

I- Structure des ions monatomiques

I. 1) Critère de stabilité des éléments chimiques

On connaît de quelques éléments chimiques et leur configuration électronique (tableau périodique sur slides)

H	$1s^1$	1 e ⁻ manquant
Li	$1s^2 2s^1$	1 e ⁻ en trop
F	$1s^2 2s^2 2p^5$	1 e ⁻ manquant
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	2 e ⁻ manquants

⇒ critère de stabilité : les atomes s'écarteront ou perdent des électrons pour compléter leur couche électronique et ainsi ressembler au gaz noble le plus proche. on aboutit ainsi à :

- régle de l'octet : en règle générale, les éléments chimiques des blocs s et p s'écartent de 8 e⁻.
 - régle du duet : concerne essentiellement H, He, Li : ils s'écartent de deux électrons
- Ainsi, F⁻ et Li⁺ sont des ions stables

I. 2) Structure de Lewis

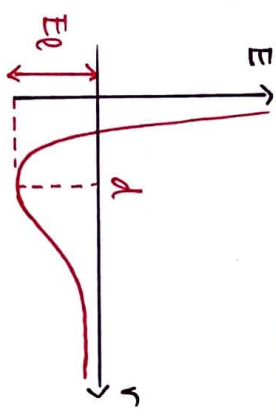


Maintenant que l'on a compris pour les ions, on va faire de même pour les molécules : elles consistent en un autre agencement des atomes pour respecter l'octet : le principe repose sur le partage d'électrons.

II - De l'atome aux molécules

II. 1) Liaison covalente

Pour atteindre l'octet, les atomes peuvent mettre en commun leurs électrons et former des doublets liants : c'est le modèle de la liaison covalente :



	A	B	r : distance entre les noyaux de A et B
C-C	150	340	d (pm)
C=C	130	615	Ee (kJ/mol)

⇒ à retenir : longueur de liaison qq 100 pm et énergie de liaison 300-600 kJ/mol.

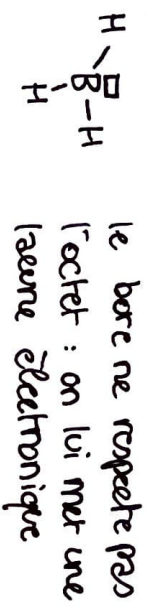
- rem : la longueur de liaison dépend de :
 - indice de liaison (double + courte qu'une simple)
 - de la taille des atomes mis en jeu dans la liaison

Représentation de Lewis :

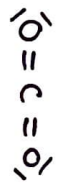
• eau : H₂O : 8 e⁻ de valence donc quatre doublets



borane : BH_3 : 6 e⁻ de valence



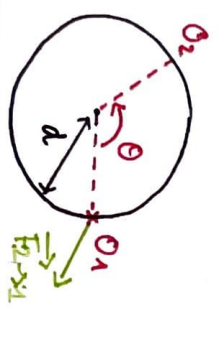
CO_2 : 16 e⁻ de valence : 8 doublets



On a compris comment représenter des molécules en 2D : on va voir ce qu'il est de la réalité physique en 3D.

II.2) Géométrie des molécules

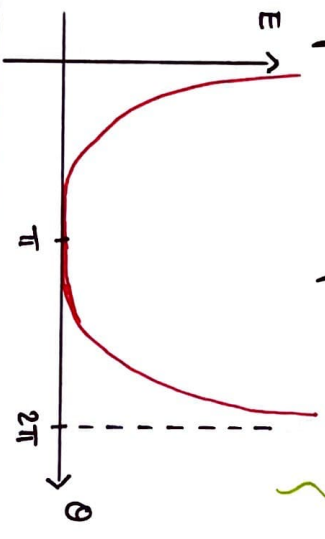
On part de l'exemple de la molécule de CO_2 : on peut la modéliser comme un centre C du carbone et les deux oxygènes qui sont placés sur une sphère de rayon d. Les nuages électroniques se représentant, on leur attribue chacun une charge fictive -q. La symétrie de révolution du problème nous permet de représenter le problème dans un plan :



$$\vec{F}_{1 \rightarrow 2} = \frac{+q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{O_1 O_2}}{O_1 O_2^3}$$

et

$$E = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 d a_0}$$



on comprend ici que la position qui minimise l'énergie est $\theta = \pi$: géométrie linéaire

utilisation de Avogadro pour représenter la molécule

on fait de même avec l'eau en prenant en compte les doublets non liants : figure de répartition tétraoédrique et géométrie courbée.

on peut discuter des limites du modèle avec l'angle de liaison \widehat{HOH} : tétraèdre parfait : $109,5^\circ$ } sur Avogadro

réalité : $104,5^\circ$

→ interprétation : les doublets représentent plus les hydrogène

rem : Avogadro utilise un champ de force pour représenter les interactions de liaison et aussi entre les groupes

ments (modèles courants en mécanique moléculaire)

* : en fait rigueur, c'est faux, on simplifie un peu le problème pour pouvoir tracer un graphique.

II.3) Polarité des molécules

On définit l'électronegativité d'un atome comme sa capacité à attirer les électrons lors de la formation d'une liaison chimique avec un autre atome.

rem : il y a plusieurs échelles pour la quantifier :

Pauling : définit pour 1 couple :

$$\Delta\chi_{AB} = 0,102 \left(E_{AB} - \sqrt{E_{AA} E_{BB}} \right)^{1/2}$$

→ la référence est le Fluor à 4.

Mulliken : $\chi = 0,319 \times \frac{A_e + E_i}{2}$

retenir $\chi_H < \chi_C < \chi_O$ - slide tableau périodique

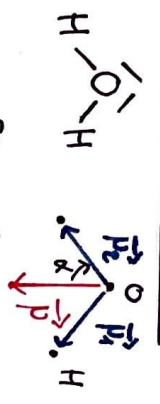
quand il y a une différence d'électronégativité, la liaison devient polaire.

$$\vec{p} = \delta N \vec{d}$$



$\mu_{OH} = 1,51 D$ où $4 D = \frac{1}{3} 10^{-28} C.m$

Molécule d'eau: Dioxyde de carbone:



$\mu = 2\mu_{OH} \cos(\alpha) = 1,85 D$

$\mu = 0$

Molécule polaire Molécule apolaire

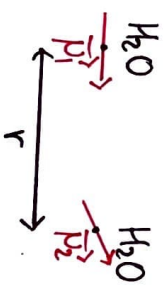
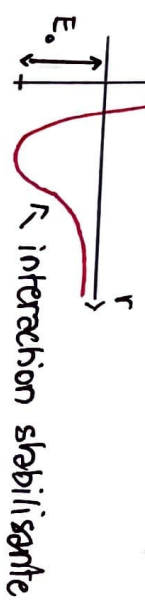
On a compris comment la géométrie des molécules pouvait influencer leurs propriétés de polarité: on va développer les interactions qu'elles peuvent exercer entre elles et voir quelles sont les implications sur les propriétés physiques macroscopiques des corps purs.

III - Cohésion intermoléculaire

III.1) Interaction de Van der Waals

dipôle permanent - dipôle permanent (Keesom)

↖ répulsion noyaux électroniques



retenir: interaction courte portée et $E_0 \sim 0,5 - 3 kJ/mol$

rem: Erad $\sim 1/r^6$, portée typique: 300 pm (Fossort)

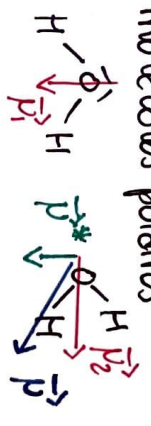
Potentiel répulsif de Lennard Jones en $1/r^{12}$

on peut définir le rayon de van der Waals, r_q

$E = E_0$: position d'équilibre

dipôle permanent - dipôle induit (Debye): un dipôle électrostatique crée un champ électrique qui peut venir polariser une molécule adjacente:

- 1 molécule polaire et l'autre apolaire
- 2 molécules polaires



$E_0 \sim 0,5 - 3 kJ/mol$

dipôle instantané - dipôle instantané (London)

interactions dues aux fluctuations des nuages électroniques qui font que les barycentres des charges \oplus et \ominus ne sont pas toujours confondus: on obtient $\vec{p}(t) + q \langle \vec{p} \rangle = \vec{0}$.

$E_0 \sim 0,5 - 30 kJ/mol$

rem: on n'a bde pas ici la notion de polarisabilité des molécules: $\vec{p}^* = \alpha \vec{E}$. on la con scrit en volume de polarisabilité $\alpha' = \alpha / 4\pi\epsilon_0$. $\alpha' \sim 10^{-30} m^3$ typiquement

généralement, gros atome \Rightarrow Fortement polarisable.

Application: Téb (eau) = $100^\circ C$

Téb (acide oléique) = $360^\circ C$

III.2) Liaisons hydrogène

Interaction attrachée qui se développe entre les espèces A-H et B où A et B sont fortement électro-négatifs

• B possède un doublet non liant

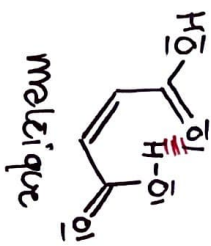
• exemple : N, O

↳ A-H...|B

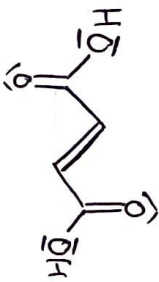
B vient stabiliser l'hydrogène en lui "cédant" une partie de son doublet puisque A a attiré une bonne partie de l'électron de l'hydrogène.

• DDG : entre 10 et 40 kJ/mol

• Application : température de Fusion de l'acide maléique (131°C) et fumarique (287°C)



maléique



Fumarique

• rem : on peut insister ici sur le fait que les interactions de Van der Waals ont lieu pour tous les états de la matière et qu'elles sont en partie responsables de la cohésion de la matière. Comme elles se font à faible distance, il y en a beaucoup de l'état solide, un peu moins de l'état liquide et beaucoup moins dans l'état gazeux.

• Ici, l'acide fumarique est solide tandis que l'acide maléique est solide, c'est parce que les liaisons H sont

plus énergétiques que les inf de Van der Waals qu'on ne réalise que sur elles.

Conclusion :

couverture sur l'étude des solvants et leurs propriétés de miscibilité : expliquer pourquoi l'eau et l'huile ne sont pas miscibles.