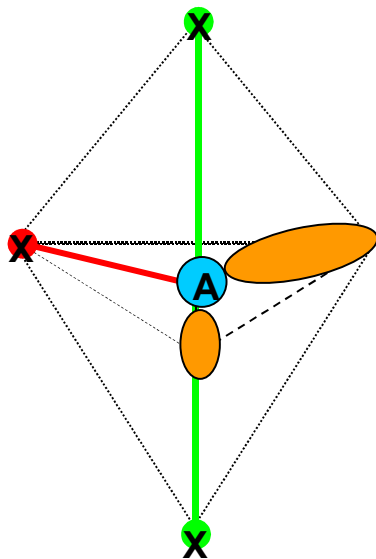
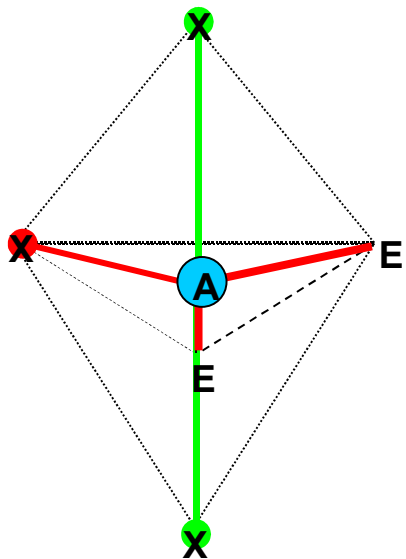
En équatorial il y a des angles de 120° et donc plus de place qu'en axial (90°)



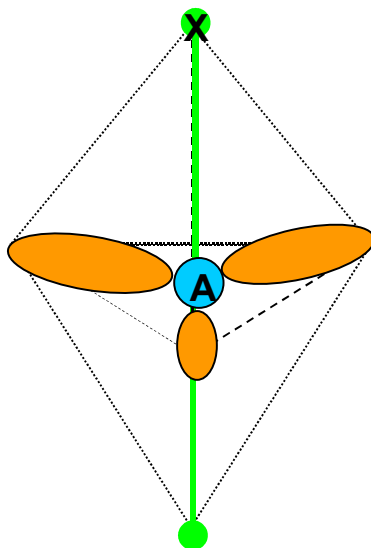
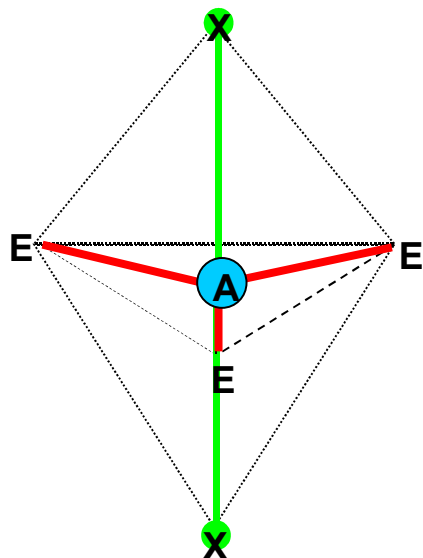
Bipyramide à base triangle



Pyramide déformée



Forme de T

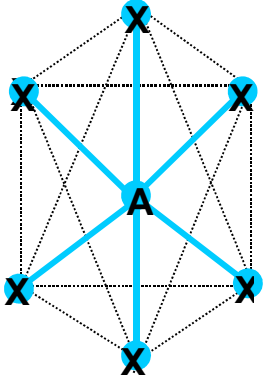


Linéaire

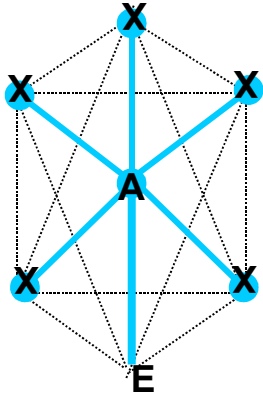
$p = 6$

Octaèdre

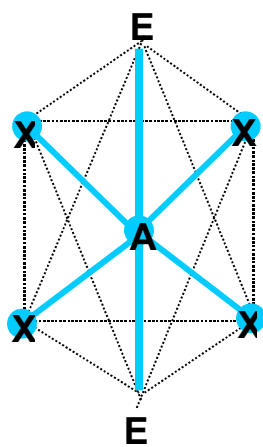
AX_6



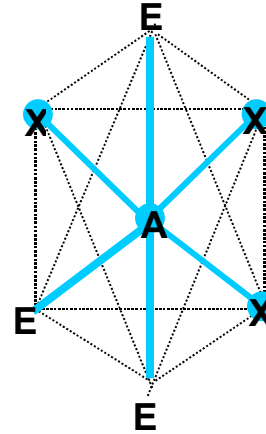
AX_5E



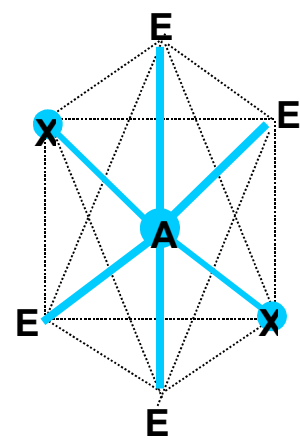
AX_4E_2



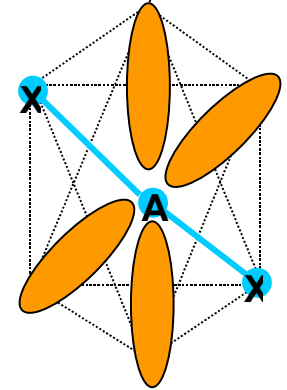
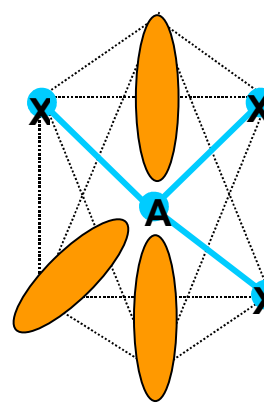
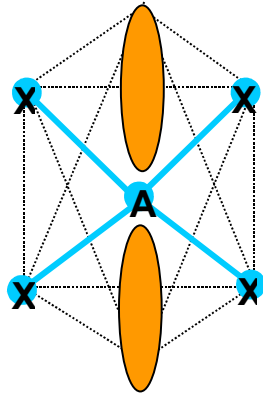
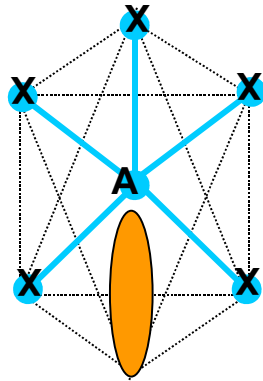
AX_3E_3



AX_2E_4



Octaèdre



Pyramide à base carrée

Carré

Forme de T

Linéaire

Les 2ème et 4ème doublets se mettent obligatoirement à l'opposé des 1° et 3ème

Améliorations du modèle

Ce modèle est basé sur les répulsions entre doublets

Il repose sur la force de Coulomb s'exerçant entre deux charges

$$F = K \cdot q \cdot q' / d^2$$

$$K = 1/(4\pi\epsilon_0)$$

La force de répulsion va donc dépendre des charges impliquées et des distances relatives entre doublets.

Effet des doubles liaisons

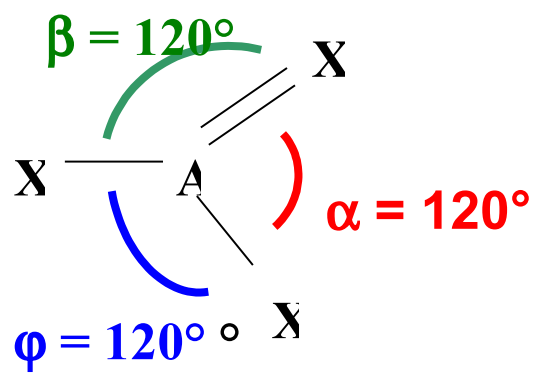
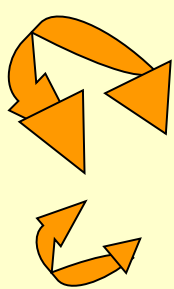
La double liaison correspond à 2 doublets soit 4 électrons

La charge étant plus importante, la répulsion sera augmentée

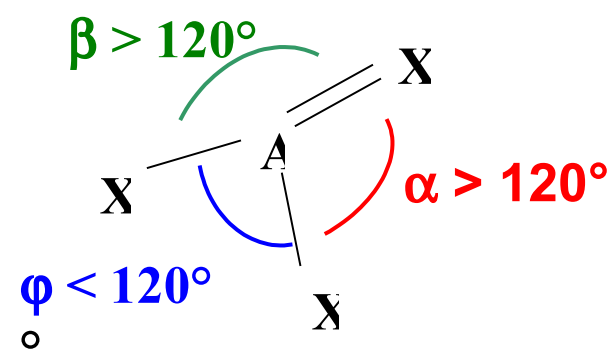
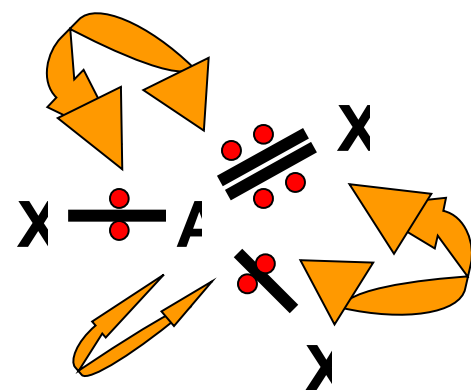
Les angles vont être modifiés.

Fortes répulsions

Faible répulsion



Théorie



Réalité

Influence de la nature des doublets

Les doublets liants sont attirés à la fois par les noyaux de l'atome central et de l'atome latéral.

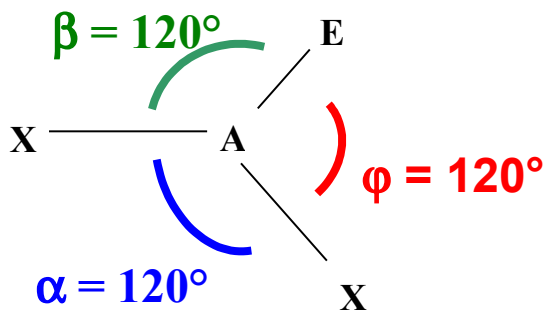
Les doublets libres ne sont attirés que par le noyau de l'atome central.

Les doublets de liaison sont donc plus éloignés de l'atome central que les doublets libres.

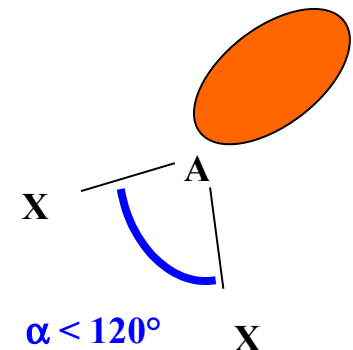
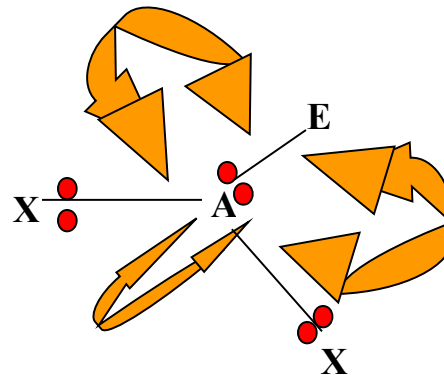
Les distances entre doublets seront donc différentes : $d_{EE} < d_{EX} < d_{XX}$

Les répulsions varient en sens inverse : $R_{EE} > R_{EX} > R_{XX}$

Un doublet libre est donc plus « encombrant » qu'un doublet liant.



théorie



Réalité

Influence de la nature de l'atome latéral

La nature de l'atome lié à l'atome central va modifier la géométrie moléculaire

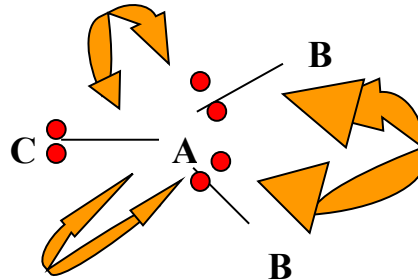
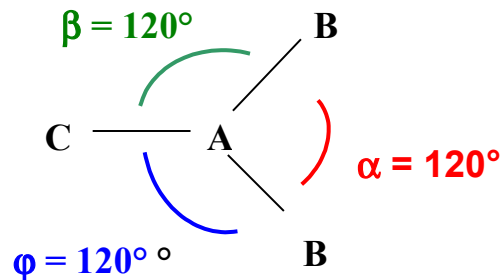
Si cet atome est plus électronégatif que l'atome central, les doublets de liaisons se rapprocheront de lui.

Inversement, ils se rapprocheront de l'atome central si celui-ci est le plus électronégatif.

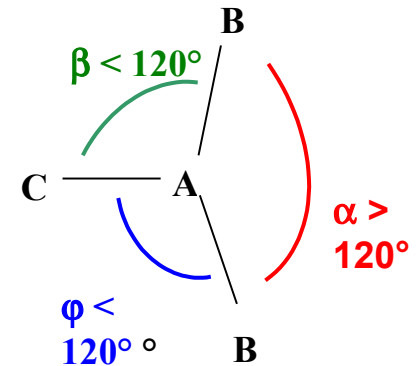


Les distances étant modifiées la répulsion le sera également et donc la géométrie

Théorie



Réalité



$$X_C > X_A$$

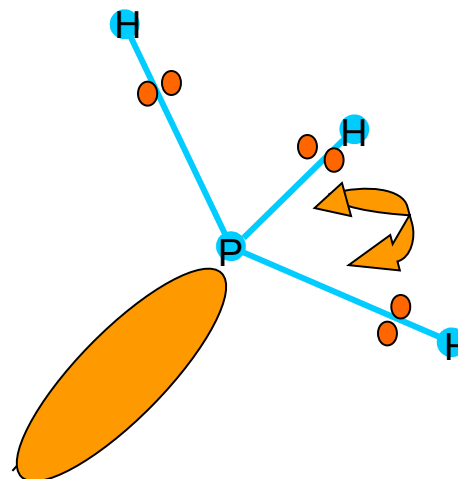
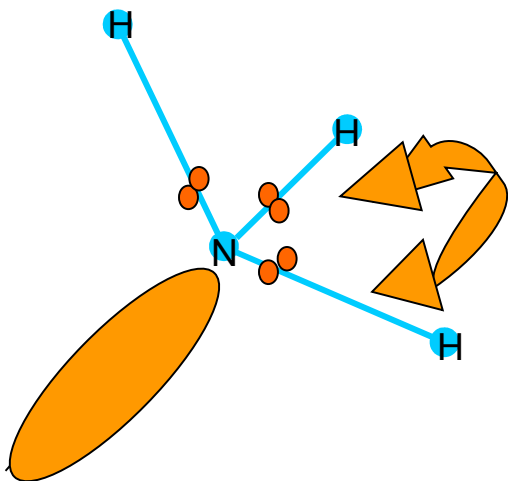
$$X_B < X_A$$

Influence de l'atome central

Comparons NH_3 et PH_3

$$X_{\text{N}} > X_{\text{H}}$$

$$X_{\text{P}} < X_{\text{H}}$$

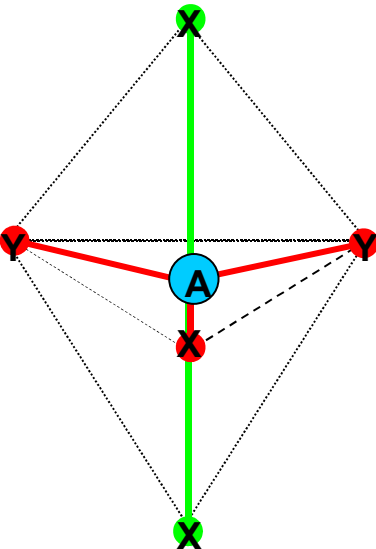


Angle HNH > Angle HPH

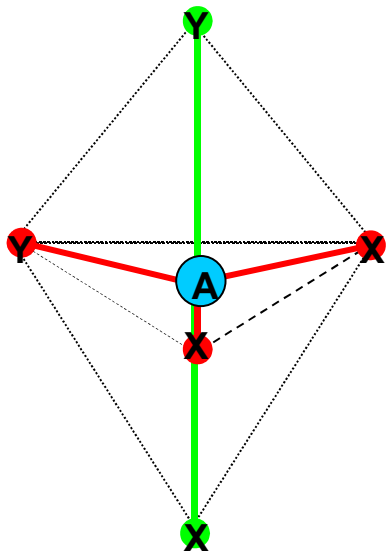
Conséquence : Isomérisme dans les molécules de type AX₅

Les sommets n'étant pas équivalents il y a possibilité d'isomérisme.

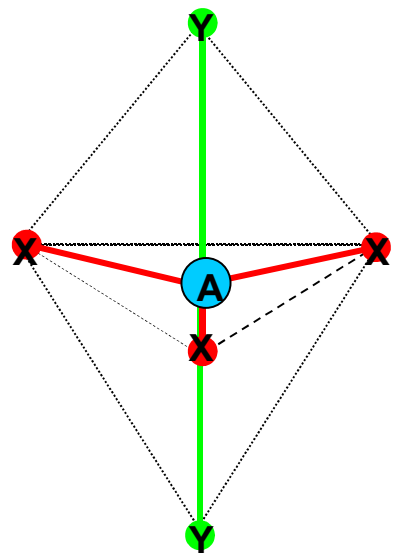
AX₃Y₂ : Trois isomères possibles



2 Y équatoriaux



1 Y axial et 1 Y équatorial



2 Y axiaux

L'isomère le plus stable sera celui pour lequel l'atome latéral le moins électro-négatif sera en position équatoriale.

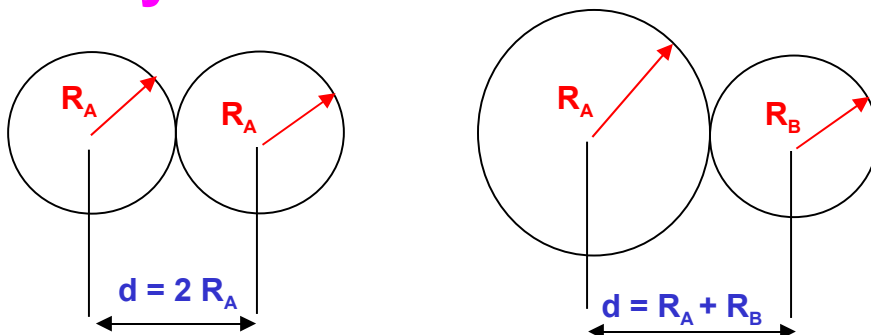
LA LONGUEUR DES LIAISONS

1) Utilisation des rayons de covalence des atomes

Le rayon de covalence d'un atome A est défini comme la moitié de la longueur de la liaison simple A - A

Cette grandeur caractérise l'atome et on peut supposer qu'elle reste sensiblement constante quelque soit la molécule.

La longueur de la liaison A - B est alors aproximable par la somme des rayons de covalence de A et B.



Cette méthode permet une évaluation correcte des ordres de grandeurs des longueurs des liaisons

Facteurs influant sur la longueur des liaisons

Différence d'électronégativité importante entre les deux atomes (liaison polarisée).

La polarisation tend à raccourcir la liaison.

Pour tenir compte de cet effet une formule empirique a été proposée :

$$d = R_A + R_B - 9 \Delta X$$

**ΔX = Différence d'électronégativité entre A et B
(Echelle de Pauling)**

Unité de longueur le picomètre ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$)

Liaisons multiples

La multiplicité de la liaison influe fortement sur sa longueur

La liaison raccourcit sensiblement quand sa multiplicité augmente

Exemples

CC simple	$d = 1,54 \text{ \AA}$
CC double	$d = 1,47 \text{ \AA}$
CC triple	$d = 1,43 \text{ \AA}$

CN simple	$d = 1,47 \text{ \AA}$
CN double	$d = 1,30 \text{ \AA}$
CN triple	$d = 1,16 \text{ \AA}$

Méthode ne nécessitant pas la connaissance préalable des rayons de covalence :

Cette méthode est basée sur la formule empirique de calcul des rayons de covalence des atomes.

$$R_{(\text{\AA})} = 0,215 n^{*2}/Z^{*} + 0,148 n^{*} + 0,225$$

$$L_{(\text{\AA})} = 1,11 L_{\text{calc}} - 0,203$$

$$\text{Avec : } L_{\text{calc}} = R_A + R_B$$

Il n'est pas indispensable de calculer préalablement R_A et R_B

$$L_{(\text{\AA})} = 0,239 \Sigma (n^{*2} / Z^{*}) + 0,164 \Sigma (n^{*}) + 0,297$$

Attention : Cette formule simplifiée ne marche pas pour les liaisons X - H

L'accord obtenu est assez bon, l'écart moyen entre les valeurs calculées par cette formule et les valeurs expérimentale étant de 1,5 %.

L'atome d'hydrogène est un cas particulier on donnera la valeur de 0,346 Å à son rayon de covalence.

Le calcul des longueurs de liaisons multiples est possible car il existe un rapport pratiquement constant entre la longueur des liaisons simples et multiples.

La longueur de la liaison double est de 86 % de celle de la simple.

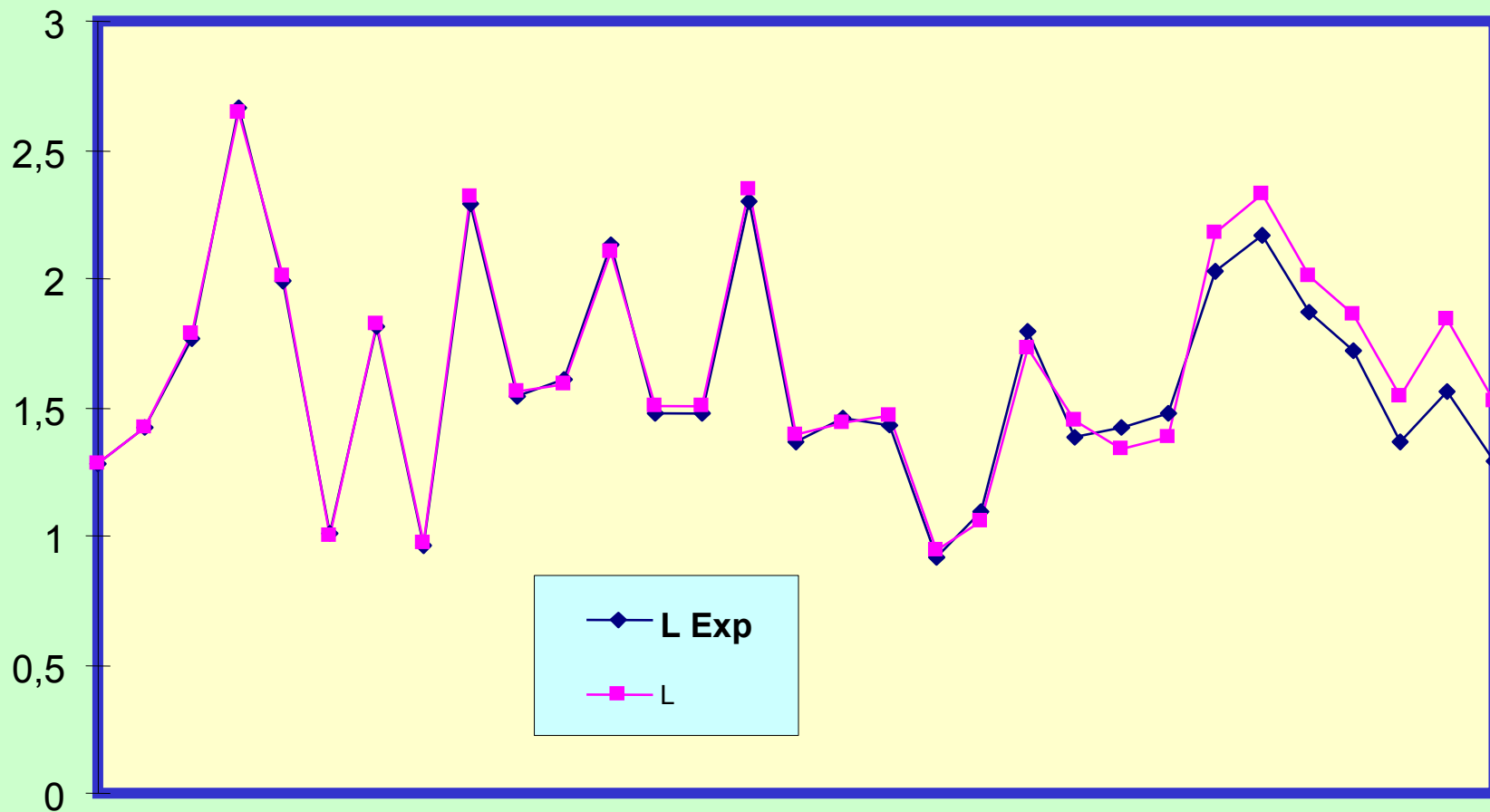
La longueur de la liaison triple est de 78% de celle de la simple.

Un écart moyen de 2% est obtenu pour les liaisons multiples.

Longueur des Liaisons Simples (en Å°)

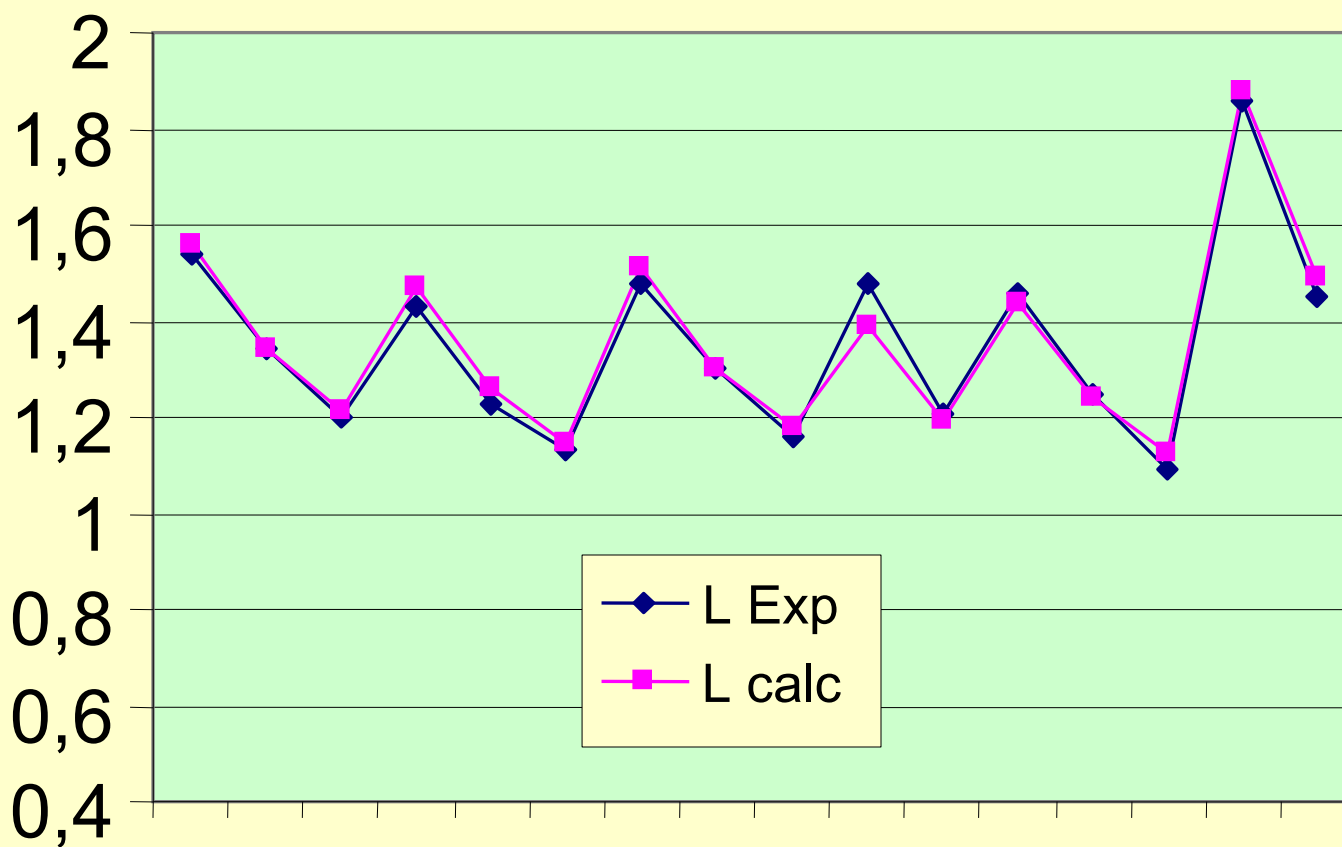
Liaison	L Exp	L Calc	Ecart(%)	global
H - Cl	1,28	1,28	0,00	0,81
H - Br	1,42	1,42	0,30	
C - Cl	1,77	1,78	0,62	
I - I	2,66	2,64	0,74	
C I - Cl	1,99	2,00	0,75	0,95
H - N	1,01	1,00	0,75	
C - S	1,81	1,82	0,76	
H - O	0,96	0,97	0,95	
Br - Br	2,29	2,31	1,05	1,11
C - C	1,54	1,56	1,11	
H - I	1,61	1,59	1,20	
C - I	2,13	2,10	1,47	

Comparaison des longueurs de quelques liaisons simples calculées (L) et expérimentales (L Exp)



Longueurs des Liaisons Multiples (en Å°)				
Liaison	L Exp	L calc	Ecart(%)	Global
CC(simple)	1,54	1,56	1,30	1,87
CC(double)	1,34	1,34	0,12	
CC(triple)	1,20	1,22	1,40	
CO(simple)	1,43	1,47	2,80	
CO(double)	1,23	1,26	2,78	
CO(triple)	1,13	1,15	1,47	
CN(simple)	1,48	1,51	2,03	
CN(double)	1,3	1,30	0,11	
CN(triple)	1,16	1,18	1,53	
OO(simple)	1,48	1,39	6,08	
OO(double)	1,21	1,20	1,21	
NN(simple)	1,46	1,44	1,37	
NN(double)	1,25	1,24	0,93	
NN(triple)	1,09	1,12	3,05	
PS(double)	1,86	1,88	1,08	
SO(double)	1,45	1,49	2,76	

Comparaison des longueurs de liaisons multiples calculées et expérimentales



Conclusion

La géométrie des molécules peut se déduire assez simplement du schéma de Lewis moléculaire.

La méthode V.S.E.P.R (ou R.P.E.C.V) permet de prévoir la géométrie de base à partir du type moléculaire AX_nE_m

On peut affiner ces prévisions en tenant compte des divers facteurs modifiant les angles entre liaisons.

La longueur des liaisons peut être estimée à partir des rayons de covalence des atomes.

Il faut néanmoins se méfier des prévisions effectuées avec ce modèle simple.

Seule une détermination expérimentale fournira une description précise de la molécule réelle.

DEUXIEME PARTIE : LES MOLECULES



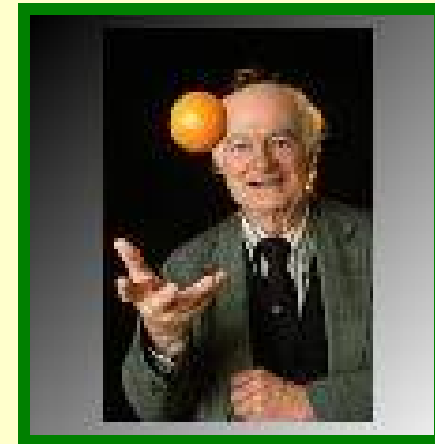
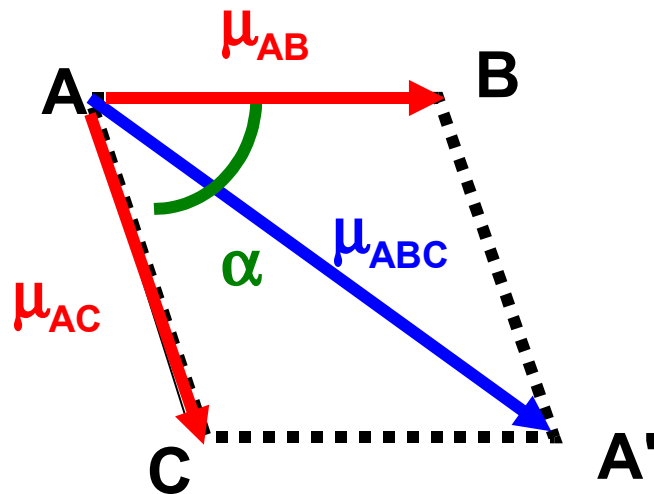
Chapitre 3 : PROPRIETES MOLECULAIRES

Cette page (et tous les documents qui y sont attachés) est mise à disposition sous un [contrat Creative Commons](#).

Vous pouvez l'utiliser à des fins pédagogiques et NON COMMERCIALES, sous certaines réserves dont la citation obligatoire du nom de son auteur et l'adresse <http://www2.univ-reunion/~briere> de son site d'origine pour que vos étudiants puissent y accéder. Merci par avance de respecter ces consignes. Voir contrat...

QUELQUES PROPRIETES MOLECULAIRES

$$(X_A - X_B)^2 = [E_{AB} - 1/2 (E_{AA} + E_{BB})] / k$$



K.L Pauling

Les atomes à l'état libre sont très rarement stables (mis à part les gaz rares).

**Les molécules sont donc plus stables que les atomes séparés.
Elles n'existent d'ailleurs que pour cette raison.**

Lors de l'établissement d'une liaison, les deux atomes vont se rapprocher l'un de l'autre et simultanément leur énergie potentielle va décroître.

Les atomes ne vont pouvoir se rapprocher indéfiniment car leurs noyaux chargés positivement vont finir par se repousser.

L'énergie potentielle va alors croître très rapidement.

Il existe donc une distance pour laquelle l'énergie est minimale, cette distance d'équilibre correspond à la distance de liaison.

On se trouve alors dans un puits de potentiel correspondant à une stabilité maximale.

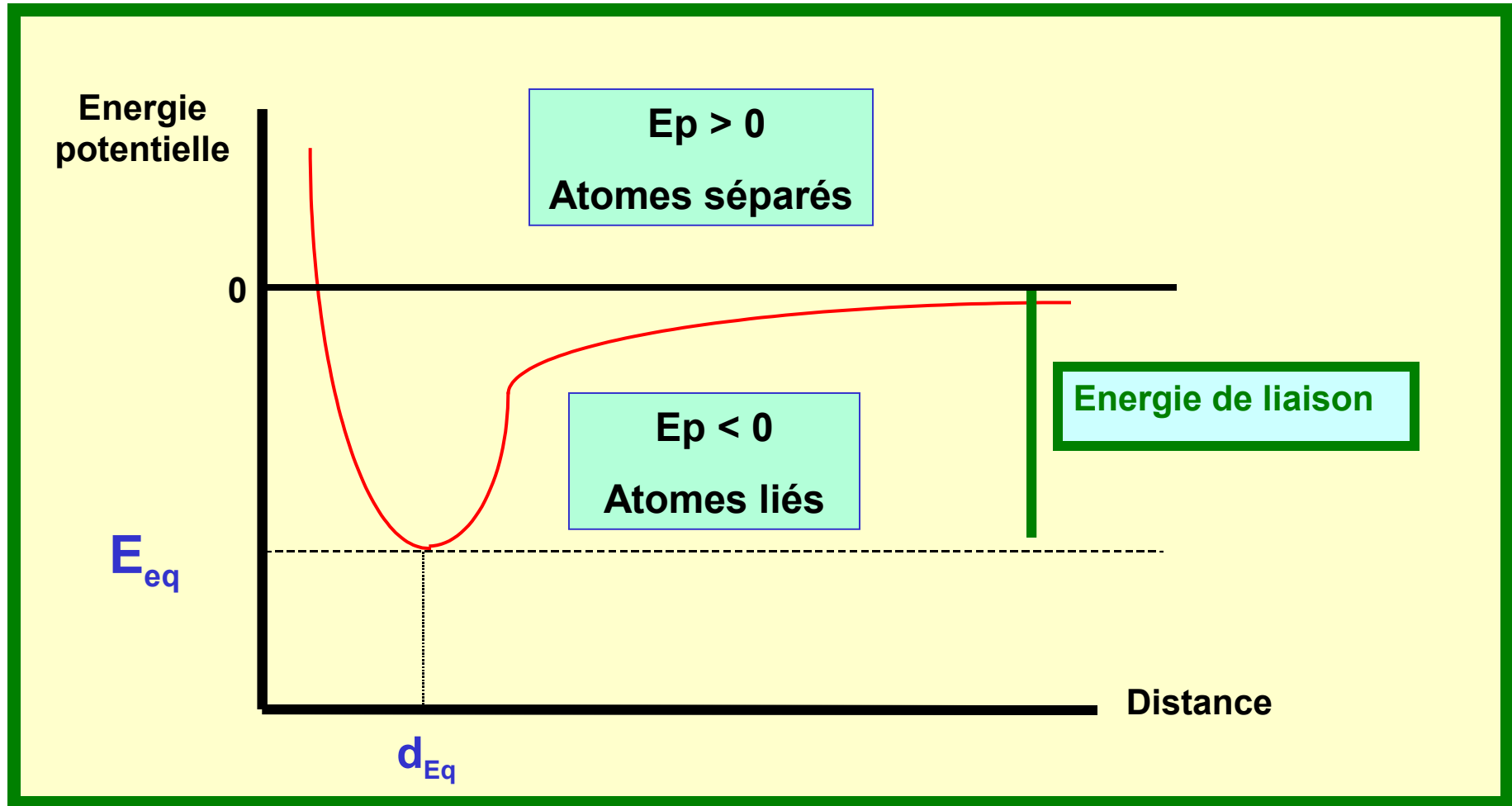
L'énergie de la liaison correspond à ce puits de potentiel.

Par convention on prend l'origine des énergies quand les deux atomes sont situés à une distance infinie l'un de l'autre.

L'énergie de liaison est alors négative.

Cette énergie correspond indifféremment :
- soit à l'énergie libérée par la formation de la liaison
- soit à l'énergie qu'il faudra fournir pour casser celle-ci.

Aspect Energétique des Liaisons



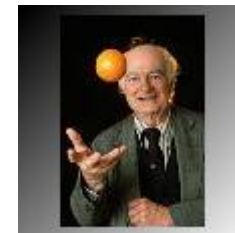
L'ordre de grandeur de l'énergie des liaisons est la centaine de KJ mol⁻¹

Quelques valeurs d'énergies de liaisons

(en KJ mol⁻¹)

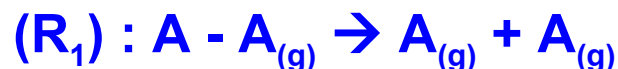
H - H 436	C - H 415	N - H 391	O - H 463
H - F 563	C - C 344	N - N 159	O - O 143
H - Cl 432	C - Cl 328	N - O 175	O - F 212
H - Br 366	C - N 292	N - F 270	S - H 368
H - I 299	C - O 350	N - Cl 200	S - S 266

L'échelle d'électronégativité de PAULING.

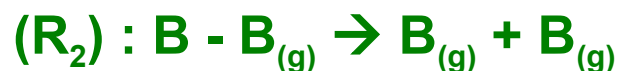


Ces énergies de liaisons sont à la base de la première échelle d'électronégativité utilisée : l'échelle d'électronégativité de PAULING.

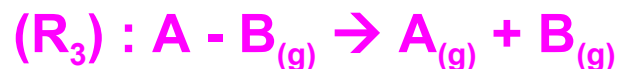
Soient les réactions :



$$\Delta_{R1} H^0 = E_{AA}$$



$$\Delta_{R2} H^0 = E_{BB}$$



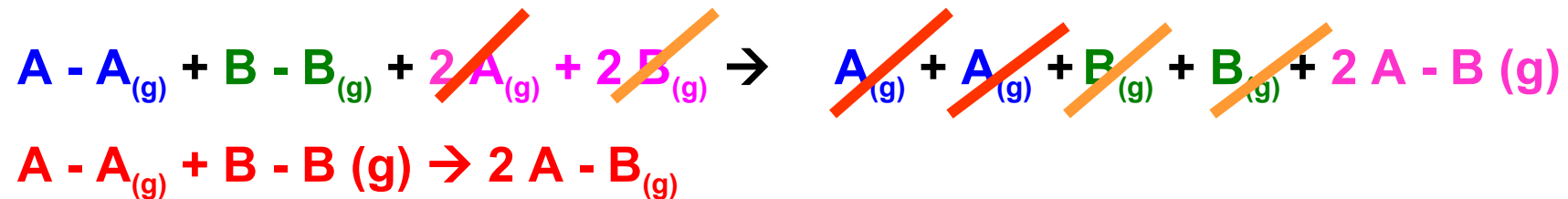
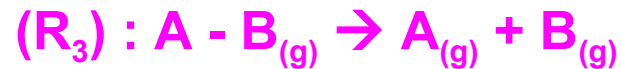
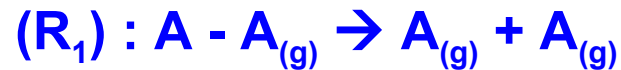
$$\Delta_{R3} H^0 = E_{AB}$$



Les enthalpies des réactions R_1 , R_2 et R_3 correspondent aux définitions des énergies de liaisons $A-A$, $B-B$ et $A-B$.

La réaction R_4 peut être obtenue par combinaison linéaire des réactions R_1 , R_2 et R_3

$$R_4 = R_1 + R_2 - 2 \cdot R_3$$



Soit pour les enthalpies la relation équivalente :

$$\Delta_{R4} H^0 = \Delta_{R1} H^0 + \Delta_{R2} H^0 - 2 \Delta_{R3} H^0$$

$$\Delta_{R4} H^0 = E_{AA} + E_{BB} - 2 E_{AB}$$



$$\Delta_{R4} H^0 = E_{AA} + E_{BB} - 2 E_{AB}$$

Très souvent, la réaction R_4 correspond aussi à la réaction de formation du composé AB à partir de ces éléments A et B dans leur état standard.

$$\Delta_{R4} H^0 = \Delta_f H^0_{AB} = E_{AA} + E_{BB} - 2 E_{AB}$$

Si on examine des tables de thermodynamique, on constate que dans la majorité des cas l'enthalpie standard de formation des composés AB est négative.

$$\Delta_f H^0_{AB} < 0 \Leftrightarrow \Delta_{R4} H^0 < 0 \Leftrightarrow E_{AA} + E_{BB} - 2 E_{AB} < 0$$

$$2 E_{AB} > E_{AA} + E_{BB} \Leftrightarrow E_{AB} > 1/2 (E_{AA} + E_{BB})$$

L'énergie des liaisons hétéronucléaires E_{AB} est presque toujours supérieure à la moyenne des énergies de liaisons homonucléaires.

$$E_{AB} > 1/2 (E_{AA} + E_{BB})$$

Pauling a posé que l'écart entre la valeur de E_{AB} et la moyenne des énergies de liaison E_{AA} et E_{BB} était proportionnelle au carré de l'écart des électronégativités de A et B

$$E_{AB} - 1/2 (E_{AA} + E_{BB}) = k * (X_A - X_B)^2$$

$$\text{Soit } (X_A - X_B)^2 = [E_{AB} - 1/2 (E_{AA} + E_{BB})] / k$$

si les énergies sont exprimées en eV : $k = 1$
si les énergies sont exprimées en KJ mol⁻¹ : $k = 96,5$

L'écart des électronégativités entre A et B est donc calculable si E_{AA} , E_{BB} et E_{AB} sont connues

Dans la pratique on utilise souvent la moyenne géométrique au lieu de la moyenne arithmétique.

$$(X_A - X_B) = \sqrt{E_{AB} - 1/2 (E_{AA} + E_{BB})}$$

Moyenne arithmétique

$$(X_A - X_B) = \sqrt{E_{AB} - \sqrt{(E_{AA} * E_{BB})}}$$

**Moyenne géométrique
la plus souvent utilisée**

$$(X_A - X_B) = \sqrt{E_{AB}} - \sqrt{(E_{AA} * E_{BB})}$$

Pour pouvoir ensuite déterminer séparément X_A et X_B on doit se fixer une référence.

Pauling a choisi l'atome de Fluor comme référence, son électronégativité est posée comme étant égale à 4.

$X_F = 4$ (F est l'élément le plus électronégatif)

On peut ensuite calculer de proche en proche l'électronégativité de tous les atomes.

Actuellement la référence retenue est l'atome d'Hydrogène avec $X_H = 2,2$

Exemples de calculs d'électronégativités

Référence : $X_H = 2,2$

Utilisation de la moyenne arithmétique

Calcul de X_F

Energies de liaisons

$$(X_F - X_H)^2 = [E_{FH} - 1/2 (E_{FF} + E_{HH})] / k$$

H - H 436

$$(X_F - X_H)^2 = [563 - 1/2 (157 + 436)] / 96,5$$

H - F 563

$$(X_F - X_H)^2 = 2,762$$

F - F 157

Il y a à priori 2 solutions

O - O 143

$$(X_F - X_H) = \pm 1,66$$

O - F 212

Pour choisir il faudrait savoir lequel des deux éléments est le plus électronégatif !

O - H 463

On pose $X_H = 2,2$ (référence choisie)

$$\text{Si } X_F > X_H \Rightarrow X_F = 2,2 + 1,66 = 3,9$$

$$\text{Si } X_F < X_H \Rightarrow X_F = 2,2 - 1,66 = 0,54$$

Pour choisir entre ces deux solutions, des considérations chimiques seront utilisées.

On sait que HF acide faible se dissocie dans l'eau en donnant des ions H^+ et F^-

Le signe des charges nous indique que $X_F > X_H$

F prend le doublet de la liaison F - H lors de sa rupture.

$X_F = 3,9$ est donc la solution cherchée

Rappel : F est l'élément le plus électronégatif.

Calcul de X_O

1^o méthode : utilisation des énergies des liaisons H - H, O - O et O - H

$$(X_O - X_H)^2 = [E_{OH} - 1/2 (E_{OO} + E_{HH})] / k$$

H - H 436

$$(X_O - X_H)^2 = [463 - 1/2 (143 + 436)] / 96,5$$

H - F 563

$$(X_O - X_H)^2 = 1,798$$

O - H 463

O - O 143

Il y a à priori 2 solutions

$$(X_O - X_H) = \pm 1,34$$

O - F 212

F - F 157

Pour choisir il faudrait savoir lequel des deux éléments est le plus électronégatif !

On pose $X_H = 2,2$ (référence choisie)

$$\text{Si } X_O > X_H \Rightarrow X_O = 2,2 + 1,34 = 3,5$$

$$\text{Si } X_O < X_H \Rightarrow X_O = 2,2 - 1,34 = 0,9$$

Pour choisir entre ces deux solutions, des considérations chimiques seront utilisées.

On sait que l'eau se dissocie en ions H^+ et OH^-

Le signe des charges nous indique que $X_O > X_H$

On prend le doublet de la liaison O - H lors de sa rupture.

$X_O = 3,5$ est donc la solution cherchée

Calcul de X_O

2° méthode : utilisation des énergies des liaisons F- F, O- O et O- F

$$(X_O - X_F)^2 = [E_{OF} - 1/2 (E_{OO} + E_{FF})] / k$$

$$(X_O - X_F)^2 = [212 - 1/2 (143 + 157)] / 96,5$$

$$(X_O - X_F)^2 = 0,642$$

Il y a à priori 2 solutions

$$(X_O - X_F) = \pm 0,802$$

Pour choisir il faudrait savoir lequel des deux éléments est le plus électronégatif !

H - H 436

H - F 563

O - H 463

O - O 143

O - F 212

F - F 157

On pose $X_F = 3,9$ (valeur calculée précédemment)

Si $X_O > X_F \Rightarrow X_O = 3,9 + 0,8 = 4,7$

Si $X_O < X_F \Rightarrow X_O = 3,9 - 0,8 = 3,1$

F étant l'élément le plus électronégatif de la classification nous garderons la deuxième solution :
 $X_O = 3,1$

Remarque : Cette deuxième méthode indirecte donne un résultat légèrement différent de la méthode directe : 3,1 au lieu de 3,5. Ces 2 valeurs sont néanmoins assez proches (12% d'écart).

On aurait pu calculer X_O à partir d'autres données et obtenir des résultats différents

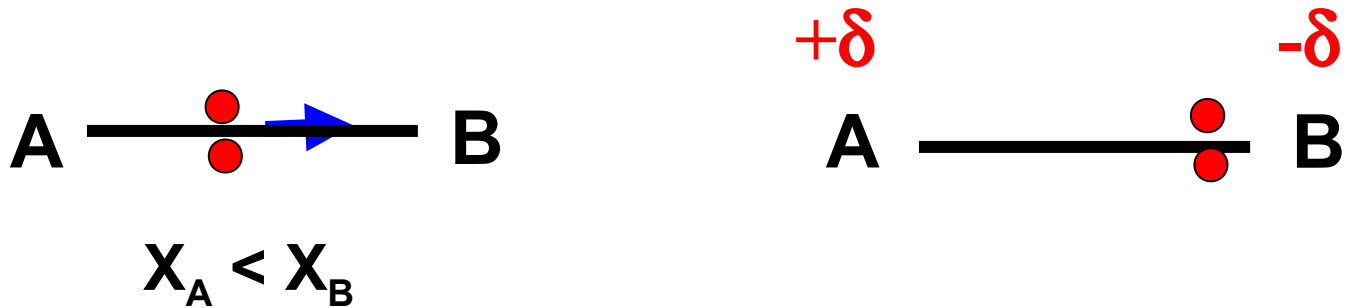
Les tables donnent des valeurs moyennes obtenues par diverses déterminations différentes.

Electronégativité de PAULING

de quelques éléments

H						
2,2						
Li	Be	B	C	N	O	F
0,97	1,57	2,04	2,55	3,04	3,44	3,98
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0,93	1,23	1,61	1,90	2,19	2,58	3,16
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
0,91	1,32	1,81	2,01	2,18	2,55	2,96
Rb	Sr	In	Sn	Sb		I
0,89	0,95	1,78	1,96	2,05		2,66

LIAISONS POLARISEES



Si l'électronégativité des deux atomes est très différente la liaison va être polarisée.

L'atome le plus électronégatif va attirer le doublet de liaison vers lui.

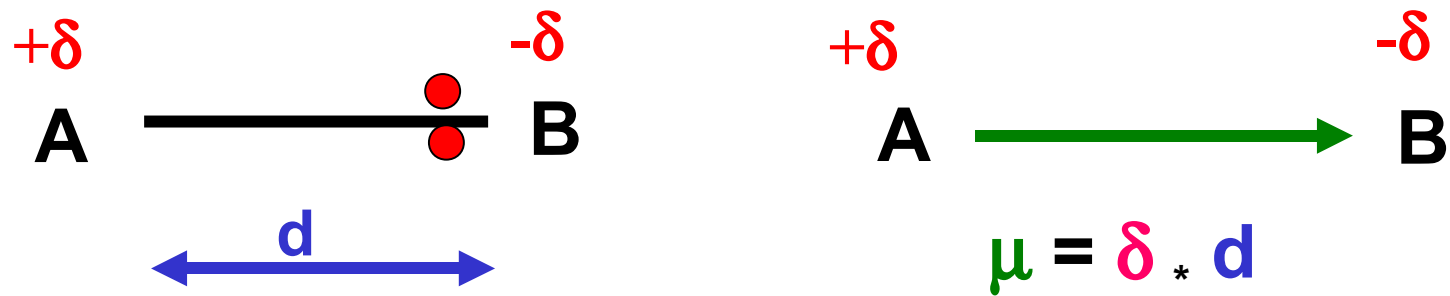
Des charges partielles vont apparaître.

Un dipôle électrique a été créé

Un dipôle électrique est caractérisé par son moment dipolaire



Il en va de même pour une liaison polarisée

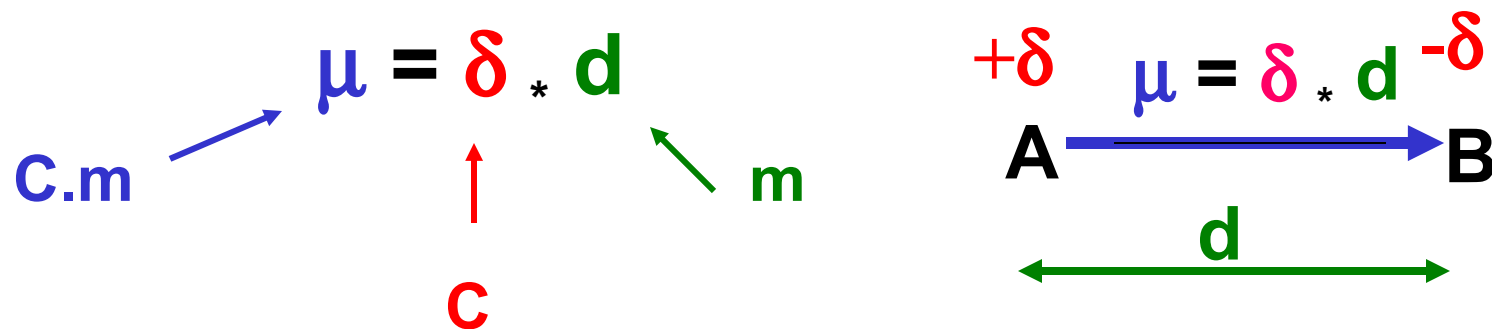


Le moment dipolaire est une grandeur vectorielle

Direction : celle de la liaison

Sens : En chimie du pôle + vers le pôle -

Module ou intensité : $\mu = \delta \cdot d$

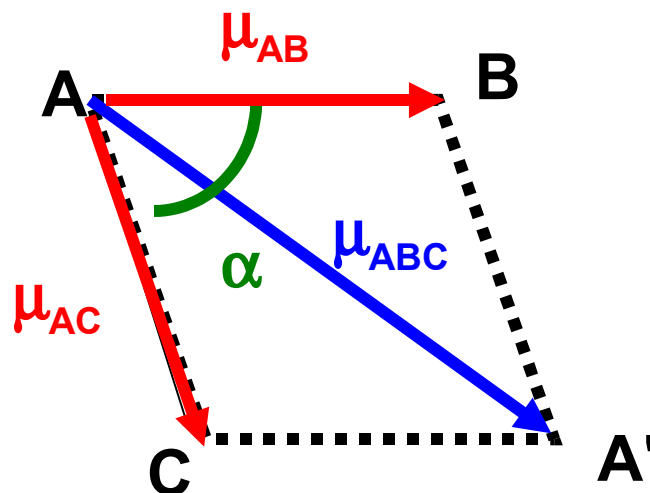


En pratique on utilise une unité mieux adaptée :

Le Debye : $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

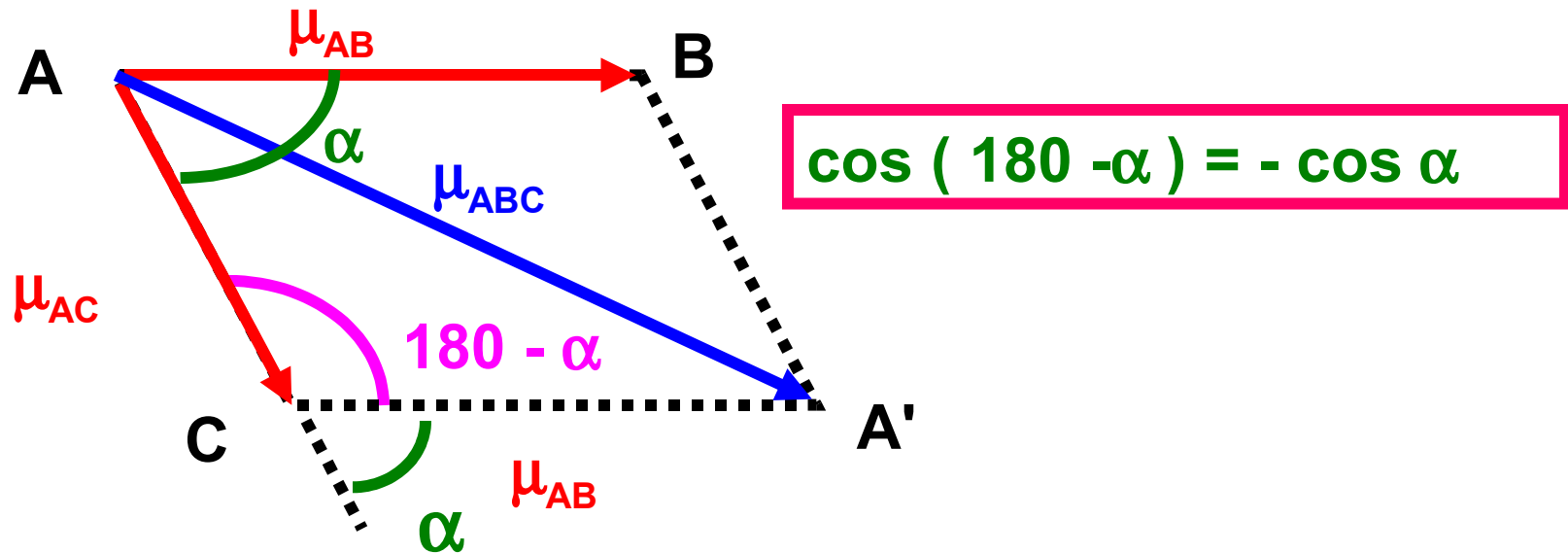
Molécules polyatomiques

Les moments dipolaires de chaque liaison s'ajoutent vectoriellement.



Leur résultante est le moment dipolaire global de la molécule.

Relation entre moment dipolaire global et moments des liaisons



Théorème de Pythagore généralisé dans le triangle ACA'

$$\mu_{ABC}^2 = \mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 - 2 \mu_{AB} \mu_{AC} \cos (180 - \alpha)$$

$$\mu_{ABC}^2 = \mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 + 2 \mu_{AB} \mu_{AC} \cos \alpha$$

Pour une molécule de type AB₂ les deux liaisons sont identique ($\mu_{AB} = \mu_{AC}$) et la formule se simplifie en :

$$\mu_{AB2}^2 = 2 \mu_{AB}^2 (1 + \cos \alpha)$$

Le moment dipolaire global d'une molécule est une grandeur mesurable expérimentalement.

Les moments de liaisons ne sont réellement mesurables que dans le cas de molécules diatomiques.

Des tables ont été établies donnant les valeurs des moments dipolaires moyens de chaque type de liaison.

On peut donc déterminer la valeur des moments dipolaires globaux à partir des valeurs des moments de liaisons données par ces tables.

Cette méthode est assez approximative.

D'une part, les moments dipolaires de liaisons donnés par les tables ne sont que des valeurs moyennes, d'autre part l'environnement influe sur leur leurs valeurs. Ainsi la présence de doublets libres modifie parfois sensiblement la valeur des moments dipolaires globaux.

Influence de la géométrie moléculaire sur les moments dipolaires globaux :

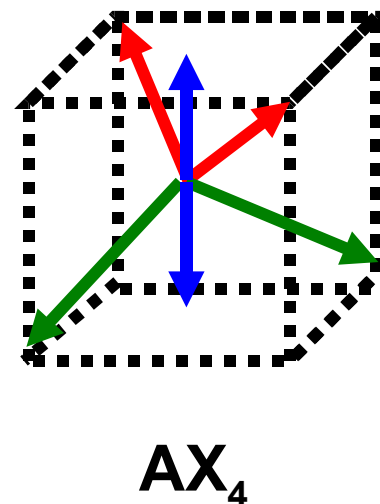
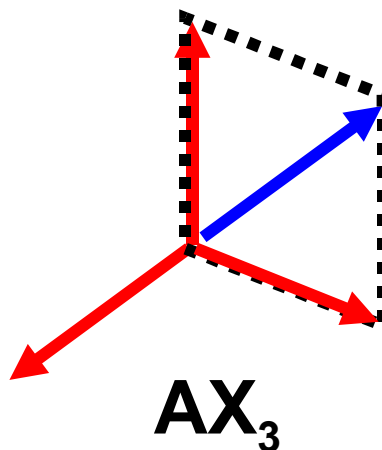
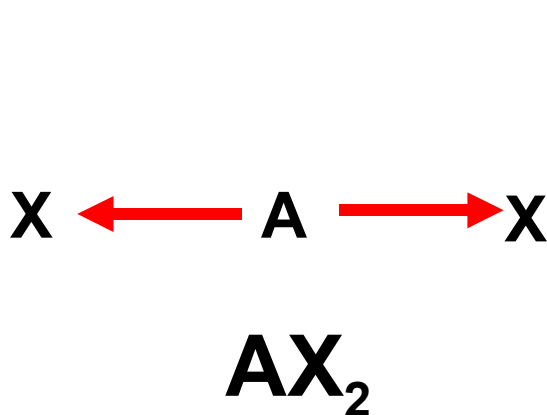
La présence de liaisons polarisées n'implique pas l'existence d'un moment dipolaire global de la molécule, en effet les moments dipolaires des liaisons peuvent s'annuler les uns les autres pour des raisons géométriques.

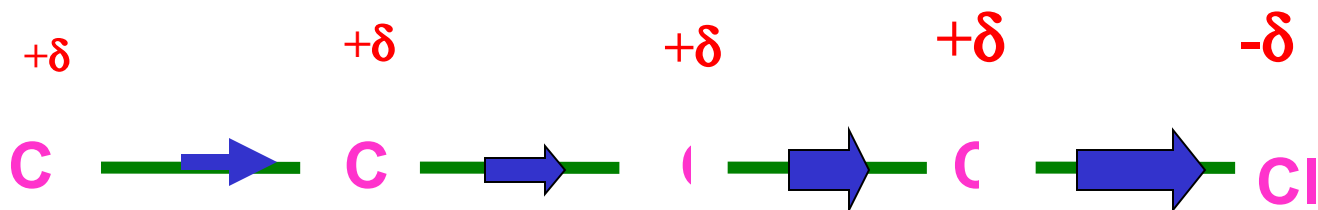
Par exemple :

- Les molécules linéaires symétriques de type AX_2 ne posséderont pas de moment dipolaire puisque les moments des liaisons s'annulent mutuellement.
- Il en sera de même pour les molécules symétriques de type AX_3 ou AX_4

On peut assez facilement le voir graphiquement.

On peut aussi le vérifier par le calcul.





Effet Inductif :

La présence d'une liaison polarisée dans une molécule polyatomique a des effets qui se manifestent à assez longue distance.

Cet effet de propagation de la polarisation est appelé **effet inductif** et est très utilisé en chimie organique pour expliquer certaines propriétés des molécules.

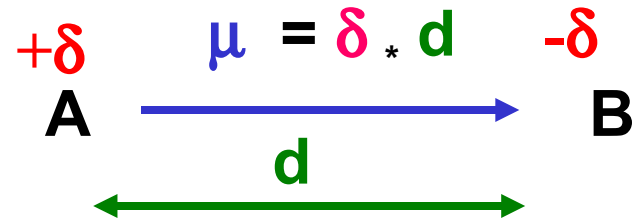
Cet effet inductif se manifeste jusqu'à deux ou trois liaisons plus loin en s'atténuant avec la distance.

IONICITE DES LIAISONS

On exprime l'ionicté d'une liaison par son **pourcentage d'ionicté**.

Sa détermination nécessite la connaissance du moment dipolaire de liaison et de la longueur de celle-ci.

$$\mu = \delta \cdot d \quad \text{soit} \quad \delta = \mu / d$$



Si $\delta = 0$ la liaison est purement covalente.

Si $\delta = e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ la liaison est purement ionique.

Le rapport δ / e mesure directement le pourcentage d'ionicté de la liaison, par exemple si $\delta / e = 0,25$ on dira que la liaison est ionique à 25 %.

$$\%IAB = 100 * \delta / e = 100 \mu / de$$

$$\%I_{AB} = 100 * \mu (C.m) / d (m) / e (C)$$

ou avec les unités courantes :

$$\%I_{AB} = 20,8 * \mu (D) / d (\text{\AA})$$

Ce pourcentage d'ionicté est fortement corrélé avec la différence d'électronégativité des deux atomes.

Des formules théoriques ou empiriques ont été proposées pour relier le pourcentage d'ionicté à l'écart des électronégativités :

Formule empirique de Hannay Smith :

$$\%I_{AB} = 16 \Delta X + 3,5 (\Delta X)^2$$

Formule théorique de Pauling :

$$\%I_{AB} = 100 (1 - \exp(- (\Delta X)^2/4))$$

La formule empirique de Hannay-Smith donne des résultats en assez bon accord avec les valeurs obtenues à partir des moments dipolaires et des longueurs de liaisons.

				Pourcentages d'ionicté calculés		
Liaison	d _{AB} (Å°)	μ (D)	Δ X	μ et d	Hanay-Smith	Pauling
H - I	1,61	0,38	0,4	5	7	4
H - Br	1,41	0,79	0,7	12	13	12
H - N	1,01	1,31	0,9	27	17	18
H - Cl	1,27	1,07	0,9	18	17	18
H - O	0,96	1,51	1,4	33	29	39
H - F	0,92	1,82	1,9	41	43	59

Conclusion :

Nous avons étudié ici le modèle de la liaison covalente (partage d'un doublet d'électron entre deux atomes).

Mais nous voyons par le biais de la polarité des liaisons qu'on peut tendre vers un autre modèle dans lequel le transfert du doublet d'électron d'un atome vers l'autre est total. **La liaison est alors purement ionique.**

Ce modèle de la liaison ionique ne sera pas traité ici. Il s'appliquera particulièrement aux sels (NaCl, KCl etc.).

Il existe un troisième modèle qui s'applique aux métaux, le modèle de la liaison métallique.

En fait ces trois modèles ne sont que des cas limites, utilisés pour décrire simplement le phénomène "unitaire" de la liaison chimique.

DEUXIEME PARTIE : LES MOLECULES



Chapitre 4 : INTERACTIONS DE FAIBLES ENERGIES

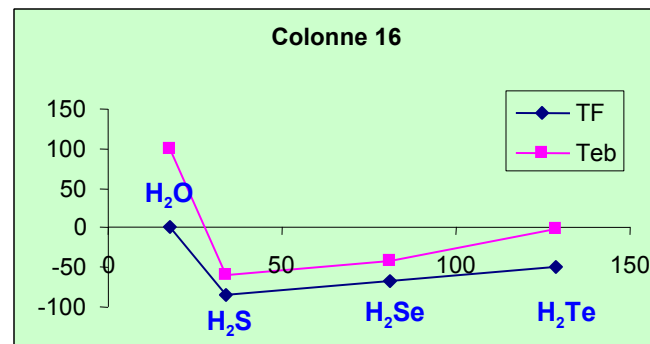
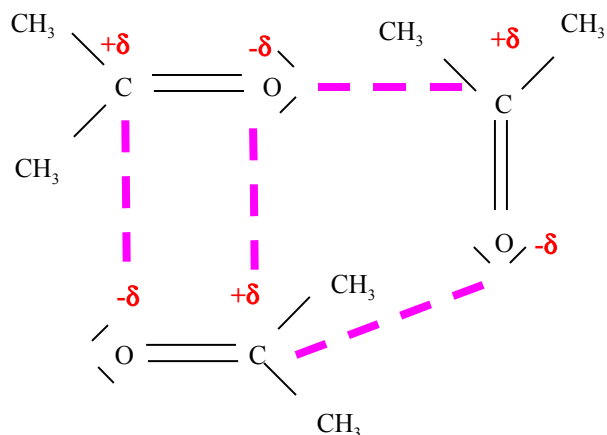
Cette page (et tous les documents qui y sont attachés) est mise à disposition sous un [contrat Creative Commons](#).

Vous pouvez l'utiliser à des fins pédagogiques et **NON COMMERCIALES**, sous certaines réserves dont la citation obligatoire du nom de son auteur et l'adresse <http://www2.univ-reunion/~briere> de son site d'origine pour que vos étudiants puissent y accéder. Merci par avance de respecter ces consignes. Voir contrat...

Chapitre 4

INTERACTIONS DE FAIBLES ENERGIES

Forces de Van der Waals



Rappels sur les trois états de la matière :

-Etat Solide : Un solide possède un volume et une forme qui lui sont propres.

-Etat Liquide : Un liquide possède un volume qui lui est propre, en revanche il prend la forme du récipient qui le contient et ne possède donc pas de forme propre.

-Etat Gazeux : Un gaz ne possède ni forme ni volume propre. Comme un liquide il prend la forme du récipient qui le contient et il occupe tout l'espace mis à sa disposition.

Ces différences de comportement peuvent être interprétées par des interactions entre molécules :

A l'état gazeux les molécules sont indépendantes les unes des autres, il n'y a donc pas d'interactions entre elles.

C'est le modèle du gaz parfait étudié en thermo.

Les molécules étant parfaitement indépendantes pourront se déplacer librement, elles occuperont donc tout le volume qui leur sera offert et le gaz occupera totalement la forme et le volume du récipient qui le contiendra.

L'état gazeux correspond donc à une liberté totale (entropie élevée)

A l'état liquide, une certaine liberté est laissée aux molécules mais il existe des interactions entre elles.

Ces interactions font que les molécules ne sont plus entièrement libres, le liquide possède une certaine cohésion qui va lui conférer un volume propre.

Le liquide n'occupera donc pas tout le volume qui lui est offert, en revanche il épousera la forme du récipient qui le contient car il conserve sa propriété de fluidité (le liquide coule).

Il possédera une surface libre horizontale si son volume propre est inférieur à celui du récipient qui le contient.

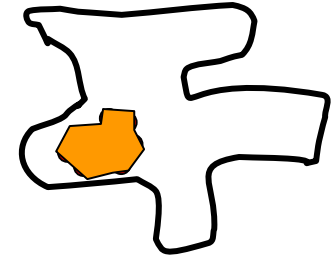
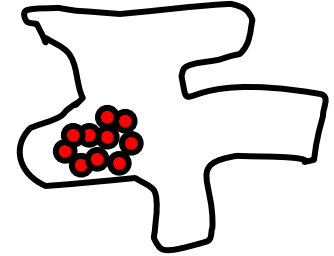
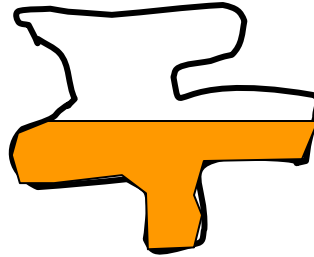
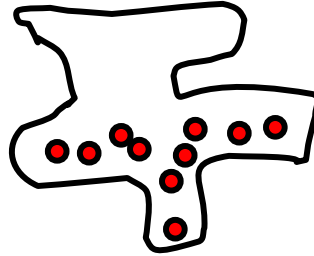
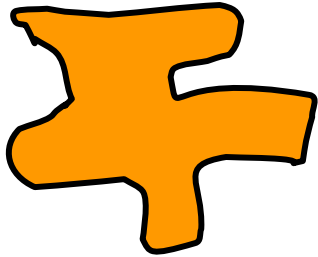
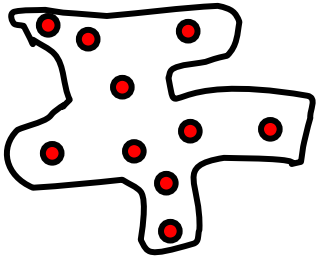
-Cet état liquide possède donc une entropie plus faible que l'état gazeux soit une organisation plus grande et un état plus ordonné

Enfin, **l'état solide** correspond à des interactions plus fortes qui vont diminuer encore la liberté des molécules.

Le solide ne coulera donc pas et possédera une forme propre.

-Il existe néanmoins encore une certaine liberté des molécules qui pourront se déplacer légèrement les unes par rapports aux autres.

-le solide pourra donc par exemple se dilater si sa température augmente.



Etat gazeux

Ni volume, ni
forme propre.

Etat liquide

Volume propre
Pas de forme propre

Etat solide

Volume et forme
propre

**Pas d'interactions
entre molécules**

**Interactions entre
molécules**

**Fortes interactions
entre molécules**

Effet de la température :

La température correspond à l'énergie cinétique moyenne des molécules

Si l'on chauffe un solide on communique une énergie cinétique supérieure aux molécules qui vont se déplacer et donc s'écarter les unes des autres, cela correspond à la dilatation du solide.

A une certaine température les molécules acquièrent une énergie cinétique suffisante pour vaincre la plupart des forces d'attractions intermoléculaires et on passe brusquement à l'état liquide

Cette température critique est le point de fusion du solide.

En continuant le chauffage, le liquide va à son tour se dilater.

Quand l'énergie cinétique sera suffisante pour vaincre toutes les interactions intermoléculaires du liquide on va passer brusquement à l'état gazeux, cela correspond au point d'ébullition du liquide.

On voit donc que les températures de changement d'état sont des mesures des interactions intermoléculaires.

Les corps possédant des températures de changement d'état peu élevées correspondent à des corps pour lesquels les interactions intermoléculaires sont faibles.

Inversement les corps pour lesquels les interactions moléculaires seront importantes auront des températures de changement d'état plus élevées

Il faut nuancer cela en considérant la masse des molécules, il est évident que déplacer une grosse molécule nécessitera une plus grande énergie que le déplacement d'une molécule plus légère.

La masse molaire est donc un facteur important, on constate que pour des molécules d'une même série c'est à dire possédant des propriétés proches le point d'ébullition augmente régulièrement avec la masse molaire.

Nature des interactions intermoléculaires - Forces de Van der Waals

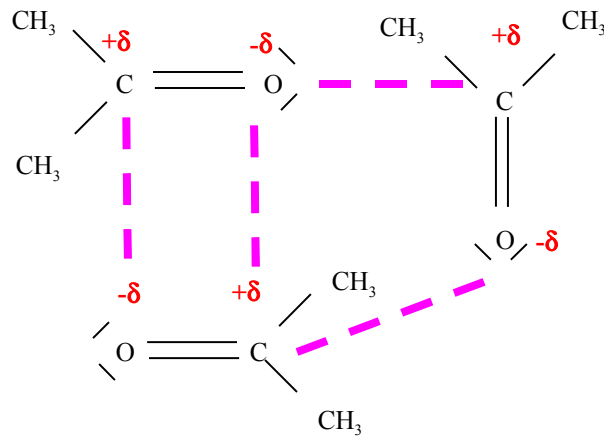
Les forces responsables de la cohésion des liquides et des solides sont des forces d'attraction intermoléculaires ces forces sont désignées sous le nom générique de **forces de Van der Waals**.

Elles sont néanmoins de différentes natures et nous allons en distinguer plusieurs sortes.

Interactions entre dipôles permanents -

Forces de Keesom

Les dipôles permanents s'orientent spontanément de façon à ce que leurs charges de signes opposés se fassent face.



Des attractions intermoléculaires apparaissent.

Interactions de Keesom

Pour une même masse molaire, les températures de changement d'état des substances présentant ce type d'interactions seront sensiblement augmentées.

Exemple

Pour des masses molaires identiques l'acétone et le butane présentent des températures de changement d'état très différentes.

Butane : $T_f = -138\text{ °C}$ - $T_{eb} = -0,5\text{ °C}$

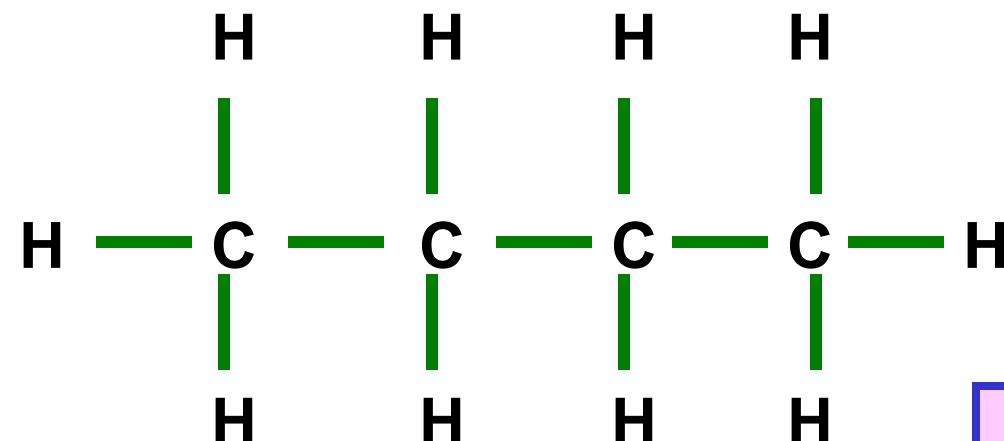
Acétone : $T_f = -95\text{ °C}$ - $T_{eb} = +56\text{ °C}$

L'Acétone présente des températures de changement d'état très élevées en raison de fortes interactions intermoléculaires absentes dans le cas du Butane

Butane : $T_f = -138\text{ °C}$ - $T_{eb} = -0,5\text{ °C}$

$$X_H = 2,2$$

$$X_C = 2,5$$



$$X_C \approx X_H$$

Liaisons peu polarisées

$$C_4H_{10} : M = 4 * 12 + 10 = 58$$

Pas de polarisation

⇒ Pas de forces de Keesom

⇒ Peu d'interaction entre molécules

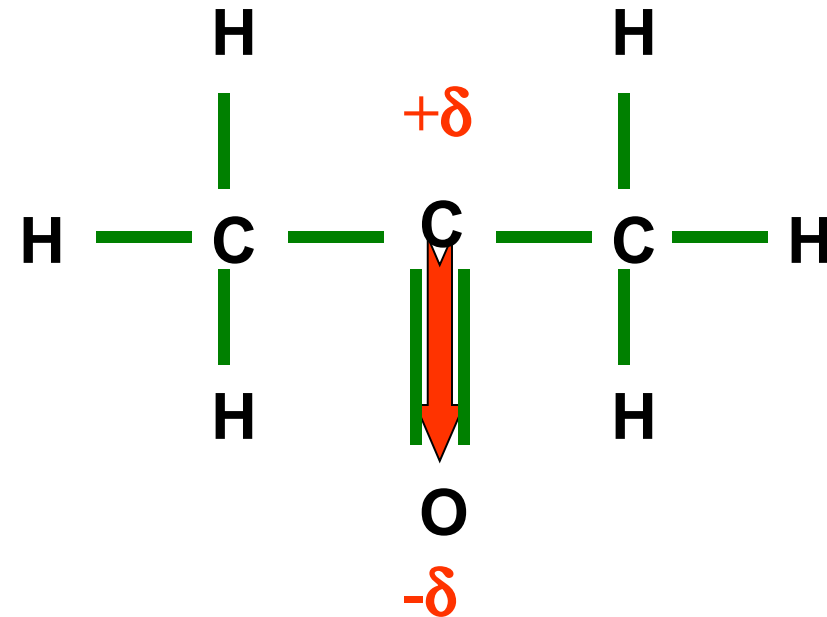
⇒ **Températures de changement d'état peu élevées**

Acétone : $T_f = -95^\circ\text{C}$ - $T_{eb} = +56^\circ\text{C}$

$$X_H = 2,2$$

$$X_C = 2,5$$

$$X_O = 3,4$$



$$X_O > X_C$$

Liaisons très polarisées

$$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}: M = 3 * 12 + 16 + 6 = 58$$

Forte polarisation

⇒ Importantes forces de Keesom

⇒ Fortes interactions entre molécules

⇒ Températures de changement anormalement élevées

LA LIAISON HYDROGENE :

Cette interaction de type Keesom se rencontre dans les molécules comportant des atomes d'hydrogène liés à des atomes très électronégatifs F, O et N essentiellement.

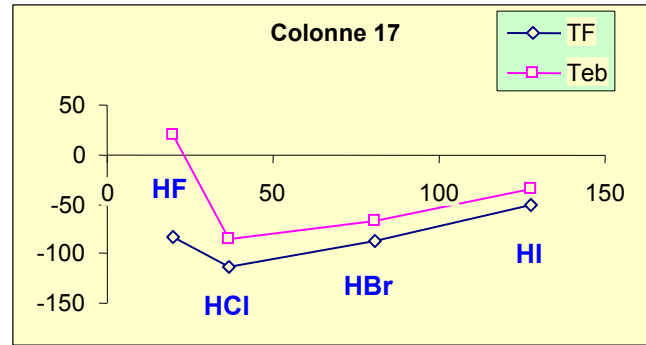
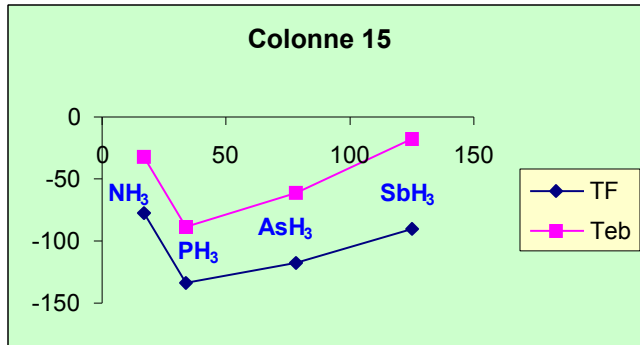
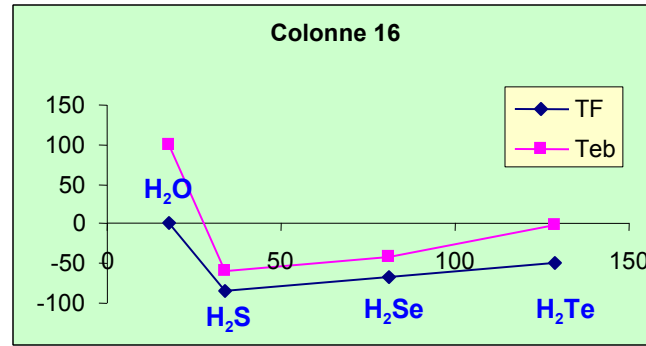
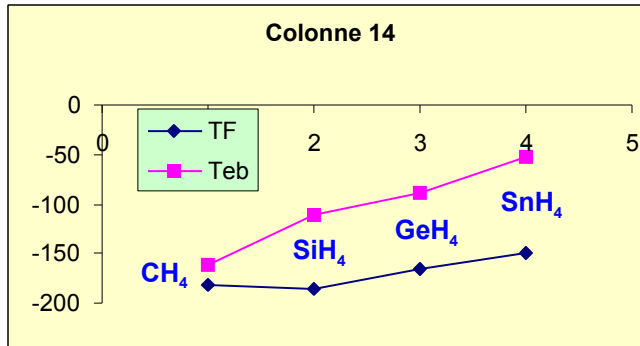
On peut alors parler de véritables associations intermoléculaires qui peuvent même subsister à l'état gazeux.

Dans ce cas les interactions sont si fortes, que l'ordre de grandeur de l'énergie associée atteint de 10 à 30 KJ mol⁻¹ ce qui les rapprochent des liaisons de covalence (100 KJ mol⁻¹) et justifie leur nom de Liaison Hydrogène.

L'existence de liaisons hydrogène va entraîner des modifications importantes des propriétés moléculaires.

Températures de changement d'état des Composés

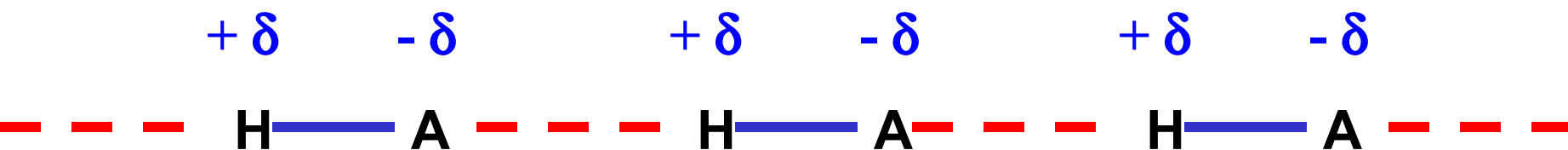
Hydrogénés des éléments des colonnes 14, 15, 16 et 17



Les composés NH₃, H₂O et HF présentent des températures de changement d'état anormalement élevée par rapport à leurs homologues de la même colonne de la classification périodique.

Ainsi sans les fortes interactions de Keesom l'eau devrait être gazeuse à température ambiante ce qui n'aurait pas permis à la vie de se développer sur terre.

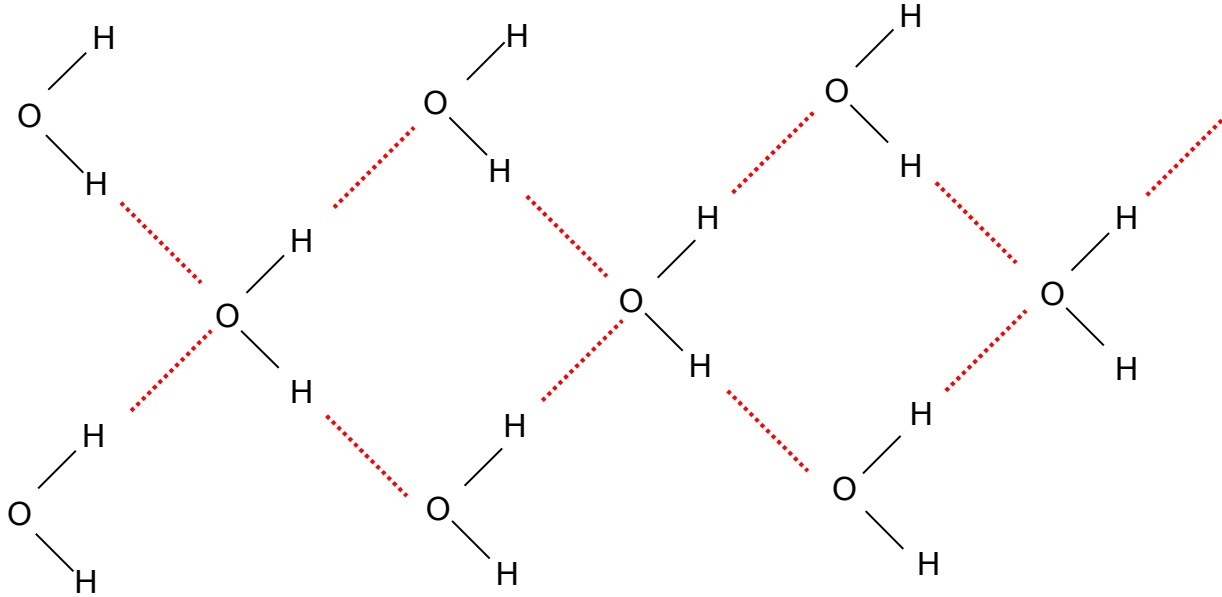
On représente généralement les liaisons Hydrogène par des traits pointillés de la manière suivante :



Les atomes A et B sont forcément très électronégatifs (en général F, O ou N).

Les atomes participant à de telles liaisons sont alignés.

L'énergie des liaisons hydrogène étant beaucoup plus faible que celles des liaisons covalentes normales leur longueur sera sensiblement plus élevée de l'ordre de 2 à 3 Å.



Représentation schématique des liaisons Hydrogène dans l'eau :

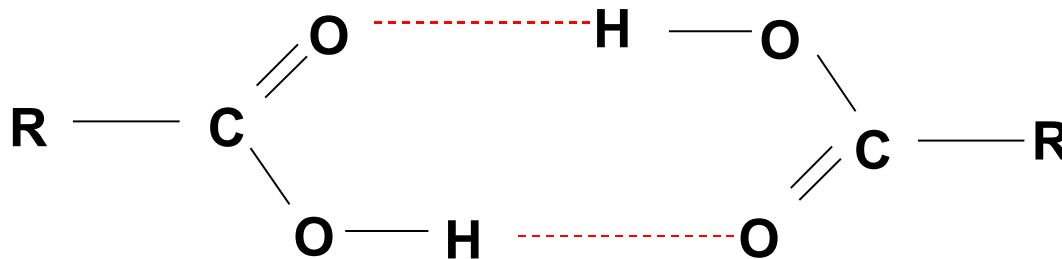
On obtient une structure tridimensionnelle.

L'énergie des liaisons hydrogène est d'environ 20 KJmol⁻¹.

La distance séparant deux atomes d'oxygène est de 2,85 Å.

Les liaisons Hydrogènes sont présentes dans de nombreux composés comme les alcools, les aldéhydes, les acides carboxyliques, les amides etc.

Dans ces deux derniers cas on obtient des dimères suffisamment stables pour subsister même à l'état gazeux.



Exemple de dimère dans les acides carboxyliques

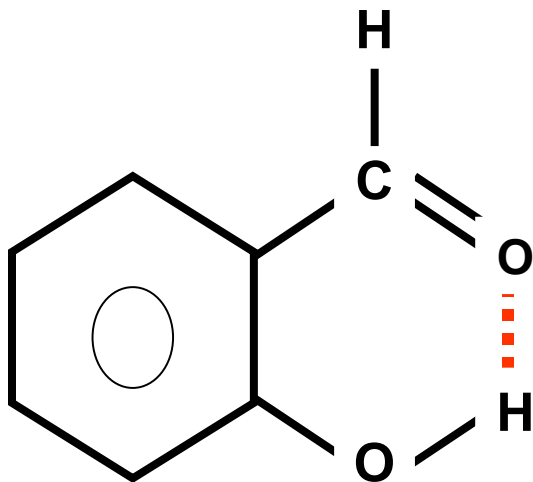
Liaisons Hydrogènes Intramoléculaires

Un cas particulier important est la liaison Hydrogène **intramoléculaire** qui peut se produire si la géométrie moléculaire est favorable.

La liaison Hydrogène se fait alors entre deux atomes appartenant à la même molécule.

Cette liaison Hydrogène intramoléculaire modifie comme sa consœur intermoléculaire les propriétés physiques mais elle agit en sens inverse.

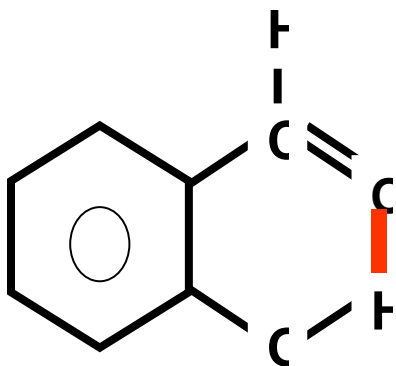
Les molécules étant mieux individualisées les températures de fusion et d'ébullition seront anormalement abaissées.



Liaisons Hydrogène intramoléculaires :

Modifications des propriétés physiques

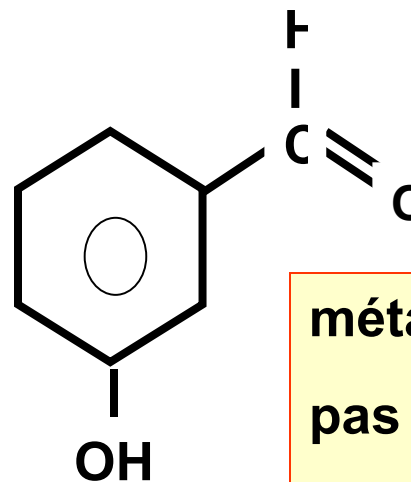
- Aldéhyde salisylique



Ortho

Liaison H

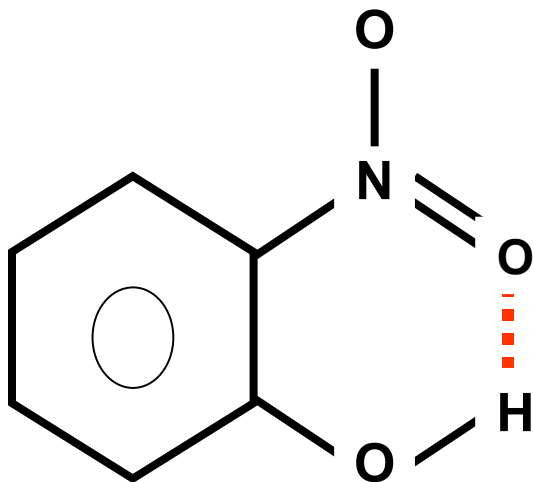
$T_F = -7^\circ\text{C}$



méta

pas de Liaison H

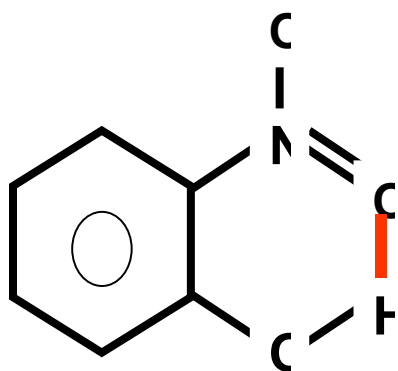
$T_F = 106^\circ\text{C}$



Liaisons Hydrogène intramoléculaires :

- Nitrophénol

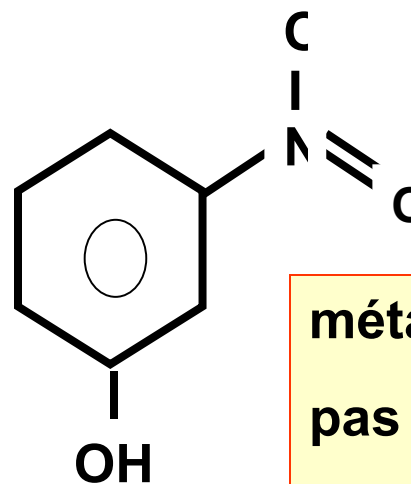
Modifications des propriétés physiques



Ortho

Liaison H

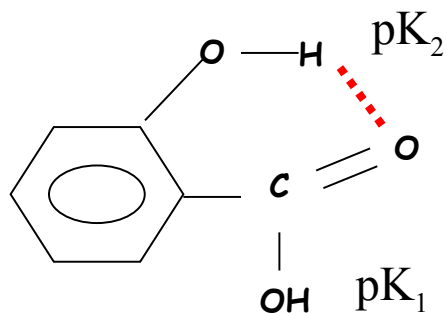
T_F = 116°C



méta

pas de Liaison H

T_F = 194 °C

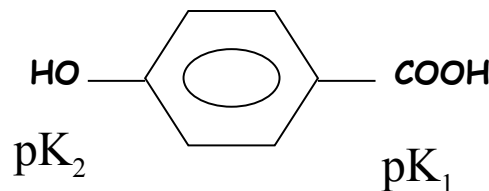


Possibilité d'une liaison
Hydrogène intramoléculaire

**Acide ortho-hydroxy-benzoïque
(acide salicylique)**

Tfus = 159 °C

pK₁ = 2,8 - pK₂ = 12,3



Pas de liaisons Hydrogène
intramoléculaire possible (les deux
fonctions sont trop éloignées)

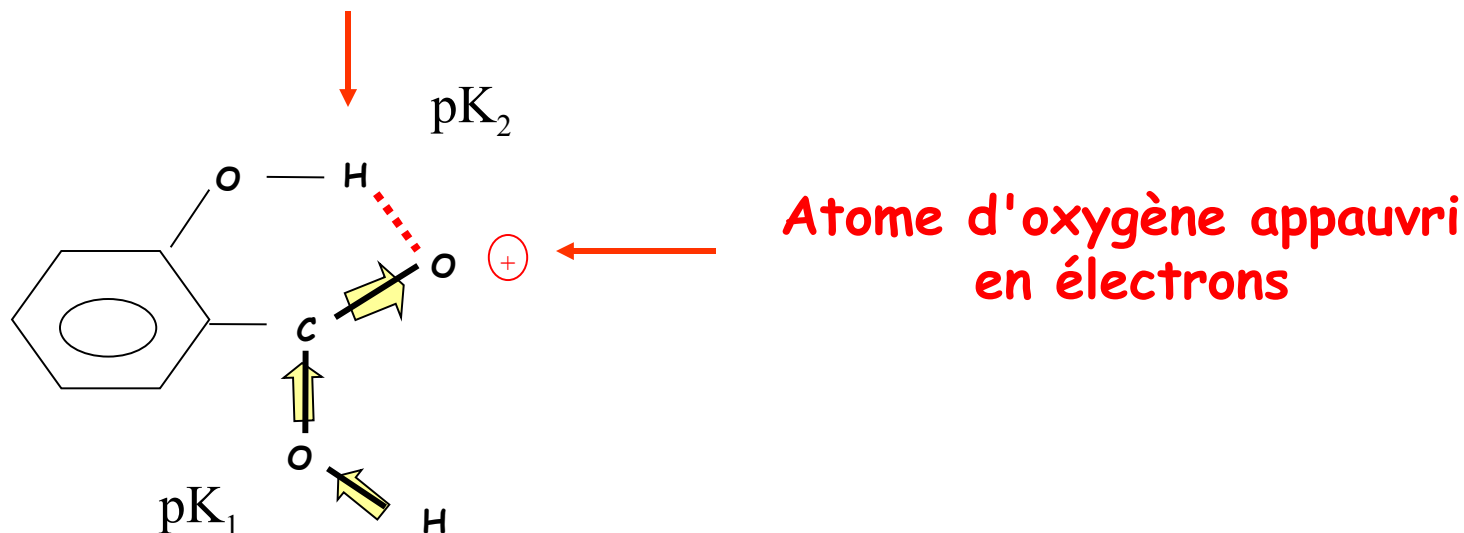
Acide para-hydroxy-benzoïque

Tfus = 215 °C

pK₁ = 4,3 - pK₂ = 9,8

Le composé à liaison Hydrogène intramoléculaire voit son point de fusion abaissé et possède simultanément le pK₁ de plus petit (1^o acidité plus forte) et le pK₂ le plus grand (2^o acidité plus faible)

Atome d'hydrogène lié simultanément à deux Oxygènes donc moins libre \rightarrow Acidité affaiblie \rightarrow augmentation du pK_2



Pour compenser, les électrons des autres liaisons se déplacent, ce qui fragilise l'autre liaison O - H et augmente son acidité \rightarrow diminution du pK_1

Modification des pK_a de l'acide orthohydroxybenzoïque par la présence de la liaison hydrogène intramoléculaire.

2) Interactions dipôle permanent - dipôle induit :

Forces de Debye

Ces interactions se produisent entre des molécules possédant un moment dipolaire permanent et des molécules non polaires.

Toute molécule non polaire placée dans un champ électrique E se polarise avec l'apparition d'un moment dipolaire induit d'intensité $\mu = \alpha E$. Le facteur de proportionnalité α est la polarisabilité de la molécule.

Le champ électrique produit par le dipôle permanent déforme le nuage électronique de la molécule non polaire et provoque chez celle-ci l'apparition d'un dipôle induit.

Interactions entre dipôles instantanés : Forces de dispersion de London

Le dihydrogène ou les gaz rares sont totalement apolaires et on arrive pourtant à les liquéfier ou les solidifier, il existe donc des interactions entre molécules (atomes pour les gaz rares) ne faisant apparemment pas intervenir de dipôles permanents comme les forces précédentes.

Les interactions de ce type sont appelées forces de dispersion de London.

Pour comprendre leur origine il faut utiliser le modèle quantique de l'atome. Dans ce modèle on ne peut attribuer une position déterminée aux électrons ceux-ci se déplacent en permanence

Il y a apparition de dipôles si les barycentres des charges positives et négatives sont différents.

Pour les molécules non polaires ces barycentres sont confondus en moyenne et le moment dipolaire permanent est nul.

Mais à un instant donné à cause du caractère aléatoire du mouvement électronique ces barycentres ne sont pas confondus et il existe donc un dipôle instantané pour chaque molécule.

Ce dipôle instantané va d'ailleurs en induire sur les molécules proches. Il existera donc des interactions électrostatiques instantanées qui vont donner une cohésion au liquide ou au solide.

Ce type de force est d'ailleurs présent pour toutes les molécules et viendra toujours se superposer au deux précédents.

Conclusion :

Nous avons ici fait un survol rapide des interactions existant entre molécules.

Ces interactions permettent d'expliquer un grand nombre de faits chimiques tels que la solvation des ions, la formation de complexes aqueux, la modification de certaines propriétés chimiques (constantes d'acidité etc.), la stabilité de certains composés et bien d'autres encore...

Vous aurez certainement l'occasion de les rencontrer lors de l'étude de la chimie organique ou de la chimie minérale.

DEUXIEME PARTIE : LES MOLECULES



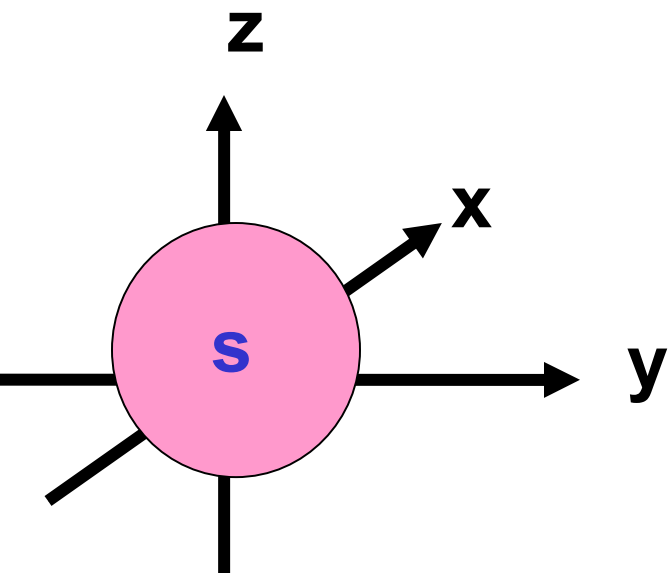
Chapitre 4 : MODELE QUANTIQUE DE L'ATOME

Cette page (et tous les documents qui y sont attachés) est mise à disposition sous un [contrat Creative Commons](#).

Vous pouvez l'utiliser à des fins pédagogiques et NON COMMERCIALES, sous certaines réserves dont la citation obligatoire du nom de son auteur et l'adresse <http://www2.univ-reunion/~briere> de son site d'origine pour que vos étudiants puissent y accéder. Merci par avance de respecter ces consignes. Voir contrat...

LE MODELE QUANTIQUE DE L'ATOME

$$\{(\partial^2 \Psi / \partial x^2) + (\partial^2 \Psi / \partial y^2) + (\partial^2 \Psi / \partial z^2)\} + (8 \pi^2 m / h^2) (E - V) \Psi = 0$$



CHAPITRE 5

$$\lambda = h / mv = h / p$$

INTRODUCTION

Le modèle simple de l'atome que nous avons utilisé jusqu'ici est basé sur le modèle de Bohr, lui-même basé sur la mécanique classique.

Ce modèle classique ne permet pas de décrire correctement le comportement des atomes ou des molécules.

Le début de ce siècle a vu la naissance d'une nouvelle mécanique adaptée à ces objets minuscules.

Cette nouvelle mécanique a reçu le nom de mécanique ondulatoire ou de mécanique quantique.

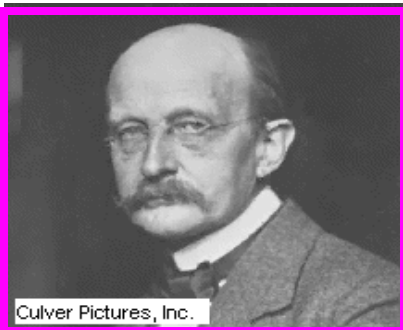
Nous allons dans ce chapitre en décrire les rudiments

Dualité onde - corpuscule - Ondes de De Broglie :

La lumière possède apparemment une double nature à la fois **ondulatoire** (réflexion-réfraction-diffraction) **et corpusculaire** (effet photoélectrique).

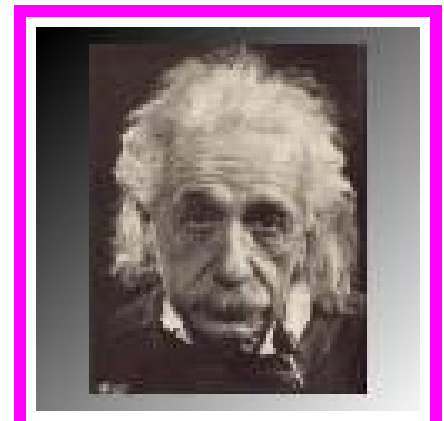
A la fin du XIX^e siècle on considérait la lumière comme purement ondulatoire.

Au début du XX^e siècle, l'étude de nouveaux phénomènes, tel que le rayonnement du corps noir (**Planck 1900**) ou l'effet photoélectrique (**Einstein 1905**) conduisent à reconsidérer la nature de la lumière et à lui redonner le statut corpusculaire que Newton lui avait attribué originellement.



Max Planck

Cours de T.Briere - MOLECULES - C



Albert Einstein

Selon cette théorie la lumière est composée de particules appelées photons et transporte une énergie proportionnelle à sa fréquence :

$$E = h \nu$$

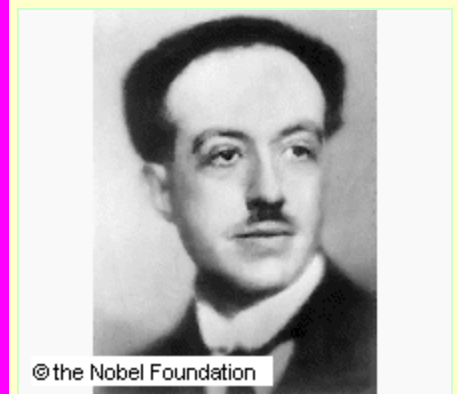
h est la constante de Planck.

$$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$$

Notons que cette théorie corpusculaire contient tout de même une fréquence de nature typiquement ondulatoire.

D'un autre côté, le modèle de Bohr traitant de l'atome en tant que pure particule fait intervenir une quantification qui fait apparaître des nombres entiers, or les nombres entiers interviennent naturellement dans l'étude des phénomènes de diffraction typiquement ondulatoires.

En 1924, **Louis de Broglie** généralisa cette dualité onde - corpuscule à toute la matière en postulant qu'à toute particule de matière en mouvement était associée une onde dont la fréquence est reliée à la quantité de mouvement $p = m v$.



Louis de Broglie

Le photon doit obéir simultanément à deux lois

$$E = h \nu$$

(Planck)

$$E = m c^2$$

(Einstein)

$$h \nu = m c^2 \rightarrow \nu = m c^2 / h$$

$$\nu = c / \lambda = m c^2 / h \rightarrow \lambda = h / m c = h / p$$

Formule généralisée a toute particule de matière en mouvement.

$$\lambda = h / m v = h / p$$

A l'échelle macroscopique ces ondes de De Broglie n'interviennent pas.

**En revanche les particules de très petite dimensions
électrons - protons - atomes - molécules etc.
présentent bien un comportement ondulatoire.**

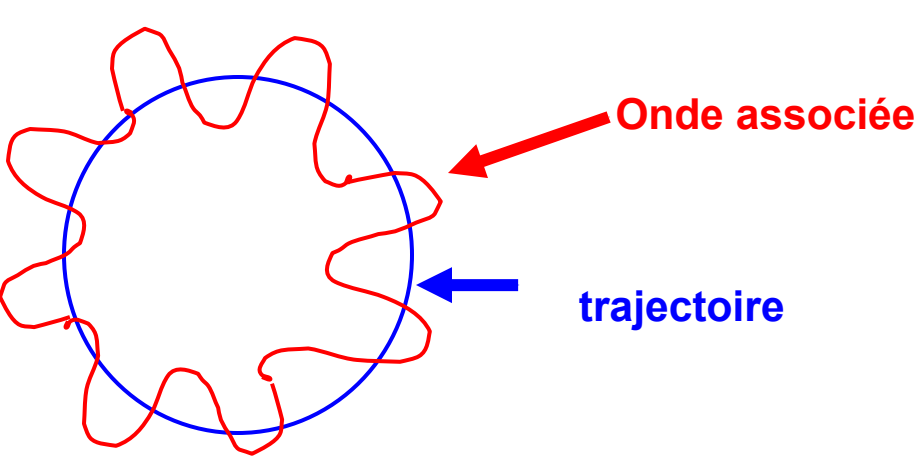
1926 : Davison et Germer observent la diffraction d'un faisceau d'électrons sur des cristaux.

Application

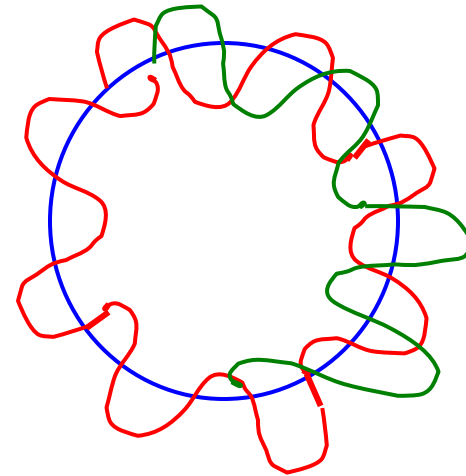
Modèle de Bohr : Quantification du moment cinétique

L'onde associée à l'électron doit être stationnaire.

Elle ne doit pas interférer avec elle-même

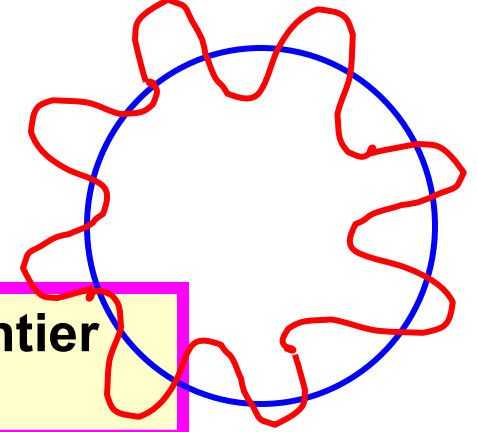


Etablissement d'une onde stationnaire stable



Interférences destructives

Condition de stationnarité de l'onde:



La circonférence du cercle doit contenir un nombre entier de fois la longueur d'onde

$$2 \pi R = n \lambda$$

On retrouve ainsi la condition de quantification du moment cinétique.

$$2 \pi R = n (h / p)$$

$$2 \pi R = n (h / m v)$$

$$m v R = n (h / 2 \pi)$$

Postulat de BOHR

On peut donc associer une onde Ψ de De Broglie à l'électron de l'atome d'hydrogène, cette onde sera décrite par une fonction mathématique appelée **fonction d'onde** (ou parfois **orbitale**).

En 1926, **Schrödinger** établit une équation différentielle permettant de calculer à priori ces fonctions d'ondes.

Cette équation de Schrödinger constitue le fondement de la mécanique quantique.



$$\{(\partial^2 \Psi / \partial x^2) + (\partial^2 \Psi / \partial y^2) + (\partial^2 \Psi / \partial z^2)\} + (8 \pi^2 m / h^2) (E - V) \Psi = 0$$

x, y et z sont les coordonnées cartésiennes de l'électron dans un repère lié au noyau.

m est la masse de l'électron - h est la constante de Planck

Ψ : Fonction d'onde

E : Energie totale de la particule

V : Energie potentielle de la particule

Ψ n'a pas de signification physique propre.

Ψ^2 est proportionnel à la probabilité de présence de la particule en un point

$$dP = \Psi^2 dV$$

L'inégalité d'Eisenberg (ou principe d'incertitude) :

$$\Delta x \Delta p > h / 2 \pi$$

Incertainitude sur la position

Incertainitude sur la quantité de mouvement

Ou en remplaçant Δp par $m \Delta v$

$$\Delta x \Delta v > h / (2 \pi m)$$

$$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \implies h / 2 \pi = 10^{-34}$$

$$m \Delta x \Delta v > 10^{-34}$$

$$\Delta x \Delta p > h / 2 \pi \quad \Delta x \Delta v > h / (2 \pi m)$$

$$m \Delta x \Delta v > 10^{-34}$$

Objet macroscopique : $m = 1 \text{ Kg}$

$$\Delta x \Delta v > 10^{-34}$$

Si $\Delta x = 1 \text{ m}$ $\Delta v = 10^{-34} \text{ ms}^{-1}$ **précision excellente**

A notre échelle ce principe n'a aucune conséquence pratique

Objet microscopique : électron $m = 10^{-30} \text{ Kg}$

$$\Delta x \Delta v > 10^{-4}$$

Si $\Delta v = 1 \text{ ms}^{-1}$ $\Delta x = 10^{-4} \text{ m}$ imprécision énorme comparée à la taille d'un atome 10^{-10} m

Ce principe est incontournable à l'échelle des atomes

On ne peut connaître simultanément la position et la quantité de mouvement d'une particule.

**Cette inégalité d'Heisenberg ne reflète pas une imprécision des mesures expérimentales.
Il s'agit d'un principe théorique fondamental.**

On peut mesurer séparément ces deux grandeurs avec toute la précision désirée.

Mais il est IMPOSSIBLE de le faire SIMULTANEMENT

La mécanique quantique nous oblige à renoncer à une vision classique de l'univers. Des notions telle que celle de trajectoire d'une particule n'ont plus de signification dans cette théorie.

Le comportement des objets quantiques est régit par des lois probabilistes et le déterminisme auquel la physique classique nous a habitués doit être abandonné ce qui heurte parfois le bon sens commun...

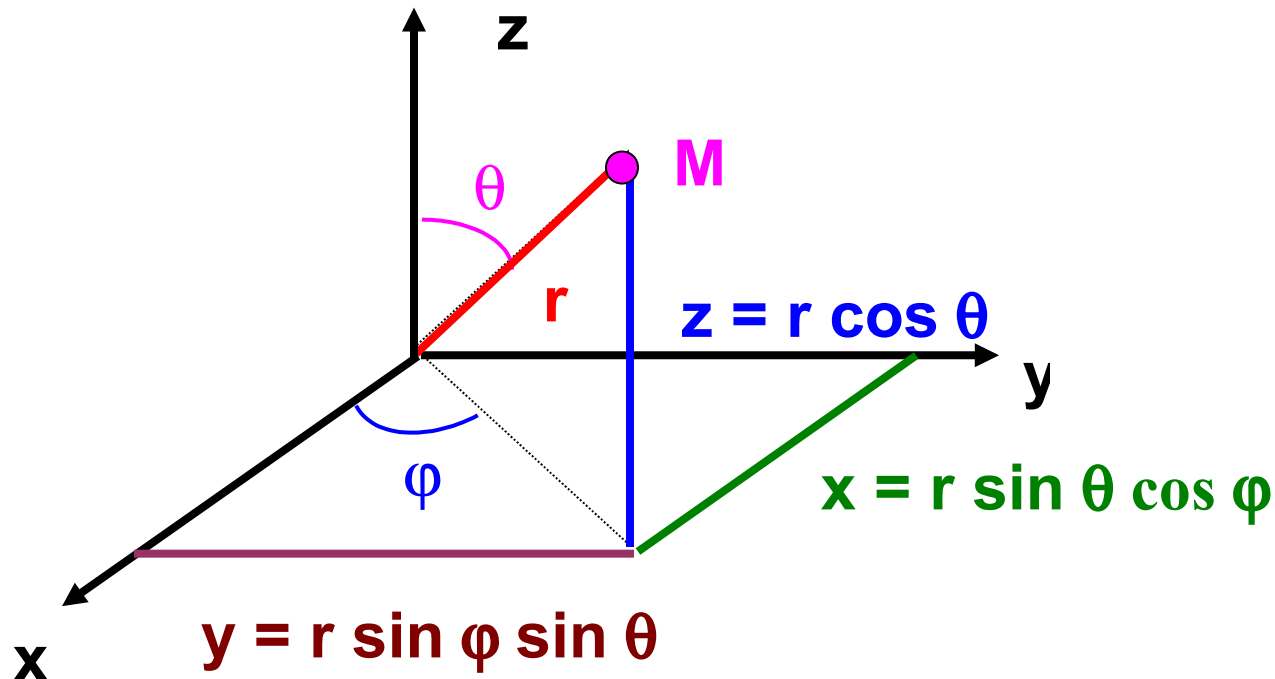
Résultats pour l'atome d'Hydrogène :

C'est le problème le plus « simple » à résoudre.

1 électron unique est en interaction avec un proton unique.

Le problème peut être résolu sans approximations.

L'équation de Schroëninger est résolue en coordonnées sphériques



La fonction d'onde Ψ est alors le produit de trois fonctions dépendant chacune uniquement d'une de ces trois variables.

$$\Psi(r, \varphi, \theta) = R(r) * \Theta(\theta) * \Phi(\varphi)$$

La fonction $R(r)$ est appelée partie radiale, le produit des fonctions $\Theta(\theta) * \Phi(\varphi)$ est appelé partie angulaire.

La résolution fait apparaître de manière naturelle les trois nombres quantiques n, l et m.

On retrouve une expression de l'énergie identique à celle obtenu par Bohr

$$E = - (m e^4 / 8 \epsilon^2 h^2) (1 / n^2)$$

Expressions des premières fonctions d'onde pour l'atome d'Hydrogène :

Orbitale 1 s

$$n = 1, l = 0, m = 0$$

$$\Psi_{1s}(r, \varphi, \theta) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp(-Zr/a_0)$$

Orbitale 2 s

$$n = 2, l = 0, m = 0$$

$$\Psi_{2s}(r, \varphi, \theta) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp(2 - (Zr/a_0))$$

Orbitale 2 p_z

$$n = 2, l = 1, m = 0$$

$$\Psi_{2p_z}(r, \varphi, \theta) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{2\pi}{a_0^3}} (Z/a_0)^{3/2} (Zr/a_0) \exp(-Zr/2a_0) \cos \theta$$

Orbitale 2 p_x

$$n = 2, l = 1, m = 1$$

$$\Psi_{2p_x}(r, \varphi, \theta) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{2\pi}{a_0^3}} (Z/a_0)^{3/2} (Zr/a_0) \exp(-Zr/2a_0) \sin \theta \cos \varphi$$

Orbitale 2 p_y

$$n = 2, l = 1, m = -1$$

$$\Psi_{2p_y}(r, \varphi, \theta) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{2\pi}{a_0^3}} (Z/a_0)^{3/2} (Zr/a_0) \exp(-Zr/2a_0) \sin \theta \sin \varphi$$

Si ces fonctions d'onde n'ont pas de signification physique par elles même, leur carré représente la probabilité de présence de l'électron.

$$dP / dV = \Psi^2 \quad \text{soit } P = \iiint \Psi^2 dV$$

Il est donc possible de calculer la probabilité de présence de l'électron en un point donné à partir de l'expression de la fonction d'onde.

Il est donc possible de dresser une carte représentative de cette probabilité de présence.

On appellera orbitale le volume dans lequel cette probabilité de présence de l'électron à une valeur préalablement fixée (95 % par exemple).

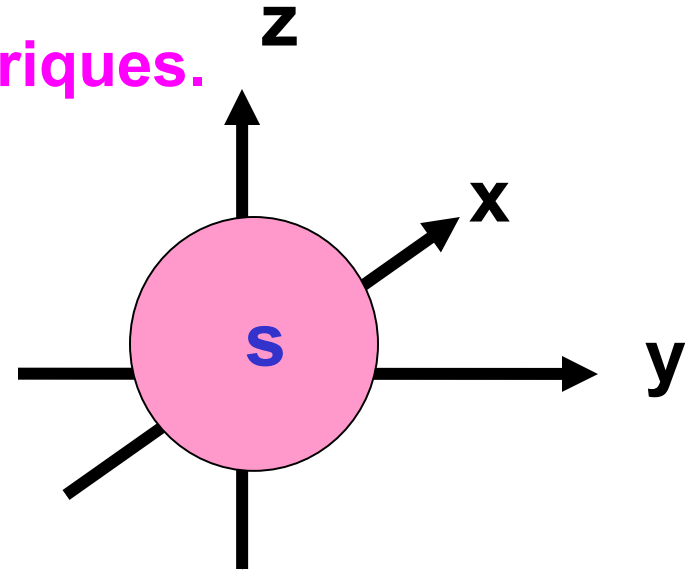
Chaque type d'orbitale aura une forme géométrique bien définie.

Les fonctions 1s et 2s ne font apparaître que la variable r , cela signifie pratiquement que leur partie angulaire est constante.

En d'autres termes la fonction Ψ ne dépend que de la valeur de r , pour une même distance au noyau cette fonction aura la même valeur quel que soit la direction.

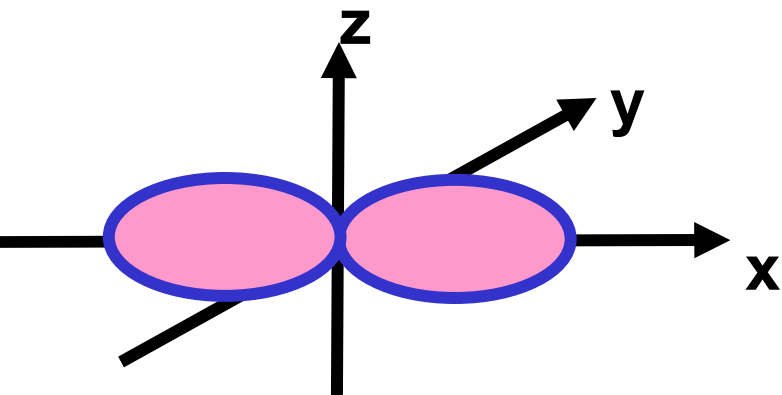
La probabilité de présence sera elle aussi indépendante de la direction.

Les orbitales s seront donc sphériques.

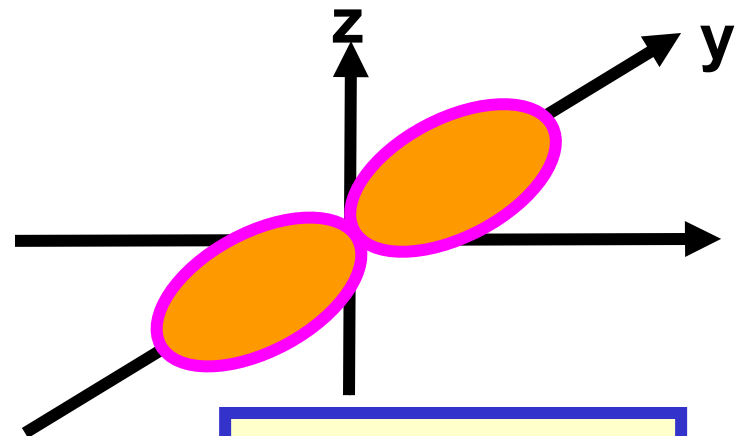


Orbitales de type s

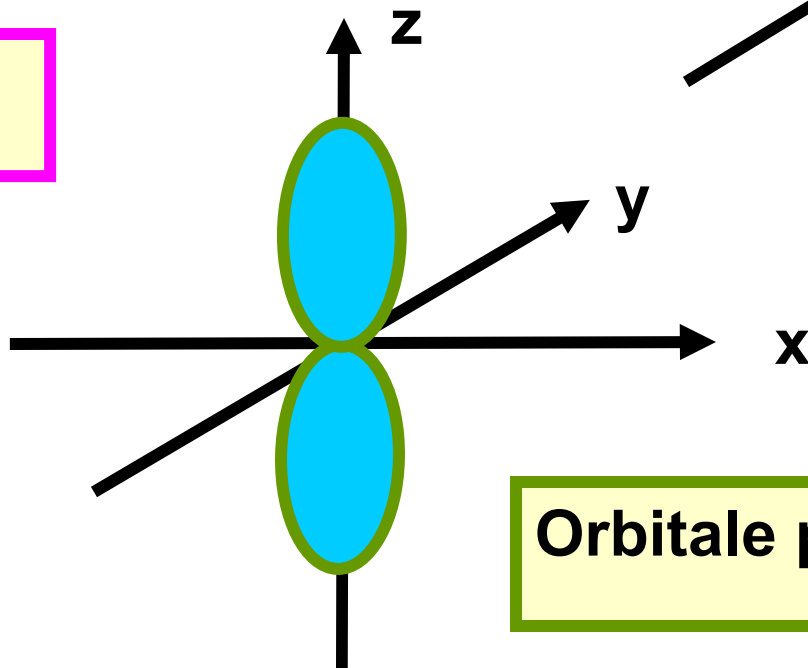
Les trois orbitales p présentent une symétrie de révolution autour des trois axes x, y et z



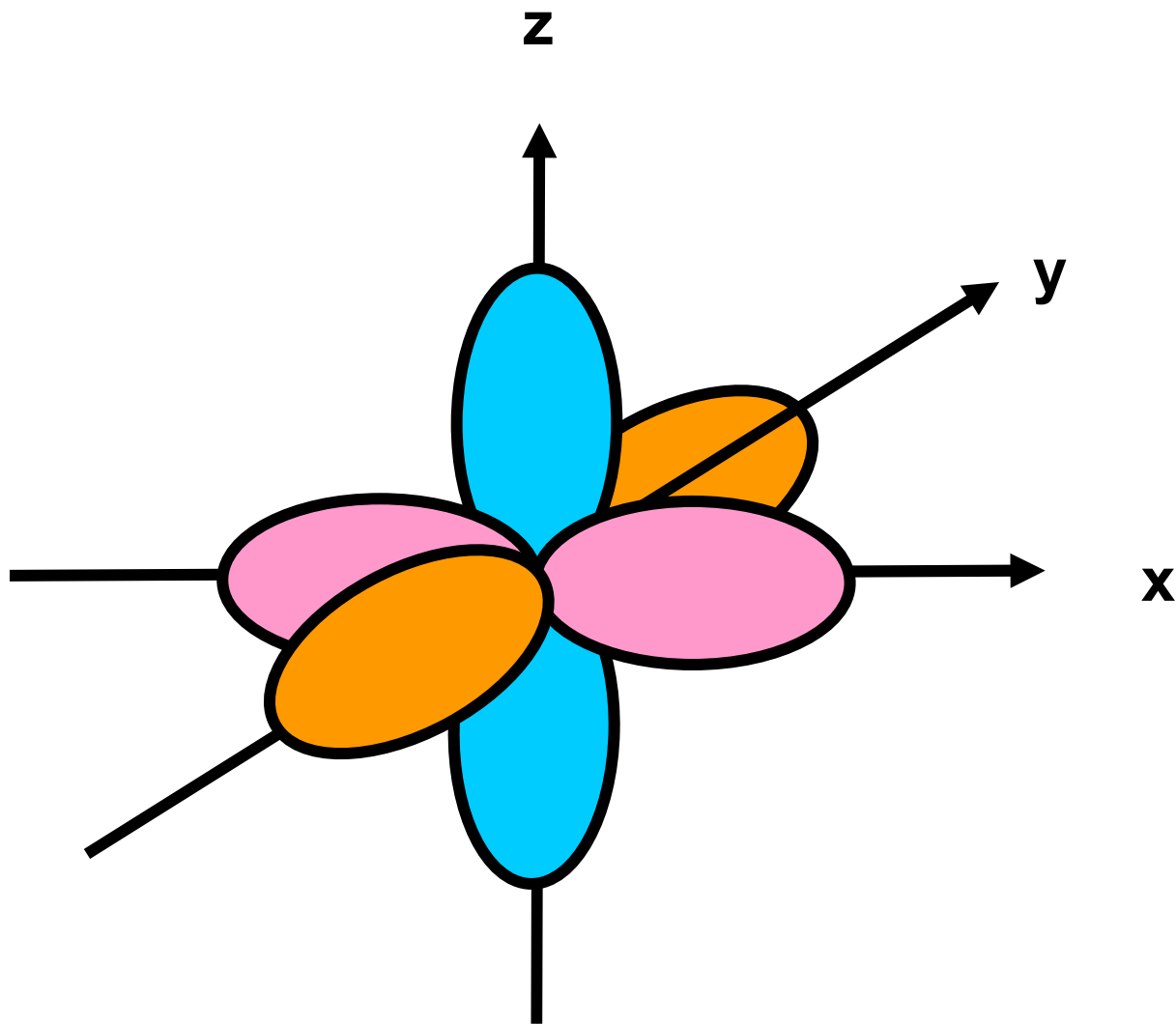
Orbitale p_x



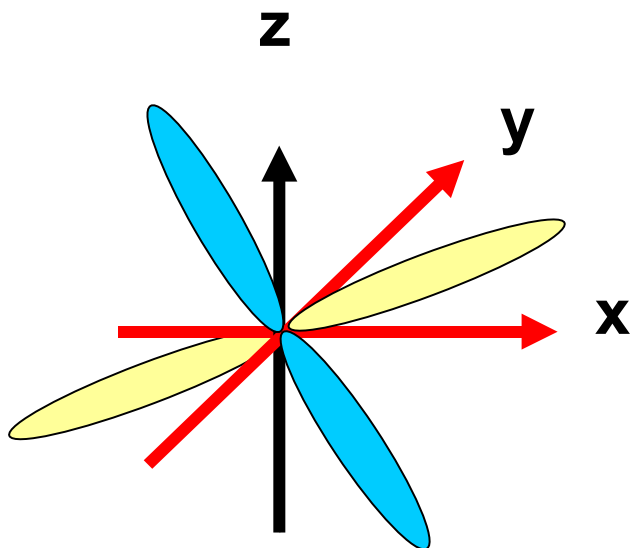
Orbitale p_y



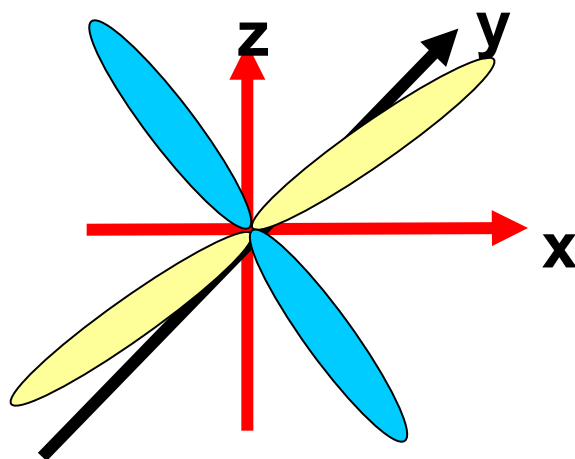
Orbitale p_z



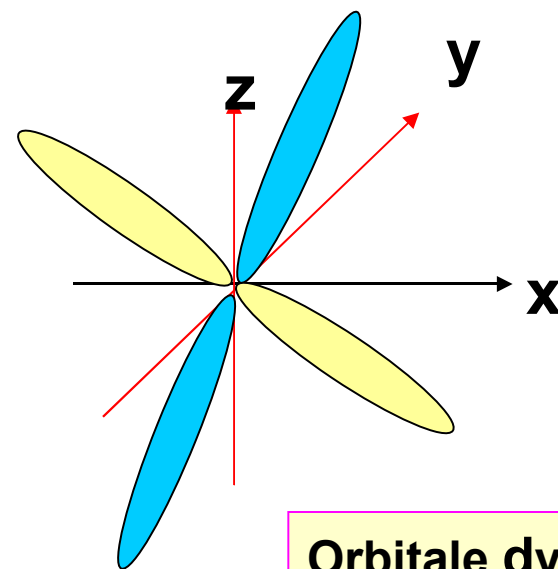
Les trois orbitales p



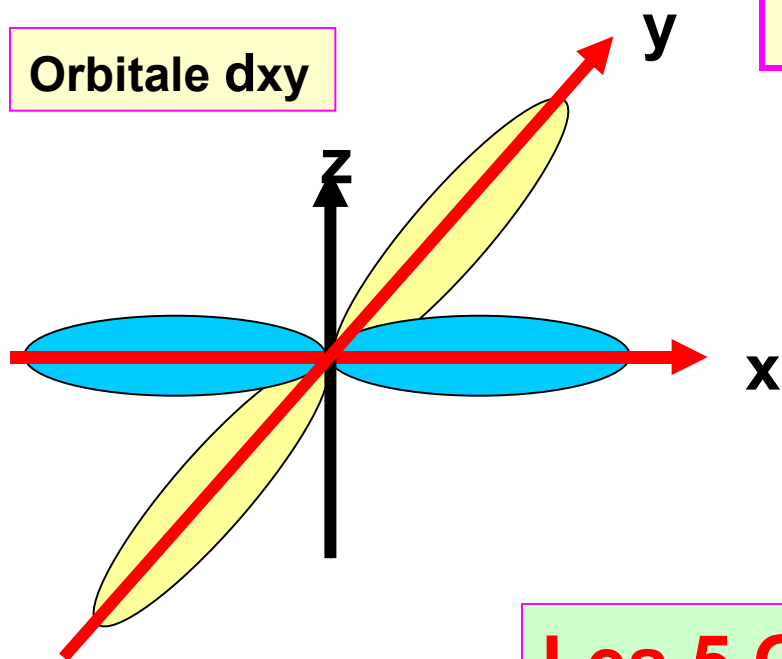
Orbitale d_{xy}



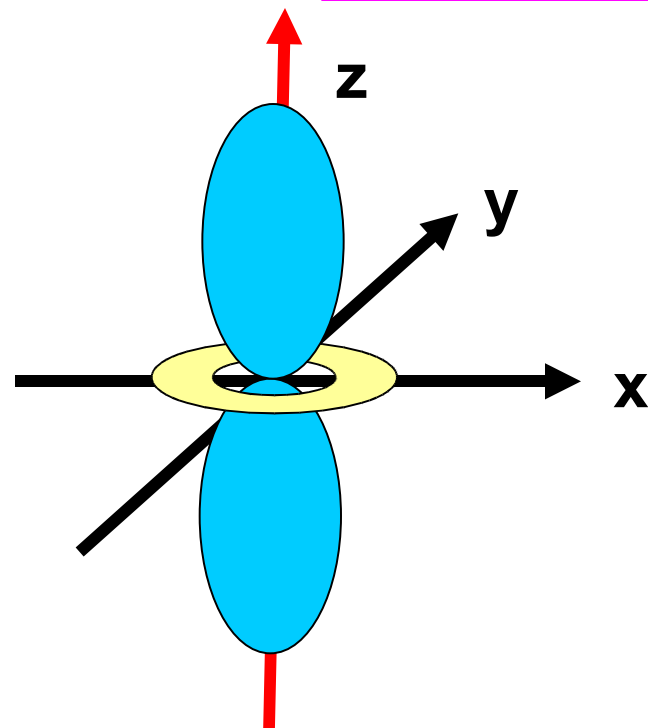
Orbitale d_{xz}



Orbitale d_{yz}



Orbitale $d_{x^2-y^2}$



Orbitale d_{z^2}

Les 5 Orbitales d

Conclusion :

La mécanique quantique décrit le comportement des objets microscopiques Atomes et Molécules.

Le comportement des électrons ne peut être décrit qu'en terme de probabilité de présence.

A chaque particule matérielle est associée une fonction d'onde dont le carré représente la probabilité de présence de la particule.

Elle repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger

Cette équation n'est rigoureusement résolue que dans le cas de l'atome d'Hydrogène ou des Hydrogénoïdes

Les résultats obtenus pour l'Hydrogène seront supposés généralisables aux atomes polyélectroniques.

DEUXIEME PARTIE : LES MOLECULES



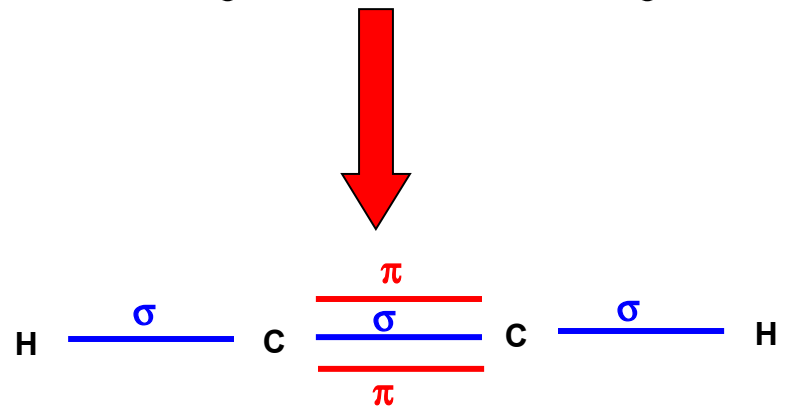
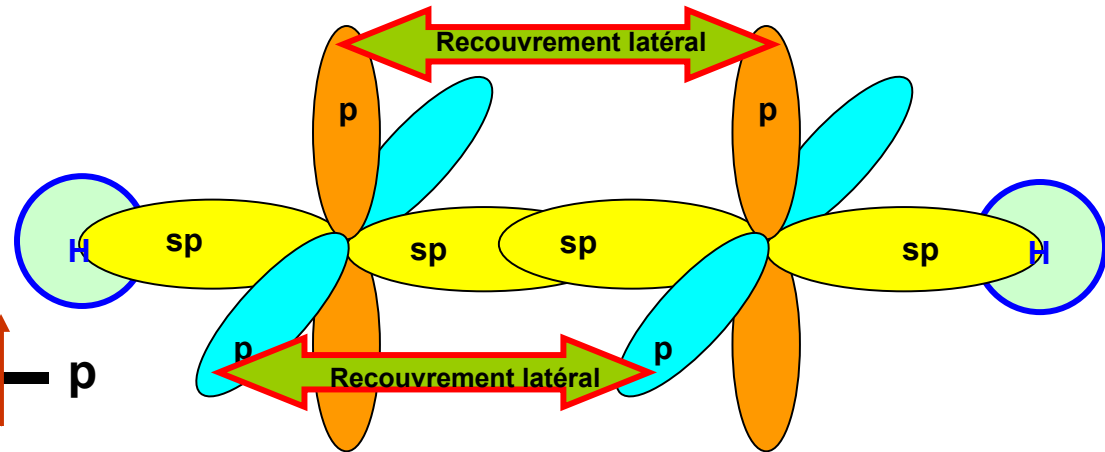
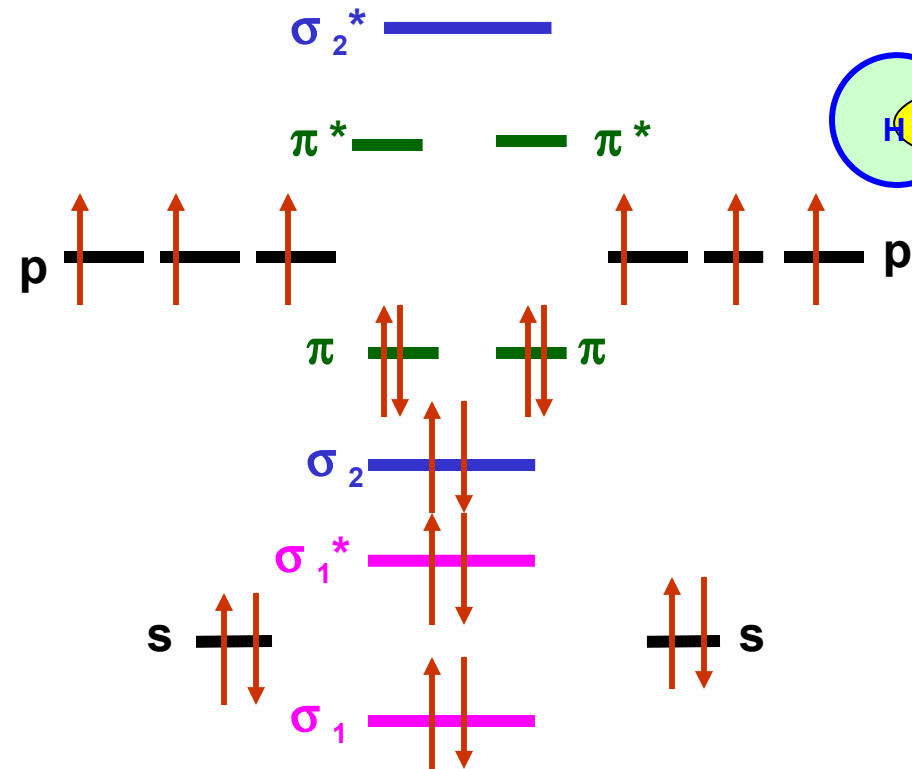
Chapitre 6 : LA LIAISON CHIMIQUE DANS LE MODELE QUANTIQUE

Cette page (et tous les documents qui y sont attachés) est mise à disposition sous un [contrat Creative Commons](#).

Vous pouvez l'utiliser à des fins pédagogiques et NON COMMERCIALES, sous certaines réserves dont la citation obligatoire du nom de son auteur et l'adresse <http://www2.univ-reunion/~briere> de son site d'origine pour que vos étudiants puissent y accéder. Merci par avance de respecter ces consignes. Voir contrat...

LA LIAISON CHIMIQUE DANS LE MODELE QUANTIQUE

CHAPITRE 6



Molécule d'Acétylène

Application à la Molécule N_2

Comme pour l'atome il existe une **équation de Schrodinger moléculaire dont la résolution fournit les fonctions d'ondes décrivant le comportement des électrons dans la molécule.**

La résolution exacte de cette équation n'est possible que dans le cas le plus simple, celui de la molécule de dihydrogène H_2 .

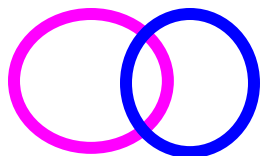
Des méthodes de résolution approchées existent pour les autres molécules

Aspect physique de la liaison

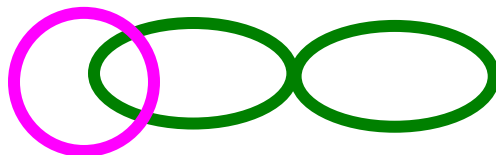
La liaison chimique se fait par recouvrement d'orbitales atomiques conduisant à la formation d'orbitales moléculaires.

Il existe deux types de recouvrements différents qui correspondront à deux types différents de liaisons.

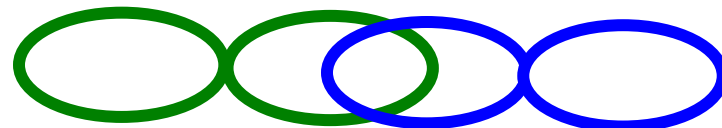
Recouvrement axial conduisant à des liaisons de type σ



type s - s

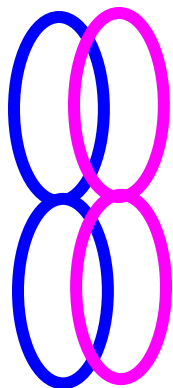


type s - p



type p - p

Recouvrement latéral conduisant à des liaisons de type π



Recouvrement latéral p - p

Les liaisons σ et π sont deux types de liaisons différentes

En général les liaisons de type σ sont plus fortes que les liaisons de type π , car elles correspondent à un meilleur recouvrement.

On peut s'en souvenir en disant que le s de sigma correspond au s de solide.

Aspect mathématique : La méthode C.L.O.A

Cette méthode consiste à considérer que la fonction d'onde moléculaire est une **C**ombinaison **L**inéaire des **O**rbitales **A**tomiques.

Molécule de dihydrogène H_2

H_A Orbitale Atomique $1s_A \Rightarrow \Psi_A$

H_B Orbitale Atomique $1s_B \Rightarrow \Psi_B$

$H_A - H_B$ Orbitale Moléculaire Ψ_{AB}

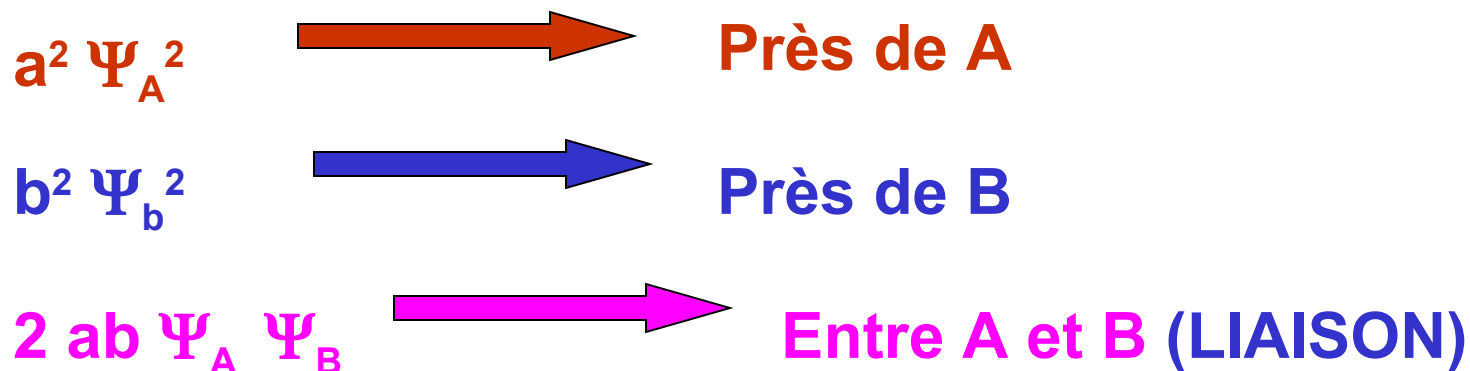
$$\Psi_{AB} = a \Psi_A + b \Psi_B$$

$$\Psi_{AB} = a \Psi_A + b \Psi_B$$

En réalité seul le carré de la fonction d'onde possède un sens physique (probabilité de présence).

$$\Psi_{AB}^2 = (a \Psi_A + b \Psi_B)^2 = a^2 \Psi_A^2 + 2 ab \Psi_A \Psi_B + b^2 \Psi_B^2$$

Probabilité de trouver l'électron



Pour des raisons de symétrie les atomes A et B jouent le même rôle et il n'y a donc pas de raison que l'électron soit plus près de A que de B ou inversement.

La probabilité de trouver l'électron près de A est donc égale à la probabilité de le trouver près de B.

$$a^2 \Psi_A^2 = b^2 \Psi_B^2$$

De plus dans ce cas les orbitales Ψ_A et Ψ_B sont totalement identiques (orbitales 1s toutes deux) et il n'y a pas lieu de les distinguer, on a donc :

$$a^2 = b^2$$



$$b = \pm a$$

$$\Psi_{AB} = a \Psi_A + b \Psi_B$$

$$b = \pm a$$

On aura donc deux solutions pour Ψ_{AB} :

$$\Psi_{AB} = a \Psi_A + a \Psi_B = a (\Psi_A + \Psi_B)$$

$$\text{Si } b = +a$$

$$\Psi_{AB} = a \Psi_A - a \Psi_B = a (\Psi_A - \Psi_B)$$

$$\text{Si } b = -a$$

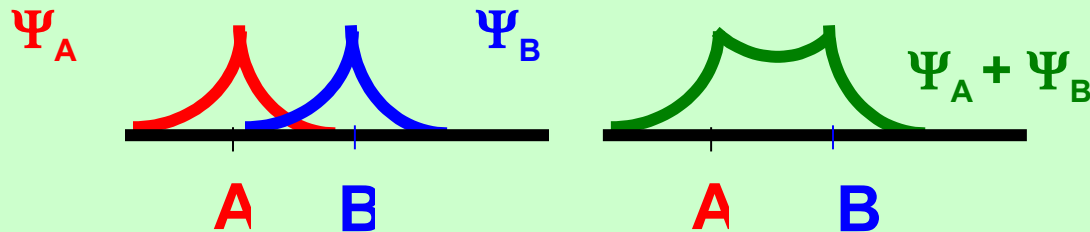
Ces deux expressions seront simultanément solutions de l'équation de Schrödinger.

On obtient donc deux orbitales moléculaires à partir des deux orbitales atomiques.

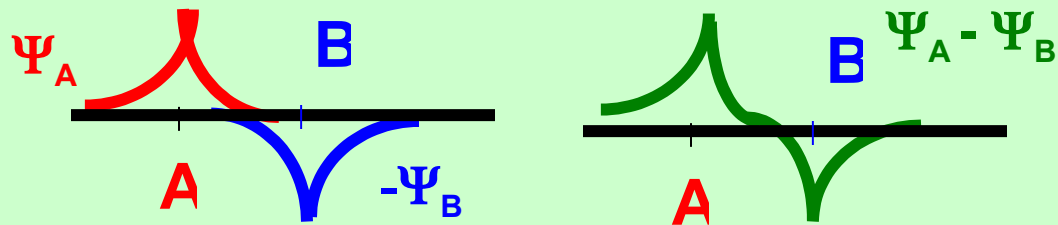
la fonction $(\Psi_A + \Psi_B)$ est appelée **liante** car elle correspond à un **renforcement** de la probabilité de présence de l'électron **entre** les atomes A et B ce qui correspond à la **création de la liaison**.

-inversement la fonction $(\Psi_A - \Psi_B)$ est appelée **anti-liante** car elle correspond à une **diminution** de la probabilité de présence de l'électron **entre** les atomes A et B ce qui correspond à la **destruction de la liaison**.

Représentation graphique



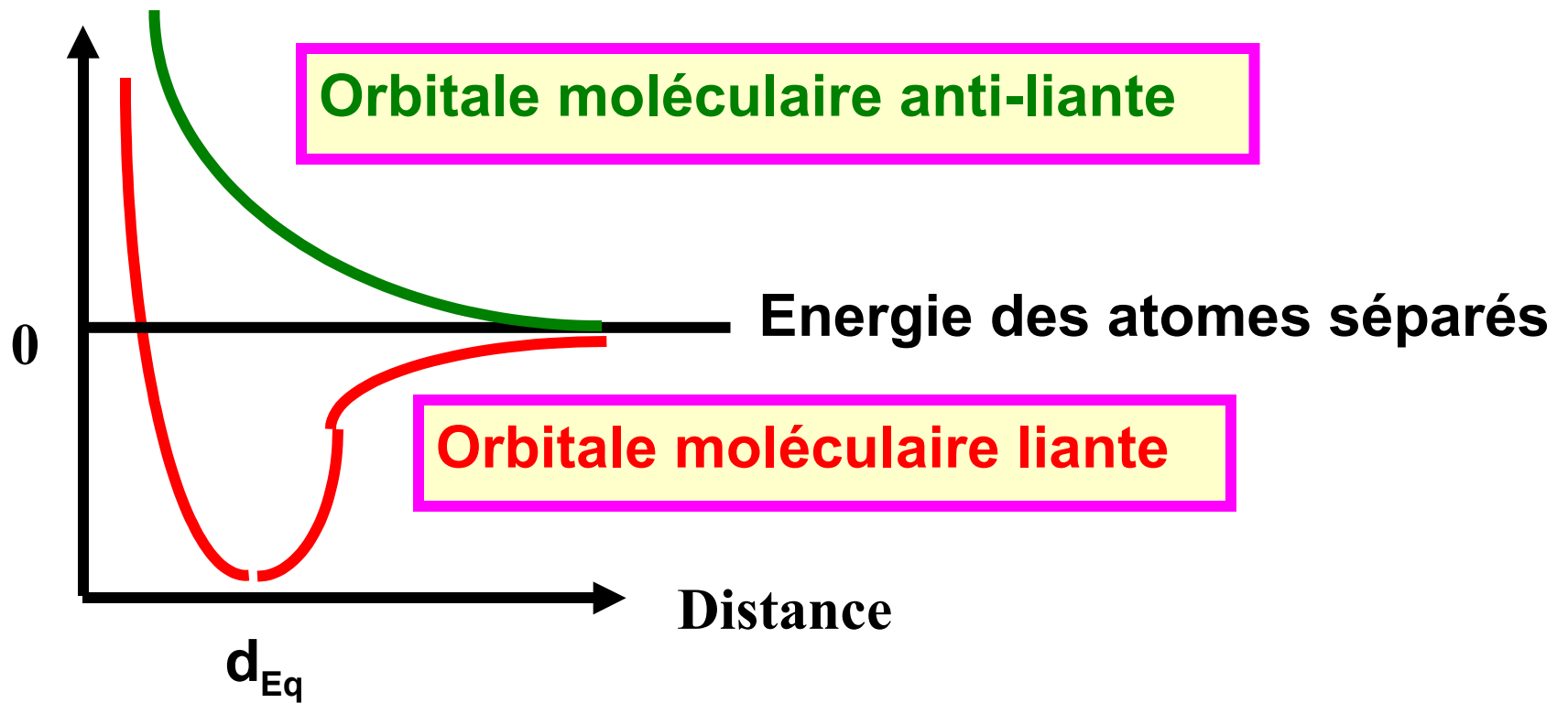
Formation de l'orbitale moléculaire liante



Formation de l'orbitale moléculaire anti-liante

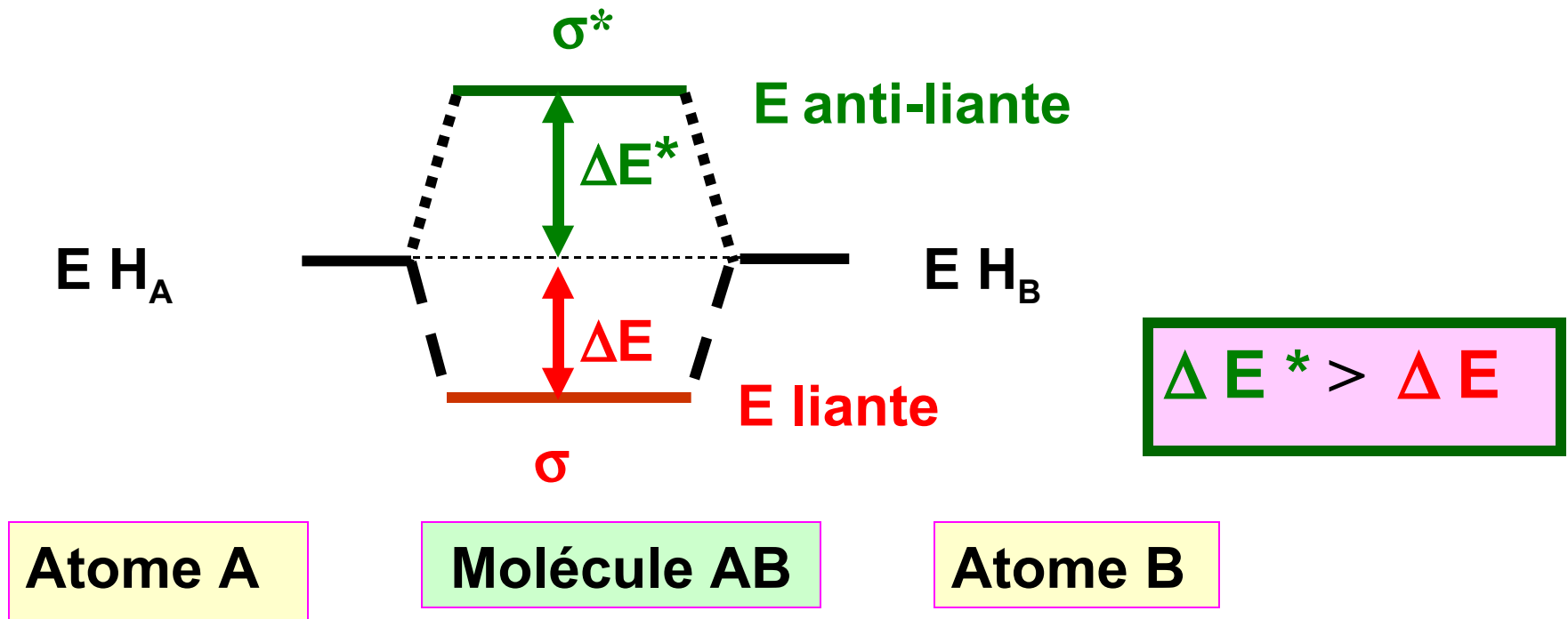
Aspect Energétique

Energie



En définitive, en ce recouvrant les **deux orbitales atomiques de même énergie** donnent naissance à **deux orbitales moléculaires d'énergies différentes**, l'une **liante stabilisée** et l'autre **anti-liante déstabilisée**.

• On peut montrer et nous l'admettons que la déstabilisation de l'orbitale anti-liante est supérieure à la stabilisation de l'orbitale liante.



Par convention les orbitales sont désignées par la lettre σ ou π et on met une étoile $*$ en exposant pour les orbitales anti-liantes.

Les orbitales atomiques correspondent à des niveaux d'énergie des électrons dans l'atome.

De la même manière, les orbitales moléculaires correspondent à des niveaux d'énergie moléculaires.

Des transitions électroniques entre niveaux moléculaires pourront avoir lieu.

Les différences d'énergie entre niveaux moléculaires correspondent à l'émission (ou l'absorption) de photons des domaines U.V et Visible.

Les spectres obtenus sont caractéristiques des molécules et pourront être utilisés pour leur identification : Spectroscopie U.V - VISIBLE

Les diverses règles de remplissage utilisées pour les atomes seront aussi valables pour les molécules.

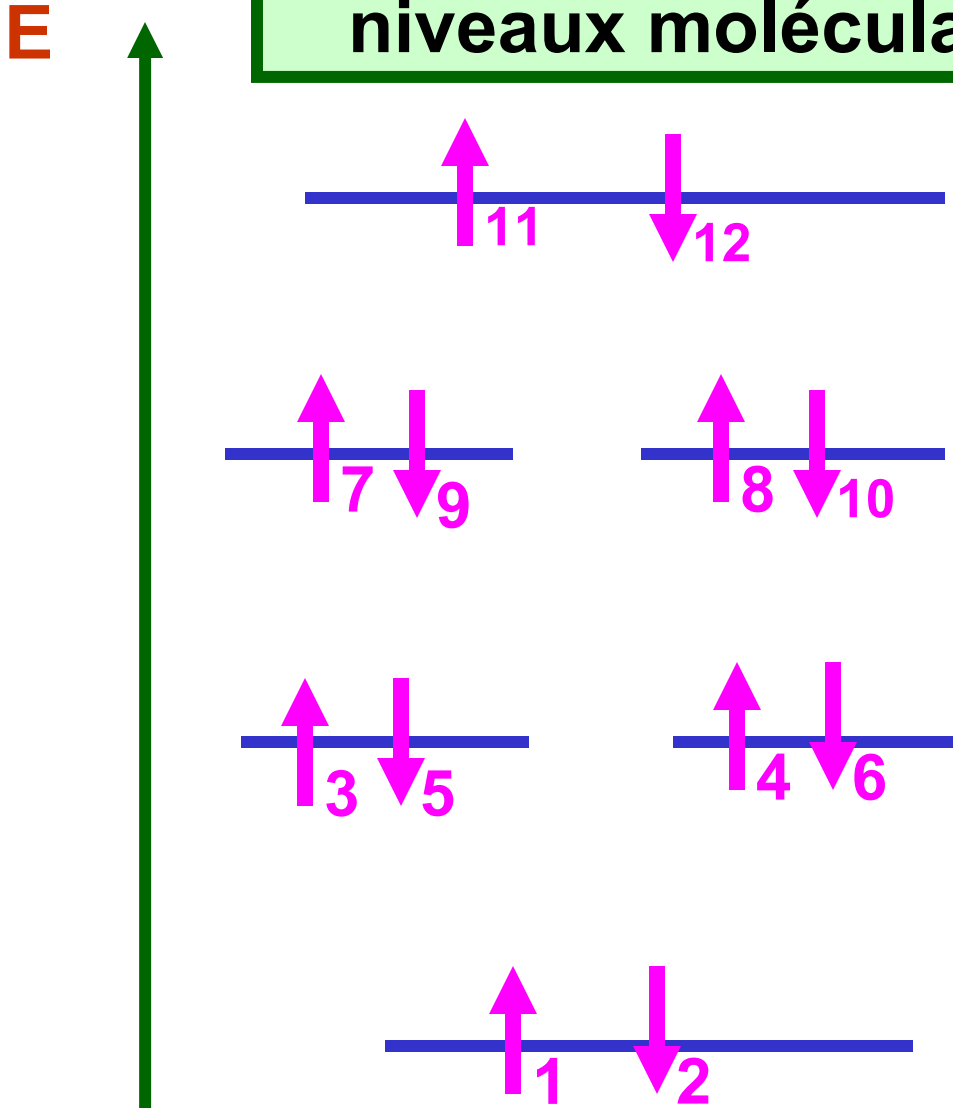
Principe de Pauli :

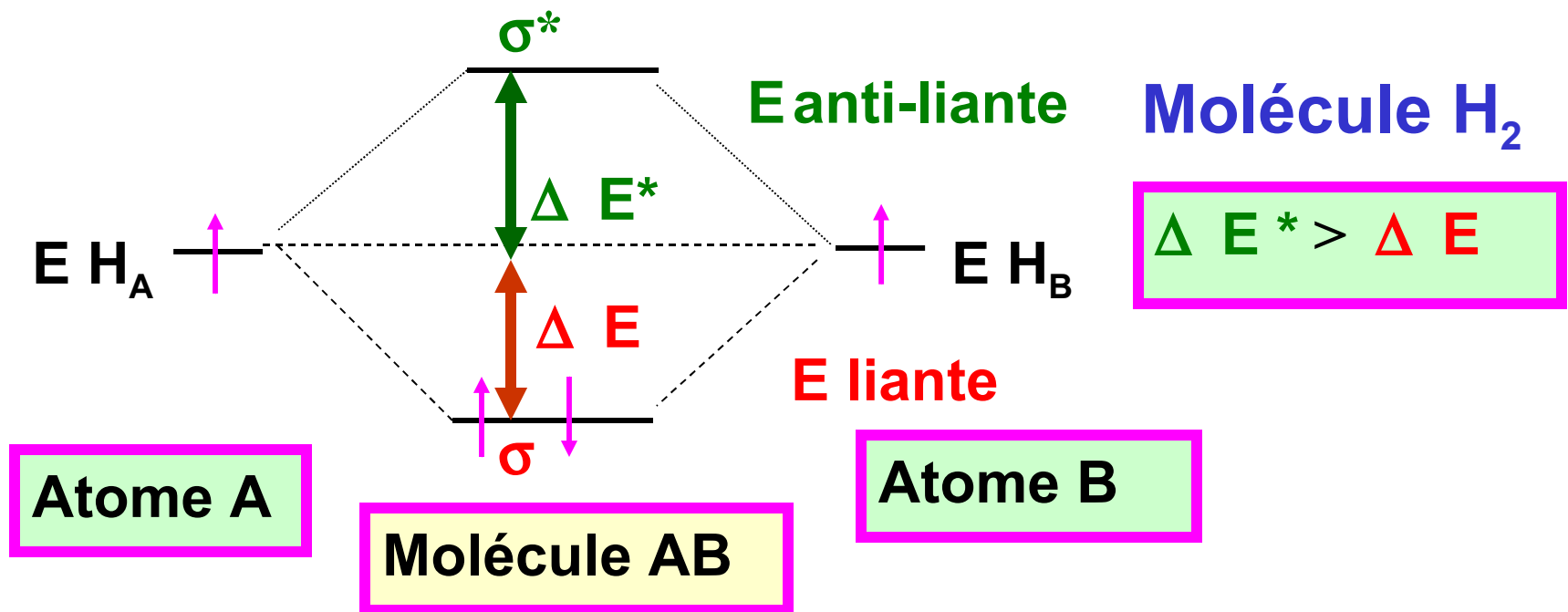
Une orbitale moléculaire donnée contient au maximum 2 électrons.

Règle de Hund :

On place un électron dans chaque orbitale moléculaire de même énergie avant d'apparier deux électrons sur un même niveau.

Exemple d'ordre de remplissage des niveaux moléculaires par les électrons





L'énergie de la molécule H_2 sera plus faible que celle des deux atomes H_A et H_B séparés et la molécule existera donc de préférence à des atomes d'Hydrogène libres.

On définit l'indice de liaison n_l comme étant la moitié de la différence entre le nombre d'électrons liants n et le nombre d'électrons anti-liant n^* :

$$n_l = 1/2 (n - n^*)$$

Dans le cas de H_2 : $n_l = 1/2 (2 - 0) = 1$ on retrouve la liaison simple du modèle de Lewis.

Généralisation aux molécules diatomique homonucléaires

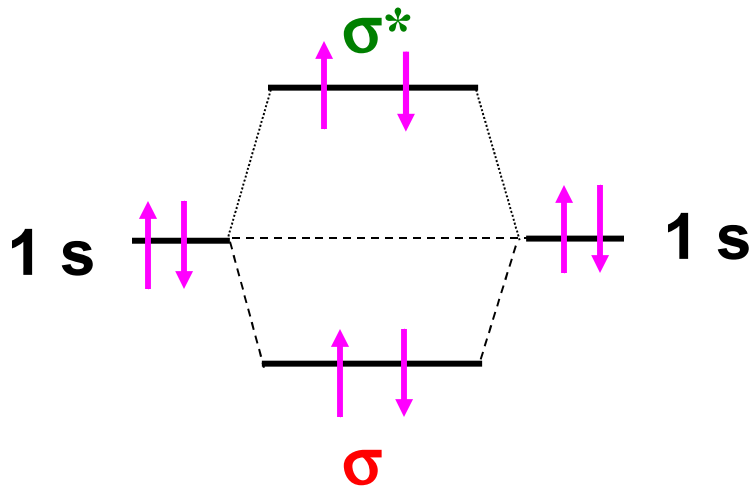
Nous admettrons que les résultats obtenus pour H_2 sont généralisables aux autres molécules diatomiques homonucléaires He_2 , Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , F_2 et Ne_2 par exemple.

Les orbitales moléculaires seront obtenues par recouvrement d'orbitales atomiques.

Seules les orbitales atomiques de la couche de valence des atomes seront concernées par la formation des liaisons et donc la formation des orbitales moléculaires.

Les orbitales atomiques (O.A) à considérer sont les orbitales 1s de He occupées par deux électrons puisque la configuration de He est $1s^2$.

Le schéma sera identique à celui obtenu pour H_2 .



Calcul de l'indice de liaison :

$$n_l = 1/2 (2 - 2) = 0$$

He_2 moins stable que He

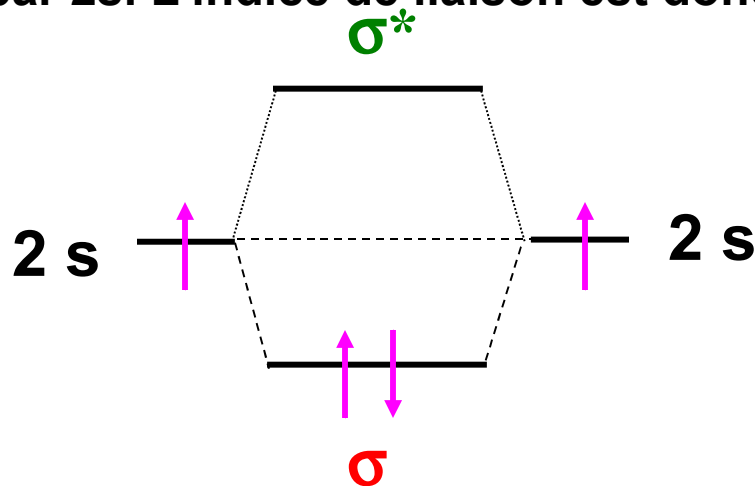
N'existe donc pas

La configuration de Li est $1s^2 2s^1$, nous devrions donc considérer deux types d'orbitales atomiques différentes 1s et 2s.

En fait les orbitales atomiques de cœur 1s ne participent pas aux propriétés chimiques et donc aux liaisons.

Nous ne ferons intervenir que les orbitales atomiques de la **couche de valence** pour construire les liaisons comme nous l'avons fait dans le cadre du modèle de Lewis.

Le schéma est totalement identique à celui obtenu pour H_2 il suffit de remplacer 1s par 2s. L'indice de liaison est donc 1.



Calcul de l'indice de liaison :

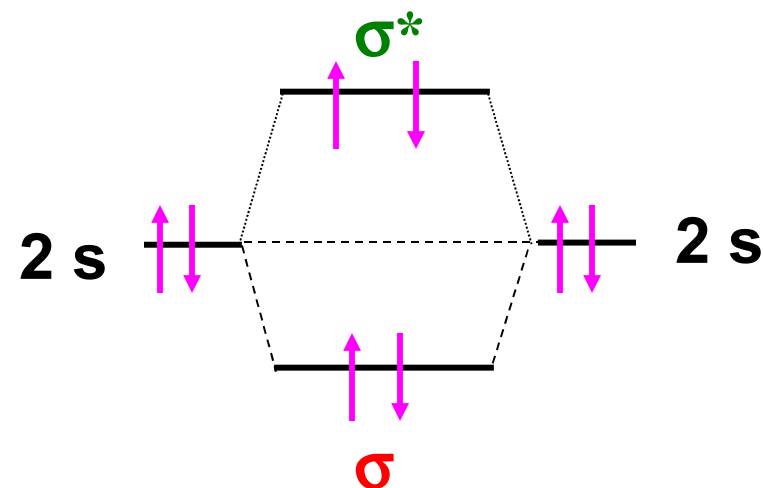
$$n_l = 1/2 (2 - 0) = 1$$

La configuration de Be est $1s^2, 2s^2$.

Seules les orbitales atomiques 2s participeront aux liaisons

Nous retrouvons un cas totalement similaire à He_2 .

La molécule Be_2 ne pourra donc exister.



Calcul de l'indice de liaison :

$$n_l = 1/2 (2 - 2) = 0$$

Be_2 moins stable que Be

N'existe donc pas

Cas de B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , F_2 et Ne_2 :

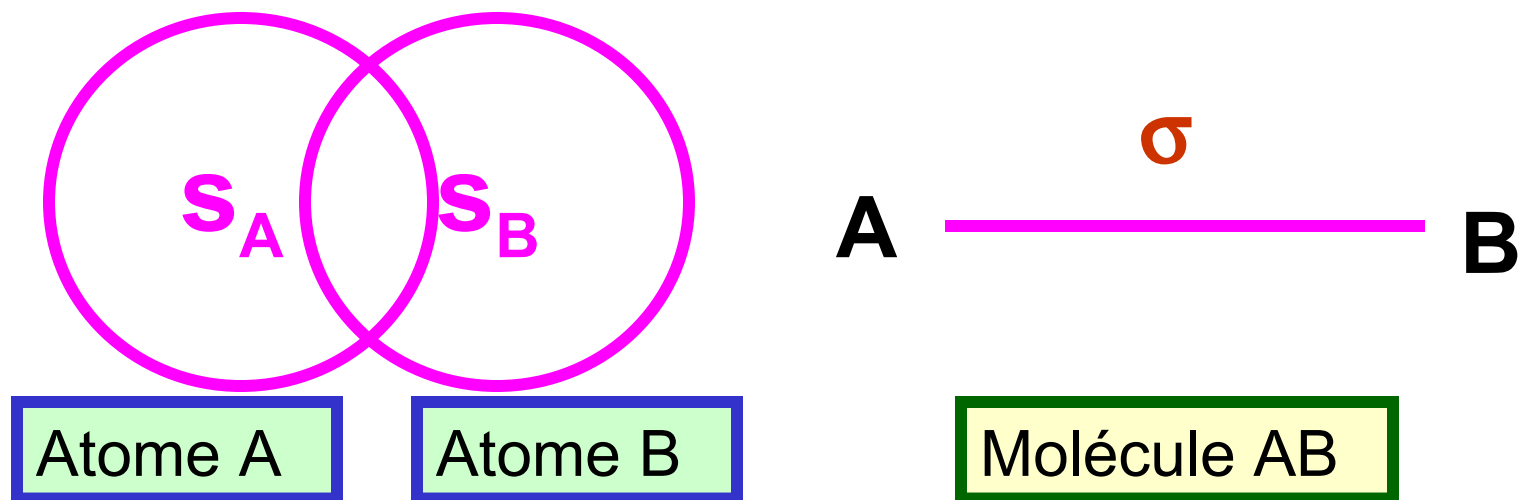
La configuration de B est $1s^2, 2s^2, 2p^1$.

A partir de B_2 , les orbitales atomiques de **type p vont faire leur apparition.**

Nous allons devoir faire intervenir deux types d'orbitales atomiques : **2s et 2p.**

Il en sera de même pour les autres molécules de cette série.

Interactions entre orbitales **S**

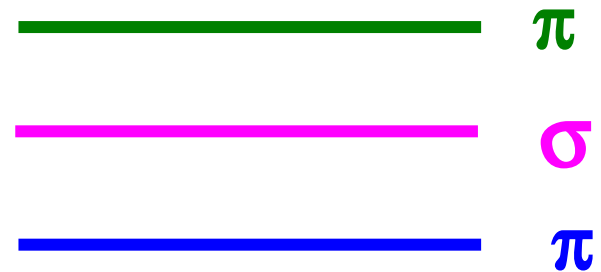
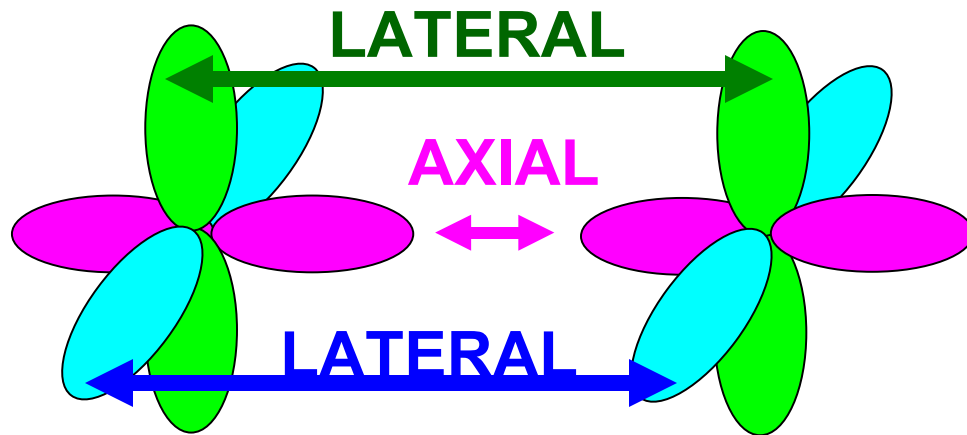


Les interactions entre orbitales **S** sont obligatoirement des recouvrement **axiaux** conduisant à des orbitales moléculaire de type **σ** .

Les interactions entre orbitales p sont soit axiales, soit équatoriales.

Nous aurons donc les deux types d'orbitales moléculaires σ et π .

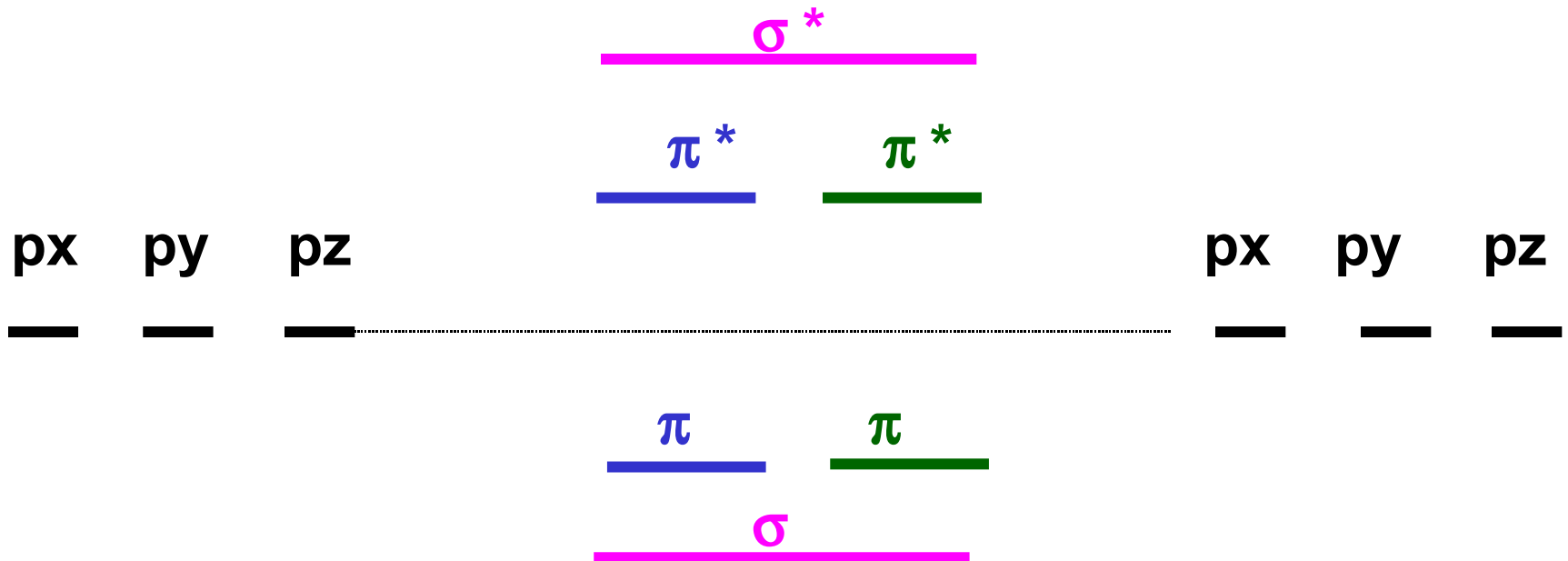
Etant donné la forme géométrique des orbitales p, leur rapprochement conduira à la formation d'une liaison σ et de deux liaisons π .



La liaison σ étant plus "**solide**" en raison d'un meilleur recouvrement que la liaison π son énergie sera plus basse.

Les deux liaisons π étant identiques elles posséderont la même énergie.

Enfin à chaque orbitale moléculaire **liante** correspond une orbitale moléculaire **anti-liante**.

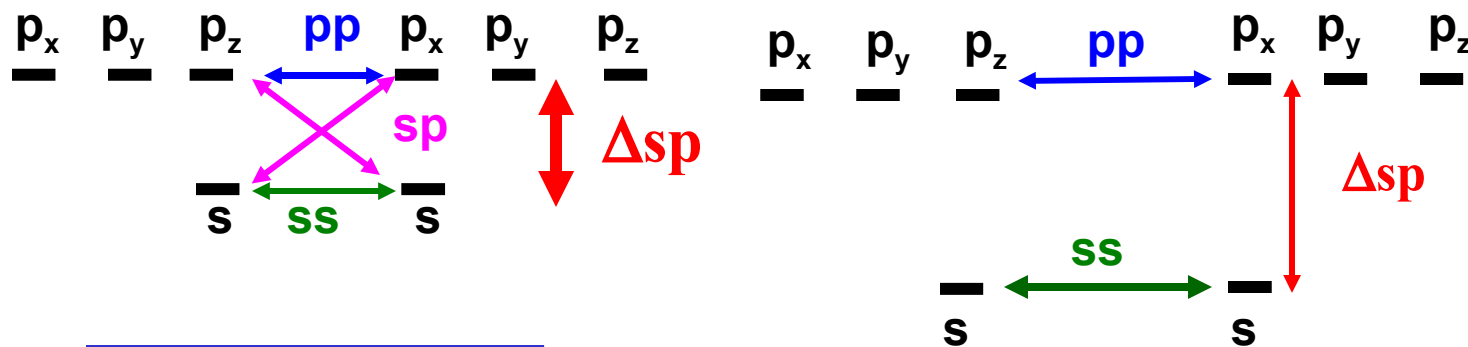


Interactions entre orbitales atomiques s et p :

Les orbitales s et p ont des énergies différentes, une règle générale veut que seules des orbitales atomiques d'énergies proches puissent interagir entre elles pour former des orbitales moléculaires.

Il existera donc des interactions ss, des interactions pp et éventuellement des interactions sp.

Ces interactions mixtes sp n'interviendront que si l'écart Δsp entre les niveaux s et p est suffisamment petit, en pratique nous admettrons que de telles interactions sp existent pour B_2 , C_2 et N_2 alors qu'elles n'existent pas pour O_2 , F_2 et Ne_2 .



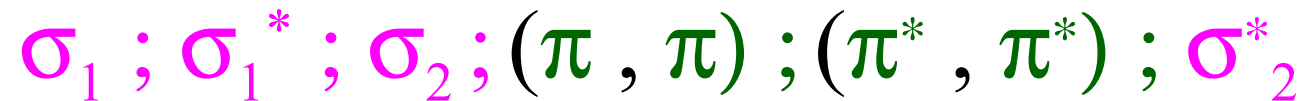
Avec interactions sp
 B_2 , C_2 , N_2

Sans interactions sp
 O_2 , F_2 , Ne_2

Dans le cas où des interactions **sp** existent, le diagramme énergétique des orbitales moléculaires est légèrement modifié.

L'ordre énergétique des orbitales moléculaires (O.M) n'est plus le même.

Sans interactions sp (O_2 , F_2 , Ne_2)



Avec interactions sp (B_2 , C_2 , N_2)



Le diagramme obtenu n'est plus symétrique

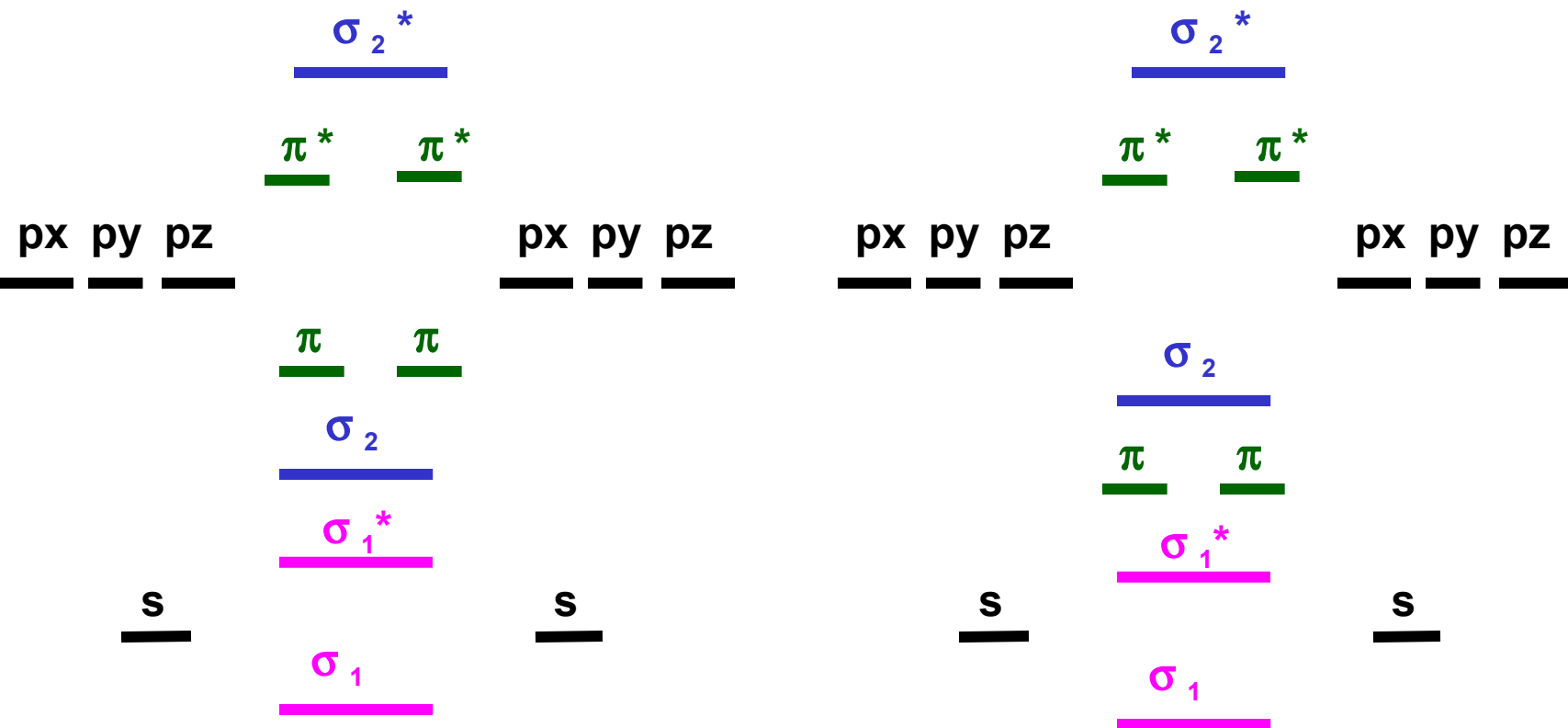


Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires
sans interactions sp
 O₂, F₂ et Ne₂

Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires
avec interactions sp
 B₂, C₂ et N₂

DIAMAGNETISME et PARAMAGNETISME

Les électrons se comportent comme de petits aimants et selon leur arrangement vont conférer des propriétés magnétiques différentes à la matière.

DIAMAGNETISME

Si tous les électrons d'une molécules sont associés par paires (appariés) les moments magnétiques des électrons s'annulent deux à deux.

La substance ne possède alors pas de moment magnétique permanent.

En présence d'un champs magnétique extérieur ce type de substance est repoussé par les pôles de l'aimant.

PARAMAGNETISME

Les molécules possédant des électrons célibataires (non appariés) possèdent un moment magnétique non nul.

En présence d'un champ magnétique extérieur elle seront attirées par les pôles de l'aimant.

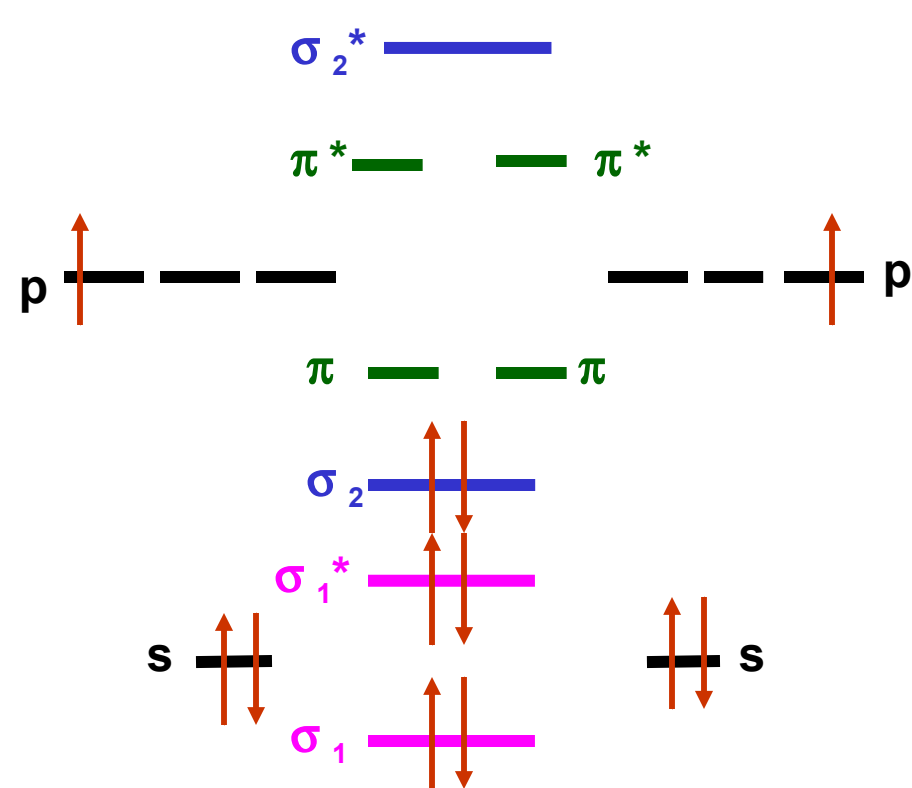
L'unité couramment employée pour exprimer le moment magnétique est le Magnéton de Bohr μ_B

On peut estimer le moment magnétique (en magnétons de Bohr) d'une molécule paramagnétique par la formule :

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

n : nombre d'électrons célibataires

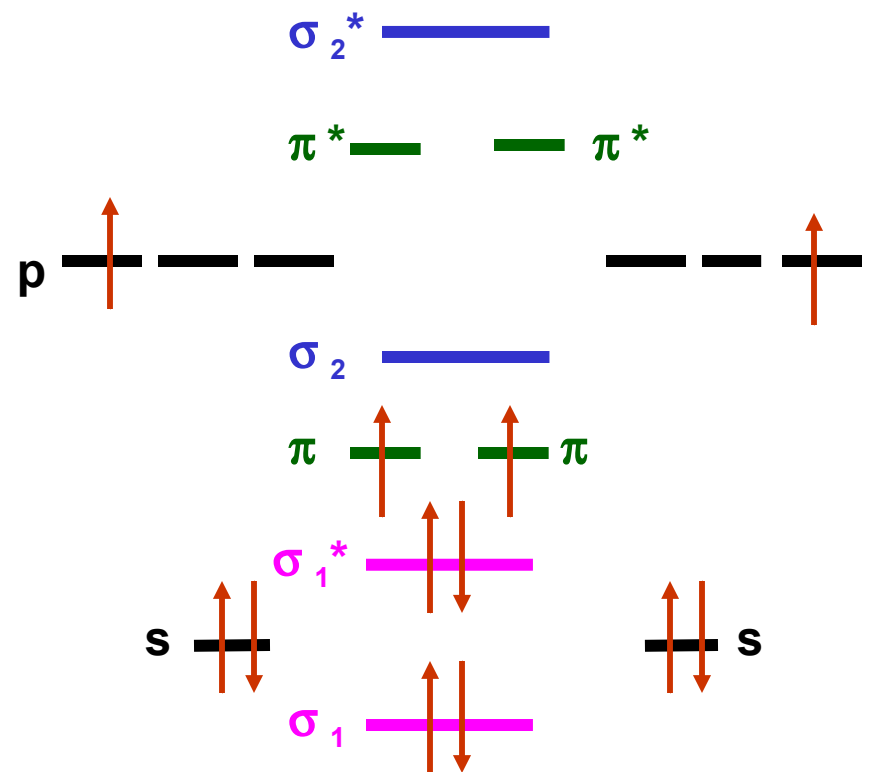
MOLECULE B₂



Application à la Molécule B₂
(supposée sans interactions sp)

DIAMAGNETIQUE

$$n_l = 1 / 2 (4 - 2) = 1$$



Application à la molécule B₂
(supposée avec interactions sp)

PARAMAGNETIQUE

$$n_l = 1 / 2 (4 - 2) = 1$$

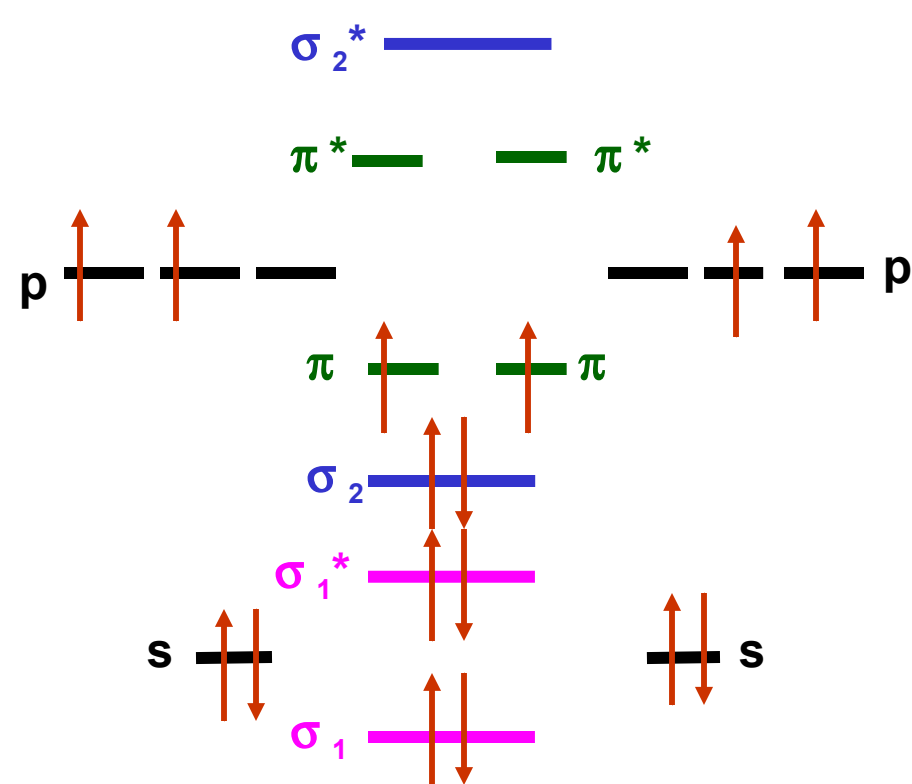
Indice de liaison : $n_l = 1 / 2 (4 - 2) = 1$

Expérimentalement, on constate que la molécule possède 2 électrons célibataires et est paramagnétique.

Il y a donc bien des interactions mixtes de type sp.

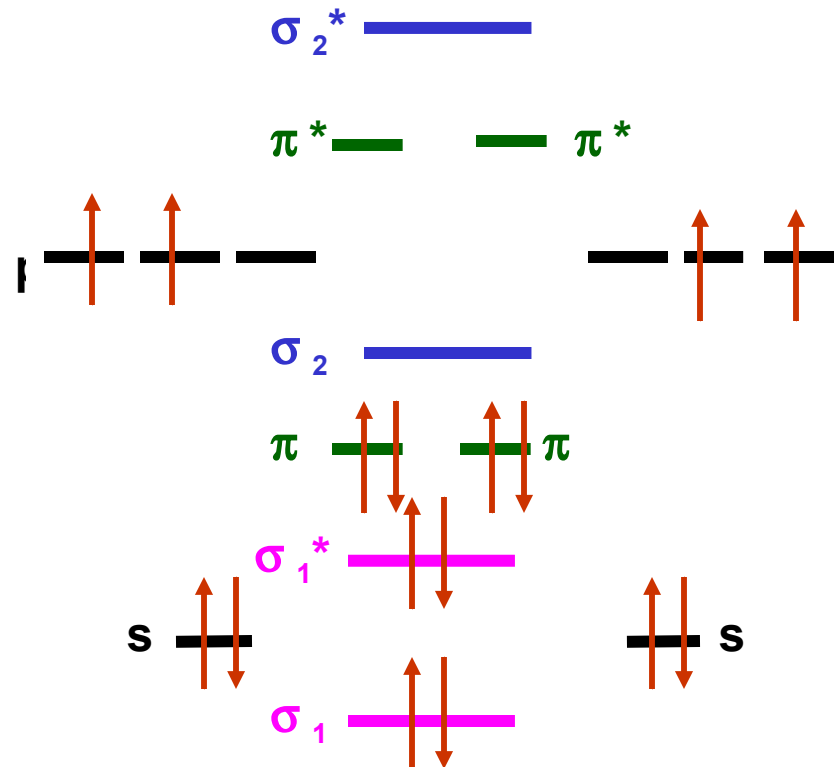
Si les interactions mixtes sp n'étaient pas présentes, la molécule aurait été diamagnétique (pas d'électrons célibataires).

MOLECULE C₂



Application à la Molécule C₂
(supposée sans interactions sp)

PARAGNETIQUE



Application à la molécule C₂
(supposée avec interactions sp)

DIAMAGNETIQUE

$$n_l = 1 / 2 (6 - 2) = 2$$

$$n_l = 1 / 2 (6 - 2) = 2$$

Indice de liaison : $n_l = 1 / 2 (6 - 2) = 2$

Expérimentalement, on constate que la molécule ne possède pas d'électrons célibataires et est diamagnétique.

Si les interactions mixtes sp n'étaient pas présentes, la molécule aurait été paramagnétique (2 électrons célibataires).

MOLECULE N₂

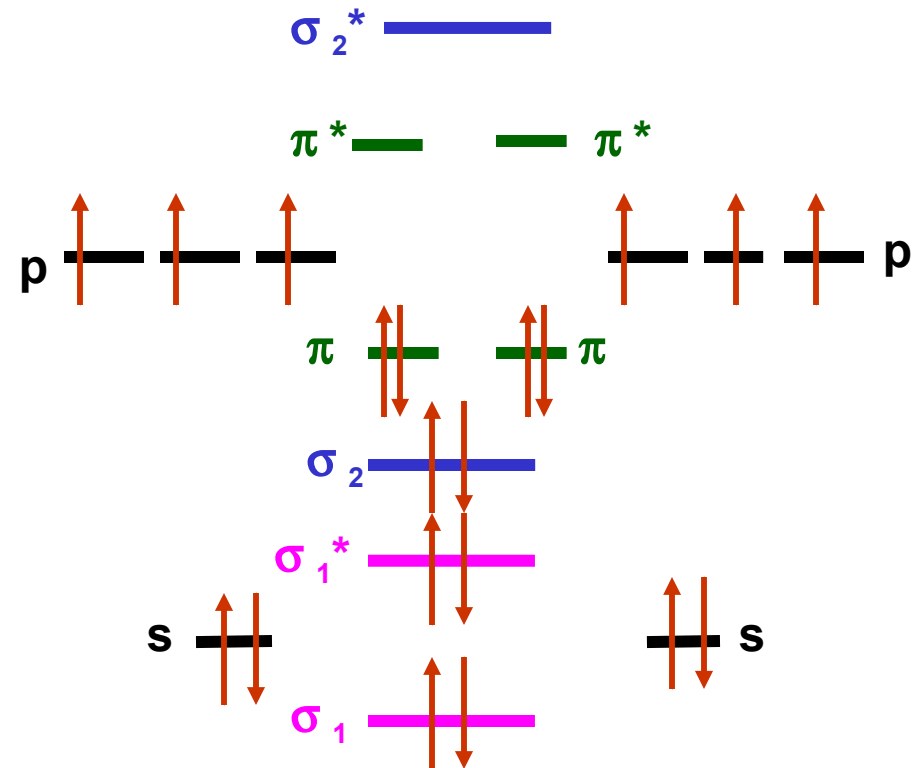
$$n_l = 1 / 2 (8 - 2) = 3$$

Grâce à ses 8 électrons liants la molécule N₂ est extrêmement stable.

Le diazote est un gaz pratiquement inerte

Application à la Molécule N₂
(supposée sans interactions sp)

DIAMAGNETIQUE



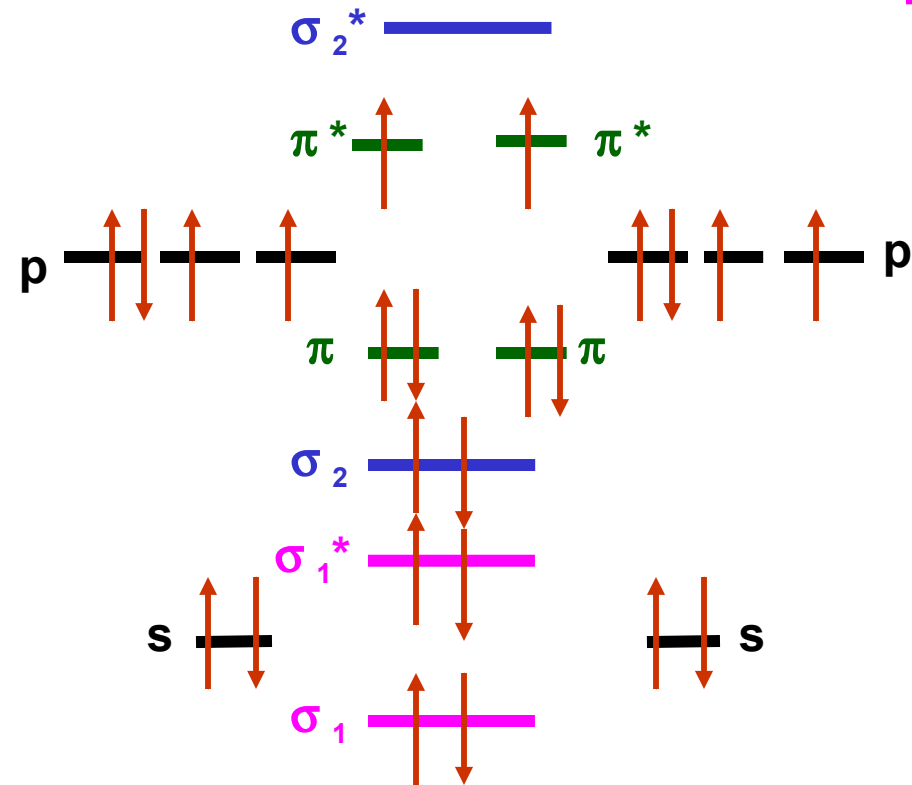
MOLECULE O₂

Sans interactions sp

$$n_l = 1 / 2 (8 - 4) = 2$$

2 électrons célibataires
PARAMAGNETIQUE

Cela est bien vérifié expérimentalement



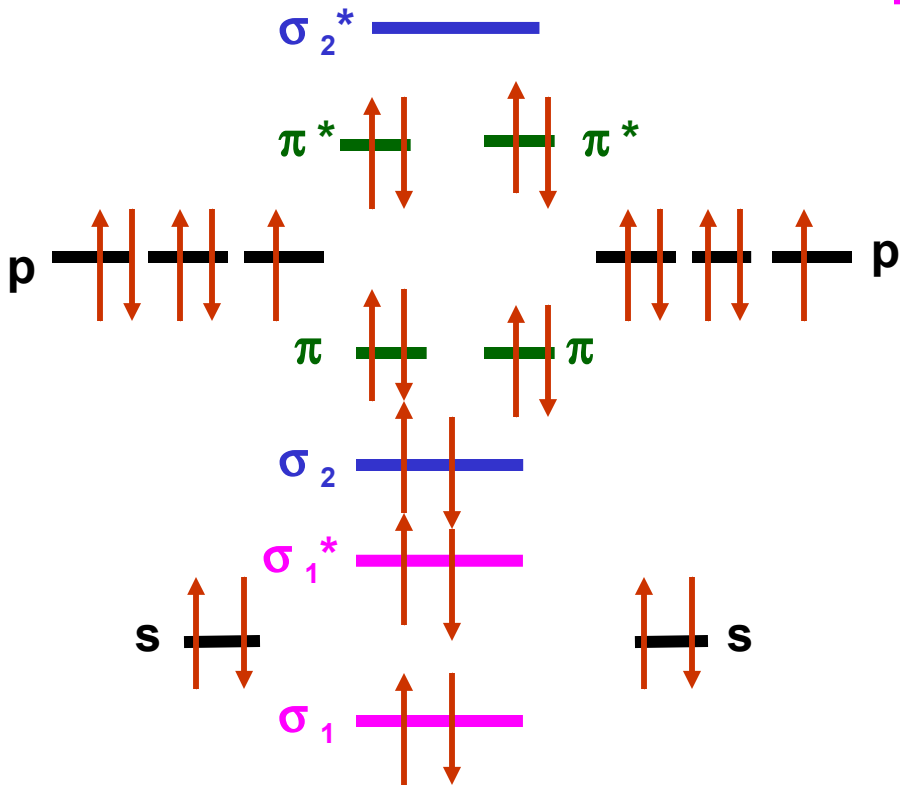
MOLECULE F_2

Sans interactions sp

$$n_i = 1 / 2 (8 - 6) = 1$$

pas d'électrons célibataires
DIAMAGNETIQUE

Cela est bien vérifié expérimentalement



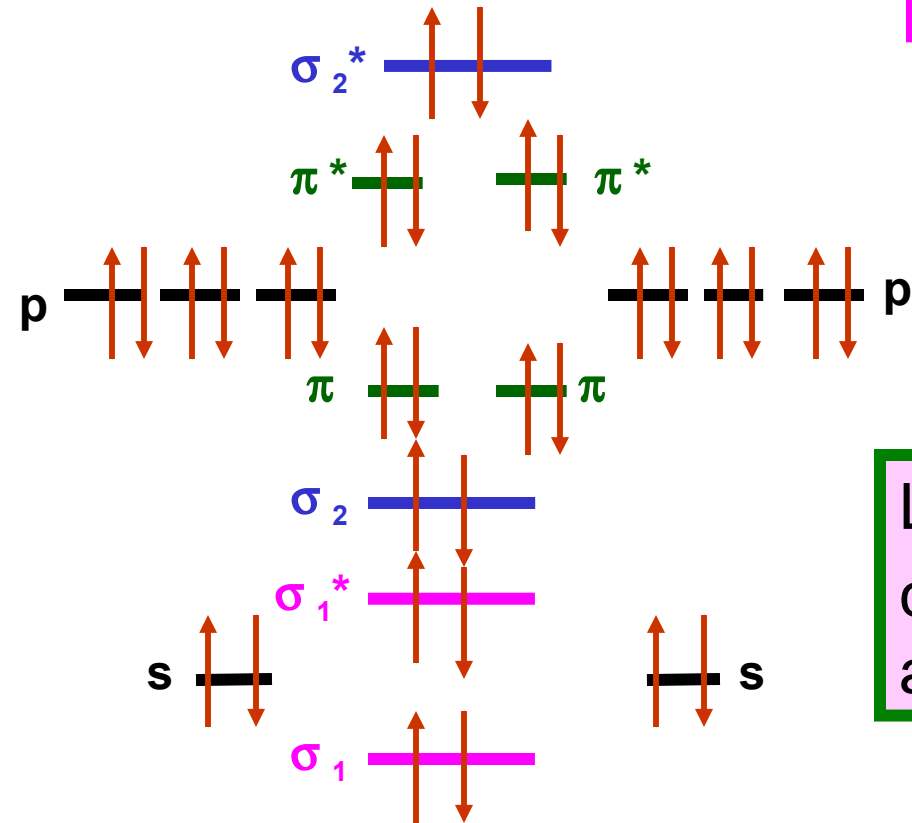
MOLECULE Ne_2

Sans interactions sp

$$n_l = 1 / 2 (8 - 8) = 0$$

La Molécule Ne_2 ne peut exister car elle est moins stable que les 2 atomes séparés.

Ne comme tous les gaz rares est bien monoatomique



Ionisation des molécules :

Comme pour les atomes isolés il est possible d'ioniser les molécules, c'est à dire de leur enlever ou ajouter des électrons.

Cette ionisation va entraîner des modifications pour l'énergie de la liaison et sa longueur.

C'est la nature liante ou non liante de l'électron enlevé ou ajouté qui va décider de l'effet de l'ionisation.

Ajout d'un électron :

si on ajoute un électron liant :

L'anion obtenu est plus stable que la molécule neutre initiale.

L'indice de liaison augmente d'une demi liaison

L'énergie de la liaison est augmentée.

La longueur de la liaison est diminuée.

si on ajoute un électron anti- liant :

L'anion obtenu est moins stable que la molécule neutre initiale.

L'indice de liaison diminue d'une demi liaison

L'énergie de la liaison est diminuée.

La longueur de la liaison est augmentée.

Enlèvement d'un électron :

si on enlève un électron liant :

Le cation obtenu est moins stable que la molécule neutre initiale.

L'indice de liaison diminue d'une demi liaison

L'énergie de la liaison est diminuée.

La longueur de la liaison est augmentée

si on enlève un électron anti- liant :

Le cation obtenu est plus stable que la molécule neutre initiale.

L'indice de liaison augmente d'une demi liaison

L'énergie de la liaison est augmentée.

La longueur de la liaison est diminuée.

Extension aux molécules hétéro-nucléaire A-B

Nous allons supposer que les résultats obtenus pour les molécules homonucléaires A_2 peuvent au moins qualitativement être généralisés aux molécules hétéronucléaires AB.

Une complication supplémentaire va apparaître car les orbitales atomiques utilisées ne sont plus identiques et présentent des énergies différentes.

Une règle générale veut que les atomes les plus électronégatifs qui retiennent fortement leurs électrons possèdent des orbitales atomiques d'énergie plus basse pour un niveau donné que les atomes moins électronégatifs.

Les interactions entre orbitales atomiques n'étant importante que si leurs énergies sont proches, il y aura ici apparition de véritables niveaux non liants correspondants aux doublets libres des schémas de Lewis.

En toute rigueur la construction des schémas de corrélation des orbitales moléculaires nécessite donc la connaissance préalable des niveaux d'énergies des orbitales atomiques pour prévoir lesquels pourront interagir entre eux et lesquels ne seront pas concernés par la formation des liaisons.

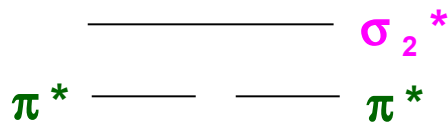
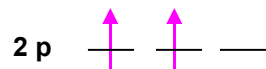
On peut toutefois se donner une idée correcte de la molécule quand les deux atomes concernés ont des électronégativités relativement proches.

Exemple de CO :

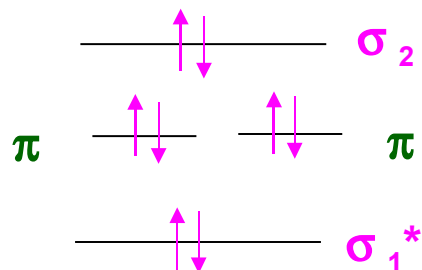
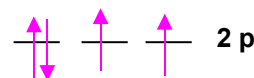
Nous supposons que les électronégativités de C et O sont suffisamment proches pour leurs niveaux respectifs s et p puissent interagir entre eux.

Nous supposons de plus que des interactions sp sont possibles.

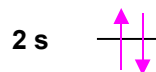
On peut alors construire le schéma de corrélation des orbitales moléculaires suivant :



Indice de liaison :
 $nl = 1/2 (8 - 2) = 3$



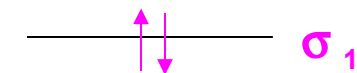
La molécule est isoélectronique de N₂
 (avec 10 électrons).



Atome de Carbone
 (moins électronégatif)
 Energie plus élevée



Atome d'Oxygène
 (plus électronégatif)
 Energie plus basse



Molécule CO
 (avec interaction sp)

Exemple de HF:

Ici les électronégativités sont très différentes et seuls les niveaux 2 p de l'atome de Fluor pourront interagir avec le niveau 1s de l'atome d'Hydrogène.

Un seul des trois niveaux p du Fluor intervient, l'interaction avec le niveau 1 s de H sera axiale et conduira à la formation de deux orbitales moléculaires de type σ .

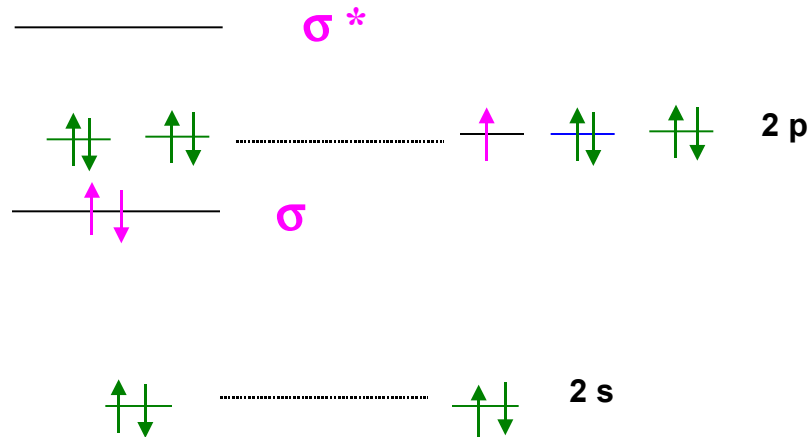
Le schéma de corrélation des orbitales moléculaires est alors le suivant :

Atome d'Hydrogène

1 s



Moécule HF



Atome de Fluor

Les niveaux 2s, p_y et p_z du fluor sont non-liants et leur énergie n'est pas affectée par la formation de la molécule.

Molécules poly-atomique (plus de deux atomes)

Le cas des molécules à plus de deux atomes est bien entendu plus complexe que celui des molécules diatomiques.

La principale difficulté supplémentaire consiste à faire intervenir la géométrie moléculaire.

L'utilisation des orbitales atomiques normales ne permet pas d'expliquer les formes géométriques différentes de molécules faisant intervenir des orbitales atomiques identiques.

Pour tourner cette difficulté on fait appel à la notion d'**hybridation des orbitales atomiques**.

On peut montrer mathématiquement (et nous l'admettrons) que toute combinaison linéaire de deux ou plusieurs fonctions d'ondes solutions de l'équation de Schrödinger est elle même solution de cette équation de Schrödinger.

C'est cette propriété mathématique qui est à la base de la technique d'hybridation des orbitales atomiques.

Nous n'allons pas entrer dans le détail de cette technique mathématique mais nous allons illustrer simplement son intérêt.

On commence par identifier les orbitales atomiques intervenant dans les liaisons envisagées.

A chaque orbitale atomique est associée une fonction mathématique et une forme géométrique propre.

On détermine la forme géométrique réelle de la molécule soit expérimentalement soit par application de la méthode V.S.E.P.R.

On connaît donc la géométrie des liaisons de la molécule (l'angle qu'elles font entre elles).

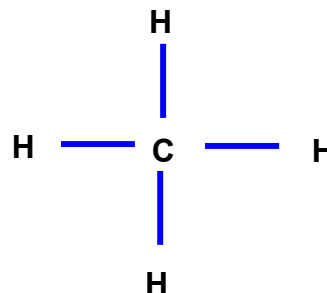
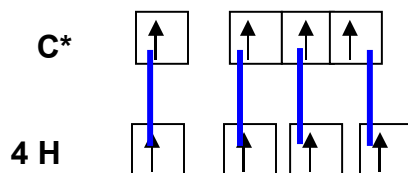
On détermine ensuite mathématiquement la combinaison linéaire des orbitales atomiques initiales qui conduiront à de nouvelles orbitales appelées orbitales hybrides dont la forme géométrique correspondra à la forme réelle de la molécule étudiée.

Ce tour de "passe-passe" mathématique permet ensuite d'expliquer la formation des orbitales moléculaires par recouvrement de ces orbitales atomiques hybrides.

Le Méthane



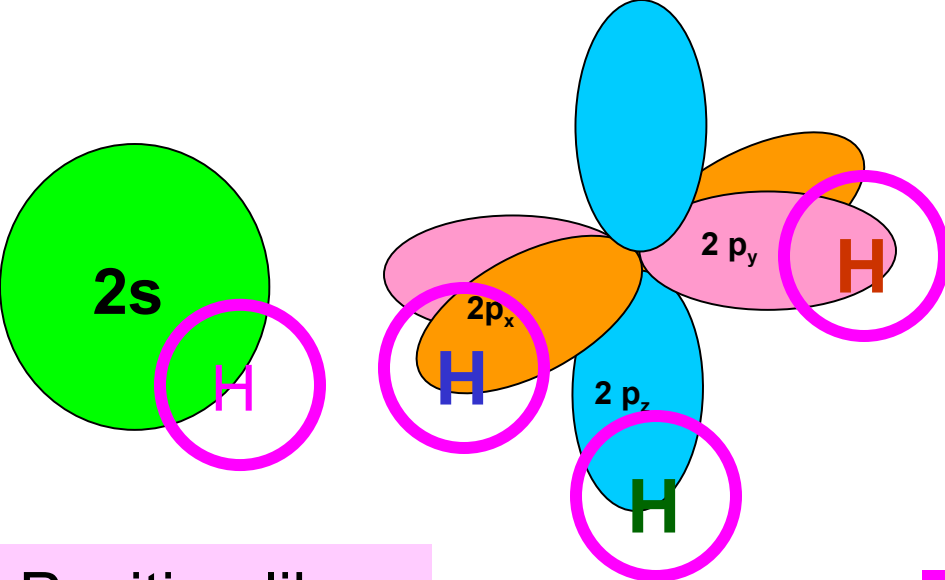
Cette molécule est tétraédrique, son schéma de Lewis est le suivant :



Type AX_4
Tétraèdre

Les orbitales atomiques intervenant dans sa formation sont les orbitales **2s** et **2p** de l'atome de Carbone qui vont se recouvrir avec les orbitales **1s** de l'Hydrogène.

Les orbitales **s** étant **sphériques** et les orbitales **p** pointant selon les **trois axes cartésiens** on ne peut simplement expliquer l'obtention d'une molécule **tétraédrique**.



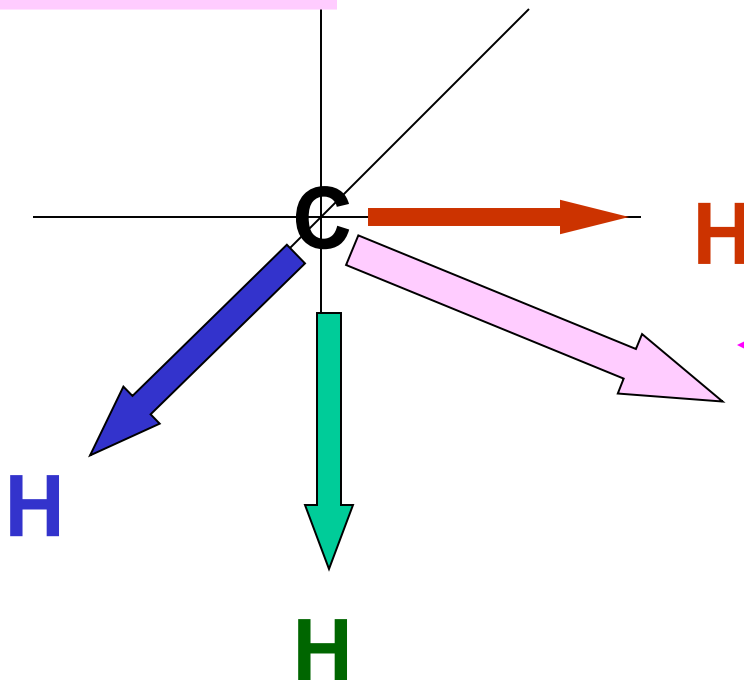
On devrait donc avoir

3 liaisons à angle droit

1 liaison non directionnelle

Position libre

Ce modèle simple ne rend donc pas compte de la géométrie tétraédrique réelle



Liaison non directionnelle

Prévision de la géométrie

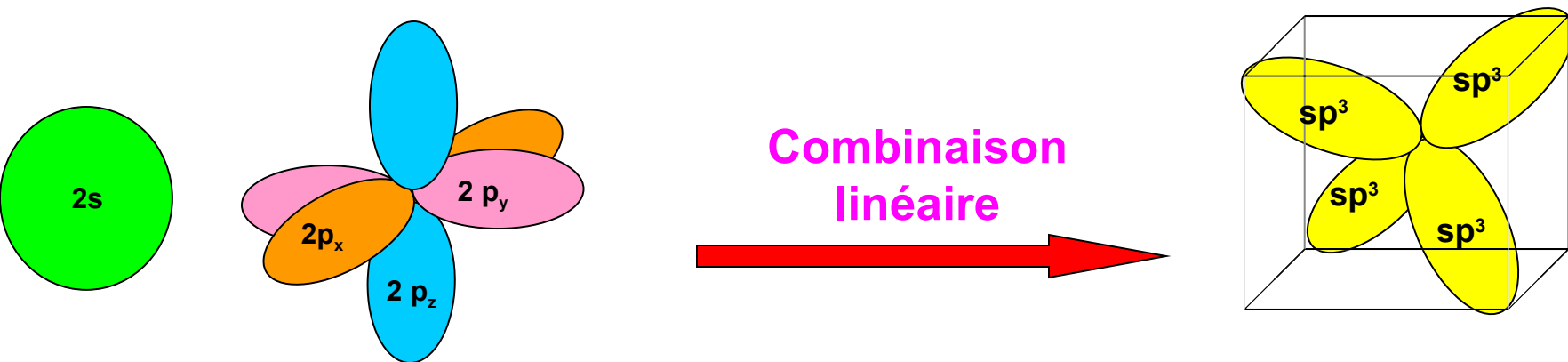
On va donc faire appel à des orbitales atomiques hybrides de l'atome de carbone possédant une géométrie tétraédrique, il en faudra quatre identiques.

Ces orbitales atomiques hybrides sont des combinaisons linéaires des 4 orbitales atomiques normales du carbone.

$$\Psi_{sp^3} = a \Psi_{2s} + b \Psi_{2p_x} + c \Psi_{2p_y} + d \Psi_{2p_z}$$

Ces quatre orbitales hybrides sont nommées orbitales hybride sp^3 , elles sont identiques entre elles et sont dirigées selon les directions d'un tétraèdre centré sur l'atome de Carbone.

On peut calculer les divers coefficients a , b , c et d pour obtenir une telle géométrie.



**4 Orbitales atomiques
"normales"**

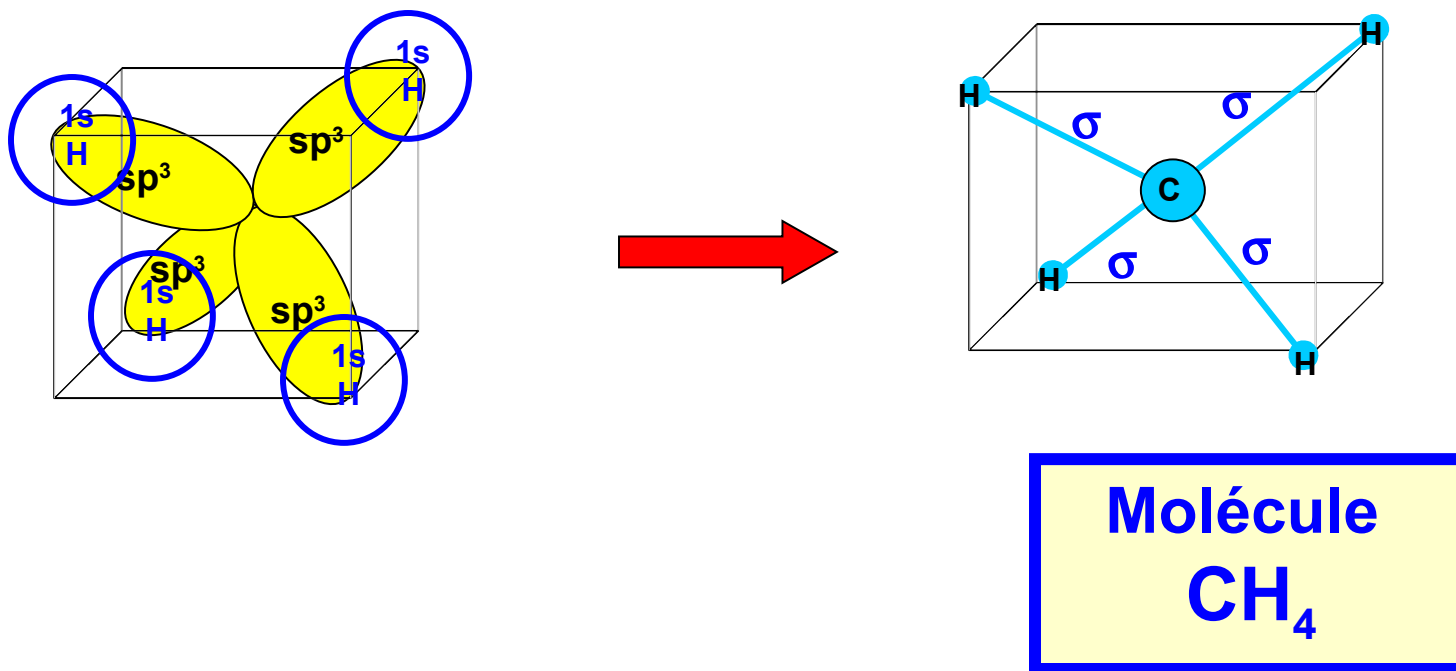
**4 orbitales atomiques
hybrides sp^3**

$$1s + 3p = 4sp^3$$

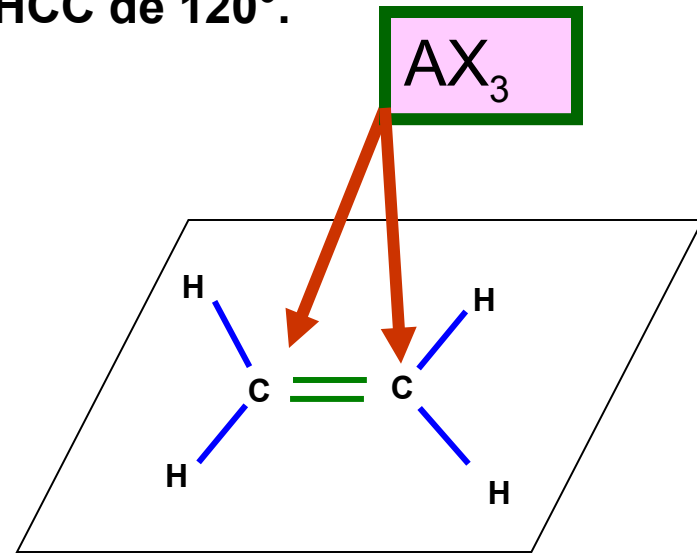
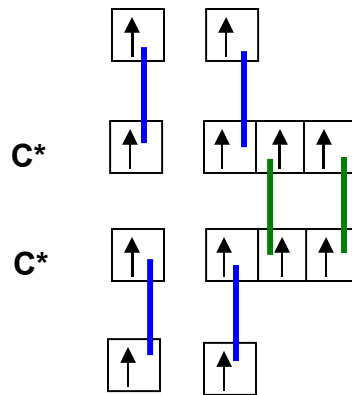
Une fois les orbitales atomiques hybrides obtenues on construira les orbitales moléculaires par recouvrement avec les 4 orbitales atomiques 1s des 4 atomes d'Hydrogène.

Le recouvrement ne peut être ici qu'axial et on obtiendra donc 4 liaisons de type σ .

Ces quatre liaisons pointeront évidemment dans les directions d'un tétraèdre centré sur l'atome de carbone.



Cette molécule est plane avec des HCH et HCC de 120° .



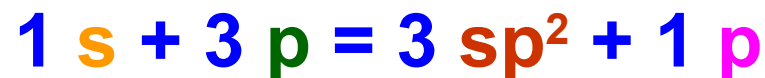
La méthode V.S.E.P.R permet de prévoir la valeur des angles de 120° par la géométrie de type AX_3 autour des deux atomes de carbone, mais elle n'explique pas pourquoi la molécule est plane.

En effet rien n'oblige à priori les deux triangles à être coplanaires.

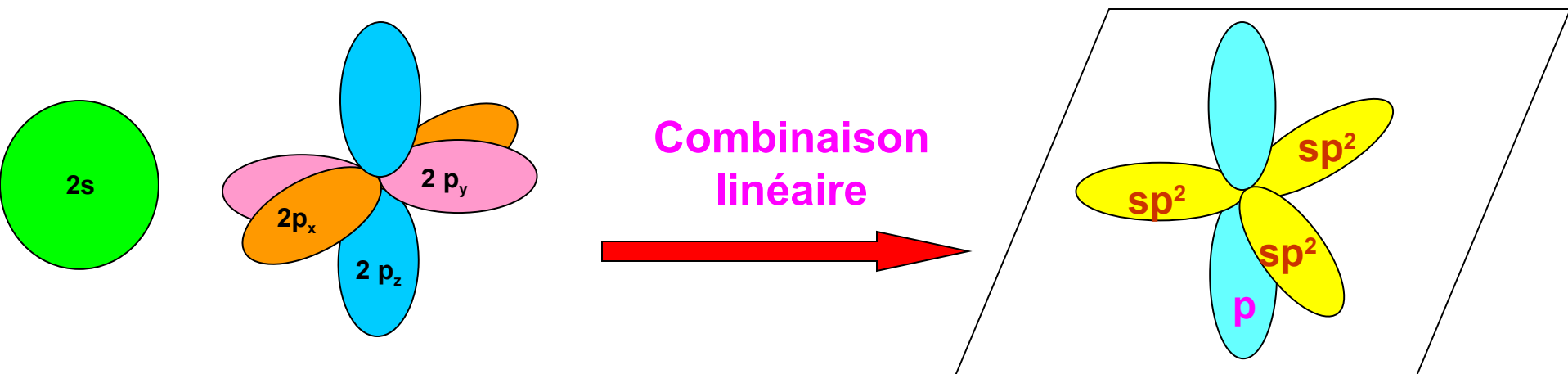
Pour décrire cette molécule l'hybridation, de type sp^3 ne convient pas, nous allons faire appel à une hybridation de type sp^2 .

L'exposant 2 indique ici que seules deux orbitales p seront combinées avec l'orbitale s pour obtenir ce type d'orbitales hybrides.

Il restera donc une orbitale p sur chaque atome de carbone.



Ces orbitales hybrides sp^2 pointeront dans les directions d'un triangle équilatéral centré sur l'atome de Carbone.



**4 Orbitales atomiques
"normales"**

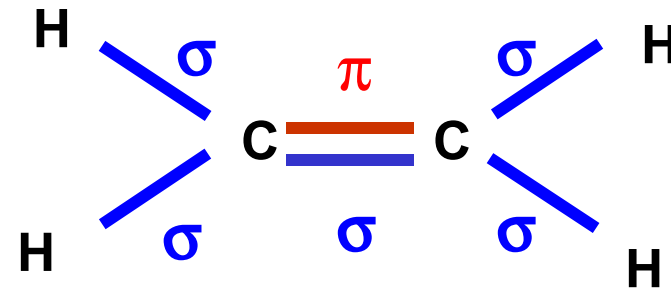
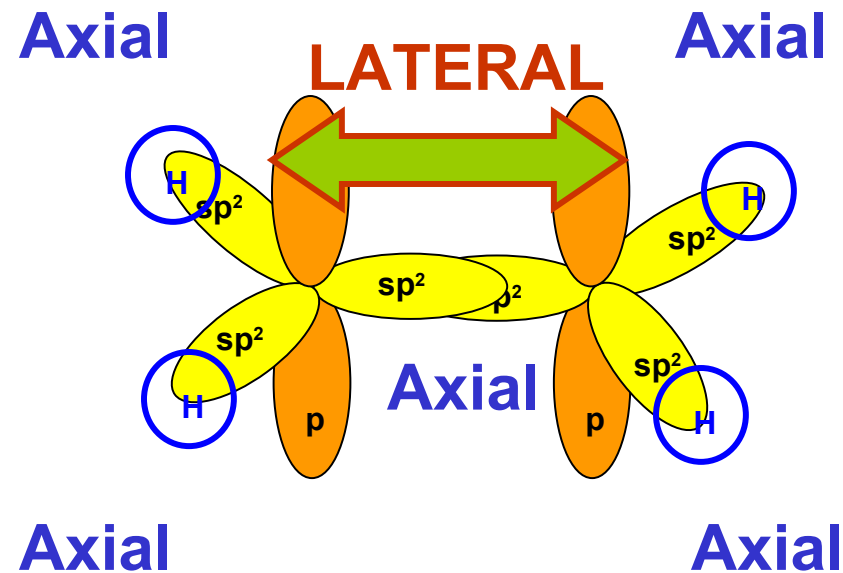
**3 orbitales atomiques
hybrides sp^2**

Il reste une Orbitale Atomique p non utilisée



Une fois les orbitales hybrides sp^2 obtenues on obtient la molécule par recouvrement des O.A qui vont donner des O.M.

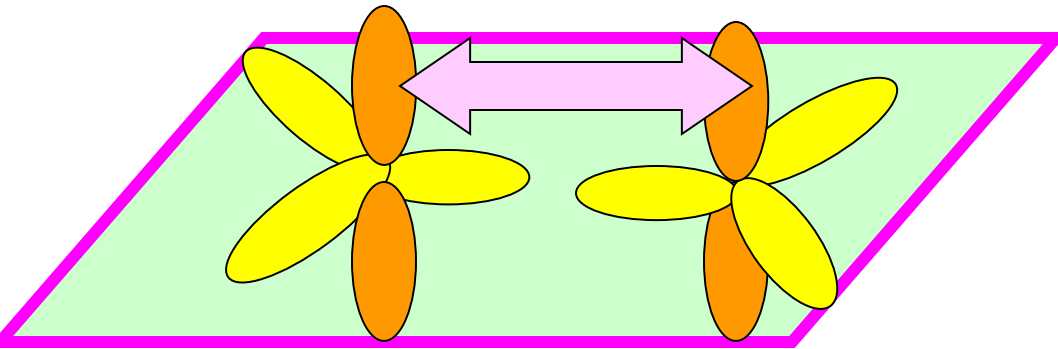
A cause de l'orbitale p inutilisée il va y avoir création d'une liaison π en plus des liaisons σ .



Molécule d'éthylène
 C_2H_4

C'est la présence de cette liaison π qui explique la planéité de la molécule.

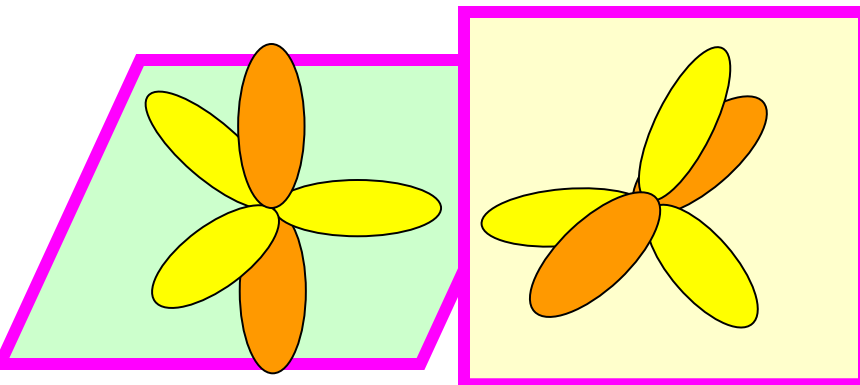
En effet, pour que le recouvrement latéral puisse avoir lieu, il faut impérativement que les deux orbitales p soient parallèles entre elles.



Orbitales sp^2 dans un même plan

Orbitale p parallèles

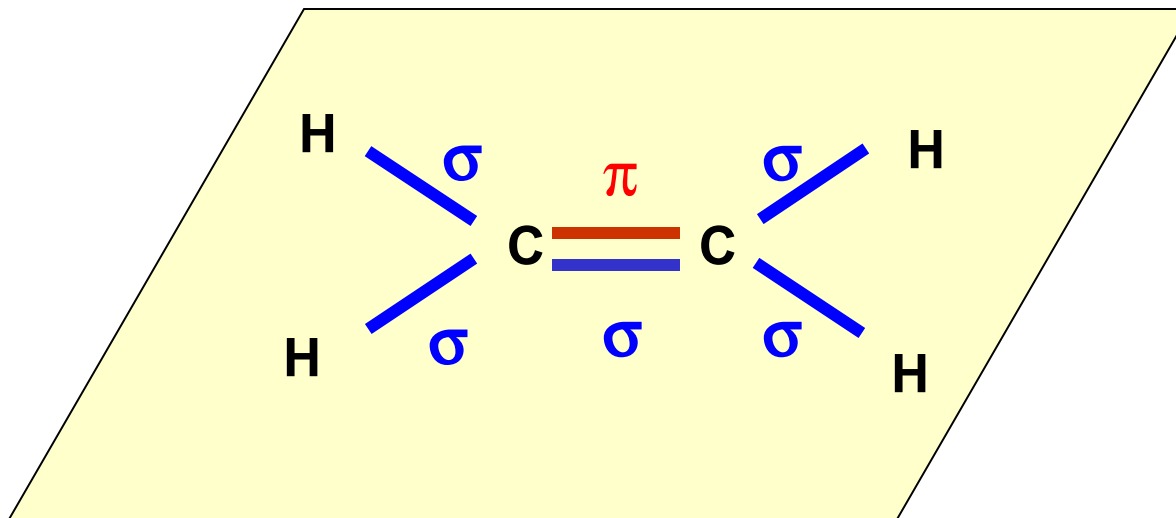
Liaison π possible



Orbitales sp^2 dans deux plans différents.

Orbitale p non-parallèles

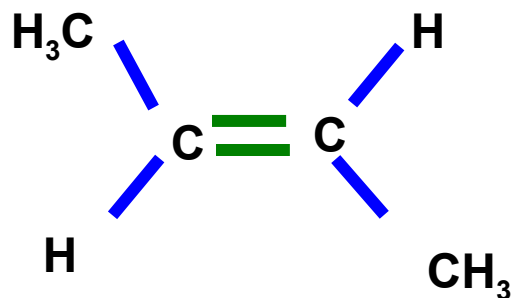
Liaison π impossible



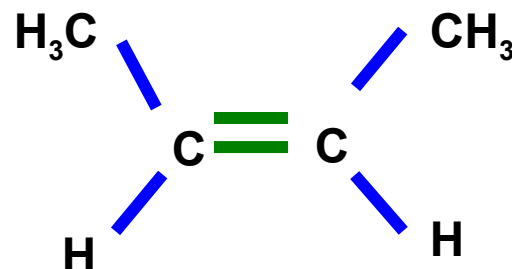
Les six orbitales sp^2 étant dans le même plan, toutes les liaisons sont coplanaires et la molécule est obligatoirement plane.

La libre rotation autour de l'axe de la liaison σ n'est pas possible sans rupture de cette liaison π et donc destruction de la molécule.

Cette absence de libre rotation autour de la double liaison est à l'origine de l'existence de l'isomérisie E,Z des alcènes



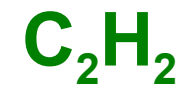
E But-2-ène



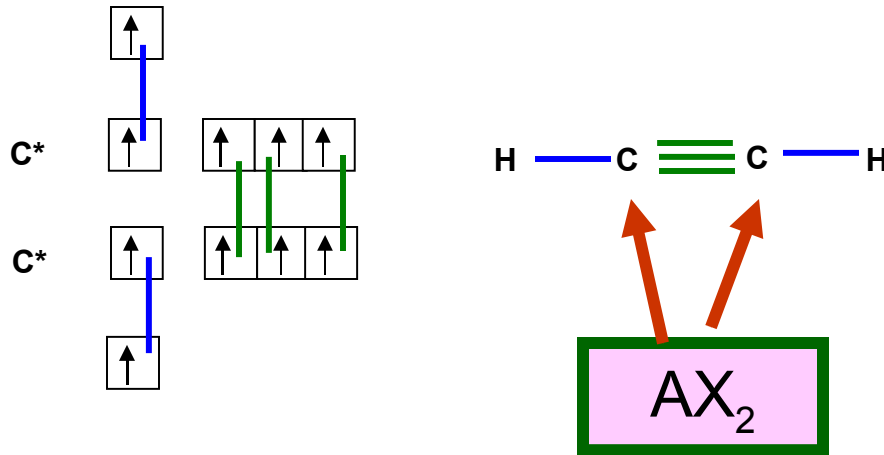
Z But-2-ène

Le passage d'un isomère à l'autre n'est possible que par rupture de la liaison π , sous l'action de la chaleur (isomérisation thermique) ou par des radiations lumineuses (isomérisation photochimique)

L'acétylène (éthyne) :



Cette molécule est linéaire.



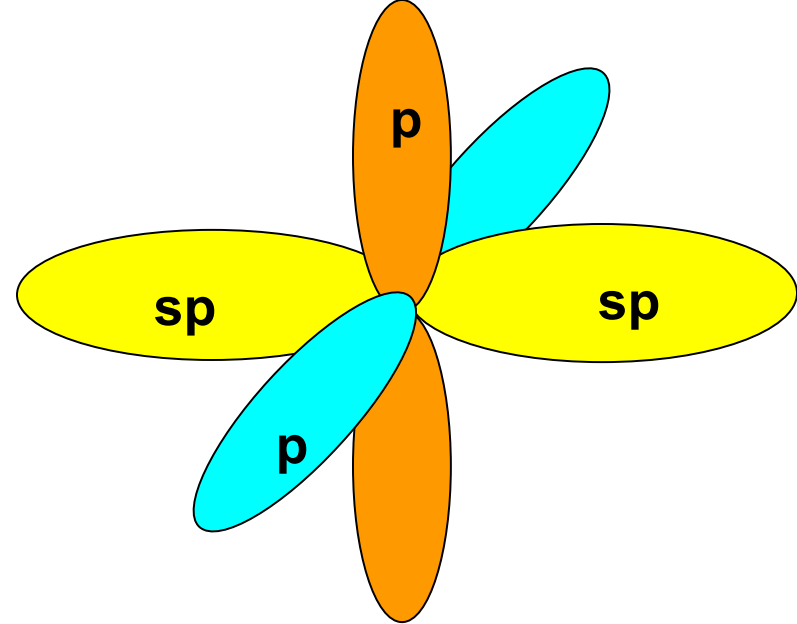
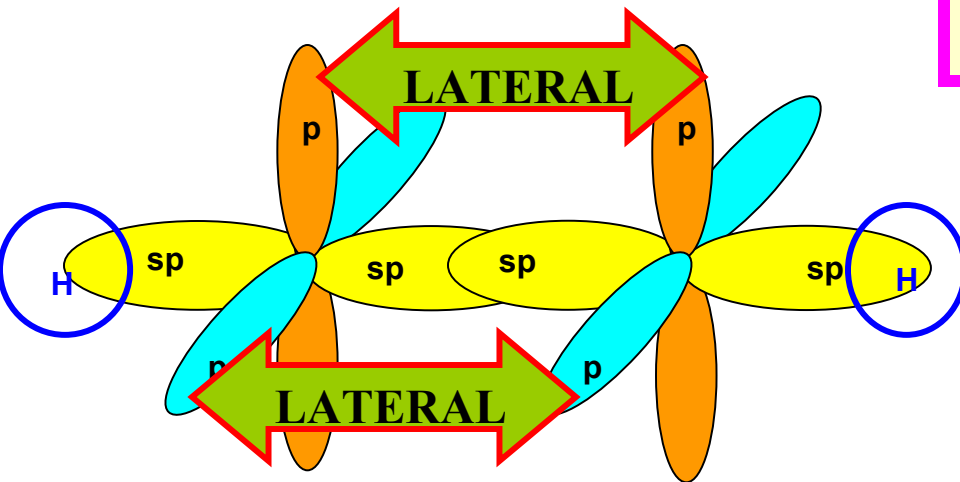
Pour décrire cette molécule nous allons utiliser des orbitales atomiques hybrides obtenues par combinaison linéaire de l'orbitale atomique $2s$ et d'une seule des orbitales atomiques $2p$.

Ces orbitales hybrides sont notées sp et pointent à 180° l'une de l'autre.

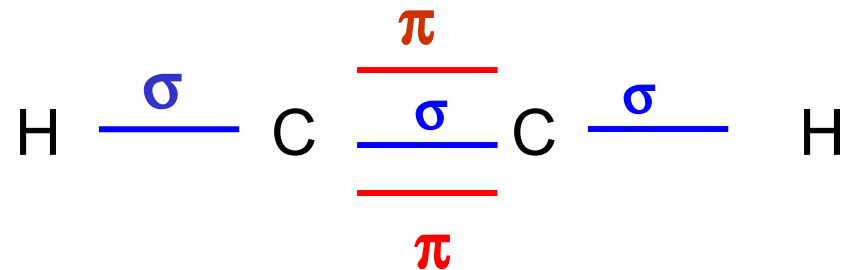
$$1s + 3p = 2sp + 2p$$

Comme précédemment la molécule sera obtenu par recouvrement des orbitales atomiques hybrides entre elles et avec les orbitales 1s de l'Hydrogène.

Ici deux recouvrement latéraux conduiront à la formation de deux liaisons π .



Les deux orbitales atomiques hybride sp



Molécule d'Acétylène

Autre types d'hybridations :

Pour obtenir les autres types de géométrie moléculaire AX_5 et AX_6 nous ferons appel à des orbitales hybrides faisant intervenir des orbitales atomiques de type d. sp^3d pour AX_5 et sp^3d^2 ou d^2sp^3 pour AX_6 .

Type moléculaire	Hybridation
AX_2 ; AXE	sp
AX_3 ; AX_2E ; AXE_2	sp^2
AX_4 ; AX_3E ; AX_2E_2 ; AXE_3	sp^3
AX_5 ; AX_4E ; AX_3E_2 ; AX_2E_3 ; AXE_4	sp^3d
AX_6 ; AX_5E ; AX_4E_2 ; AX_3E_3 ; AX_2E_4 ; AXE_5	sp^3d^2 ou d^2sp^3

Molécules conjuguées - Retour sur la notion de mésomérie

On appelle molécule conjuguée une molécule dans laquelle il y a une succession de simples et de doubles liaisons alternées

L'exemple le plus simple de telles molécules est le Butadiène dont la structure de Lewis "classique" est la suivante



Dans cette molécule, les 4 atomes de carbone présentent un environnement de type AX_3 , et la méthode V.S.E.P.R prévoit donc une géométrie basée sur le triangle équilatéral.

Il existe deux isomères de cette molécule.

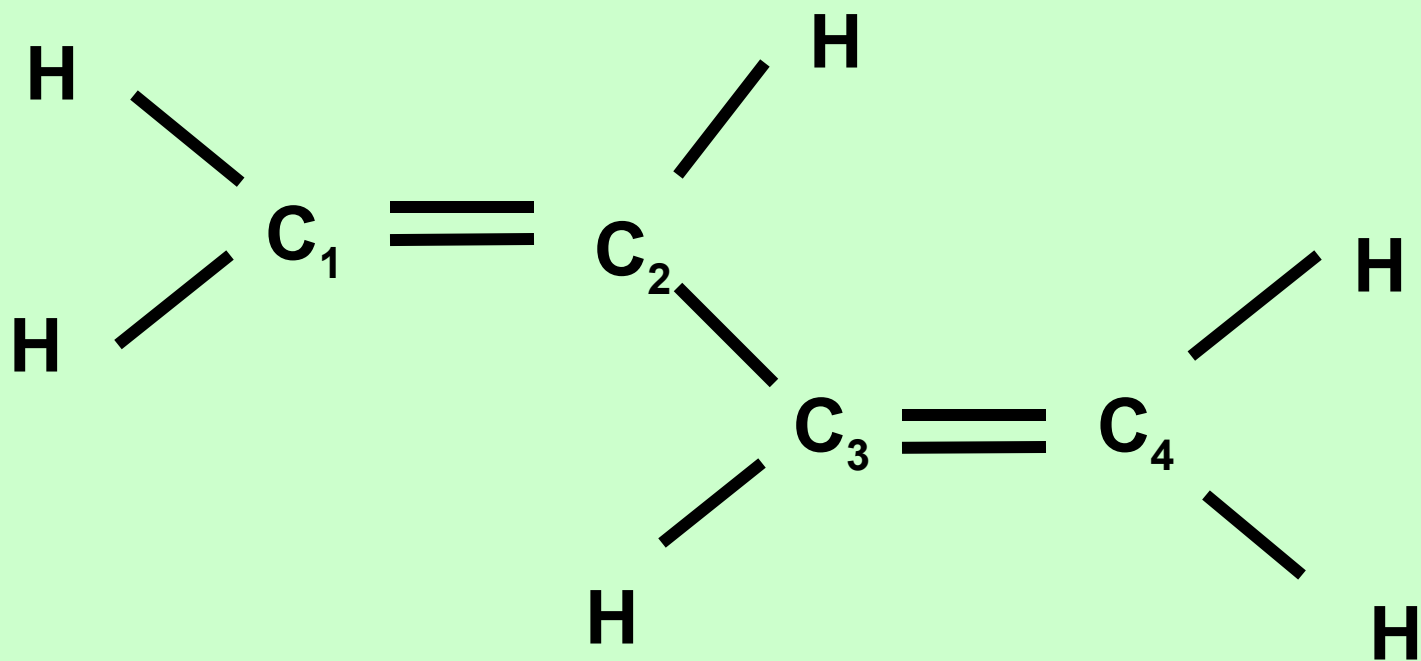
Ces deux isomères sont appelés s-cis et s-trans.

L'isomère s-trans est le plus stable des deux mais l'écart de stabilité est assez faible.

Ces deux isomères diffèrent l'un de l'autre par une rotation autour de la liaison simple $C_2 - C_3$

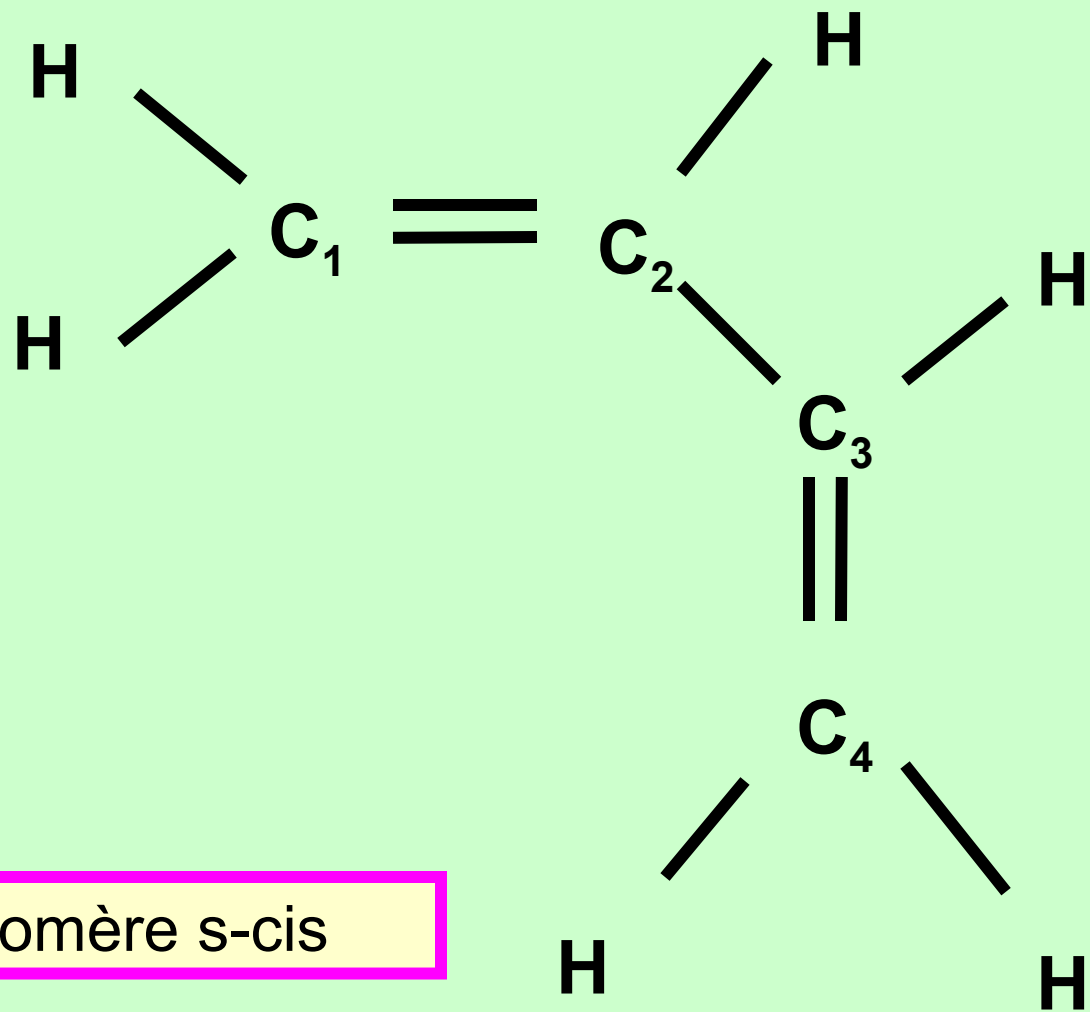
Les deux isomères sont totalement plans.

Remarque : il ne s'agit pas en réalité d'isomères vrai mais plutôt de conformères.



Isomère s-trans

On reconnaît deux fois le motif de l'éthylène étudié précédemment.



Isomère s-cis

Dans la suite nous ne considérerons que l'isomère s-trans le plus stable

Les données expérimentales concernant cette molécule montrent que les liaisons qui la composent ne sont en réalité ni simples, ni doubles mais intermédiaires entre les deux.

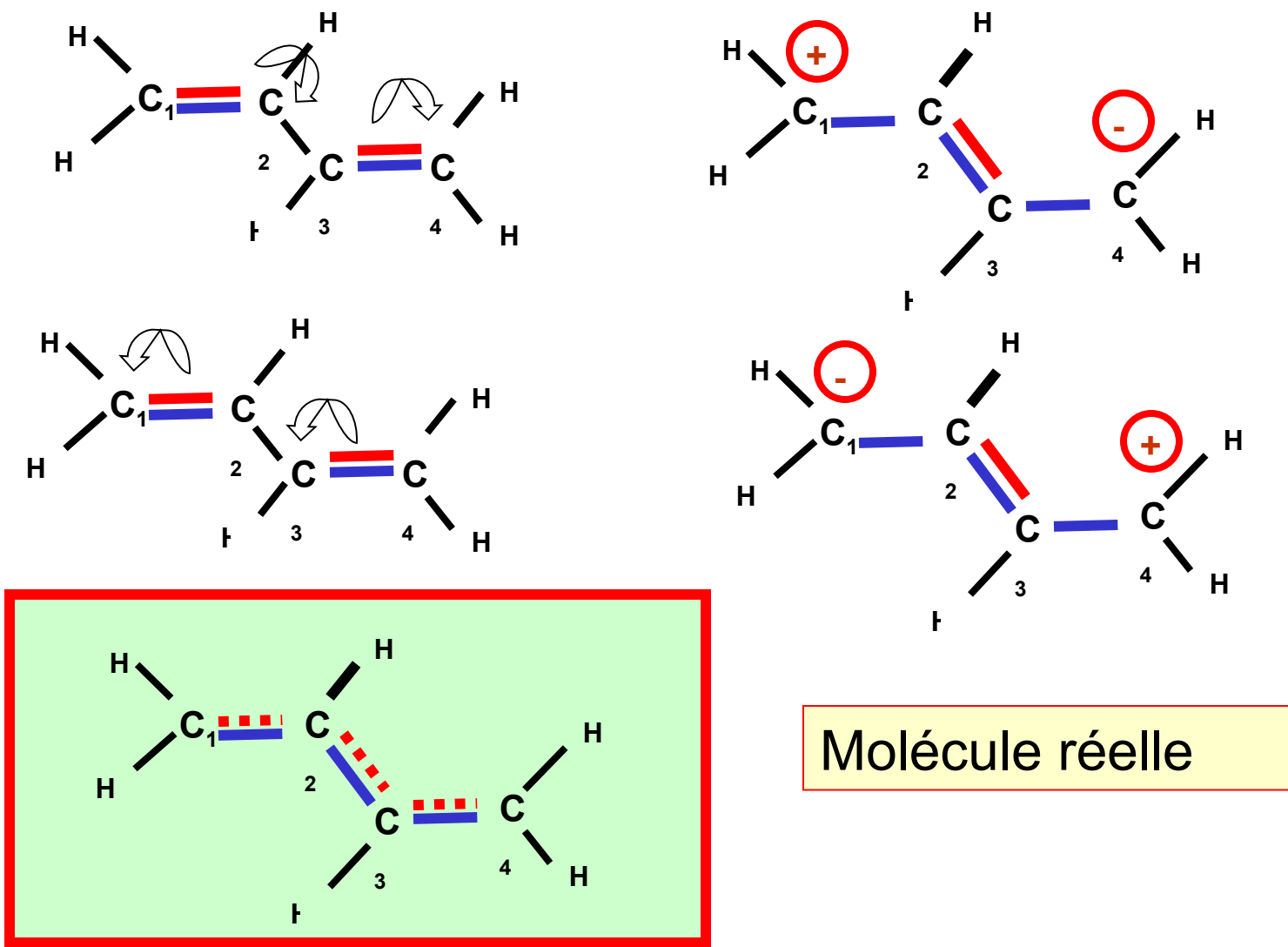
D'autre part cette molécule est entièrement plane

Cette planéité n'était à priori pas prévisible puisqu'il devrait y avoir libre rotation autour de la simple liaison σ entre C_2 et C_3

Si cette rotation était totalement libre on devrait du reste observer une infinité de conformères et non seulement deux.

Nous nous trouvons devant une situation déjà rencontrée : celle de formes mésomères avec une molécules réelle hybride de résonance intermédiaire entre plusieurs formes limites.

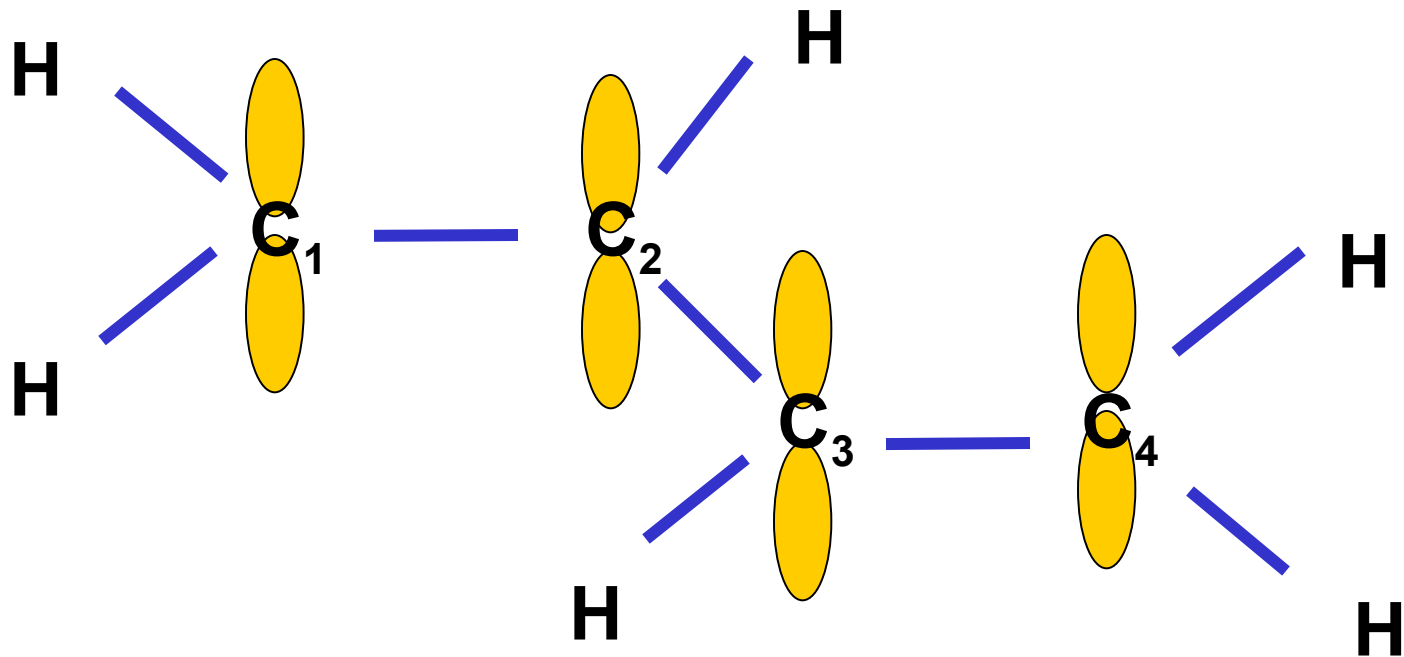
On peut en utilisant le symbolisme habituel utilisé lors de l'étude du modèle de Lewis essayer de représenter la molécule réelle de la manière suivante :



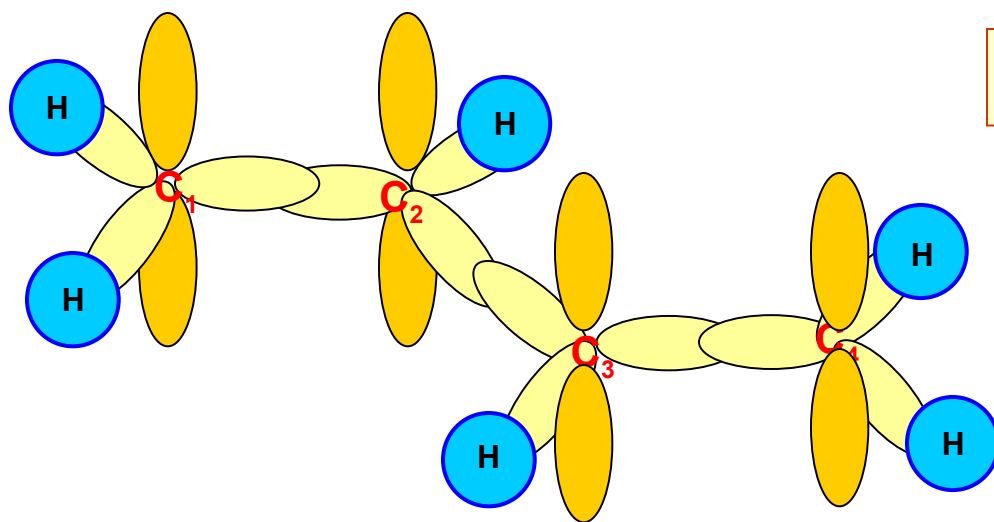
Nous allons maintenant utiliser le modèle quantique pour expliquer cette existence de formes mésomères.

L'hybridation des atomes de carbone permettant de décrire au mieux cette molécule est l'hybridation sp^2 qui conduit à la géométrie de type AX_2 .

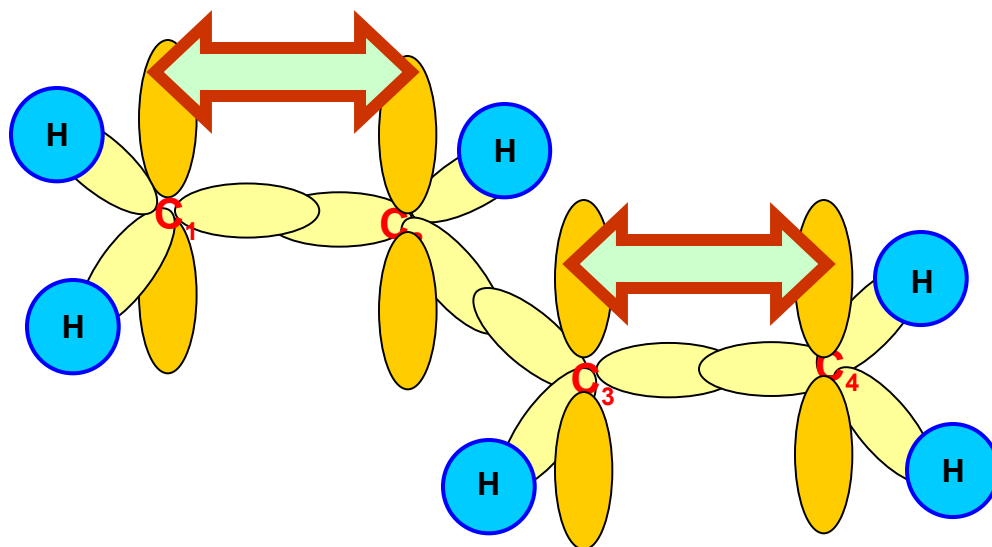
Les recouvrements axiaux conduiront à des liaisons de type σ et les recouvrement latéraux à des liaisons π .



Orbitales sp^2 de C et s de H

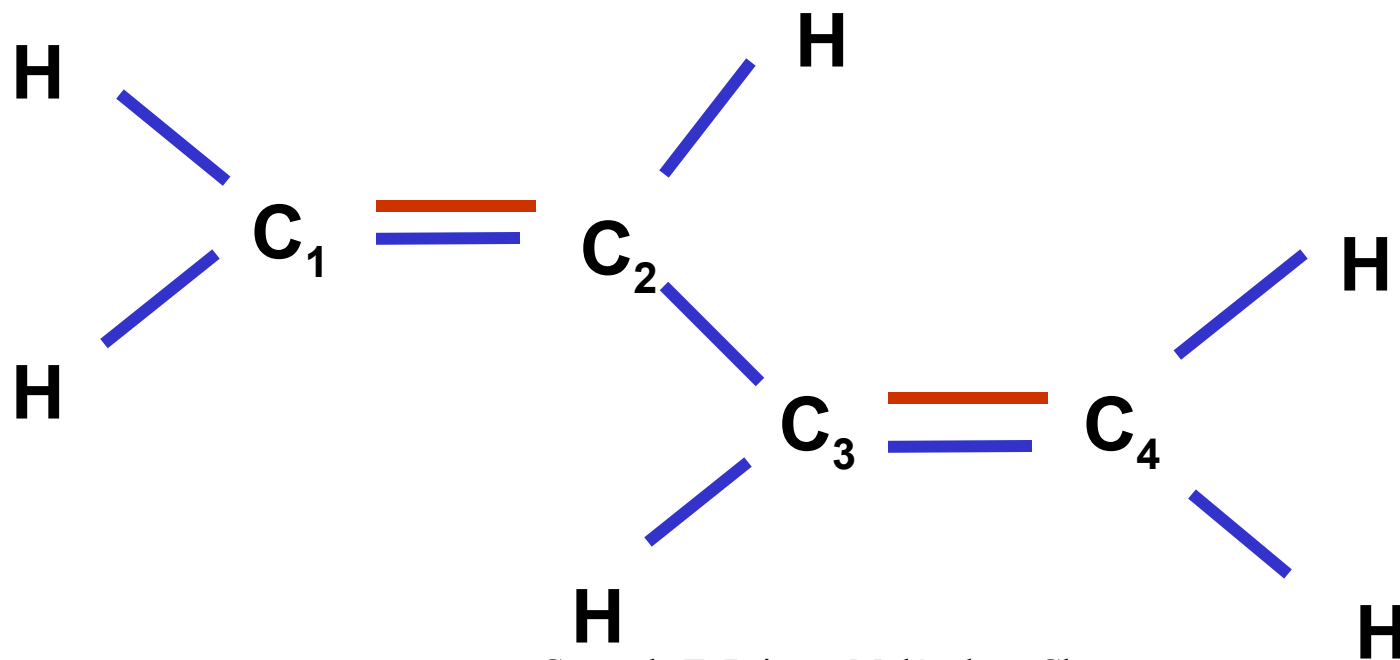


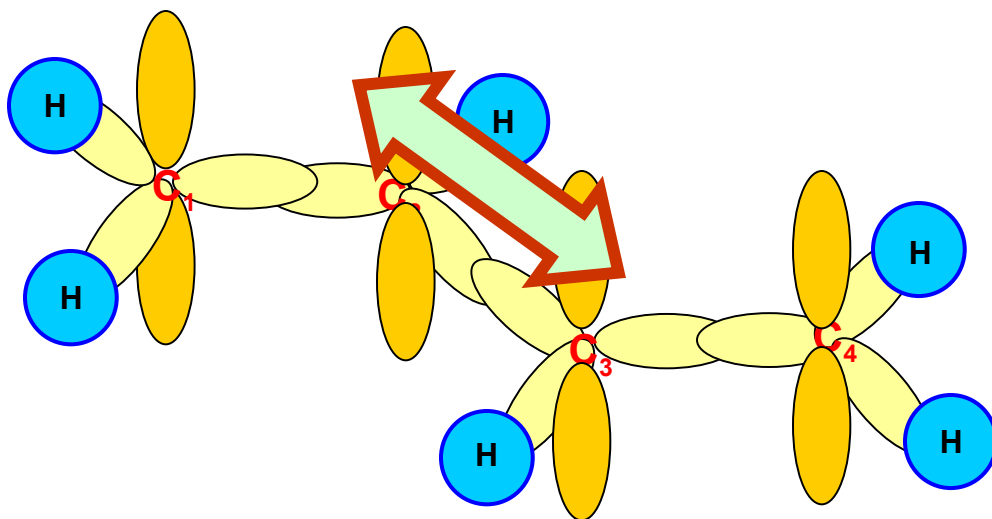
Construction du
« **squelette σ** » de la
molécule



Orbitales p - liaisons π
Recouvrement latéral

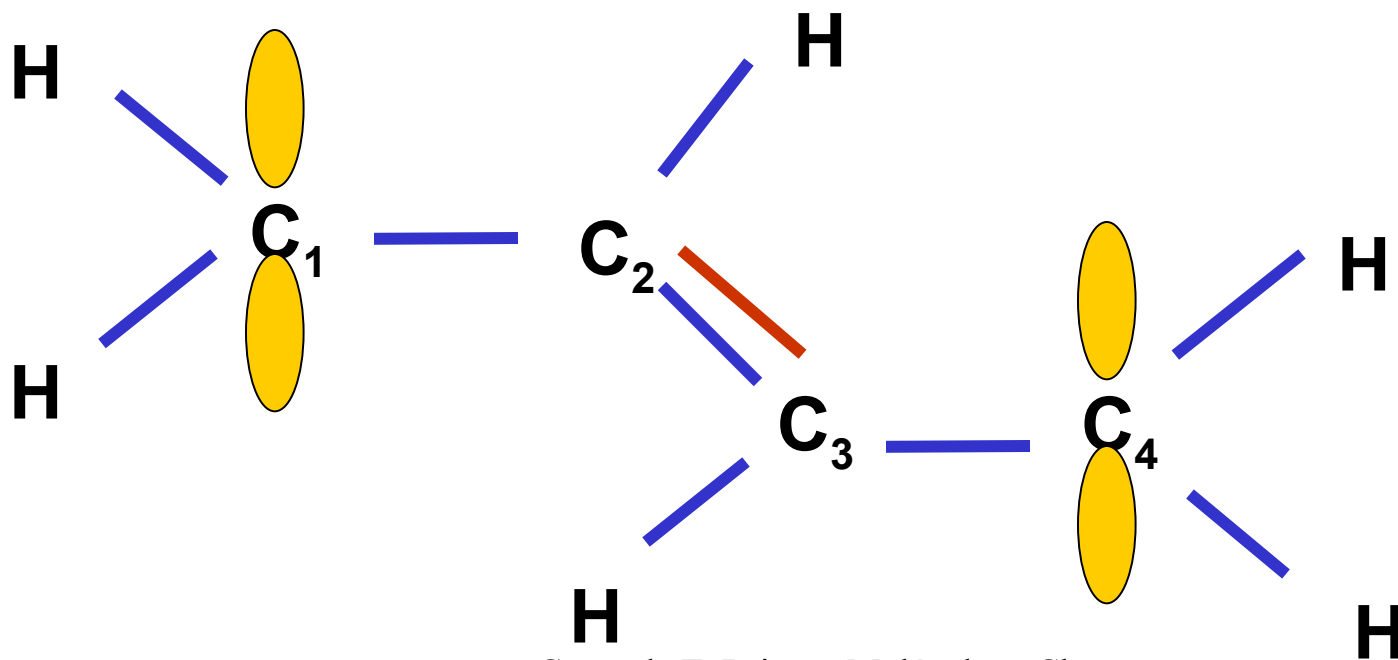
$\text{C}_1\text{-C}_2$ et $\text{C}_3\text{-C}_4$

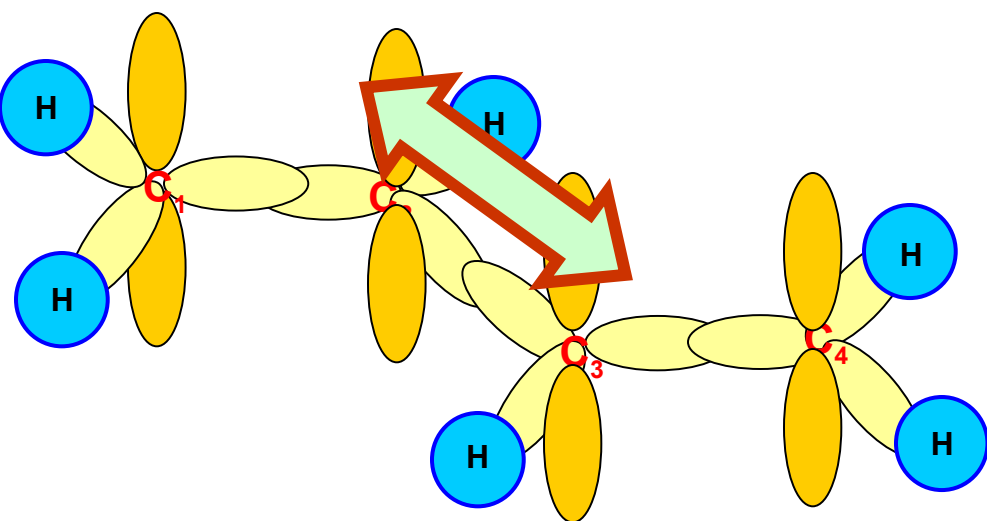
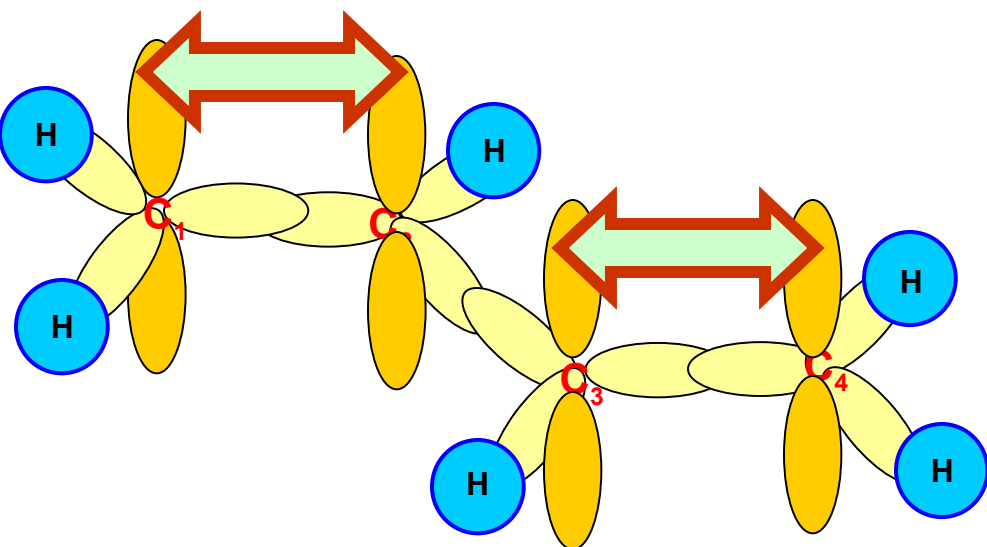




Orbitales p - liaisons π
Recouvrement latéral

C₂-C₃



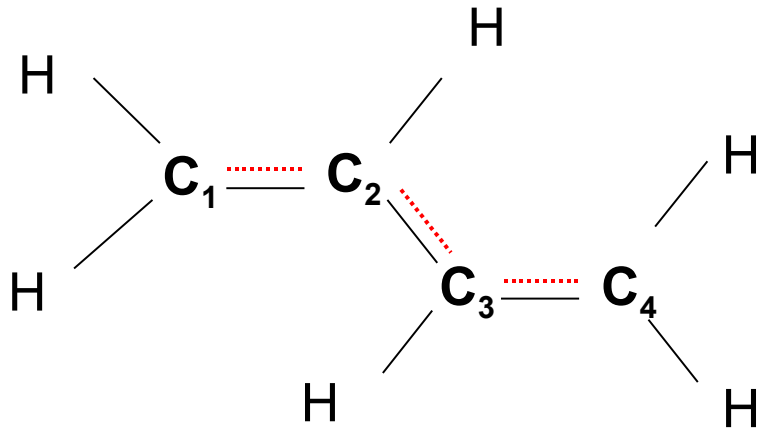
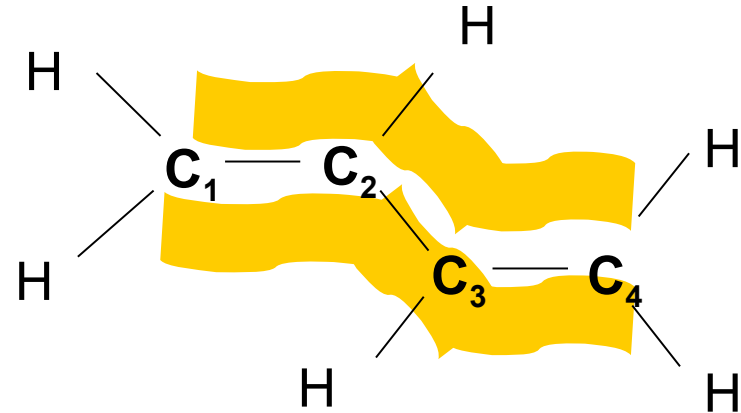
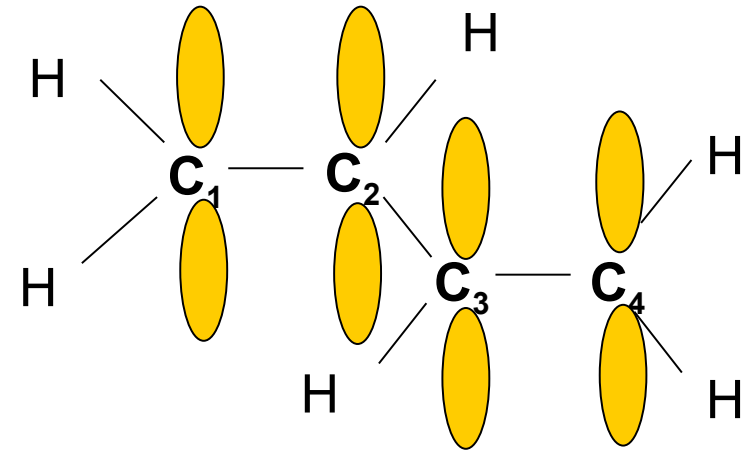


Pour cette molécule totalement plane, on peut concevoir le recouvrement des orbitales atomiques p pour obtenir les orbitales moléculaires π de deux manières différentes.

C'est cela qui conduit à l'existence des formes mésomères

En réalité l'ensemble des orbitales p se recouvrent simultanément, il y a délocalisation des électrons p, et l'orbitale moléculaire π englobe les 4 atomes de carbone.

On parle souvent de façon imagée d'un nuage π englobant les 4 atomes.



**Orbitale moléculaire
Nuage π**

Ce type de phénomène de conjugaison est très courant et présente diverses conséquences :

La délocalisation des électrons p (ou π) sur un ensemble d'atomes implique une planéité locale de la molécule dans la zone correspondante en raison de l'hybridation de type sp^2 .

La libre rotation autour des liaisons des liaisons « simples » est plus ou moins fortement gênée voire complètement empêchée selon l'importance de l'effet mésomère

La molécule est sensiblement stabilisée par ce phénomène de conjugaison. On parle d'énergie de résonance.

Les règles permettant d'identifier les formes mésomères de haut poids statistique ont été étudiée au premier chapitre (modèle de Lewis)

Dans le cas du butadienne, les deux formes chargées sont peu représentative.

Cette molécule est peu conjuguée et l'effet mésomère se fait sentir faiblement.

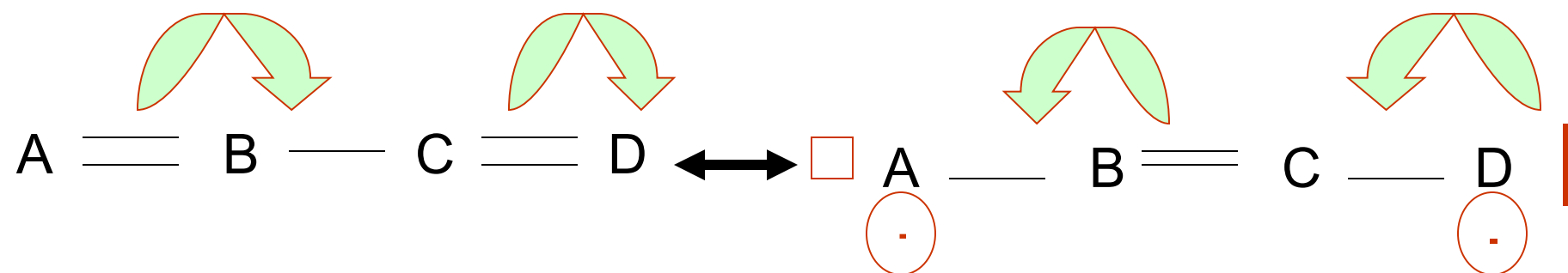
La délocalisation est peu importante et l'énergie de résonance sera faible.

La rotation autour de la liaison C_2-C_3 est gênée mais reste possible.

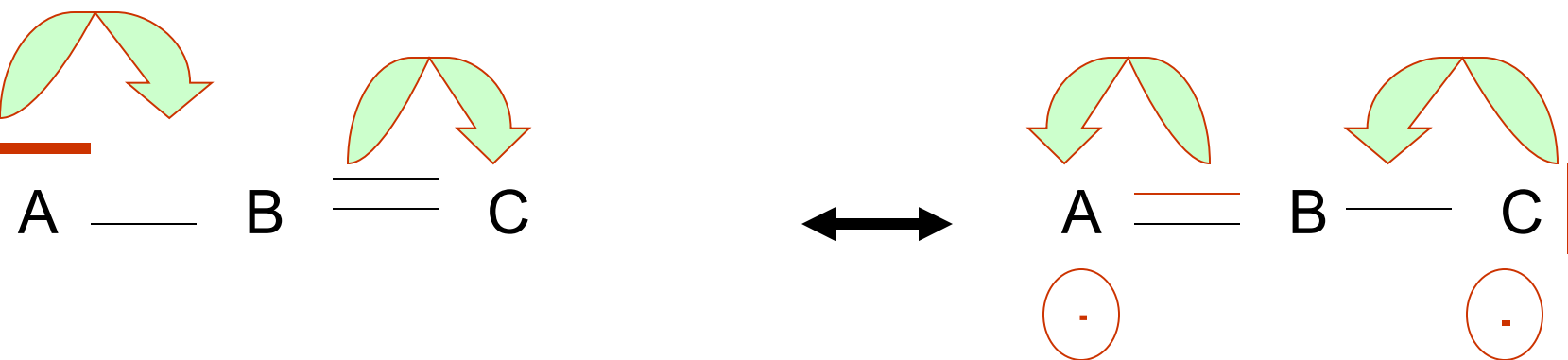
Cela explique l'existence de 2 conformères plans qui prennent presque le statut d'isomères.

Principaux cas de mésomérie

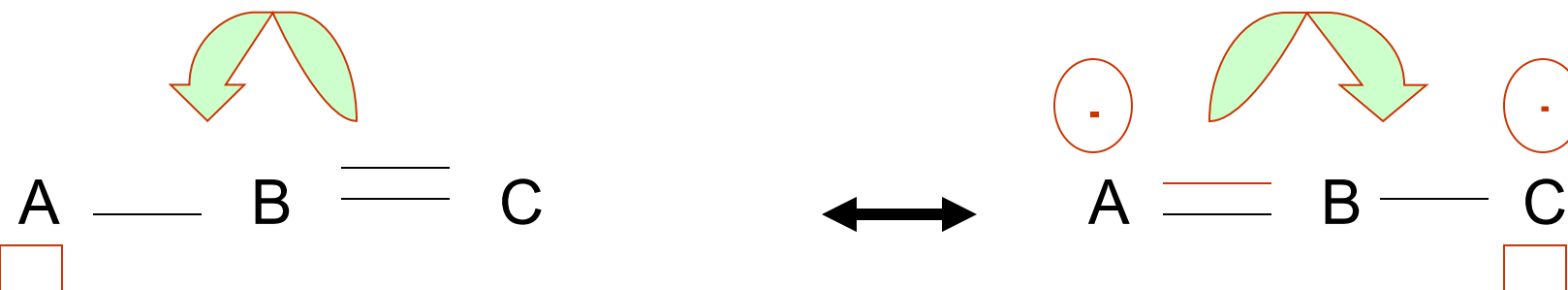
Alternance simple liaison - double liaison



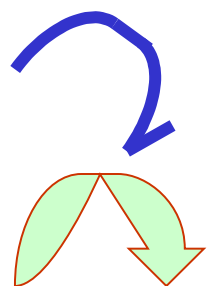
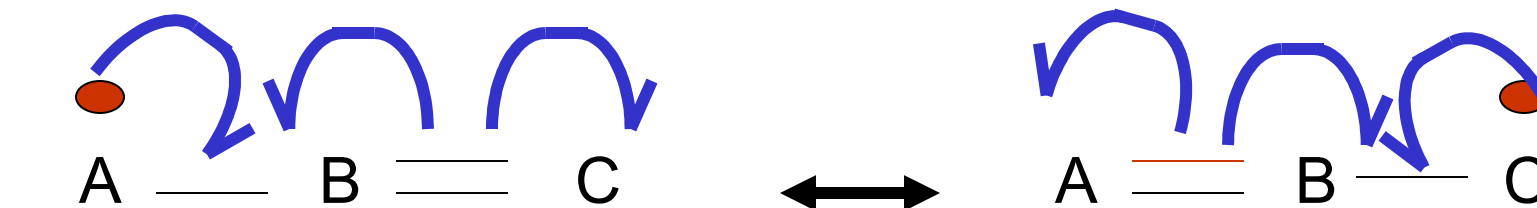
Participation d'un doublet libre



Participation d'une case quantique vide



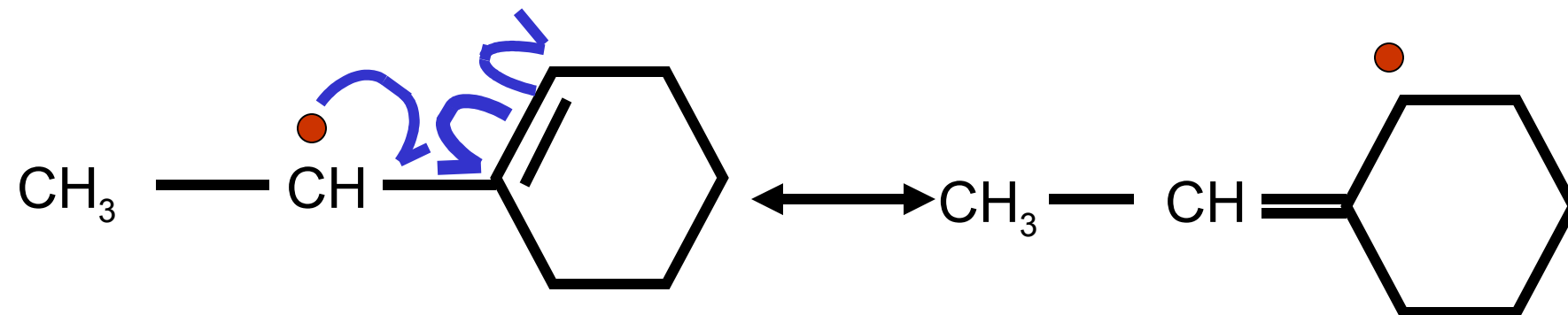
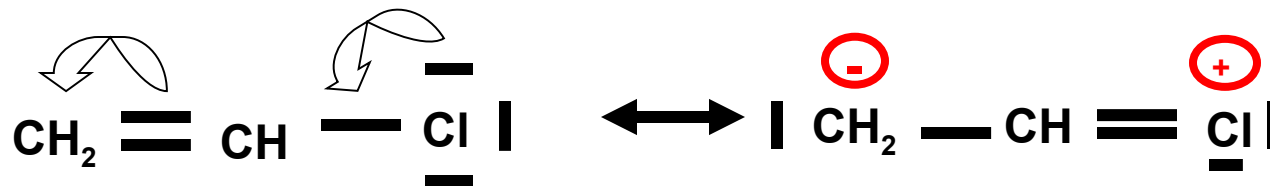
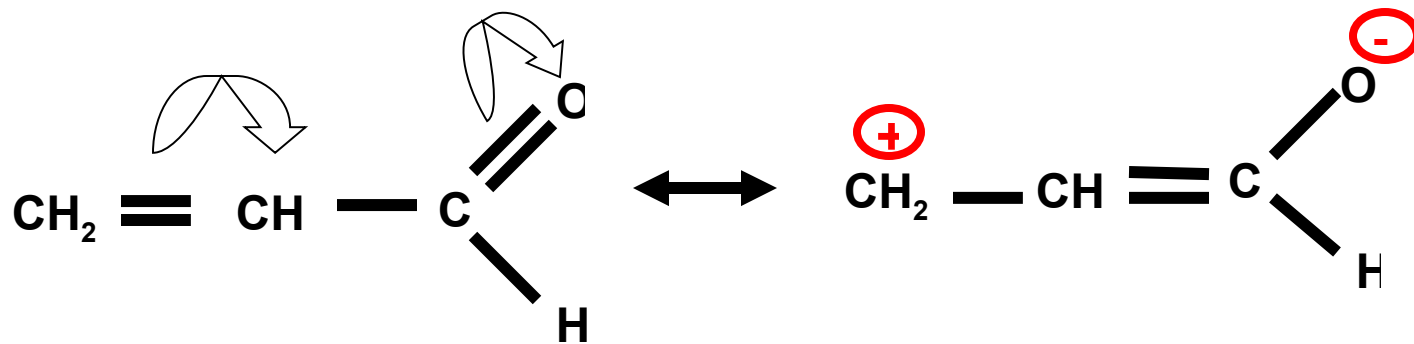
Cas des radicaux - électron célibataire

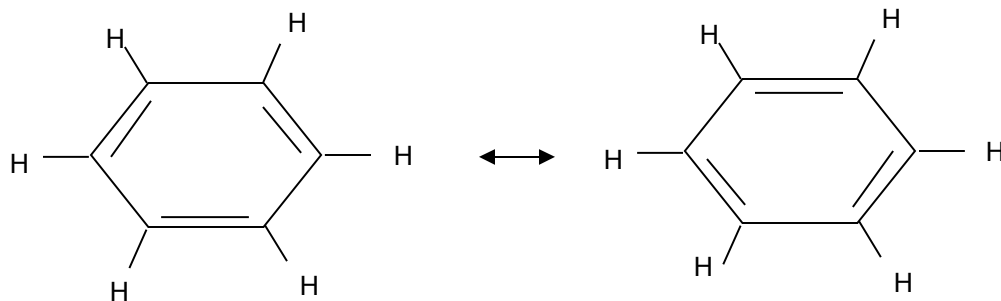


Simple flèche = déplacement d'un seul électron

double flèche = déplacement d'un doublet d'électrons

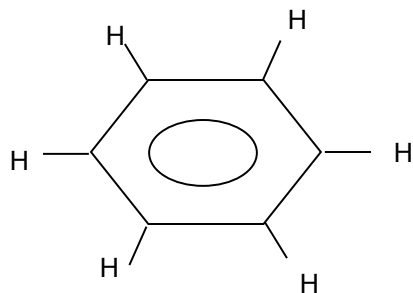
Exemples concrets





**Principales formes
mésomères
(formes de Kékulé)**

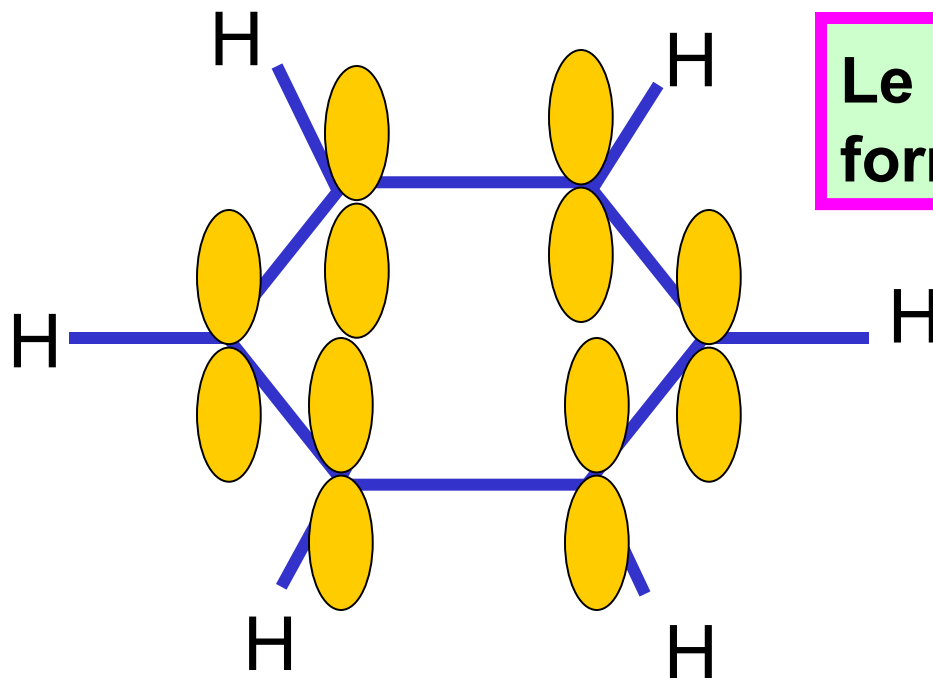
**Un cas typique le
BENZENE**



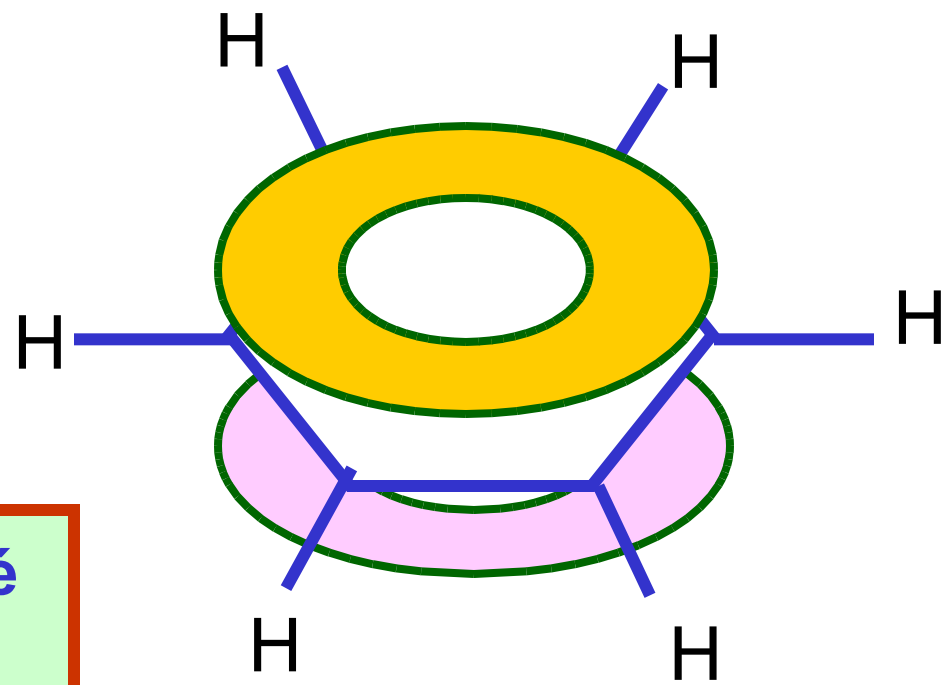
**Les atomes de carbone
sont hybridés sp^2**

Représentation symbolique

**La molécule est plane et tous
les angles sont de 120°**



Le « squelette σ » à la forme d'un hexagone



Il existe un nuage π délocalisé sur l'ensemble de la molécule

En raison de cette forte mésomérie (ou conjugaison) le benzène est extrêmement stable

L'énergie de résonance du benzène est très élevée (150 KJ. mol^{-1})

Le motif Benzène a reçu le nom de noyau aromatique et ses propriétés font l'objet d'un important chapitre de la chimie organique.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons décrit de façon simpliste le modèle quantique de la liaison chimique.

Nous avons volontairement simplifié au maximum l'approche de ce domaine ardu à la frontière de la physique et de la chimie.

Nous avons jeté des bases qualitatives que vous pourrez approfondir plus tard en vous attaquant à l'aspect physique et mathématique des choses.

Les notions abordées qualitativement dans ce chapitre sont très importantes et vous serez amenés à les utiliser souvent dans tous les domaines de la chimie.