

Modèle de Lewis

Modèle de Lewis

Dans le *modèle de Lewis*, un atome est représenté par le symbole de son élément, entouré de ses seuls électrons de valence, schématisés par :

- un point • pour un électron seul dans son O.A.,
- un doublet – pour une paire d'électrons antiparallèles (de spin antiparallèles) dans une O.A. pleine.

Liaison covalente localisée

Définition : Liaison covalente localisée

Les électrons de valence d'un édifice polyatomique se répartissent dans des *orbitales moléculaires O.M.*. Chacune peut accueillir jusqu'à deux électrons antiparallèles pour former un *doublet* qui est :

liant si l'O.M. et les électrons sont localisés entre deux noyaux,

non liant si l'O.M. et les électrons sont localisés sur un seul noyau.

Une *liaison covalente localisée* est réalisée par la mise en commun de deux électrons de deux atomes ou ions pour former un doublet liant.

Plusieurs doublets liants entre deux noyaux réalisent une *liaison multiple* localisée.

Règle de l'octet

Règle de l'octet

Lors de la formation des édifices chimiques, les atomes tendent à acquérir la configuration du gaz noble le plus proche :

- par perte/gain d'électrons,
- en formant un pour plusieurs doublets, liants ou non liants.

Pour les éléments des périodes **II** et **III**, cette configuration correspond à être entouré de quatre doublets, soit un octet.

Valence d'un élément

Définition : Valence d'un élément

La *valence x* d'un élément est le nombre de liaisons qu'un atome de cet élément doit former pour acquérir la structure du gaz noble le plus proche.

Charge formelle

Définition : Charge formelle

On associe à chaque noyau X_i d'un édifice chimique un *nombre de charge formelle* N_{fi} égal à $N_{fi} = N_{vi} - N_{ei}$ avec :

- N_{vi} le nombre d'électrons de valence de l'élément X_i ,
- N_{ei} le nombre d'électrons de valence attribués à X_i dans l'édifice. Pour le déterminer :
 - un doublet liant (partagé avec l'autre noyau de la liaison) y contribue pour 1,
 - un doublet non liant (localisé sur X_i) y contribue pour 2,
 - un électron célibataire y contribue pour 1.

La somme $\sum_i N_{fi}$ des nombres de charges formelle multipliée par e est égale à la charge totale q de l'édifice chimique :

$$e\sum_i n_{fi} = q.$$

Principe

pour une molécule dont on connaît le squelette :

- on dénombre les électrons de valence
- on place un doublet entre chaque noyau
- on place les doublets restant en non liants : d'abord sur les extrémités puis sur les autres noyaux pour atteindre l'octet
- on transforme éventuellement des non liants en liants pour atteindre l'octet en formant des liaisons multiples
- si plusieurs structures sont possibles, on choisit celle minimisant les charges formelles et chargeant négativement (resp. positivement) les noyaux les plus (resp. les moins) électronégatifs

Lacunes électroniques et liaison de coordination**Définition : Lacune électronique et liaison de coordination**

Soit X un noyau dans un édifice chimique. À chaque doublet manquant dans l'environnement de X pour atteindre la structure du gaz noble le plus proche est associé une *lacune électronique* représentée par \square autour de X .

Un édifice chimique comportant des lacunes formera des *liaisons de coordination* ou *liaison dative* en captant un doublet non liant d'un autre édifice.

Paramètres physiques d'une liaison chimique**Définition : Longueur**

La longueur d_{X-Y} d'une liaison $X - Y$ est la distance entre les noyaux des éléments X et Y dans l'édifice chimique stable.

Définition : Énergie de liaison

L'énergie d'une liaison est l'énergie à apporter (dans le référentiel du centre de masse) pour réaliser $X - Y = X^\bullet + Y^\bullet$ sans variation d'énergie cinétique.

Définition : Moment dipolaire

Le *moment dipolaire* d'une liaison caractérise la *dissymétrie* de la répartition des charges. En notant q la somme des charges positives, G_+ leur barycentre et G_- celui des charges négatives, on définit le *moment dipolaire* :

$$\vec{p} = Q\overrightarrow{G_-G_+}.$$

On peut aussi exprimer le moment dipolaire d'une liaison chimique simple $X - Y$ (pour $\chi(X) > \chi(Y)$) de longueur d_{X-Y} selon $\vec{p} = \delta e d_{X-Y} \vec{e}_{X \rightarrow Y}$. Dans cette formule, δ est le *pourcentage ionique*^a ($0 \leq \delta \leq 1$)

- $\delta = 0$ correspond à une liaison covalente pure dans laquelle $\vec{p} = \vec{0}$,
- $\delta = 1$ correspond à une liaison *ionique* pure entre le cation Y^+ et l'anion X^- .

^a. bien qu'il soit compris entre 0 et 1 et non 0 et 100%

Liaison covalente délocalisée : mésomérie

Définition : Mésomérie

Quand il existe plusieurs formules de Lewis dont aucune n'est individuellement satisfaisante, il y a *mésomérie* ou *résonance* entre les différentes formules et la liaison est *délocalisée sur plusieurs noyaux*. La véritable structure est alors plus stable que chacune des formules de Lewis.

Principe

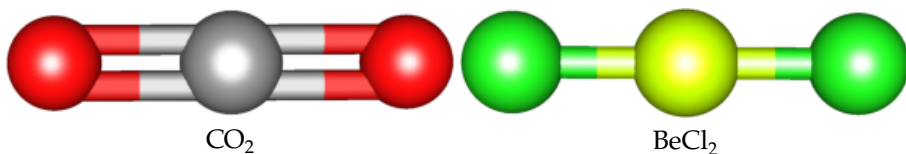
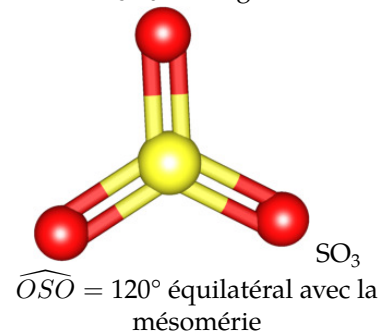
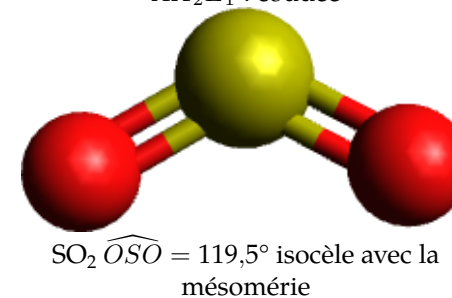
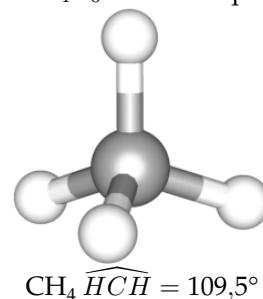
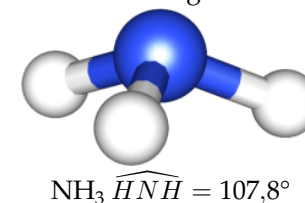
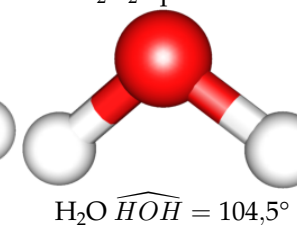
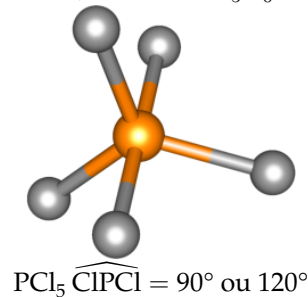
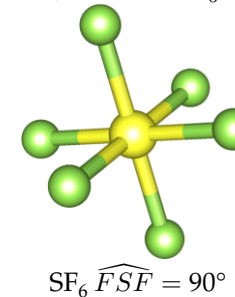
Méthode VSEPR

La répartition spatiales des noyaux autour d'un noyau X central s'effectue en considérant que les doublets (liants ou non liants) et les électrons célibataires, se répartissent de manière à minimiser leur répulsion électrostatique mutuelle.

Structure générale

Structure générale

En 1^{re} approximation, les $n + m$ entités (doublets et électrons célibataires) se repoussent de manière équivalente, les doublets ou électrons occupent les sommets d'un polyèdre régulier inscrit dans une sphère de centre A .

 $n + m = 2$  $n + m = 3$ AX_3E_0 : triangulaire AX_2E_1 : coudée $n + m = 4$ AX_4E_0 : tétraédrique AX_3E_1 : pyramidal à base triangulaire AX_2E_2 : plan coudé $n + m = 5$: AX_5E_0  $n + m = 6$: AX_6E_0 

Molécule polaire

Définition : Molécule polaire

Une molécule est dite *polaire* si elle présente un moment dipolaire *permanent*. Il est pour cela nécessaire que des liaisons soient *polarisées*. Elle est *apolaire* sinon.

Définition : Polarisabilité et dipole induit

Une espèce chimique X est dite *polarisable* si sa déformation sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} lui fait acquérir un moment dipolaire \vec{p} ou modifie son moment dipolaire permanent. On nomme *polarisabilité* le paramètre α tel que :

$$\vec{p}_X = \alpha_X \vec{E}$$

Ordres de grandeur

molécule X_2	H ₂	O ₂	N ₂	Cl ₂
rayon covalent de X (pm)	31	66	71	102
$\alpha/(4\pi\epsilon_0)(1 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3)$	0,79	1,60	1,76	4,61

molécules apolaires

molécule HX	HF	HCl	HBr
rayon covalent de X (pm)	57	102	120
$\alpha/(4\pi\epsilon_0)(1 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3)$	2,46	2,63	3,61

molécules polaires

Attraction entre dipôles permanents**Effet d'orientation de Keesom**

L'énergie potentielle d'interaction entre des molécules polaires de moment dipolaires permanents p_1 et p_2 distantes de r est :

$$\mathcal{E}_{\text{pot}_K} = -\lambda_K \frac{p_1^2 p_2^2}{r^6}$$

Attraction entre dipole permanent et dipole induit**Effet d'induction de Debye**

L'énergie potentielle d'interaction entre une molécule polaire de moment dipolaire permanent p et une molécule apolaire de polarisabilité α , distantes de r est :

$$\mathcal{E}_{\text{pot}_D} = -\lambda_D \frac{\alpha p^2}{r^6}$$

Attraction entre dipole instantané et dipole induit**Effet de dispersion de London**

L'énergie potentielle d'interaction entre le dipole instantané d'une molécule de polarisabilité α_1 et le dipole induit d'une molécule de polarisabilité α_2 , distantes de r est :

$$\mathcal{E}_{\text{pot}_L} = -\lambda_L \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}$$

Importance relative des différentes contributions

molécule	$\alpha(1 \cdot 10^{24} \text{ cm}^3)$	$p(\text{D})$	% Keesom	% Debye	% London
Ar	1,66	0	0	0	100
Cl ₂	4,61	0	0	0	100
CO	1,98	0,11	0,002	0,08	99,9
HCl	2,63	1,03	16	5	79
NH ₃	2,26	1,47	45	5	50
H ₂ O	1,48	1,85	77	4	19

Bilan : interaction de Van der Waals**Définition : Interaction de Van der Waals**

On nomme *interaction de Van der Waals* la somme des interactions dipolaires et de la répulsion due au principe de Pauli.

Bilan : ordres de grandeur

molécule	r_{VdW} (pm)	$\mathcal{E}_{\text{pot}_{VdW}}$ (kJ · mol ⁻¹)
Ar	380	0,55
Cl ₂	480	15
CO	350	0,64
HCl	330	3,4
NH ₃	310	6,2
H ₂ O	280	17

Origine**Définition : Liaison hydrogène**

Une liaison hydrogène est la liaison attractive à courte portée entre

- un atome d'hydrogène lié par une liaison covalente à un atome de O, N, F
- un doublet non liant d'un atome de O, N, F d'une autre molécule.

Une espèce capable de former des liaisons hydrogènes est dite *protique*

Ordres de grandeur

molécule	$\mathcal{E}_{\text{pot}_{VdW}}$ (kJ · mol ⁻¹)	$\mathcal{E}_{\text{pot}_H}$ (kJ · mol ⁻¹)
HF	2.8	29
NH ₃	6.2	24
H ₂ O	17	26

Pouvoir dispersif d'un solvant**Pouvoir dispersif d'un solvant**

Un solvant pourra dissocier les paires d'ions si sa *permittivité diélectrique relative* ϵ_r est supérieure à 15.

solvant	benzène C ₆ H ₆	éther C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	éthanol C ₂ H ₅ OH	eau H ₂ O	acétone CH ₃ COCH ₃
$p(D)$	0	1,15	1,70	1,85	2,90
ϵ_r	2,3	4,4	24	78	21

Types d'espèces chimiques**Définition : Types d'espèces chimiques**

Molécule protique polaire: Elles possèdent un moment dipolaire permanent et peuvent former des liaisons hydrogène. Les interactions de Keesom, London et hydrogène interviennent.

Molécule aprotique polaire Elles possèdent un moment dipolaire permanent mais ne peuvent pas former de liaisons hydrogène. Les interactions de Keesom et London interviennent.

Molécule aprotique apolaire Seules les interactions de London interviennent.

Indispensable

- le modèle de Lewis et la règle de l'octet
- notions sur les dipôles et les solvants, ordres de grandeur (des longueurs, des énergies)