

LC2 : Liaisons intra et intermoléculaires (théorie de la liaison intramoléculaire, liaisons intermoléculaires, structures moléculaires)

Introduction

Problématique ...

bibliographie :

- Cours P. Frajman
- Chimie tout-en-un, PCSI, DUNOD
- Aspects de la chimie des composés macrocycliques : synthèse (chapitre 1) et utilisation de macrocycles pour la liaison spécifique métal-ligand (chapitre 2)
- Chimie quantique : Volatron, *Structure électronique des molécules, 1. De l'atome aux molécules simples* : modèle de Lewis et géométrie, limites (formes mésomères, molécule C_2 , O_2 , différence de libre rotation entre C_2H_6 et C_2H_4 , planéité de l'éthylène.

Programme :

1. (2^{nde}) Nombre d'électrons de valence des atomes des blocs S et P = chiffre des unités du numéro de la colonne où ils se trouvent dans le tableau périodique.
2. (1^{re}spé) Thème *Constitution et transformation de la matière*, Chapitre 2 *De la structure des entités aux propriétés physiques de la matière* :
 - section A *De la structure à la polarité d'une entité* : schéma de Lewis d'une molécule, d'un ion (Cl_2 , O_2 , H_2 , N_2 , H_2O , CO_2 , NH_3 , CH_4 , HCl , H^+ , H_3O^+ , Na^+ , NH_4^+ , Cl^- , OH^-) à partir de son nombre d'électrons de valence ; lacune électronique, charge formelle et géométrie des entités ; électronégativité des atomes et évolution dans le tableau périodique pour déterminer la polarité d'une liaison et d'une entité moléculaire à partir de sa géométrie
 - section B *De la structure des entités à la cohésion et à la solubilité/miscibilité d'espèces chimiques* : cohésion des solides ioniques et moléculaires par analyse des interactions entre entités, capacité de l'eau à dissocier une espèce ionique et solvater les ions + modélisation par une équation macroscopique, expliquer ou prévoir la solubilité d'une espèce chimique dans un solvant, choisir un solvant et mettre en oeuvre une extraction liq-liq, Entités qui composent un savon et propriétés,
3. (L1) Classification périodique des éléments

Logiciels

1. *Orbi-Mol* pour visualiser les courbes d'isodensité
2. visualisation de la géométrie d'une entité par un modèle moléculaire ou un logiciel de représentation : *Avogadro*

Difficultés, problématique :

1. Comment établir le schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion? Pourquoi BeH_2 apolaire et eau polaire? Peut-on prévoir la géométrie d'un entité?
2. Comment comprendre la stabilité de formation des molécules par rapport aux atomes séparés qui les constituent?
3. double condition d'interaction de 2 OA (recouvrement et énergie), construction et représentation conventionnelle des OM par interaction des OA de même type (s-s, s-p), caractériser une OM (liante, antiliante, non-liante; σ ou π), justifier la dissymétrie d'une OM par interaction de 2 OA d'éléments différents.
4. Comment expliquer les forces intermoléculaires, la cohésion des phases liquides, propriétés des solvants et solvatation des ions?

Notions :

- Modèle de Lewis (Gilbert Newton Lewis, chimiste américain) de la liaison intramoléculaire : avantage crucial du modèle : sa simplicité (un papier et un crayon VS informatique lourde de la chimie quantique) rapporté à son apport immense pour la compréhension et la prévision des transformations chimiques et des propriétés chimiques des entités. La formule moléculaire d'une entité est svu insuffisante pour déterminer leurs propriétés chimiques.
 1. Données expérimentales : Spectroscopie, diffraction des rayons X ont permis d'étudier l'organisation de la matière. Mise en évidence de structures de taille comparable à l'atome et issues de l'interaction entre plusieurs atomes = les édifices polyatomiques (ions et molécules). Stabilité des molécules évaluées par énergie de liaison ($E_{\text{cov}} \approx 100 \text{ kJ mol}^{-1}$) : tous les atomes d'une molécule ne sont pas liés. Géométrie précise de ces structures (tableau de distances interatomiques ($\approx 100 \text{ pm}$), dépendance à l'ordre de la liaison, arrangement spatial autour d'un atome central sous forme de polyèdre (méthode VSEPR)
 2. idée fondamentale : **liaison chimique est due à un partage d'électrons de valence entre atomes** (électrons de valence car ce sont les moins liés aux noyaux des atomes donc participent à leur réactivité), symbolisme de Lewis (doublet liant, non liant, électron célibataire, lacune) et lien avec les orbitales atomiques (les atomes dans les molécules sont traités de la même manière qu'isolément), notation symétrique mais il se peut le partage soit inégale (électronégativité permet de quantifier cette dissymétrie, de même que la notion de charge formelle)
 3. Point de départ = nombre d'électrons de valence de l'entité moléculaire donc nombre de doublets de valence (liants et non liants) **d** autour de chaque atome en respectant la règle du duet et de l'octet (stabilité de $\text{Ar}, \text{Cl}^-, \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}$) (tableau nombre de doublet de chaque type autour de chaque atome dans les molécules usuelles, marche bien pour l'oxygène et l'azote à partir de leur config) (exception à la règle de l'octet : composés déficients et hypervalents(exclus pour les composés de la deuxième période) (il n'existe pas de règle générale pour trouver le bon enchaînement d'atomes au sein de la molécule, cas des liaisons multiples (N_2 bcp plus difficile à rompre que Cl_2 et O_2) : liaisons doubles et triples et **indice de liaison** (corrélacion avec longueur de liaison et énergie en série carbonée et azotée), si $d < 4$ lacune électronique (BH_3 et orbitale vide du bore, AlCl_3), charge formelle : question de la répartition des charges dans CO_3^{2-} , bien qu'a priori c'est une propriété de l'ion dans son ensemble, charge formelle obtenue par différence entre

le nombre d'électrons de valence de l'atome et le nombre réel d'électrons dont il s'est entouré dans la molécule (exemple HO^- , H_3O^+ , Cl^- , O^{2-}), vrai aussi pour les molécules (eg acide nitrique HNO_3) : **séparation de charges**, à éviter pour la stabilité de la structure mais parfois inévitable, certaines représentations possibles ne pas fausses mais modélisent mal l'espèce chimique (très improbables), électrons célibataires NO : impossibilité de satisfaire la règle de l'octet, mais nécessité de ne pas la dépasser ; dépassement de la règle de l'octet, hypervalence (preuve par spectroscopie de SF_6 : ce composé ne possède que des liaisons S-F) : origine orbitalaire (peuplement d'orbitale 3d proches des 3s et 3p donc 9 orbitales pouvant contenir a priori autant de paires liantes) (exemple PCl_5 , hypervalence préférable : H_2SO_4 et expérience (liaison S-O plus courte que S-OH), ion ClO_2^-

4. Limite du modèle : mauvaise description des atomes du bloc d et f par le modèle de Lewis : marche pour MnO_4^- , CrO_3 , OsO_4 (trois oxydants en chimie organique) mais limite : FeCl_3 acide de Lewis alors qu'un électron célib
5. mésomérie : une molécule, bien qu'unique expérimentalement, est représenté le plus exactement possible par un ensemble de formules de Lewis = formes mésomères, eg HNCO_2^{2-} et acide nitrique, butadiène et longueur de liaisons et benzène (toutes les liaisons C-C y sont équivalentes), ions carbonates ; **attention elle contribue toutes aux propriétés de la molécule (géométrie par exemple)**. formalisme crochet et flèches, délocalisation d'électrons, règle de prédominance des formes mésomères : eg formaldéhyde. Symbole de mouvement électronique : Au sein d'une formule de Lewis : **Une flèche part toujours d'un doublet électronique** (non liant ou d'une liaison multiple). C'est un formalisme qui ne prétend pas décrire une réalité physique mais permet d'obtenir une forme de Lewis à partir d'une autre. Exemple ion carbonate CO_3^{2-} : flèche en cascade. **Système conjugué** en chimie organique : cation et anion allylique, système $\pi\sigma\pi$ (plus le système allylique à trois électrons pour les radicaux : alternance double liaison/liaison simple/ lacune ou doublet donc : mésomérie étendue sur plus de deux atomes. *paranitroaniline*. **Conjugaison est un facteur stabilisant et responsable de l'absorption UV-vis dans deux nombreux colorants.**
6. géométrie autour d'un atome A dépend du nombre d'atomes liés à A, noté X, et du nombre de doublets non liants autour de A, noté E (méthane tétraédrique, ammoniac pyramidale à base triangle, eau coudée, méthanal (pour la conservation des tissus) triangulaire). **Méthode de répulsion des paires électroniques des couches de valence** due à Gillespie. Nomenclature AX_mE_n : $p = m + n$ nombre de paires d'électrons de valence entourant l'atome A. La géométrie ne dépend que d'eux, qui s'arrangent sur un polyèdre par un principe de répulsion minimale. p définit le **polyèdre de coordination**, m définit la géométrie réelle de la molécule (Attention à ne pas confondre les deux). Projection de Cram pour représenter les structures. Ecart à la géométrie idéale : valeur des angles dans la série CH_4 , NH_3 , OH_2 : on affine en modulant la répulsion entre paires (les plus répulsives sont les plus proches de A donc les doublets non liants, et les paires doubles que les paires simples). 2 stéréoisomères de config possibles pour la bipyramide à base triangle : eg IOCl_3 . Evaluation des deux stabilités. Eg NO_3^- . Autre exemple : amine de la liaison peptidique (la géométrie réelle est une moyenne entre les deux géom : **la molécule est presque plane**)
7. polarité des molécules : ion espèce chargée => champ électrostatique autour de lui. Mais une molécule est neutre? comment comprendre son interaction élec-

trostatique avec d'autres charges? Réponse : inhomogénéité de répartition des charges négatives et positives, décrites par un moment dipolaire (approximation dipolaire) Schéma page 189 de LiCl. Molécules polyatomiques : approx de la somme des moments dipolaires de liaison (limitée par l'existence de doublets non liants, cf Hollas, car on ne considère que les liaisons). Eg BeH_2 et H_2O : une molécule avec un centre de symétrie de possède pas de moments dipolaires.

8. modèle de Lewis pour la réactivité : exemple d'une réaction entre une lacune et doublet non liant (eg $\text{H}^+ + \text{HO}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$, $\text{BH}_3 + \text{H}^- \longrightarrow \text{BH}_4^-$, exemple d'une rupture hétérolytique de liaison d'un dérivé halogéné. Formalisme des flèches symbolisant le mouvement de ses doublets pour la formation ou la rupture de liaisons
9. conclusion : **l'exemple de l'eau** permet d'illustrer toutes ces notions
10. limite du modèle de Lewis (comme tout modèle) : la planéité de la molécule d'éthène.

— Modèle quantique de la liaison covalente au sein d'un molécule

1. Approximations : Born-Oppenheimer, orbitaire (OM= fonction d'onde mono-électronique), LCAO (OM exprimée sur la base des OA de valence (comme pour Lewis) des atomes de la molécule)
2. molécule diatomique homonucléaire : interaction de 2 OA sur 2 centres (exemples concrets : H_2 , H_2^+ , He_2^+ , HHe^+), expression de chaque OM $\varphi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2$, normalisation, recouvrement ($S_{\text{typique}} = 0,5 - 0,6$, S dépend de la distance internucléaire) et analyse de Mulliken de la densité électronique : $1 = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S$, forme des OM par symétrie et représentation de φ_+ (**orbitale liante, deux OA sont en phase**) et φ_- (**orbitale antiliante, plan nodal, noeud**) pour 2 OA 1s, méthode des projections et paramètres (à interpréter) pour les calculs des énergies des OM, diagramme d'OM, conclusion : l'interaction de 2 OA sur 2 centres forme 2 OM (généralisation : par interaction de n OA on obtient n OM), l'une stabilisée et l'autre destabilisée, la force de l'interaction est fonction de la stabilisation ($\propto S$, cas particulier du recouvrement nul), OM σ (recouvrement axial) et π (recouvrement latéral).
3. molécule diatomique hétéronucléaire (par analogie avec le cas précédent) : stabilisation et déstabilisation $\propto \frac{S^2}{\Delta\epsilon}$
4. Application à des systèmes diatomiques simples (He_2 , H_2 et ions moléculaires) : règles de remplissage, interactions à 2 (2 électrons partagés entre deux atomes = modèle de Lewis) ou 4 électrons, conclusion : interaction toujours stabilisante à 2 électrons et destabilisante à 4, indice de liaison pour les espèces diatomiques (nombre de doublets liants entre 2 atomes, cohérence avec le schéma de Lewis), énergie totale de la molécule pour un état électronique donné (courbe de Morse de H_2) : explication d'un équilibre stable de la molécule à une distance optimale = longueur de liaison 74 pm contrairement à l'état excité : donc molécule se dissocie à l'état excité, interaction à 1 ou 3 électrons : stabilité de H_2^+ contrairement à Lewis et calcul de l'indice de liaison et énergie d'interaction, instabilité de HHe^{2+} à cause de la forte répulsion électrostatique internucléaire, interactions à 3 électrons (HHe se dissocie spontanément et He_2^+ stable).
5. Étude du recouvrement : symétries, distance internucléaire et orientation : étude des cas $\langle 1s/1s \rangle$, $\langle 2p/2p \rangle$ et $\langle 2p/1s \rangle$, recouvrement axial et latéral, recouvre-

ment nul par symétrie (par rapport à une opération de symétrie (réflexion, inversion, rotation et rotation propre de la molécule)) et exemples (symétrie d'une molécule diatomique), **Principe de symétrie** : seules des OA possédant les mêmes propriétés de symétrie par rapport à l'ensemble des éléments de symétrie de l'édifice peuvent interagir, cas d'un centre de symétrie (notation gerade et ungerade)

6. Quelques applications : édifices plans (2 groupes d'OA orthogonaux : les symétriques et les antisymétriques \implies OM σ et OM π , importance des OM π pour la réactivité (OF), lien avec schéma de Lewis des doubles et triples liaisons, **système π de l'éthène** (indice de liaison π , justification de la planéité expérimentale de la molécule par maximisation du recouvrement latéral pour minimiser l'énergie, imprévisible par VSEPR), **système π du méthanal** (lien avec électrophilie du carbone du carbonyle), système π de l'éthyne (acétylène) (un triple liaison $C\equiv C$, $C\equiv N$ est toujours constituée d'une liaison σ et de deux liaisons π)

— Liaisons intermoléculaires

1. Modélisation des systèmes étudiés : car complexité (multiples charges qui sont en mouvement dans les entités (electrons en mouvement perpétuels au sein d'un atome) et au sein de la phase liq par ex) : ion = sphérique qui crée le champ électrostatique d'une charge ponctuelle; molécule : moment dipolaire et/ou moment dipolaire induit. Limitation à deux entités dans le vide. (introduction du rôle du solvant par sa constante diélectrique)
2. interactions ionique ($E_{\text{ion}} \approx 100 - 600 \text{ kJ mol}^{-1}$) : interactions attractives et stabilisantes. exemple cristaux ioniques
3. interaction ion/dipôle : attractive et stabilisantes, dépendent de T, de la distance, exemple solvation des ions dans l'eau
4. interaction de VDW ($E_{\text{VDW}} \approx 1 \text{ kJ mol}^{-1}$) : attractive et stabilisante, dépend de T, type Keesom.
5. **Expérience** : Dioxygène ou diazote apolaire légèrement solubles dans l'eau. Donc il existe interaction entre ces entités. Moment dipolaire induit (schéma) et polarisabilité (exprimée en volume \approx volume de la mol), lien avec le volume des atomes de la molécule (eg Cl_2 , Br_2 , I_2 , interaction type DEBYE.
Insister que les énergies de VDW sont très inférieures aux énergies mises en jeu dans la rupture de liaisons chimiques : ces interaction sont responsables de l'organisation des entités moléculaires mais non de leur rupture.
6. **expérience** : CNTP I_2 solide, Br_2 liq. Il est possible de liquéfier O_2 gaz ou He gaz. Donc il existe interactions attractives entre molécules apolaires. Dipôle instantané. Interaction de dispersion ou de type LONDON, dépend de la polarisabilité
Les 3 types d'interactions de VDW interviennent en même temps, mais prédominance dans certains cas : ex eau (KEESOM, petite molécule peu polarisable) VS ammoniac et HCl VS HI
7. répulsion électrostatique et en nuage électronique et noyau, distance d'équilibre (rayon de VDW).
8. liaison Hydrogène (ou pont) : expérience T_{fus} de H_2O , HF, NH_3 liaison dirigée, $E_{\text{H}} \approx 10 - 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ et plus longue qu'une liaison cov, avec atome d'azote, de fluor ou d'oxygène, ou anion. Stabilisante. Cq pour les propriétés physique et structurales

9. Application aux propriétés physique : Température de fusion ou d'ébullition des corps purs (série des gaz nobles), courbes avec 3 exceptions dues aux liaisons H. Liaison H intramol et acide maléique et fumarique, structure de la glace : arrangement tétraédrique des atomes d'H autour de O, glace flotte sur l'eau; acide acétylsalicylique, double hélice d'ADN et structure des protéines : cohésion entre bases azotées, polymère Kevlar : chaînes rigide plane (conjugaison) et organisée entre elles par feuillets (liaison H) => matériau très résistant, spectroscopie : liaison OH libre (en phase gaz) bande fine à 3600 cm^{-1} VS 3300 cm^{-1} OH lié en phase liq : du à l'affaiblissement de la liaison covalente OH engagé dans la liaison H
10. application aux techniques d'analyse et de séparation : les chromatographies (interaction entre espèces et 2 phases); molécules cages et éther couronnes. Chiralité.

Exemples quotidiens

1. polarité de la molécule d'eau : un ballon de baudruche frotté sur de la laine acquiert un charge électrique qui crée un champ électrique à son voisinage : le ballon dévie alors un filet d'eau. Explication de cette interaction par la polarité de la molécule d'eau.
2. schéma de Lewis du cyanure d'hydrogène gaz asphyxiant à l'odeur d'amande amère (Hercule Poirot, Agatha Christie), ou du phosgène (arme chimique pendant la 1ere GM), ou de l'acide hypochloreux (désinfectant dans l'eau de Javel)
3. Le saunier Vendéen récolte du sel = NaCl solide. Il est très soluble dans l'eau (330 g l^{-1}).
4. la bouillie bordelaise : sulfate de cuivre dans l'eau.
5. le savon est le produit d'hygiène le plus anciennement utilisé. Les bulles de savons sont étonnantes : structure microscopique très organisée. De quelles espèces sont elles constituées ? Le savon ne mousse pas dans l'eau salée.
6. Phospholipide= molécule amphiphile (amphi = double) formant la membrane des cellules (bicouches lipidiques ou liposome) (cf schéma). Utilisé par l'industrie pharma pour délivrer des principes actifs dans les cellules.
7. fusion du saccharose solide ($T_{\text{fus}} = 186\text{ }^{\circ}\text{C}$) avant caramélisation, contrairement à NaCl ($T_{\text{fus}} = 801\text{ }^{\circ}\text{C}$)
8. extraction liq-liq du menthone contenue dans l'huile essentielle de menthe poivrée (à partir de toluène ou cyclohexane), ou extraction des pigments d'épinard par le dichlor, ou extraction de la caféine (alcaloïde naturel) soluble dans l'eau par le dichlo
9. Primo Levi, *Le système périodique*, extrait à propos du colorant rouge d'un rouge à lèvres.

expérience :

1. détermination de la cmc du SDS par conductimétrie (interprétation de l'expérience par la conductivité du sodium qui est le plus mobile : au début monomère de SDS donc Na^+ responsable de la conductivité (espèce la plus mobile dans la solution); puis micelle gros objet très chargé donc retient beaucoup les ions sodium et diminue leur mobilité. Attention la surface du bécher n'est pas un facteur de variation de la cmc)

titres possibles :

1. reconnaissance moléculaire :

Ouverture :

—

Plan détaillé :

I.

1

II.

III.

Questions :

—