

3 STRUCTURE MOLECULAIRE

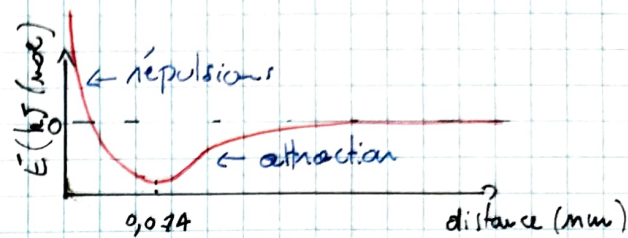
3.1 LA LIAISON CHIMIQUE

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

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

⊙ Imaginons 2 H:

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



3.1.1 Energie de liaison D (>0)

⊙ E nécessaire pour casser une mole de liaisons (± 400 kJ/mol)

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

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

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

enthalpie de réaction

$$\Delta H = \sum D_{\text{liaisons cassées}} - \sum D_{\text{liaisons formées}}$$

3.1.2 Modèle de l'oscillateur

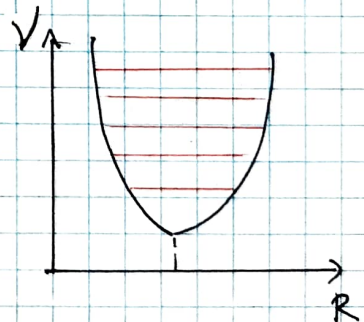
⊙ Un lien peut être vu comme un oscillateur (harmonique) quantique

⊙ Oscillateur harmonique quantique

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

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

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



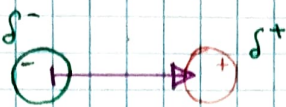
3.1.3 Polarité des liaisons $|x_A - x_B| = 0,102 \sqrt{D_{AB} - \sqrt{D_{AA} \cdot D_{BB}}}$

⊙ Une liaison formée par 2 atomes d' $X \neq$ est dite polarisée et constitue un dipôle électrique

μ ⊙ Calcul du moment dipolaire

$$\mu = q \cdot d \quad \text{où } q = \text{charge déplacée et } d = \text{distance rel les charges et Debye (D)} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

③ On peut mettre en avant le caractère ionique d'une molécule

④ Convention:  du moins vers le plus

3.1.4 Caractère ionique % L. I.

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

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

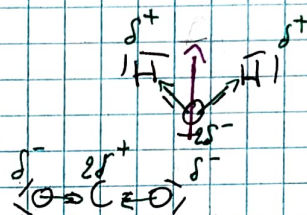
Si % L. I. < 50% → liaison covalente ($\chi < 1,7$)

3.1.5 Polarité des molécules

Une molécule polaire a une somme vectorielle de ses moments dipolaires $\neq 0$.

ex: HF, H₂O, NH₃, ...

contrex: CO₂, Cl₂, ...



3.2 TYPE DE LIAISONS

3.2.1 La liaison ionique

① Formée par l'interaction électrostatique d'ions de charges opposées.

② Si le caractère ionique (% L. I.) > 50% ⇒ si $\Delta\chi \geq 1,7$

③ Energie d'une liaison ionique seule

$$E = \frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon_0 r} = 2,31 \cdot 10^{-19} \frac{Q_1 Q_2}{r} \text{ avec } r \text{ en nm}$$

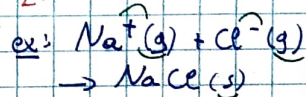
Q_1 et Q_2 : # de charges portées par les ions

ex: pour NaCl (g): -504 kJ.mol⁻¹

pour NaCl (s): -709 kJ.mol⁻¹

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

à partir de ses composant ionique gazeux séparés Δ



⑤ Déterminé par un cycle de Born-Haber

⑥ Energie de réseau = enthalpie réticulaire

⑦ Le cycle de Born-Haber se calcule à partir des tables et du tableau périodique (Enthalpie de sublimation, E. de Do- σ , ...)

① Dans un solide, on peut calculer l'énergie du réseau ($E_{\text{pot totale}}$) en Σ les interactions: ex du NaCl



→ Le Na^+ central va intercepter en 1^{er} 6 ions chlorures

↳ coordination de $\text{Na}^+ = 6$

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

→ Si on continue, on obtient $E_p = \frac{-A N_A Z^2 e^2}{4\pi \epsilon_0 d}$

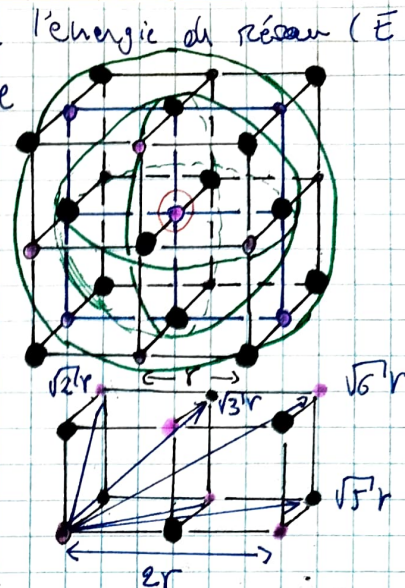
avec $Z = \#$ de charge de l' e^-

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

$d =$ distance entre les centres des anions et des cations

$A =$ constante de Madelung (dépend du réseau cristallin)

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



3.2.2. La liaison covalente

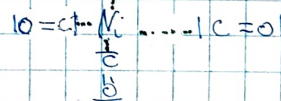
• Quand deux atomes d' χ comparable réagissent entre eux

• Mise en commun d' e^- de valence

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

→ Liaison covalente polarisée: $0,5 < \Delta\chi < 1,7$

→ Liaison coordinative (chimie des complexes)



② Force et longueurs de liaisons covalente

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

$\text{C}=\text{C}$: 612 kJ/mol On verra pp en voyant l'hybridation des orbitales atomiques

→ Plus une liaison est courte, plus elle est énergétique

3.2.3

La liaison métallique

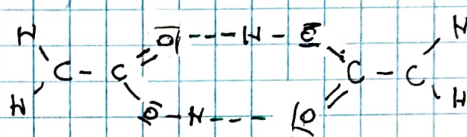
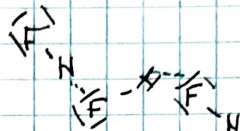
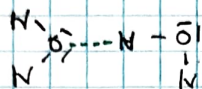
- ⊙ Un grand # de cations maintenus ensemble par une mer d'électrons
- ⊙ Comme les e^- bougent partout, le métal est un bon conducteur

3.2.4

La liaison hydrogène

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

ex:



- ⊙ T° d'ébullition: le lien H augmente la T° d'ébullition
 - Plus une molécule est lourde, plus le lien avec une molécule légère est fort, avec une courbe net de cette tendance périodique pour les molécules contenant du N, O, F.
 - La molécule d' H_2O pouvant faire 2 liaisons H, sa t° d'ébullition est très haute.

3.3 Règle de l'octet et structure de Lewis

3.3.1

Règle de l'octet

- ⊙ Les éléments ont tendance à rejoindre la config. électronique des gaz nobles $ns^2 np^6$
 - Cette configuration (octet électronique) est très stable
 - Is. très élevée
- ⊙ Dans une molécule, les atomes tentent de rejoindre l'octet e^- en partageant leur e^- de valence
 - par mise en commun pour 2 non-métaux
 - en cédant un / plusieurs e^- pour un métal → non métal

3.3.2

Structure de Lewis

- ⊙ Les e^- sont soit sur les atomes (doublet non liant) soit entre ceux-ci (liaisons)

- ① Lien covalent: 2 e⁻ mis en commun entre 2 atomes

① Les atomes doivent atteindre l'octet

① La structure de Lewis ne donne pas la géométrie de la molécule.

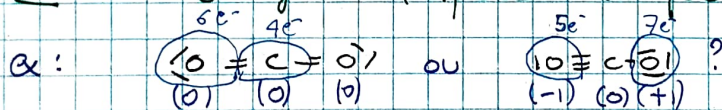
1. Compter les e⁻ de valence, écrire les symboles des éléments, H en dernier
2. Placer 2 e⁻ entre chaque paire d'atomes
3. Compléter l'octet des atomes liés à l'atome central en commençant par le plus χ (rang H: 2 e⁻)
4. a) Si pas assez d'e⁻ sur l'atome central: liaisons multiples
b) Si trop d'e⁻: les placer autour de l'atome central (O.D. d.)
5. Calculer les charges formelles

3.3.3 Charges formelles

→ $\Delta \#$ e⁻ de valence de l'atome libre et le # d'e⁻ assignés à l'atome dans la molécule

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

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



→ la première option est plus stable

① Remarques:

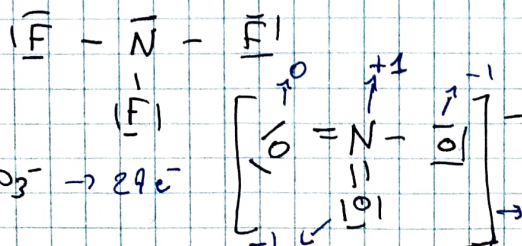
① Les éléments C, N, O, et F observent la règle de l'octet

par défaut ① Les I_a, II_a, le B, Be, et Al ont souvent moins de 8 e⁻ (ex: BeCl₂)

par excès ① Les éléments de 3^e période et plus lourds (P, S, Cl, Br, I, ...) peuvent dépasser la règle de l'octet en utilisant les O.D. d vides (SF₆, PCl₅)

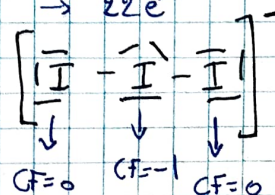
① En général, d'abord satisfaire l'octet puis remplir les O.D. d.

Exemples: NF₃ → 26 e⁻



NO₃⁻ → 24 e⁻

I₃⁻ → 22 e⁻



→ résonance: mélange des 3 options

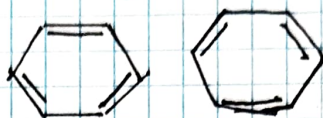
3.3. 4. Structure et E. de résonance

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

⊙ Ce sont des structures de résonance, celle réelle est "un mélange" des structures de résonance

⊙ Ce mélange est nommé "hybride de résonance"

ex: benzène



⊙ La résonance entraîne un gain de stabilité de la molécule

⊙ Il existe donc une énergie de résonance

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

3.4 MODÈLE VSEPR (de Gillespie)

⊙ Permet de prévoir les angles entre les atomes, la géométrie et la polarité des molécules

⊙ Se base sur l'hypothèse d' e^- localisés et sur la règle de l'octet

⊙ Complémentaire à celle de Lewis

⊙ Valence Shell Electron- Pair Repulsion (répulsion de paire d' e^- de la couche de valence).

3.4.1 Prévoir une géométrie avec VSEPR

[1] Dessiner la structure de Lewis

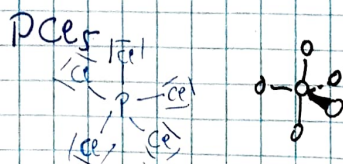
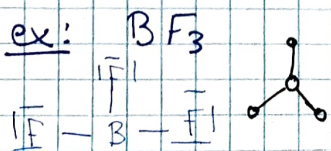
[2] Placer les paires d' e^- le plus loin possible les unes des autres

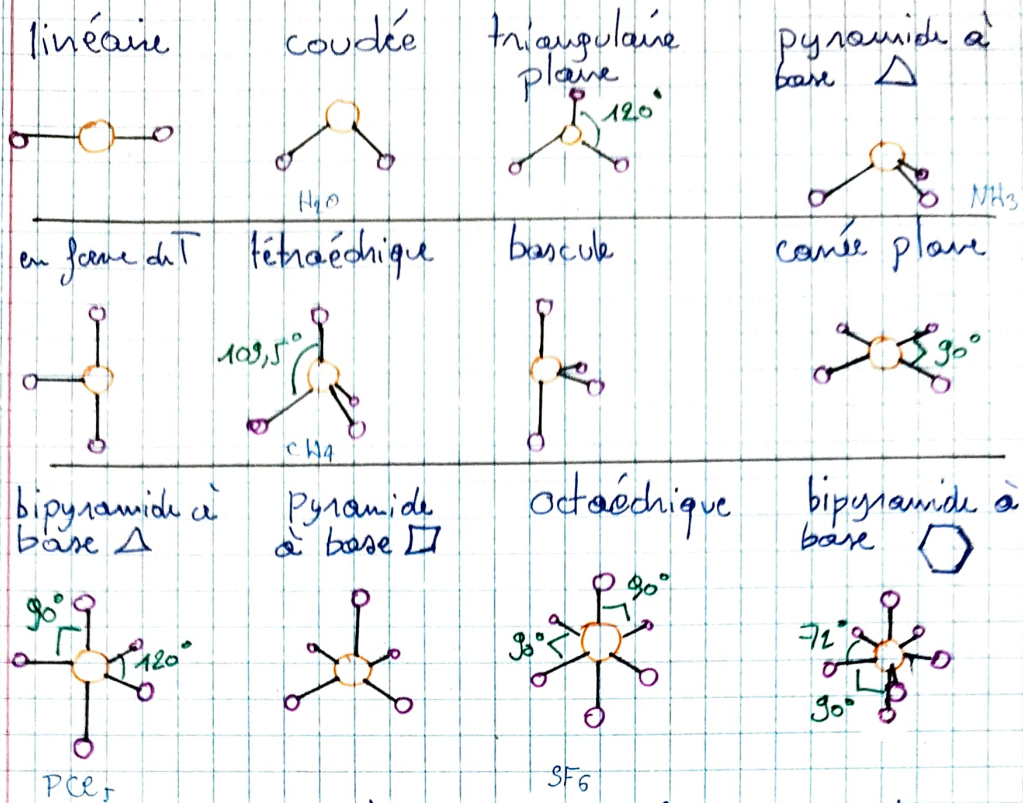
⊙ Liaisons effectives: liaison simple, double, triple ou doublet non liant sont des liaisons effectives

[2a] Les doublet non liants ont une répulsion plus forte

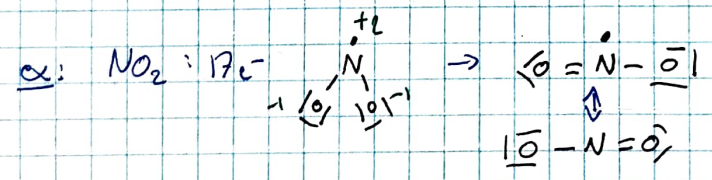
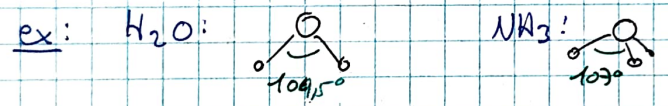
[3] Déterminer la position des atomes apès la position des liens

[4] Déterminer le nom de la géométrie moléculaire





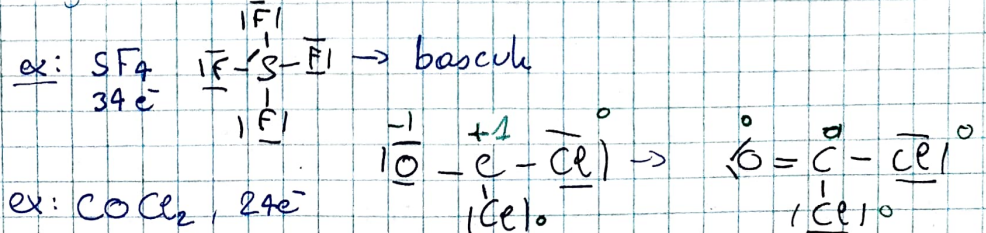
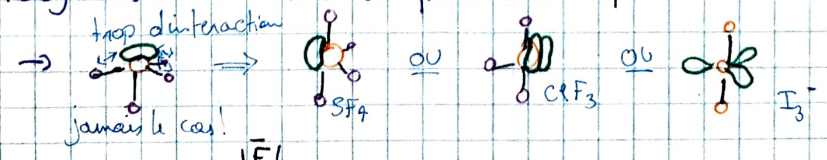
- ⊙ Doublet non liant non représentés et non prit en compte dans le nom de la forme de la molécule
- ⊙ La formule VSEPR : AX_nE_m avec A : atome central, X atome lié, E doublet libre



extra: le NO_2 fait partie des NO_x , au cœur du scandale dieselgate

ex: N_2O : $16e^-$ $| \overset{-}{N} - N - \overset{-}{O} | \rightarrow | \overset{+}{N} \equiv N - \overset{-}{O} | \rightarrow | \overset{+}{N} = N = \overset{+}{O} |$
 mais $X(O) > X(N)$ donc $\uparrow$ est la bonne

⊙ Lorsqu'il y a 5 liaisons effectives*, les doublets non-liants vont toujours se mettre en position équatoriale (et non axiale)



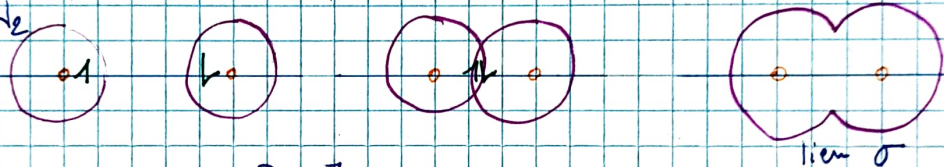
3.5 Théorie du lien de valence et hybridation

- ① Théorie basée sur la mécanique quantique
- ② Les orbitales atomiques peuvent se recouvrir pour former des liens chimiques

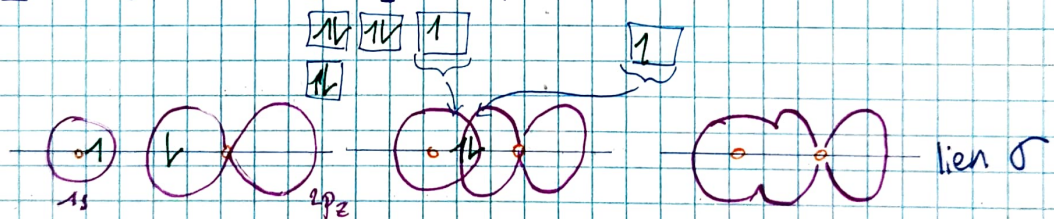
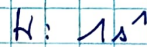
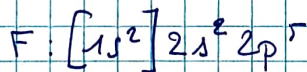
3.5.1 Règles du départ

- ① Lien chimique = recouvrement d'O. de valence
- ② max 2 e⁻ appariés peuvent être partagé entre 2 atomes dans chaque lien
- ③ Plus le recouvrement est important, plus le lien est fort
- ④ → lien **sigma** : recouvrement d'O le long de l'axe internucléaire
- ⑤ → lien **pi** : recouvrement d'O au dessus et en dessous (autour) du l'axe internucléaire

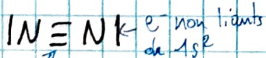
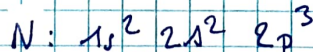
ex: H₂



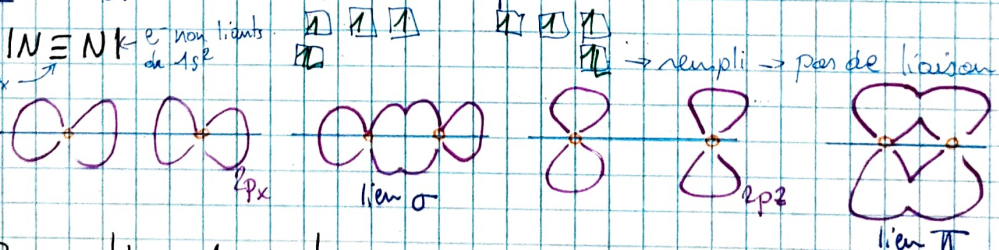
ex: HF(g)



ex: N₂ (g)



liens π des 2px, 2py, 2pz



3.5.2 Promotion de valence

La théorie du lien de valence tombe très vite face à des problèmes, par ex. avec le C: $1s^2 2s^2 2p^2$ et H: $1s^1$ pour former du CH₄. Pour ce faire, on va prendre un e⁻ de $2s^2$ pour le 'monter' à $2p^2 \Rightarrow$ C: $1s^2 2s^1 2p^3$: c'est la promotion de valence. Mais ça ne suffit pas.

3.5.3 Hybridations

- ⊙ Permet d'expliquer certaines structures ($H_2O, NH_3, C_2H_4, \dots$)
→ théorie d'hybridation atomiques
- ⊙ Mélange d'O.A pour former des orbitales spéciales utilisées dans une liaison
- ⊙ Minimiser la répulsion entre e^- (électrostatique + Pauli)
- ⊙ Principalement pour des éléments légers (C, N, O, F, ...)
- ⊙ Le # total d'orbitales est conservé
- ⊙ Prévoir une géométrie avec la th. du lien de valence
 - 1 Dessiner le modèle de Lewis
 - 2 Besoin d'une hybridation?
→ NON si les atomes s'assemblent selon la géométrie des O.A. originales (ex: $H_2S, PH_3, \dots$)

Me, C_6H_6, CO

C_2H_4, CH_3COOH

CH_4

PCl_5

SF_6, PCl_6^-

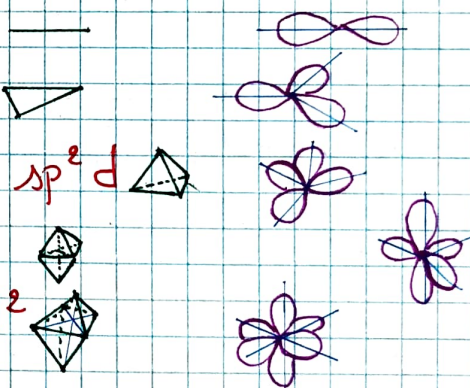
2 liens effectifs → hybridat° sp

3 liens effectifs → hybridat° sp^2

4 liens effectifs → hybridat° sp^3

5 liens effectifs → hybridat° sp^3d

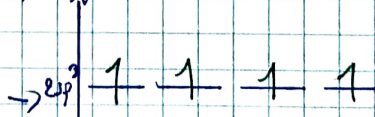
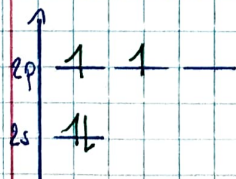
6 liens effectifs → hybridat° sp^3d^2



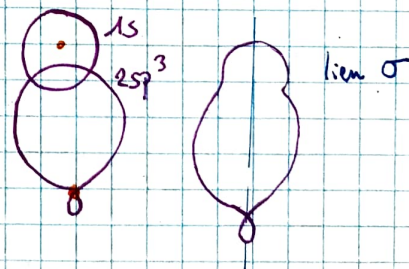
⊙ Exemples

sp^3 une orbitale s et 3 orbitales p → 4 O. sp^3

→ le C dans CH_4



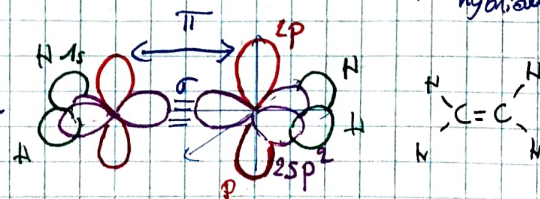
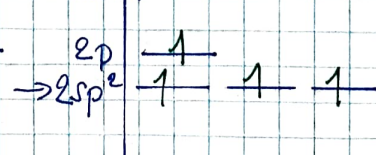
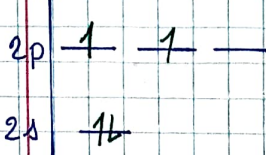
4 orbitales dégénérées (de même énergie) en forme tétraédrique



sp^2

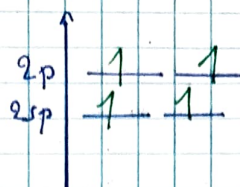
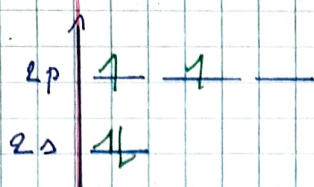
1 orbitale s et 2 orbitales p → 3 O. sp^2 et 1 orbitale p (non hybridées)

→ le C dans C_2H_4



② Il n'y a pas de liaison π sans liaison sigma σ

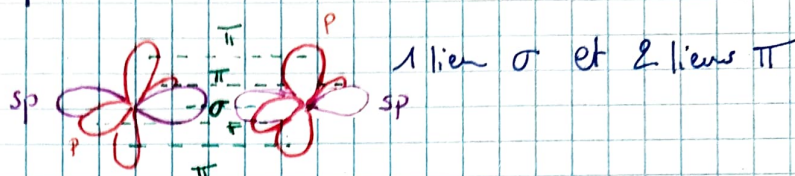
SP 1 orbitale s et 1 orbitales p $\rightarrow$ 2 o. sp et 2 o. p



ex: C_2H_2



ex: N_2 $\text{N} \equiv \text{N}$



SP³d 1 orbitale s, 3 orbitales p et 1 orbitale d $\rightarrow$ 5 o. sp³d

SP³d² 1 orbitale s, 3 orbitales p, et 2 orbitales d. $\rightarrow$ 6 o. sp³d²
ex: SF_6

3.6 Théorie des orbitales moléculaires

ex: $\text{O}_2(\text{g})$ avec un puissant aimant se colle à celui-ci.
car $\text{O}_2(\text{g})$ est paramagnétique (car e^- non appariés)

② Basée sur la mécanique quantique

③ combinaison des orbitales atomiques

3.6.1 Idées de départ

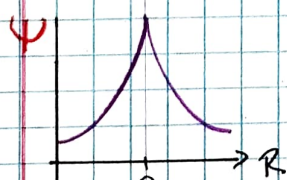
② Modèle du lien de valence: 1. O.M. = recouvrement 2 O.A.

③ Théorie des O.M.: représentée par une combinaison de 2 O.A. qui décrit la probabilité de présence d'un e^- d'une molécule en chaque point de l'espace. (L.C.A.O.)

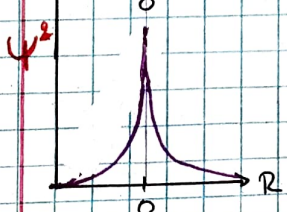
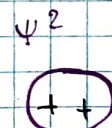
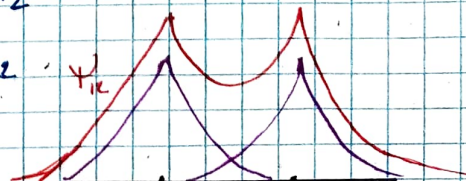
$\rightarrow$ satisfait Pauli et Hund

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

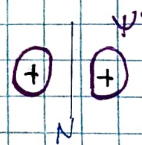
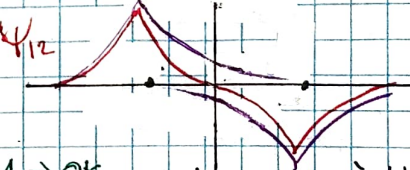
3.6.2 Molécule homonucléaire: H_2 .



$\psi_{12} = \psi_1 + \psi_2$
O.M. liante



$\psi_{12} = \psi_1 - \psi_2$
O.M. antiliante

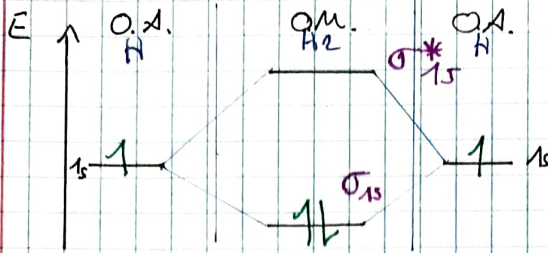


$\rightarrow$ 2 OM par 2 OA $\Rightarrow$ OK

Nœud où $\psi^2 = 0$

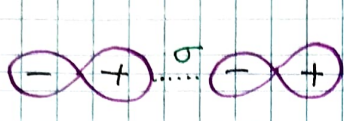
3.6.3 Diagrammes d'énergie des OM

1s



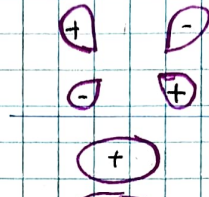
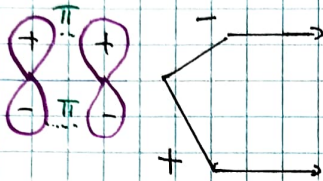
σ^* anti-liante
 σ liante

2p_x

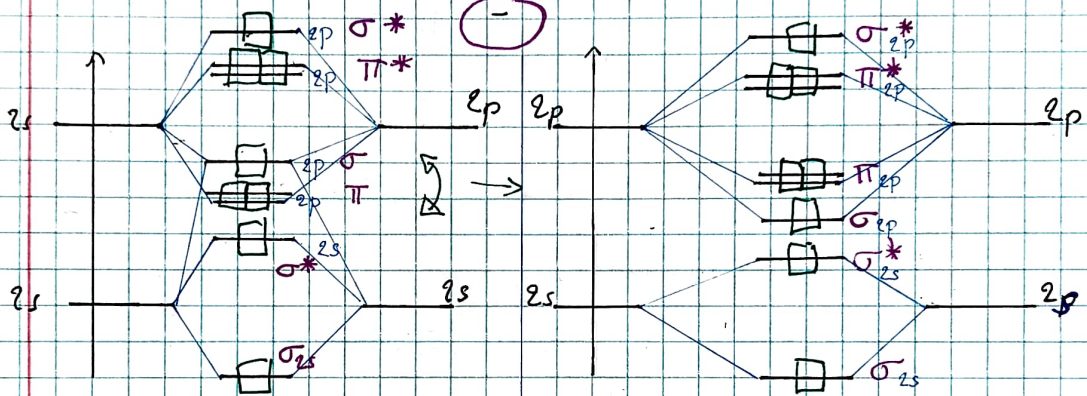


σ^* anti-liante
 σ liante

2p_y



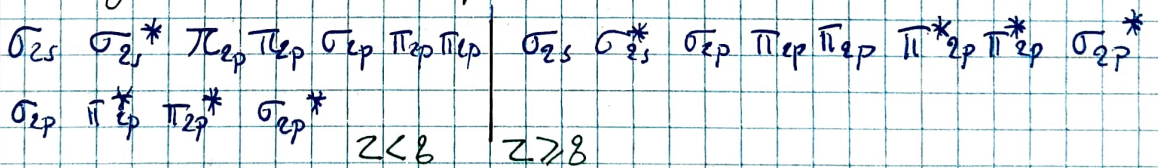
π^* anti-liante
 π liante



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

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

3.6.4 Configuration électronique de valence



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

→ représentatif de la force de liaison

3.6.6 Diamagnétisme et paramagnétique

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

diamagnétique: moment magnétique total $= 0$: 0 e^- non appariés

↳ dépend du $\#$ d' e^- célibataire

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

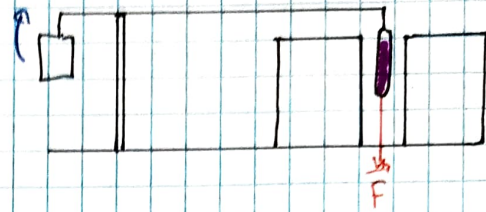
accroît le champ magnétique

① Une molécule diamagnétique placée dans un champ H crée un champ induit opposé à celui-ci.

② Balance de Gouy

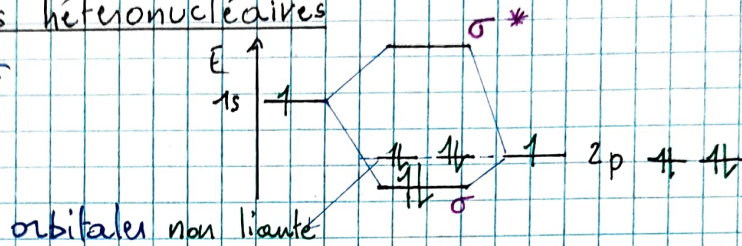
→ détecter les molécules dia et para-magnétique

→ crée une force $\vec{F}$ mesurable



3.6.7 Molécules hétéronucléaires

ex: NF



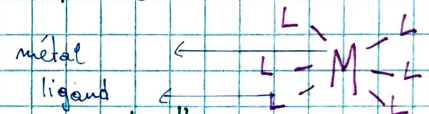
3.7 MODÈLE DU CHAMP CRISTALLIN

① A propos des éléments de transition

② les molécules présentent des liaisons coordinatives (complexes de coordination) ex: $Ni(CO)_4$, $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$

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

3.7.1 Hypothèse



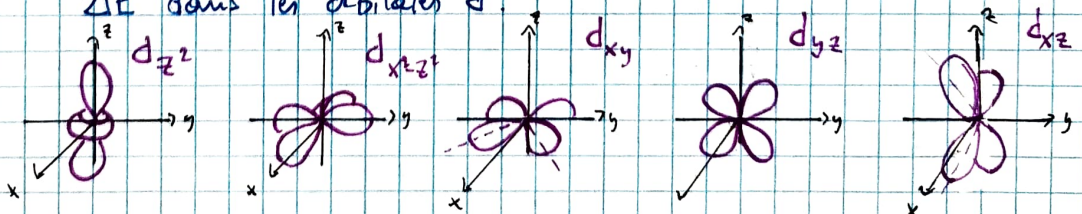
① Les ligands sont des charges négatives ponctuelles

② La liaison métal-ligand est entièrement ionique

③ Toutes les orbitales d ne sont pas déstabilisées de la même manière,

→ il y a une levée de dégénérescence (ou splitting): apparition d'une

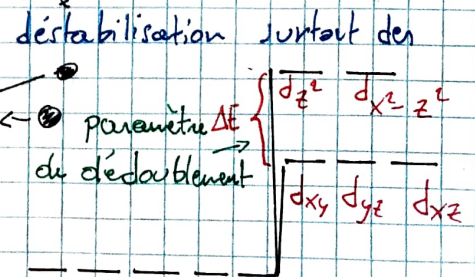
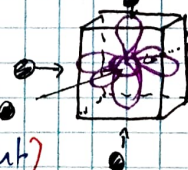
ΔE dans les orbitales d.



ex: 6 ligands sur les orbitales d:

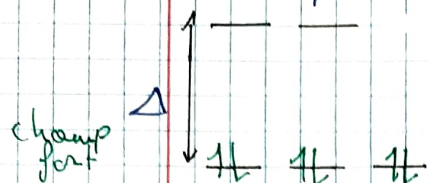
O.A. d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$

→ les autres orbitales seront moins déstabilisées

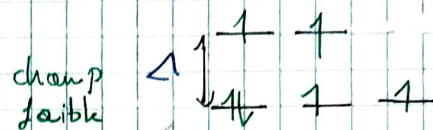


3.7.2 Information accessibles

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



→ bas spin car tous les e^- sont appariés



→ 4 e^- non appariés, permet d'expliquer le magnétisme

- ② Permet d'expliquer le dia/paramagnétisme des complexes de coordination (# d' e^- non appariés) et leur couleur (ΔE se trouve souvent dans la gamme d' E qui correspond aux photons perceptible par notre yeux)

$$E = h\nu$$

3.8 INTRO A LA SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE

- ② Transition d' E de vibration: il est possible d'absorber du rayonnement en excitant ces E . vibrationnelle. → quantifiée
- ② Transition d' E . de rotation: plus faible, s'ajoute aux vibration → interaction molécule - photon très compliquées
→ Spectre de bandes (>< spectre de raye par les atomes)

- ② Spectroscopie infrarouge

② Nombre d'onde (cm^{-1}): # de λ dans 1 cm

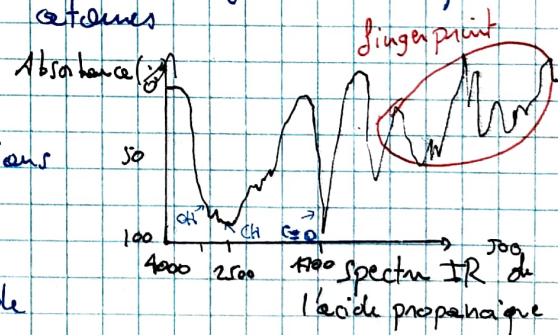
② Proportionnel à $1/E$.

→ permet de déterminer la structure de molécule inconnue:

② Fingerprint: trop complexe pour analyser

- ② Fluorescence

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



C-H → 3000

C=C → 1600

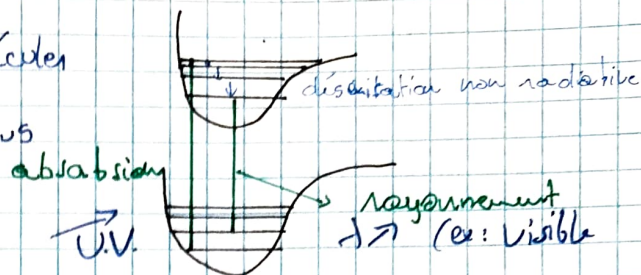
C≡C → 2200

C-O → 1200

C=O → 1700

O-H → 3620

On peut incorporer des molécules
argents pour la lentille plus
blanche



CHAPITRE 4 : ÉTATS DE LA MATIÈRE

4.1 L'ÉTAT GAZEUX

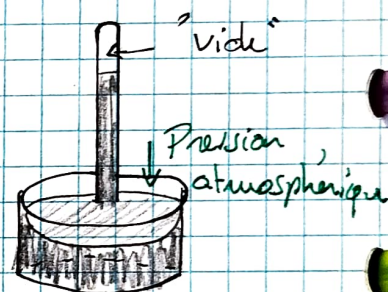
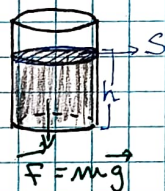
① Propriétés générales des gaz

- remplissent uniformément tout récipient
- "miscible" en toutes proportions
- exerce une pression sur leur environnement

② Baromètre de Torricelli (1643)

$$P = \frac{F}{S} = \frac{\overbrace{m \cdot g}^{\text{masse}}}{S} = \frac{\overbrace{\rho S h g}}{S}$$

$$P = \rho g h$$



③ Pression

① Force par unité d'aire

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

③ $1 \text{ atmosphère} = 1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 760 \text{ Torr}$
 $= 101\,325 \text{ Pa} \rightarrow p_{\text{normale}}$

④ $1 \text{ bar} = 100\,000 \text{ Pa}$ (pression standard)

4.1.1 Le gaz parfait

① Loi de Boyle: $P \cdot V = \text{constante}$ (à T° constante)

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

② Au niveau microscopique, la pression $\approx$ # de particules
qui frappent la surface

③ Un gaz parfait obéit à la loi de Boyle

④ Loi de Charles $V = bT$ où b est une constante de proportionnalité.

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