

Structure des molécules, solvants

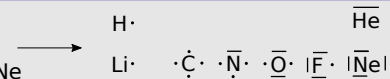
I Description de Lewis des édifices polyatomiques

1 - La liaison covalente

A—B - mise en commun de 2 e⁻ de valence
- 0,1 nm et 100 kJ/mol

2 - Règles de stabilité

- duet pour H, He
- octet pour C, N, O, F, Ne

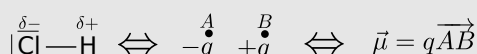


3 - Structures de Lewis

⟨O=O⟩
- structures simples - lacunes - e⁻ célibataire - structure des ions - charges formelles - hypervalence - mésométrie

II Caractéristiques électriques des molécules

1 - Molécules polaires (dipôle permanent)



2 - Polarisabilité des molécules (dipôle induit)

$\vec{\mu}_{\text{induit}} = \alpha \vec{E}_{\text{ext}}$ - si taille ↗

à l'échelle
d'une seule
entité

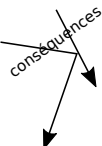
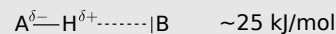
à l'échelle d'ensembles
d'entités

III Liaisons intermoléculaires

1 - Interactions de Van der Waals

attractive, entre dipôles
- permanent - permanent
- permanent - induit
- induit - induit
~ 1 à 10 kJ/mol

2 - Liaison hydrogène



3 - Conséquences sur les propriétés physiques des corps purs

- Interactions plus fortes → T_{eb} T_{fus} ↗

IV Solvants

1 - Caractéristiques des solvants

- proticité
- polarité (moment dipolaire, unité : debye)
- pouvoir dispersant

2 - Dissolution

- les semblables dissolvent les semblables

3 - Miscibilité

- les semblables sont miscibles

Ce qu'il faut connaître

_____ (cours : I)

- ▶₁ Comment est définie une liaison covalente ? Quel est l'ordre de grandeur de la longueur de la liaison et de l'énergie de la liaison (en kJ/mol) ?
- ▶₂ Illustrer ce qu'est un doublet non liant, un doublet liant, une lacune, et un électron non apparié en prenant des exemples de schéma de Lewis.
- ▶₃ Que disent les règles du duet et de l'octet ? À quels éléments s'appliquent-elles ?

_____ (cours : II)

- ▶₄ Comment s'écrit le moment dipolaire $\vec{\mu}$ qui représente le dipôle {charge $-q$ en A et charge $+q$ en B} ? Quelle est son unité ?
- ▶₅ Expliquer ce qu'est une molécule polaire. Et une molécule apolaire.
- ▶₆ Expliquer ce qu'est un moment dipolaire induit. Savoir que ceci est mesuré par la polarisabilité de la molécule.

_____ (cours : III)

- ▶₇ Expliquer ce que sont les interactions de Van der Waals. De quelles grandeurs physiques ces interactions dépendent-elles ?
- ▶₈ Expliquer dans quels cas il peut y avoir une liaison hydrogène. Donner un exemple de solvant qui possède ce type de liaisons.

- ▶₉ Classer dans l'ordre énergétique croissant : l'énergie d'une liaison covalente, d'une liaison hydrogène, et d'une liaison de Van der Waals.

_____ (cours : IV)

- ▶₁₀ Quelles sont les trois grandeurs caractéristiques d'un solvant ?

Ce qu'il faut savoir faire

- _____ (cours : I)
- ₁₁ Établir la représentation de Lewis d'un édifice polyatomique → **EC1**, TD I et II
- _____ (cours : II)
- ₁₂ Relier la structure géométrique d'une molécule à l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent, déterminer sa direction et son sens. → **EC2**, TD III
- _____ (cours : III)
- ₁₃ Prévoir ou interpréter les propriétés physiques de corps purs par l'existence de liaisons de Van der Waals ou hydrogène. → **EC3**, TD IV
- _____ (cours : IV)
- ₁₄ Justifier ou proposer le choix d'un solvant adapté à la dissolution d'une espèce donnée, à la réalisation d'une extraction. → **EC4**, TD V
- ₁₅ Interpréter la miscibilité ou la non-miscibilité de deux solvants. → **EC5**, TD V

Exercices de cours

Exercice C1 – Établir une représentation de Lewis

Établir les représentations de Lewis des édifices suivants. On vérifiera à chaque fois que le nombre total d'électrons impliqués est le bon, et si la règle du duet ou de l'octet est vérifiée pour chaque élément. (En colle, on pourra ne choisir que certaines molécules à traiter.)

1 - Molécules simples : H_2O , CO_2 , NH_3 et HCl .

2 - Avec lacunes électroniques : BeH_2 et BH_3 .

3 - Avec électron célibataire : NO .

4 - Édifices chargés : F^- , HO^- , NO_2^+ .

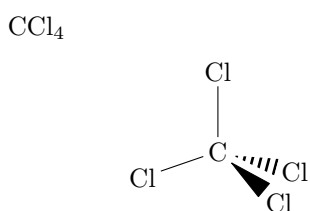
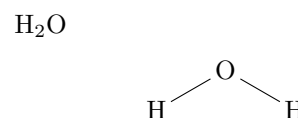
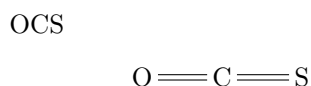
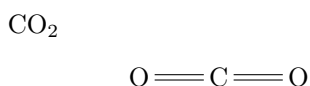
5 - Avec charges formelles : CO et pour HNO_3 (indication : H est lié à un des atomes d'oxygène).

6 - Avec hypervalence : PCl_3 , PCl_5 .

Exercice C2 – Moment dipolaire d'une molécule

1 - Préciser la direction et le sens du moment dipolaire de chacun des édifices chimiques suivants.

Pour schématiser la géométrie de la molécule, seuls les doublets liants ont été représentés (représentation de Cram), en omettant les éventuels doublets non liants et les lacunes électroniques.



On donne les électronégativités dans l'échelle de Pauling :

Élément	H	C	N	O	F	S	Cl
χ	2,2	2,6	3,0	3,4	4,0	2,6	3,2

Exercice C3 – Prévoir ou interpréter les propriétés physiques de corps purs

Le tableau ci-dessous indique l'évolution de la température d'ébullition $T_{\text{éb}}$ de plusieurs molécules sous 1 bar. Ces molécules comptent un atome central entouré uniquement d'atomes d'hydrogènes, et sont classées en fonction de la place de l'atome central dans le tableau périodique.

Période	2 ^e	3 ^e	4 ^e	5 ^e
Colonne 14	CH_4 -161°C	SiH_4 -112°C	GeH_4 -89°C	SnH_4 -52°C
Colonne 16	H_2O 100°C	H_2S -60°C	H_2Se -41°C	H_2Te -1°C

1 - Interpréter l'évolution de $T_{\text{éb}}$ au sein de la colonne 14.

2 - Interpréter l'évolution de $T_{\text{éb}}$ au sein de la colonne 16, en particulier l'anomalie de l'eau.

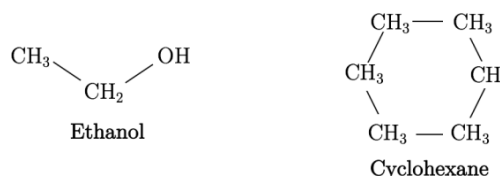
Exercice C4 – Solvant adapté à une dissolution

On souhaite extraire le diiode I_2 d'une solution aqueuse, où sa solubilité vaut 0,3 g/L. Parmi les solvants proposés ci-dessous, lequel choisir ? On tiendra compte des principes de la chimie verte.

Solvant	Éthanol	Éther	Chloroforme	Cyclohexane
Polarité	Oui	Oui	Oui	Non
Protocité	Oui	Non	Non	Non
Miscibilité à l'eau	Oui	Non	Non	Non
Solubilité de I_2 (g/L)	214	250	47	28
Température d'ébullition sous 1 bar ($^{\circ}C$)	79	35	62	81
Sécurité	-	inflammable	très toxique	-

Exercice C5 – Miscibilité ou non de deux solvants

- 1 - En vous aidant des formules ci-contre, expliquer pourquoi l'eau et l'éthanol sont miscibles, alors que l'eau et le cyclohexane ne le sont pas.



Cours

Chapitre précédent : structure de l'atome. La théorie quantique permet de décrire la configuration du nuage électronique de l'atome, et de construire la classification périodique. Nous avons vu que c'est la configuration de valence qui donne les propriétés chimiques des éléments.

Ce chapitre : structure des molécules. Ce sont encore les électrons de valence qui sont responsables des liaisons chimiques. Certaines questions se posent :

- Pourquoi tous les atomes ne peuvent-ils pas former des molécules ? On rencontre H_2 ou O_2 , mais jamais He_2 ni C_2 .
- Pourquoi existe-t-il O_2 et O_3 , mais seulement H_2 et pas H_3 ?
- Pourquoi des molécules à priori semblables comme CO_2 et SO_2 ont en réalité des propriétés électriques très différentes ?
- Pourquoi certains solvants sont-ils miscibles (eau-éthanol), et pas d'autres (eau-huile) ?
- Etc...

I – Description de Lewis des édifices polyatomiques

1 – La liaison covalente

Liaison covalente

C'est une liaison chimique A–B par une mise en commun de deux électrons de valence.

Le tiret entre A et B symbolise un doublet d'électrons (donc deux électrons), appelé doublet liant.

Deux cas limite :

–

–

Ordres de grandeur :

2 – Règles de stabilité

Ces règles portent uniquement sur les **électrons de valence**.

Règles

Les mises en commun d'électrons sont telles que chaque atome tend à se rapprocher de la configuration électronique la plus stable : celle du gaz noble le plus proche.

On a donc :

- ▶ **Règle du duet** : H et Li s'entourent de deux électrons (soit un doublet) (pour avoir la configuration de He).
- ▶ **Règle de l'octet** : C, N, O et F s'entourent de huit électrons (soit 4 doublets) (pour avoir la configuration de Ne).

Structure de Lewis individuelle de chaque atome (avec uniquement les électrons de valence) :

	1	H $1s^1$								2	He $1s^2$					
	3	Li $1s^2 2s^1$	4	Be $1s^2 2s^2$	5	B $1s^2 2s^2 2p^1$	6	C $1s^2 2s^2 2p^2$	7	N $1s^2 2s^2 2p^3$	8	O $1s^2 2s^2 2p^4$	9	F $1s^2 2s^2 2p^5$	10	Ne $1s^2 2s^2 2p^6$

(à compléter avec les structures de Lewis de chaque atome, ajouter celles de certains ions)

Comment compter les électrons ?

	les électrons partagés pour le duet ou l'octet	le nombre total d'électrons de valence

3 – Structures de Lewis

La structure de Lewis représente la répartition des électrons de valence.

Vocabulaire :

▶

▶

▶

▶

Méthode : établir une configuration de Lewis

1 – Électrons de valence

- ▶ Trouver le nombre d'électrons de valence de chaque atome.
Pour cela il peut être nécessaire d'écrire les configurations électroniques de chacun.
- ▶ En déduire par sommation le nombre total d'électrons de valence, N_v .
Le nombre total d'électrons à placer dans la structure de Lewis est alors $N = N_v - q$ avec q la charge de l'édifice (si c'est un ion).
Le nombre de doublets est $N/2$.

2 – Placer les atomes

- ▶ On peut s'aider en les représentant d'abord avec leur schéma de Lewis individuel (tableau ci-dessus).

3 – Relier

- ▶ Tenter de relier les paires d'électrons célibataires par des doublets, puis réfléchir à arranger la structure pour respecter les contraintes suivantes :
 - Nombre total de doublets $N/2$ respecté.
 - Duet et octet respectés pour les atomes des lignes 1 et 2 (sauf B et Be).
- ▶ S'il y a des charges formelles, on les fait apparaître. S'assurer que la somme des charges est égale à la charge totale.

4 – Vérifier que tout est correct, dont le nombre total $N/2$ de doublets.

On respectera, dans l'ordre :

- accord avec le duet et l'octet si ligne 1 et 2 (sauf B et Be) ;
- minimum de charges formelles ;
- si possible charges formelles négatives attribuées aux éléments les plus électronégatifs, et positives aux plus électropositifs.

Exemples : EC1 (important).

Les limites du modèle de Lewis :

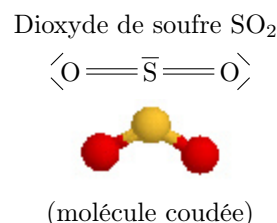
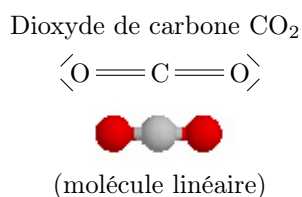
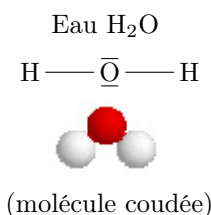
Bien qu'utile car il permet de comprendre et de prédire beaucoup de choses sur la structure, l'existence et la réactivité des molécules (réponses aux points 1 et 2 de l'introduction), la représentation de Lewis comporte des insuffisances :

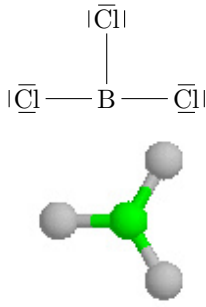
- Elle ne donne a priori pas d'information sur la géométrie des molécules (point 3 évoqué en introduction).
- Elle ne suit plus de règles systématiques au delà de la ligne 2. Une description complète de la réactivité des molécules nécessite alors une description quantique des électrons de valence.

II – Caractéristiques électriques des molécules

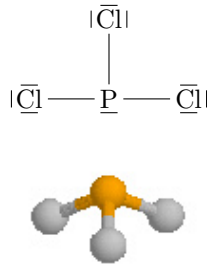
0 – Rappels sur la structure spatiale des molécules

★ Des représentations de Lewis similaires peuvent cacher des géométries différentes :

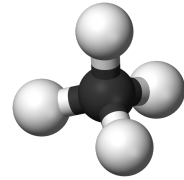


Trichlorure de bore BCl_3 

(molécule plane)

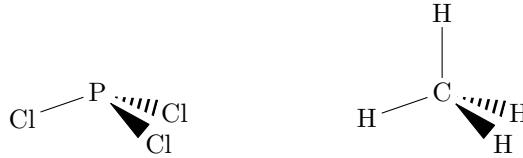
Trichlorure de phosphore PCl_3 

(molécule pyramidale)

Méthane CH_4 

(molécule tétraédrique)

★ Pour pallier à ceci, on utilise la représentation de CRAM. Par exemple pour PCl_3 et CH_4 :



★ La théorie de Gillespie permet de prévoir la géométrie à partir de la structure de Lewis. Elle indique que la géométrie est celle qui minimise les répulsions électrostatiques entre nuages électroniques. Ainsi les doublets non liants agissent comme s'il y avait un atome, qui repousse donc les autres atomes et met la molécule dans une certaine géométrie.

1 – Molécules polaires (dipôle permanent)

a/ Dipole

Définitions

Dipole : c'est une charge $-q$ et une charge $+q$ (schéma)

Moment dipolaire : c'est un vecteur $\vec{\mu}$ qui permet de décrire un dipôle.

- direction : selon AB ,
- sens : du $-$ vers le $+$,
- norme : $\|\vec{\mu}\| = \mu = q \times d$.

L'unité de μ est le coulomb mètre ($\text{C} \cdot \text{m}$), ou encore le Debye, avec $1 \text{ D} = \frac{1}{3} 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$.

→₁ **Exemple** : deux charges $q = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ et $-q$ séparées de $d = 10^{-10} \text{ m} \Rightarrow \mu =$

b/ Liaison A – B

Liaison polarisée

Une liaison covalente $A-B$ est polarisée, ou polaire, si elle forme un dipôle $\vec{\mu} \neq \vec{0}$.

C'est le cas si A et B n'ont pas la même électronégativité.

En effet, le plus électronégatif attire à lui les électrons de la liaison.

→₂ **Exemple** : HCl

c/ Cas d'une molécule quelconque

Moment dipolaire d'une molécule

Le moment dipolaire d'une molécule est la somme vectorielle des moments dipolaires de toutes ses liaisons.
S'il est nul, la molécule est dite **apolaire**.

→₃ EC2.

2 – Polarisabilité des molécules (dipôle induit)

Polarisabilité

Une molécule apolaire peut acquérir un moment dipolaire si elle est soumise à un champ électrique extérieur qui la polarise.

(schéma)

On parle de **moment dipolaire induit**,

$$\vec{\mu}_{\text{induit}} = \alpha \times \vec{E}_{\text{ext.}}$$

Le coefficient α est la **polarisabilité** de la molécule.

La polarisabilité α augmente si :

–

III – Liaisons intermoléculaires (= entre différentes molécules)

1 – Interactions de Van der Waals

Interactions de Van der Waals

Il s'agit d'interactions attractives à courte distance entre molécules.

Ce sont des interactions électrostatiques. Elles sont dues aux moments dipolaires des molécules.

Énergie : de 1 à 10 kJ/mol.

Elles peuvent être de trois types :

- Entre dipôle permanent et dipôle permanent (si les molécules sont polaires).
Alors leur énergie \nearrow si la polarité $\|\vec{\mu}\|$ des molécules \nearrow .
- Entre dipôle induit et dipôle induit (si molécules apolaires).
Alors leur énergie \nearrow si la polarisabilité α des molécules \nearrow .
- Entre dipôle permanent et dipôle induit.

Exemples : énergies de liaison de type Van der Waals rencontrées dans quelques molécules en interaction entre elles (contribution de chacun des trois types d'interactions).

En kJ/mol.

Molécule	Type de molécule	dip. permanent - dip. permanent	dip. permanent - dip. induit	dip. induit - dip. induit
H ₂ O	très polaire	36	1,9	9,0
HCl	polaire	3,3	1,0	17
CO	peu polaire	0,07	0,3	73
Ar	non polaire	0	0	8,5

Bilan : sauf dans les cas de molécules très polaires, c'est l'interaction dipôle induit - dipôle induit qui domine, et donc l'influence de la polarisabilité α domine sur celle de la polarité μ .

2 – Liaison hydrogène

Liaison H entre molécules

La liaison H existe lorsque

- ▶ il existe un atome H lié à un autre atome très électronégatif (H-A) ;
- ▶ pour recevoir cette liaison, il existe un atome très électronégatif avec un doublet non liant (\bar{B}).

⇒

Énergie : ~ 25 kJ/mol.

Exemple :

3 – Conséquences sur les propriétés physiques des corps purs

Influence sur les températures de changement d'état

Les températures de changement d'état d'un corps pur, dans le sens solide \rightarrow liquide \rightarrow gaz, sont d'autant plus élevées que les interactions intermoléculaires sont fortes.

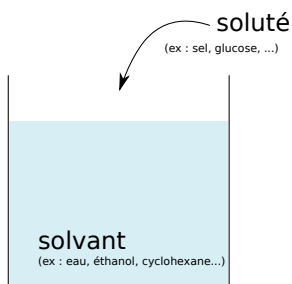
Ainsi :

- ▶ polarisabilité grande \Rightarrow
- ▶ \exists moment dipolaire permanent \Rightarrow
- ▶ \exists liaison H \Rightarrow

\rightsquigarrow_4 Exemple : à T et p ambiants, F_2 et Cl_2 sont gazeux, Br_2 est liquide, et I_2 est solide. Expliquez.

\rightsquigarrow_5 Autres exemples dans l'EC3.

IV – Solvants



1 – Caractéristiques des solvants

a/ Polarité

Un solvant est **polaire** si les molécules qui le constituent sont polaires.

Exemples : l'eau $H_2O_{(l)}$ est un solvant .. ; le cyclohexane $C_6H_{12(l)}$ est un solvant ...

b/ Proticité

Un solvant est **protique** si ses molécules possèdent un $H^{\delta+}$ -... susceptible de former des liaisons H.

Si non, le solvant est **aprotique**.

Exemples : l'eau $H_2O_{(l)}$ est un solvant .. ; le cyclohexane $C_6H_{12(l)}$ est un solvant ..

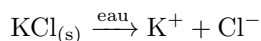
c/ Pouvoir dispersant

Le pouvoir dispersant caractérise la capacité du solvant à séparer (dispenser) les paires d'ions du soluté, lorsque celui-ci est de type ionique.

Il est mesuré par la grandeur ϵ_r (sans unité), appelée permittivité relative.

Exemple : Détaillons ce qu'il se passe lors de la dissolution de $\text{KCl}_{(s)}$ dans un solvant. C'est un solide ionique, constitué des ions K^+ et Cl^- .

- Si solvant = eau, $\epsilon_r = 80$ est élevé, les ions sont séparés :



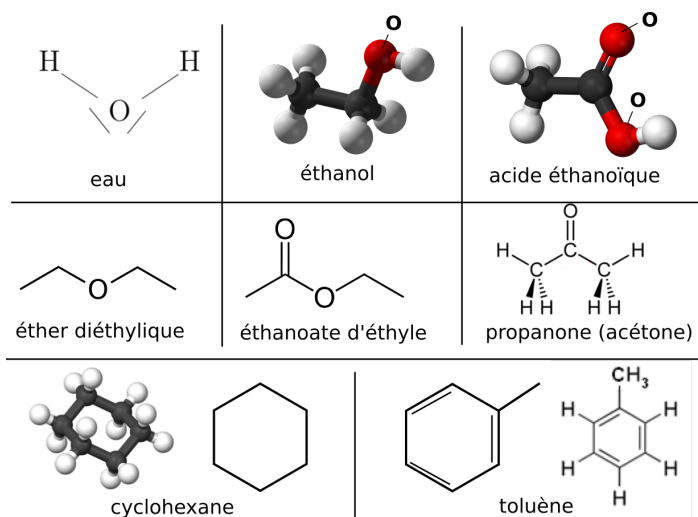
- Si solvant = acide éthanóïque, $\epsilon_r = 6,2$ est faible, les ions ne sont pas séparés et restent sous forme de paire :



On peut dire qu'un solvant est dispersant si $\epsilon_r > 40$, et non dispersant si $\epsilon_r < 20$.

Une liste d'exemples de solvants :

Solvant	Protique	moment dipolaire μ (D)	permittivité relative ϵ_r
Eau H_2O		1,8	78,5
Éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		1,7	24,3
Acide éthanóïque CH_3COOH		1,5	6,2
Éther diéthylique		1,1	5,7
Éthanoate d'éthyle		1,8	6
Propanone		2,7	20,7
Cyclohexane		0	1,0
Toluène		0,4	2,4



2 – Première conséquence : dissolution

“Les semblables dissolvent les semblables”

Les solides ioniques sont solubles dans les solvants polaires et dispersants.

Les solides non ioniques sont solubles dans les solvants apolaires.

Exemples :

- un composé ionique comme $\text{KCl}_{(s)}$ ou $\text{NaCl}_{(s)}$, est bien soluble dans l'eau ($\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ est polaire dispersant), mais très peu soluble dans le cyclohexane ($\text{C}_6\text{H}_{12(l)}$, apolaire et peu dispersant) ;
- un composé apolaire comme $\text{I}_{2(s)}$ est bien soluble dans le cyclohexane (apolaire), et très peu dans l'eau (polaire).

3 – Deuxième conséquence : miscibilité de deux solvants

“Les semblables dissolvent les semblables”

Deux solvants “semblables” sont miscibles.

(semblables signifie tous deux polaires, ou tous deux protiques, etc.)

→ Exemples dans les **EC4** et **EC5**.