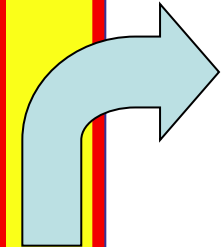


Organisation des transparents



IMPORTANT



Définitions : A retenir



Important : techniques, résumés,
rappels



Démonstration



Analogie : Images pour vous aider à
comprendre



Culture : ne peut faire l'objet d'une
question

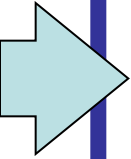
UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON -1

1^o Année de Santé : UE1

Architecture de la matière Atomes et Liaisons

Dr. Raphaël TERREUX

Plan du chapitre

- 
1. Chapitre 1 : L'atome
 2. Chapitre 2 : Les liaisons
 1. Lewis
 2. V.S.E.P.R.
 3. Moment dipolaire
 3. Chapitre 3 : Orbitale Moleculaire
 1. Orbitale Moléculaire
 2. Hybride (Valence Bond)
 4. Chapitre 4 : Thermodynamique
 5. Chapitre 5 : Equilibre

2. Introduction

- 1) Sans liaison chimique entre atomes
↳ Toute la matière serait un gaz !
- 2) H_2 est plus stable que 2 atomes isolés H
 $H + H \rightleftharpoons \text{Molécule} : \text{réaction exothermique}$
Molécule H_2 : stabilité = 436 kJ/mol
- 3) Dissociation de N_2 en atomes : 946 kJ/mol = énorme
Dissociation impossible (*) à température ambiante
(*) *Sauf enzyme !*
- 4) Au contraire : Gaz rares $\Rightarrow$ pas de molécule

2. Introduction

Liaison chimique = Nouveau concept : obligation

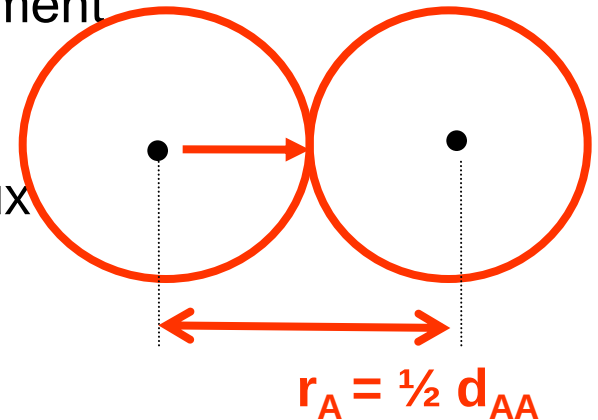
Deux atomes s'unissent $\Rightarrow$ liaison

Molécules plus stables que les atomes

Distance entre atomes : caractéristique de l'élément

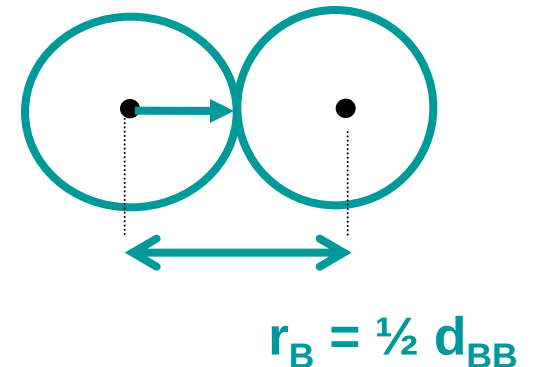
Molécule A-A

Définition du rayon : $\frac{1}{2}$ distance entre les noyaux



Molécule B-B

Définition du rayon : $\frac{1}{2}$ distance entre les noyaux



2. Introduction

Liaison chimique = Nouveau concept : obligation

Deux atomes s'unissent $\Leftrightarrow$ liaison

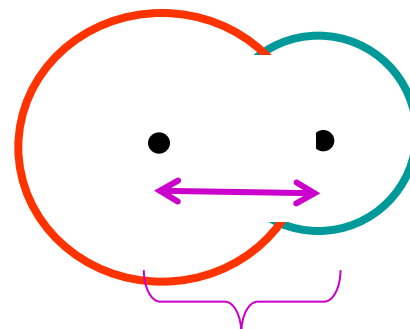
Molécules plus stables que les atomes

Distance entre atomes : caractéristique de l'élément

Molécule A-B

Distance inter-atomique = distance entre les deux noyaux

Longueur de liaison $d_{AB} \approx r_A + r_B$



MAIS systématiquement
Distance inter-atomique

$$d_{AB} = r_A + r_B - \varepsilon$$

$$d_{AB} < r_A + r_B$$

ε dépend de la différence des électronégativités de A et B

Atomes un peu chargés $A^{+\delta}$ et $B^{-\delta}$

D'où attraction et raccourcissement de la liaison

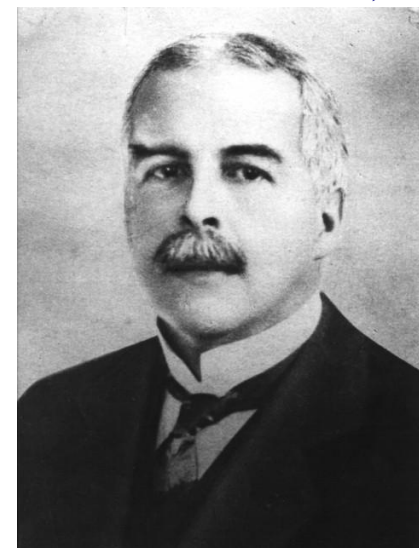
Les atomes ne sont pas des sphères dures !

2.1: Modèle de Lewis

Lewis s'appuie sur l'expérience et sur une hypothèse

Expérience :

- 1) Tous les atomes sont liés en molécules stables
- 2) Gaz rares : structure à 8 électrons externes ($\neq$ He)
8 électrons $\Leftrightarrow$ pas de liaison



Hypothèse

Structure à 8 électrons = structure « magique »

Atomes : tendance à acquérir cette structure

Formation de liaisons : partage d'électrons externes pour en avoir 8
8 électrons dans la zone de valence forment un octet

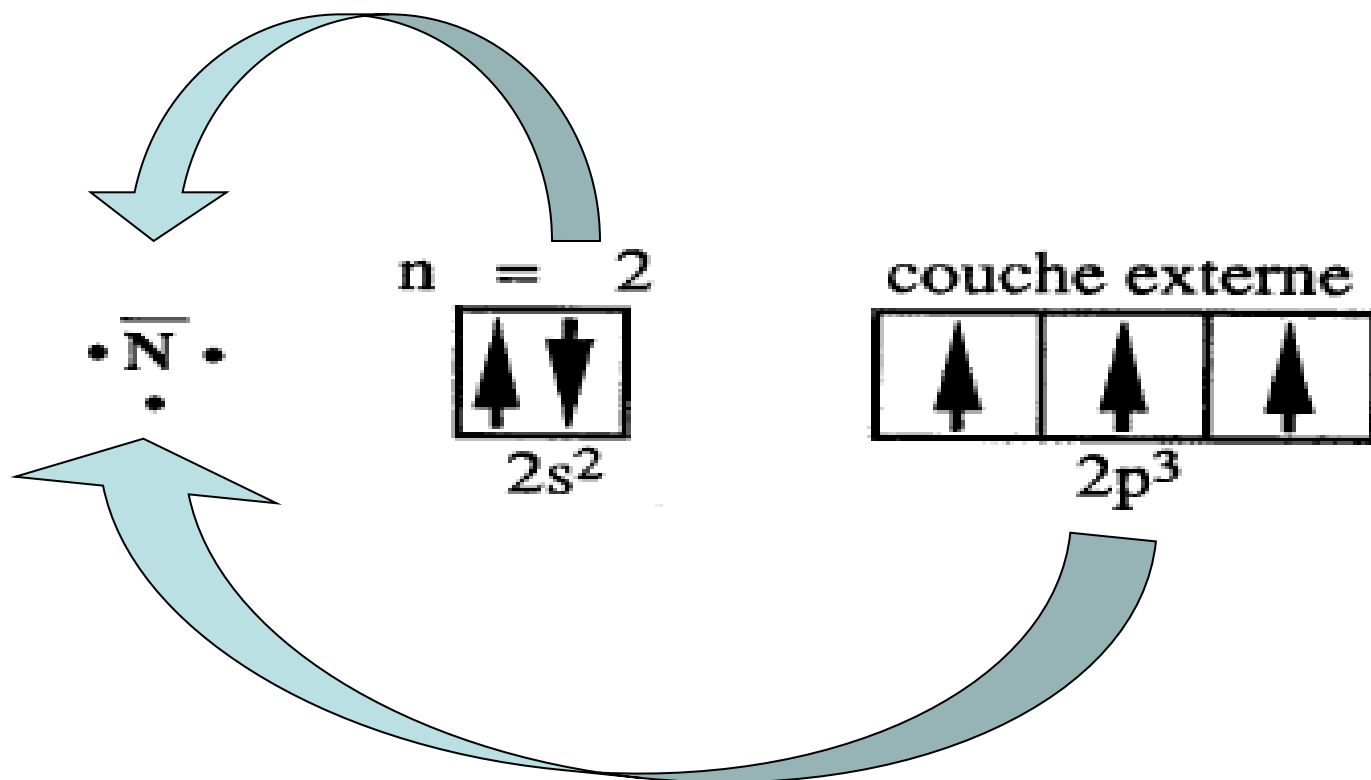
Règle de l'octet

Représentation : convention

- 1) Electrons externes de valence seuls représentés
- 2) Doublets APPARIES représentés par un TRAIT : —
- 3) Electrons non appariés représentés par un POINT : •

2.1: Modèle de Lewis

1 doublet d'électrons = 1 « trait »



3 électrons célibataires = 3 « points »

2.1: Modèle de Lewis

Existence de liaisons multiples :

Très courant en chimie organique

Nécessité d'une écriture suivant le modèle de Lewis

Condition : atome doit posséder plusieurs e(-) célibataires !

Liaisons covalentes multiples

Liaisons doubles $A=A$, $A=B$ et triples $A\equiv A$, $A\equiv B$

Lewis = modèle à UN atome central



2.1: Modèle de Lewis

Charges formelles: on définit une charge formelle q_i portée par un atome i dans une molécule ou un ion (oxygéné, halogéné)

$$q = v - e - d$$

v = nombre d'électrons de valence de l'atome isolé

e = nombre d'électrons de l'atome participant aux liaisons selon Lewis

(Remarque : les doublets de liaisons sont également partagés entre les deux atomes $\forall$ électronégativités??)

(d) = nombre d'électrons dans les doublets libres portés par l'atome

2.1: Modèle de Lewis

Méthode pour écrire une structure de Lewis satisfaisante :

Etape 1 :

Calculer le nombre total N d'électrons de valence de la molécule
S'il s'agit d'un ion ajouter le nombre de charge(s) de cet ion

Etape 2 :

Déduire le nombre $n = N/2$ de paires d'électrons correspondant

Etape 3 :

Écrire les symboles chimiques des atomes de façon à montrer leur place dans la molécule.

L'atome central est celui dont l'énergie d'ionisation est la plus faible
 $\Leftrightarrow$ électronégativité la plus faible.

Les atomes se distribuent de façon la plus symétrique autour de l'atome central.

IMPORTANT

2.1: Modèle de Lewis

Méthode pour écrire une structure de Lewis satisfaisante :

Etape 4 :

Placer un doublet électronique entre chaque couple d'atomes liés. Puis calculer le nombre de paires électroniques n' non utilisées

Etape 5 :

Utiliser les n' paires restantes pour compléter l'octet de chaque atome terminal (sauf pour H), puis dans un deuxième temps de l'atome central.

S'il n'y a pas assez de doublets, former des liaisons multiples

Etape 6 :

Calculer les charges formelles des différents atomes

Calculer $\sum |q_i|$.

Sélection de la structures la plus probable :

1. La ou les structures les plus probables auront la somme la plus faible.
2. Les charges formelles respectent les électronégativités

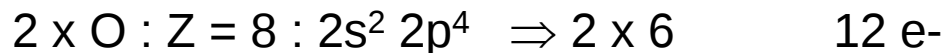
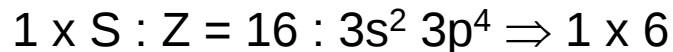
2.1: Modèle de Lewis

- Dans le cas d'un **atome central** appartenant à une **période ≥ 3** (cases « d » sur la couche de valence), la règle de l'octet peut être enfreinte
L'atome central peut s'entourer de 8 à 18 électrons
- En ce cas on peut écrire d'autres formules de Lewis, mais la formule de Lewis la plus plausible est alors celle pour laquelle :
 - a) $\sum |q_i|$ est minimum
 - b) les charges formelles respectent les électronégativités
- Dans le cas de Be ou d'un atome appartenant à la colonne 13, l'atome central peut avoir un déficit d'électrons par rapport à l'octet :
Ex: BeH_2 , BH_3 , AlCl_3

2.1: Modèle de Lewis

Exemple : SO₂

Etape 1

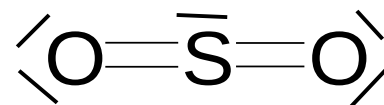
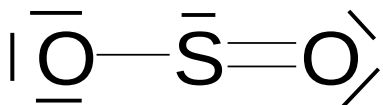


Etape 2 : 18 e- soit **9 paires**

Etape 3,4 : S moins électronégatif que O $\Rightarrow$ donc S atome central



Etape 5 : Respecter la règle de l'octet (8 ou 18 e)



Etape 6 : Calcul de la charge formelle

Structure I

$$\text{S} : 6 - 2 - 6/2 = +1$$

$$= \text{O} : 6 - (4 + 4/2) = 0$$

$$- \text{O} : 6 - (6 + 2/2) = -1$$

$$\sum \text{Cf} = +1 - 1 = 0$$

$$\sum |\text{Cf}| = 2$$

Structure II

$$\text{S} : 6 - 2 - 8/2 = +0$$

$$= \text{O} : 6 - (4 + 4/2) = 0$$

$$\sum \text{Cf} = 0 + 0 = 0$$

$$\sum |\text{Cf}| = 0$$

Structure la plus probable ? Structure II

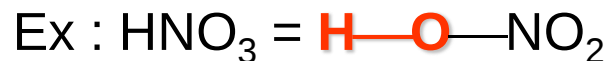
2.1: Modèle de Lewis

Remarques :

- *Quelques observations utiles :*

Les atomes d'halogène « terminaux » sont toujours liés à l'atome central par des liaisons simples

Dans les oxacides les atomes d'hydrogène acide sont liés aux atomes O qui sont eux-mêmes liés à l'atome central



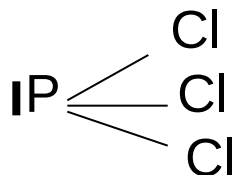
A l'exception de CO (monoxyde de carbone), les atomes d'oxygène ou de soufre terminaux forment :

- soit une liaison simple (ils sont alors porteurs de 3 doublets libres)**
- soit une liaison double (ils sont alors porteurs de 2 doublets libres)**

2.1: Modèle de Lewis

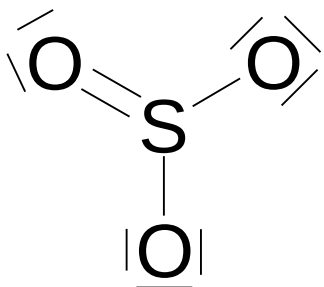
Mésomérie et résonance

PCl_3 : une seule écriture

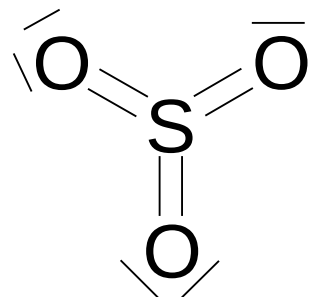


Trioxyde de soufre SO_3 : difficultés d'écriture

On est amené à écrire des formules mésomères lorsque l'on peut écrire des formules de Lewis qui diffèrent au niveau de répartition électronique



Règle de l'octet vérifiée
pour O et pour S

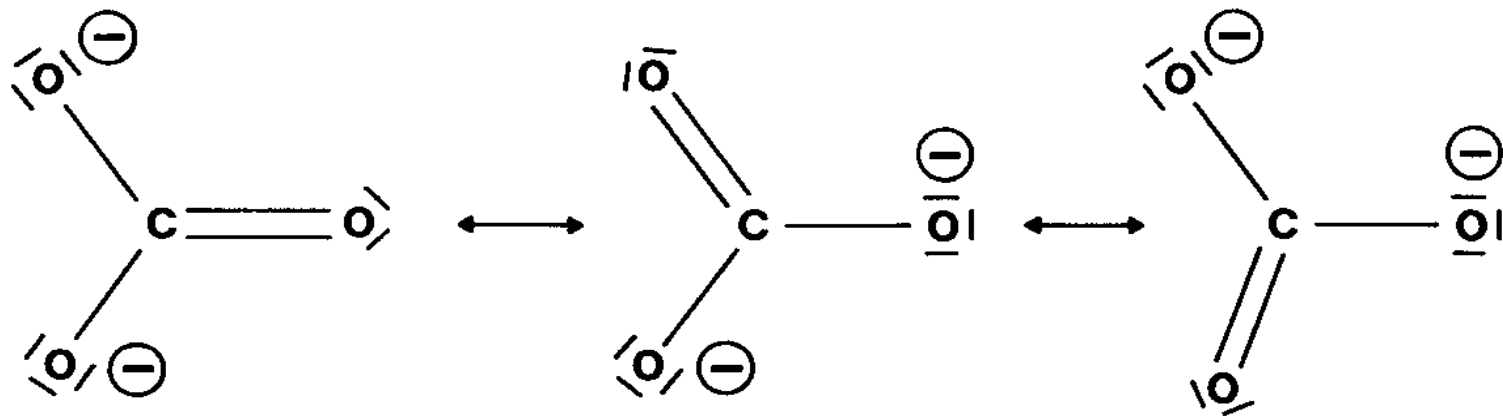


Cas particulier de mésomérie : hybride de résonance

On a recours à la résonance entre différentes formules de Lewis ayant le même nombre de liaisons et ne différant que par la répartition de ces liaisons pour traduire l'équivalence de certains atomes : cas de SO_3

2.1: Modèle de Lewis

Modèle de Lewis et mésomérie : structure de résonance
Ion carbonate CO_3^{2-}

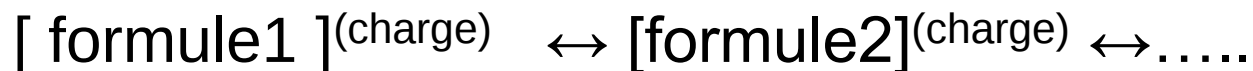


Ces écritures sont appelées **structures de résonance**
On symbolise cela par $\longleftrightarrow$: ce n'est pas un équilibre !
Aucune structure n'existe : ce n'est qu'une **représentation**

2.1: Modèle de Lewis

Mésomérie et résonance

- ♦ La résonance correspond à un mélange de structures ayant le même nombre d'atomes mais des agencements d'électrons différents.
- ♦ La participation de chaque formule résonante, à la forme globale, peut être différente
- ♦ **La résonance abaisse l'énergie de la molécule**
- ♦ La (les) formule(s) de résonance prépondérante(s) est (sont) celle(s) qui est (sont) la (les) plus stable(s)



Hybride de résonance

2.1: Modèle de Lewis

Insuffisance de la théorie de Lewis

1) Règle de l'octet pas toujours respectée

a) LiH (2 e-) BeH₂ (4 e-) BH₃ (6 e-) : déficit en électrons

b) Éléments des troisième et quatrième périodes : P, S, Cl, Br

PF₅, SF₆, BrF₇ : Excès d'électrons : 10, 12 voire 14

Composés dits hypervalents : intervention des OA 3d

2) Existence de molécules et radicaux à nombre impaire d'électrons

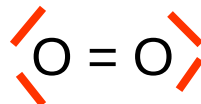
ClO₂, NO, NO₂ Il y a 1 e(-) célibataire ⇒ doublet ?

R°, RO°, R-O-O° etc...

3) Molécule O₂ paramagnétique

Présence d'électrons célibataires

Incompatible avec l'écriture :



Modèle de Lewis = impasse totale

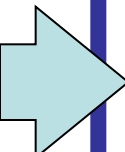
4) Molécule CO polarisée en sens inverse



C serait plus électronégatif que O ?

5) Introduction de la mésomérie

Elle n'existe pas « per se » : c'est une pure invention des chimistes

- 
1. Chapitre 1 : L'atome
 2. Chapitre 2 : Les liaisons
 1. Lewis
 2. V.S.E.P.R.
 3. Moment dipolaire
 3. Chapitre 3 : Orbitale Moleculaire
 1. Orbitale Moléculaire
 2. Hybride (Valence Bond)
 4. Chapitre 4 : Thermodynamique
 5. Chapitre 5 : Equilibre

2.2: V.S.E.P.R.

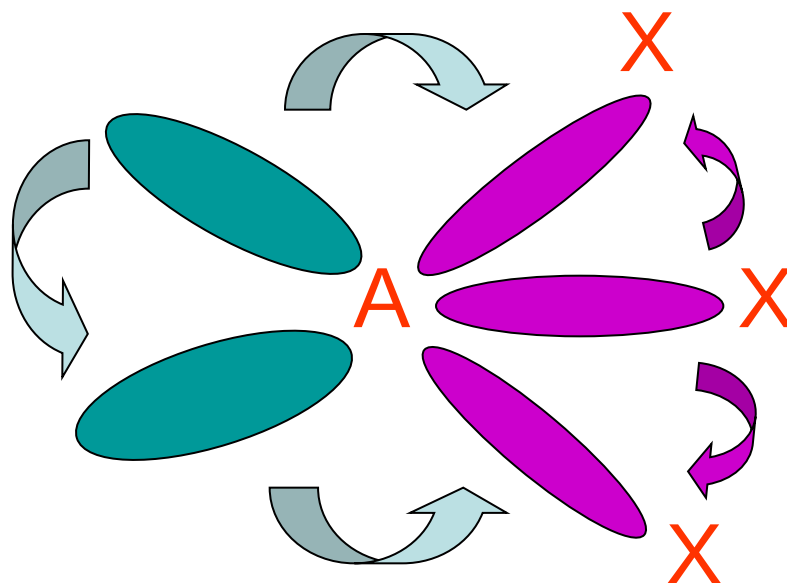
Géométrie des molécules : théorie VSEPR (1950)

Valence Shell Electron Pair Repulsion

Molécules : assemblages d'atomes = de doublets

Doublets : ensemble de charges se repoussant

Doublets multiples $\Leftrightarrow$ **Répulsions multiples**



Molécule **AX_3** : **3 doublets liants A-X** + **2 doublets non liants sur A**

Répulsions $\Leftrightarrow$ géométrie à énergie minimale

S'appuie sur le modèle de Lewis

2.2: V.S.E.P.R.

Règles : Molécules AX_n

On définit un atome central A et les autres notés X

1) On compte le nombre « n » d'atomes X liés à A

Que la liaison A-X soit simple ou $A=X$ double ou $A\equiv X$ triple

2) On compte le nombre de doublets libres « m » restants sur A,
notés E_m

4) $p = n + m$ = nombre total d'atomes + doublets non liants

On divise alors l'espace en « p » zones

Chaque atome ou doublet définit une zone, une direction de l'espace

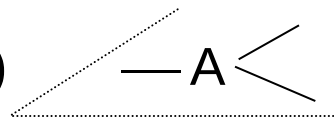
5) Selon « p » $\Rightarrow$ géométrie des doublets autour de A

2.2: V.S.E.P.R.

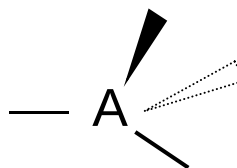
Selon « p » $\Rightarrow$ géométrie des doublets autour de A

$p = 2 \Rightarrow$ angles **180°** (linéaire) — A —

$p = 3 \Rightarrow$ angles **120°** (trigonal plan)

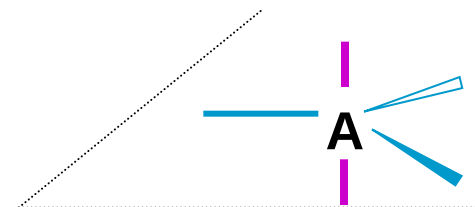


$p = 4 \Rightarrow$ angles **109,5°** (tétraèdre)

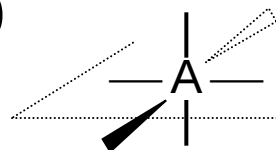


$p = 5 \Rightarrow$ angles **120° + 90°** (biprisme trigonal)

positions **axiales**
et **équatoriales**



$p = 6 \Rightarrow$ angles **90°** (octaèdre)



Positions axiales et
équatoriales
équivalentes ici

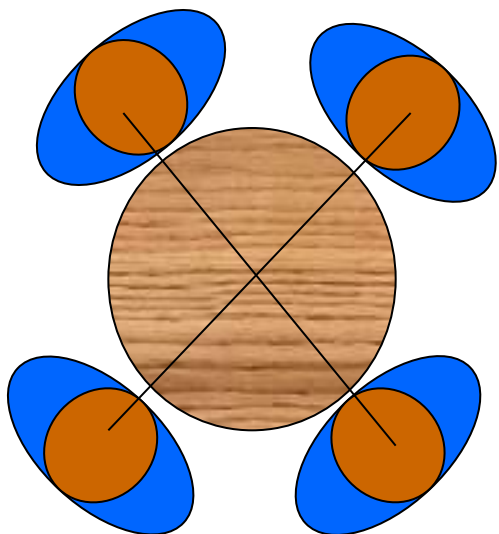
IMPORTANT

Attention : angles théoriques

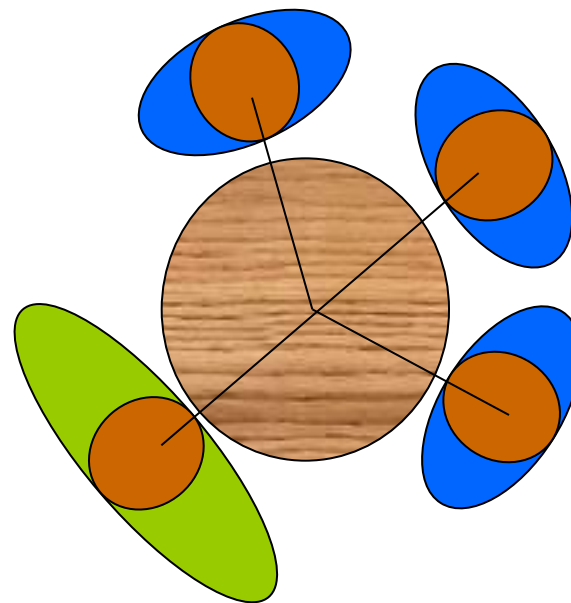
Des déviations sont observées selon les valeurs de n et m !

2.2: V.S.E.P.R.

- VSEPR $\Rightarrow$ répulsion autour du point central
- Analogie : ligand et doublets autour d'une table



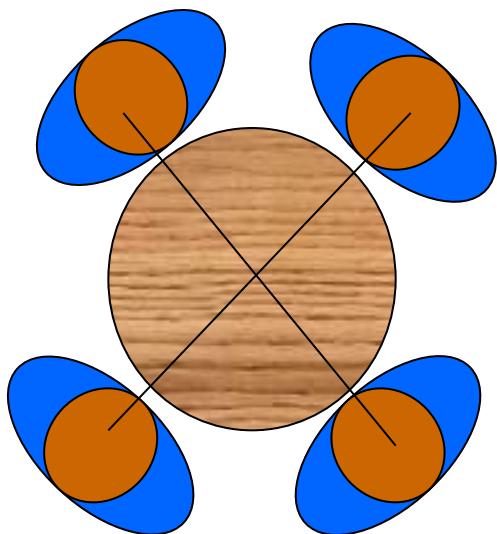
4 personnages semblables
= (ligand)
Angle théorique = 90°



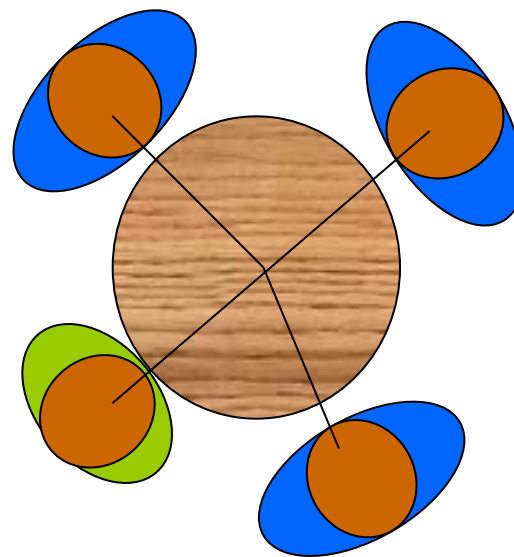
3 personnages semblables
1 GROS = (Doublet)
Angle théorique $< 90^\circ$

2.2: V.S.E.P.R.

- VSEPR $\Rightarrow$ répulsion autour du point central
- Analogie : ligand et doublets autour d'une table



4 personnages semblables
= ligand
Angle théorique = 90°



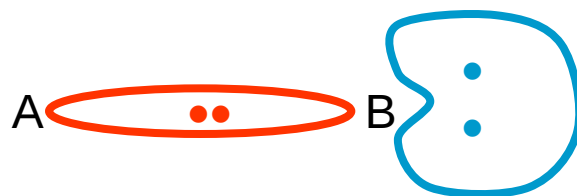
3 personnages semblables
1 gringalet = singulet
Angle théorique $> 90^\circ$

2.2: V.S.E.P.R.

Non équivalence des doublets :

a) Encombrement important des doublets non-liants

⇒ *Répulsion plus forte*



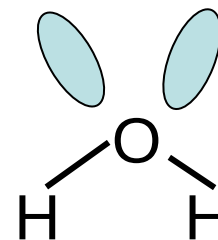
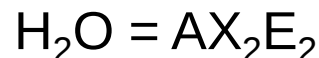
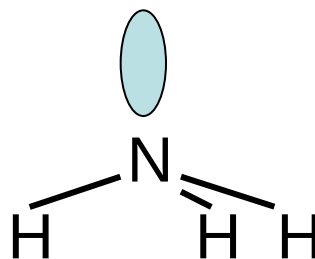
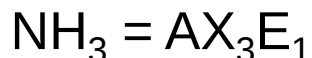
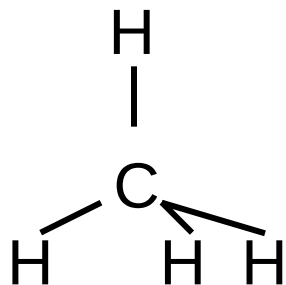
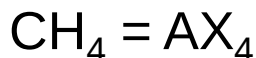
Doublet liant contracté

Doublet non-liant volumineux

Répulsions hiérarchisées selon les doublets non-liants **E?** ou liants A-X

Rep(nl-nl) > Rep(nl-l) > Rep(l-l)

Ex pour p = 4



Angle : $\alpha(\text{HCH}) = 109,5^\circ$

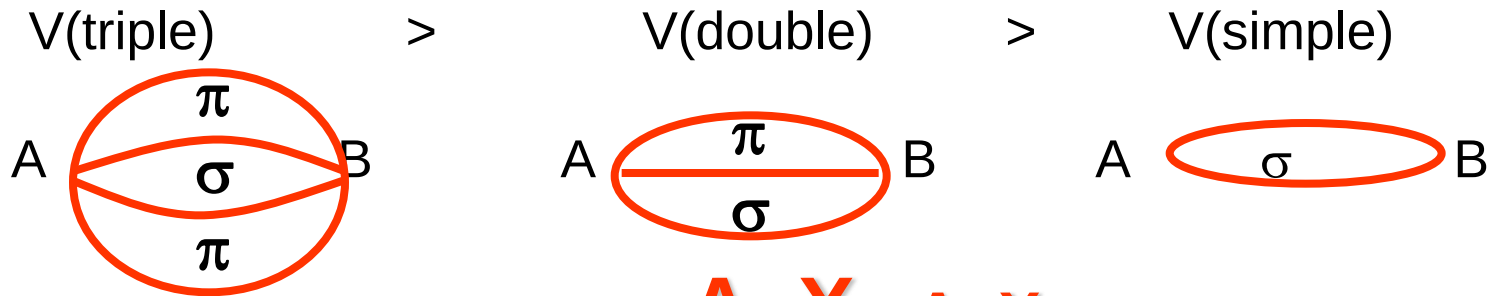
$\alpha(\text{HNH}) = 107,5^\circ$

$\alpha(\text{HOH}) = 104,5^\circ$

2.2: V.S.E.P.R.

Non équivalence des doublets

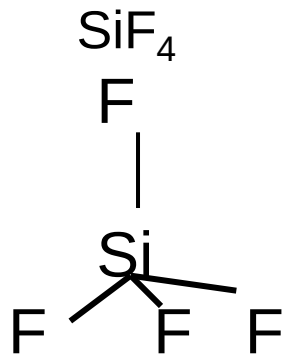
b) Liaisons multiples $\Rightarrow$ Volumes des doublets liants importants



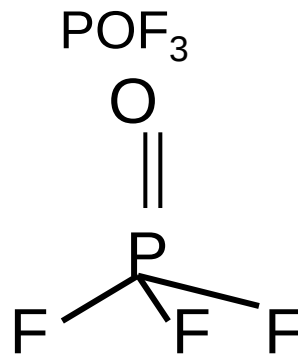
Répulsions : $A \equiv X > A = X > A - X$

Non équivalence entre les liaisons simples et multiples

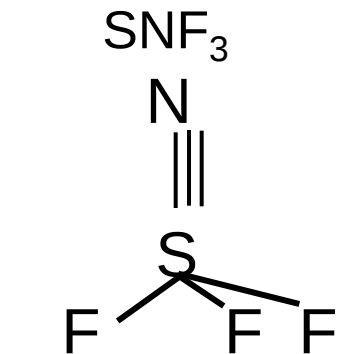
Ex pour AX_4 tétraédrique



Angle : $\alpha(\text{FSiF}) = 109,5^\circ$



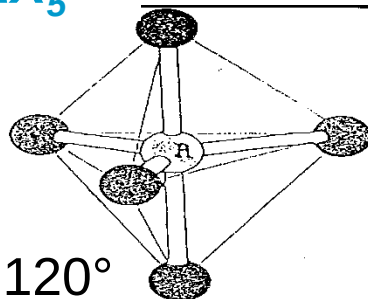
$\alpha(\text{FPF}) = 102^\circ$



$\alpha(\text{FSF}) = 98^\circ$

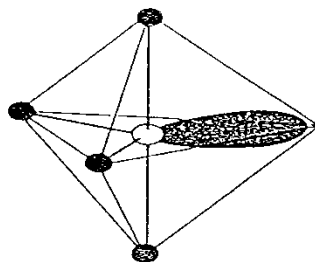
2.2: V.S.E.P.R.

Difficultés avec AX_5



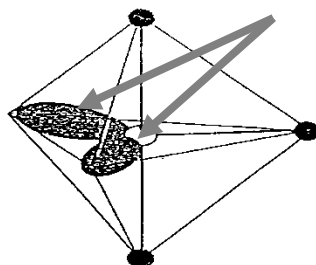
AX_5 (PCl_5)
Bipyramide
à base triangulaire

Angles de 90° et 120°



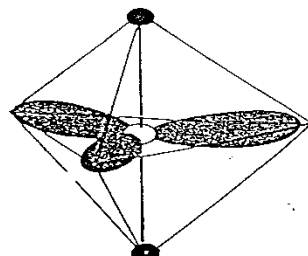
Angles de $101,5^\circ$
et 173°

AX_4E
Bascule
(SF_4)



Angles de $87,5^\circ$

AX_3E_2
Forme de T
(ClF_3)

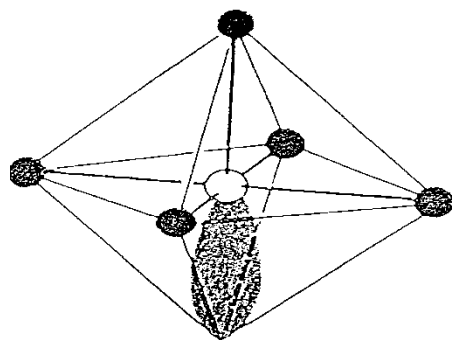


AX_2E_3
Linéaire
(I_3^-)

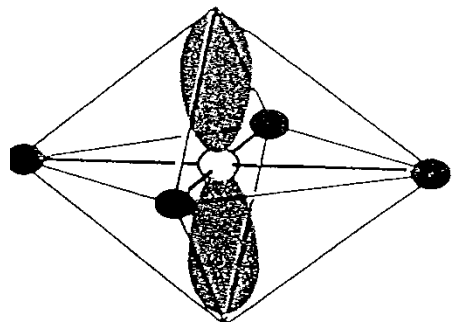
Doublets non liants E
Toujours équatoriaux
Atomes électronégatifs :
préférence axiale

Dans une bipyramide à base triangulaire, les paires électroniques libres pointent toujours en positions équatoriales

2.2: V.S.E.P.R.

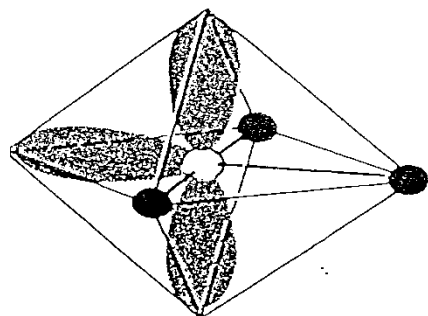


AX_5E
Pyramide à base carrée
(BrF_5)



AX_4E_2
Carré plan
[Pt(Cl) $_4$] $^{2-}$

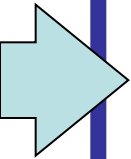
*Dans un octaèdre,
deux paires électroniques
libres pointent toujours vers
des sommets opposés*



AX_3E_3
Forme de T
(?)

Différentes géométries
des molécules avec $p = 6$

Plan du chapitre

- 
1. Chapitre 1 : L'atome
 2. Chapitre 2 : Les liaisons
 1. Lewis
 2. V.S.E.P.R.
 3. Moment dipolaire
 3. Chapitre 3 : Orbitale Moleculaire
 1. Orbitale Moléculaire
 2. Hybride (Valence Bond)
 4. Chapitre 4 : Thermodynamique
 5. Chapitre 5 : Equilibre

2.3 : Moment dipolaire

Liaison polarisée

Dans H_2 et Cl_2 : doublet de liaison partagé $\mu = 0$

HCl : doublet mal « partagé » : Cl électronégatif

Le doublet de H-Cl est plus près de Cl

Liaison $H \rightarrow \rightarrow Cl$ est dite polaire

Séparation des barycentres des noyaux et des électrons

Charges :

$-\delta e$ près d'un noyau (Cl)

$+\delta e$ près de l'autre (H)

$0 < \delta < 1$ (de 0 à 100%) = caractère ionique partiel

Molécule polaire $\Leftrightarrow$ moment dipolaire

$-\delta e$ $+\delta e$

Cl — H :

Explique le raccourcissement de la liaison $d_{(AB)} < (R_A + R_B)$

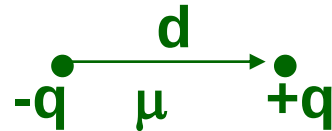
Molécules polyatomiques

Addition des différents moments dipolaires de toutes les liaisons

Somme variable : peut être nulle

2.3 : Moment dipolaire

Définition :



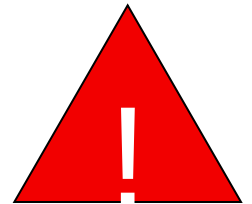
Deux charges $-q$ et $+q$ séparées d'une distance d engendrent un moment dipolaire $\vec{\mu}$ tel que $\|\vec{\mu}\| = q.d$

$\mu = \text{Grandeur vectorielle} = \text{Charge} \cdot \text{Longueur}$

Sens : sens des axes = du Moins vers le Plus

Moment exprimé en Coulomb.mètre = mal adapté

On préfère le Debye : $1 \text{ D} = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$



Définition : DEUX charges $(+e)$ et $(-e)$ séparées de $0,1 \text{ nm} = 1 \text{ \AA}$ engendrent un moment de $4,8 \text{ D}$

Le facteur 4,8 provient de vieilles unités.

2.3 : Moment dipolaire

Moment dipolaire défini pour une liaison, une molécule
Moment non défini de cette façon pour un ION !!!

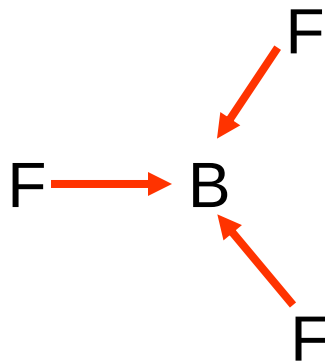
Molécule polyatomique

Molécule ayant une géométrie dans l'espace

Existence de plusieurs liaisons

Addition vectorielle des différents moments dipolaires

Ex : BF_3 triangle équilatéral : 3 angles de 120°



conduit à somme vectorielle nulle

En cas de centre de symétrie $\Leftrightarrow \vec{\Sigma}(\mu) = \vec{0}$

2.3 : Moment dipolaire

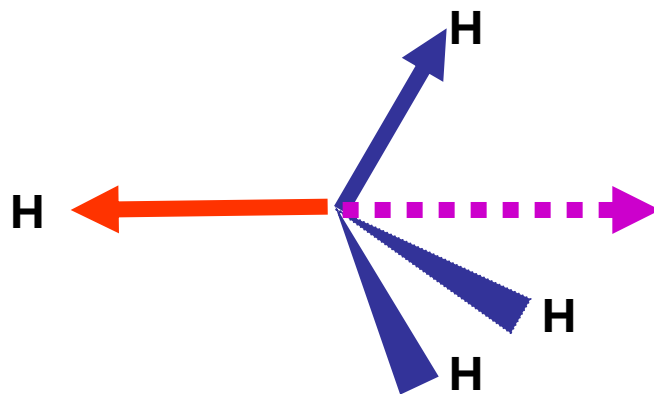
Moment dipolaire : cas des molécules symétriques

Le moment dipolaire total est nul

Mais les moments individuels ne le sont pas



Cela signifie que ici $\xrightarrow{\text{blue}} \vec{\mu}(\text{C-H}) = - \xrightarrow{\text{purple}} \vec{\mu}(\text{CH}_3)$



Idem pour SF_6 octaédrique $\xrightarrow{\text{purple}} \vec{\mu}(\text{S-F}) = - \xrightarrow{\text{purple}} \vec{\mu}(\text{SF}_5)$

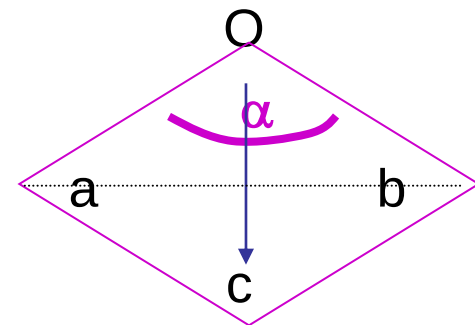
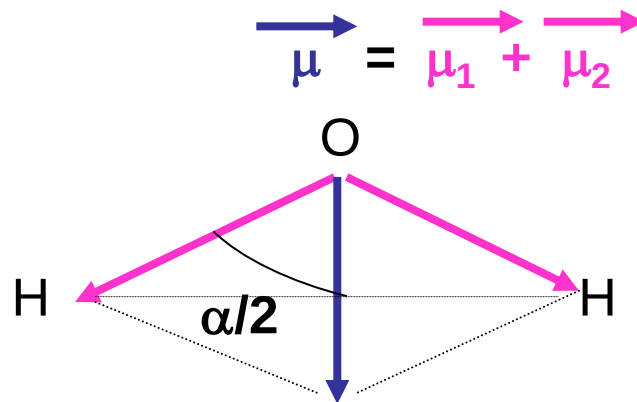
2.3 : Moment dipolaire

Ex : H_2O : Moment dipolaire = 1,84 D mesuré (valeur anormale)

Que vaut le moment dipolaire d'une (seule) liaison OH ?

Deux liaisons OH polarisées séparées d'un angle de 104° .

Deux vecteurs de même module séparés d'un angle α



Calcul de $\|\vec{\mu}(\text{OH})\| \Leftrightarrow \text{Oc}/2 = \text{Oa} \cdot \cos(\alpha/2)$ Parallélogramme Oacb

$1,84 \text{ D} / 2 = 0,92 \text{ D} = \mu \cdot \cos(\alpha/2) = \mu \cdot \cos(52) \Leftrightarrow \mu(\text{OH}) = 1,50 \text{ D}$

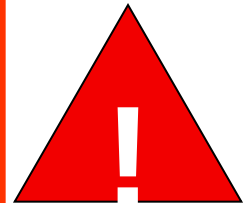
2.3 : Moment dipolaire

Ex : H₂O : Moment dipolaire = 1,84 D mesuré

$\mu(\text{OH}) = 1,50 \text{ D}$

On définit l'ionicté ou % de caractère ionique

$$\% \text{ ionique} = 100 \times \mu(\text{réel}) / \mu(\text{théorique})$$



$\mu(\text{réel})$ = celui mesuré

$\mu(\text{théorique})$ = celui qu'aurait la liaison avec +e et -e

Puisque $d = 99 \text{ pm} = 0,99 \text{ \AA}$

$$\mu(\text{théorique}) = 4,8 \times 0,99 = 4,75 \text{ D}$$

Le % de caractère ionique vaut alors

$$1,50 / 4,75 = 0,31 = 31 \%$$

Liaison OH = ionique à 31 % seulement : $^{-0,31}\text{O} \text{---} \text{H}^{+0,31}$

2.3 : Moment dipolaire

Moment dipolaire : Moments individuels de quelques liaisons

A) Liaisons covalentes polaires : 0,5-2 Debye

% de caractère ionique = qq% à 40%

HF : 1,91 D HCl : 1,08 D HBr : 0,79 D HI : 0,38 D

NH : 1,3 D PH : 0,4 D SH : 0,78 D C-O : 0,7 D C-N : 0,2 D

Effet de la différence d'électronégativité : si $\Delta(\epsilon) \searrow$ alors $\mu \searrow$

C-O : 0,7 D et **C=O : 2,3 D** C-N : 0,2 D et **C≡N : 1,80 D**

Effet du type de liaison :

Moment important des **doubles et triples liaisons**

Cas du carbone : Exceptionnel et particulier

CH(sp³) : 0,31 D

CH(sp²) : 0,63 D

CH(sp) : 1,05 D

d = 1,094 Å

d = 1,079 Å

d = 1,057 Å

2.3 : Moment dipolaire

Moment dipolaire : Moments individuels de quelques liaisons

B) Liaisons ioniques pour les sels : 8-10 Debye
% de caractère ionique = 60 à 80%

KF : 8,62 D CsF : 7,87 D

NaCl : 8,5 D KCl : 10,6 D CsCl : 10,46 D

KBr : 10,85 D RbBr : 10 D

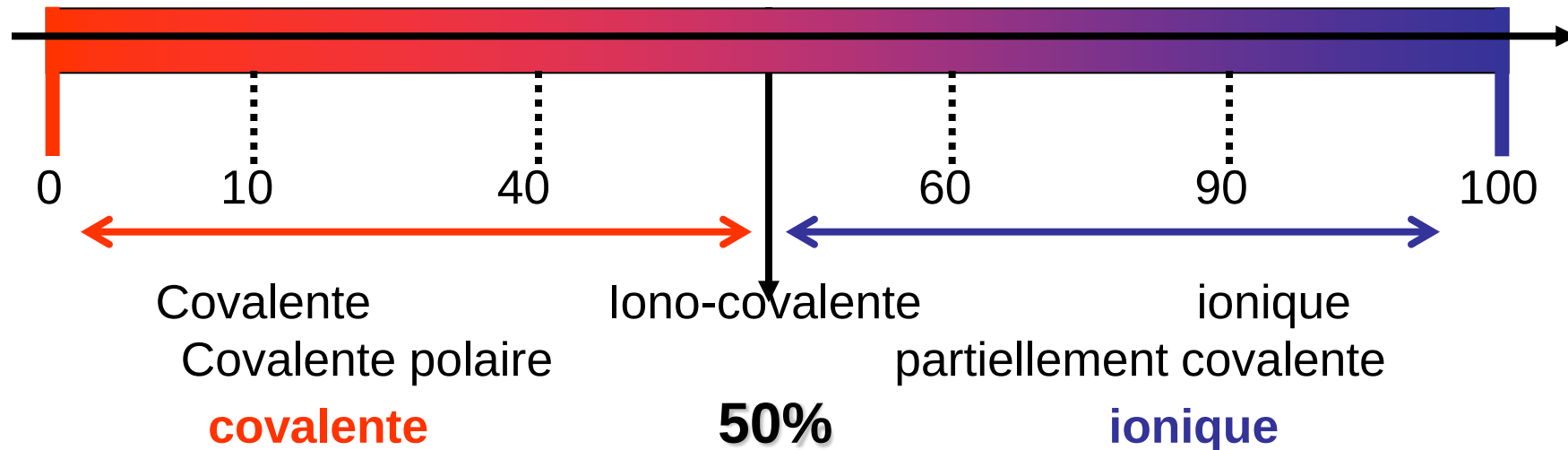
Conclusions : les sels présentent des liaisons fortement ioniques

2.3 : Moment dipolaire

On définit l'ionicté ou % de caractère ionique

$$\% \text{ ionique} = 100 \times \mu(\text{réel}) / \mu(\text{théorique})$$

Si ionicté > 50% $\Rightarrow$ liaison $\approx$ ionique, si < 50% $\Rightarrow$ liaison $\approx$ covalente



(*) ou pourcentage de caractère ionique