Sem1 Part2 ch2 **Molécules et solvants**

I.Représentation de Lewis d'un édifice polyatomique

1)Rappel des schémas de Lewis atomiques

2)Defns

-Liaison covalente :mise en commun de 2 e- de valence par les atomes ; la longueur de liaison d_{A-B} est la distance entre les noyaux ($\approx 10^{-10}$ m)

L'énergie de liaison El_{A-B} est l'énergie que doit absorber la molécule pour : A-B -> $A_{(g)} + B_{(g)}$ (les atomes sont séparés et à l'état gazeux) (de l'ordre de 200 à 500kJ/mol)

3)Règle de l'octet et du duet

Chaque atome de la $2^{ème}$ période (en particulier C,N,O et F) tend à s'entourer de 4 doublets , liants ou non liants , en formant des liaisons avec des atomes voisins , de façon à s'entourer du même nombre d'e- de valence que le gaz rare le plus proche dans le tableau : le Néon. La dernière couche (de valence) est ainsi saturée ce qui confère de la stabilité .

Selon la théorie de Lewis , les 2 e- liants appartiennent à chacun des 2 atomes .

4)Schéma de Lewis.

Dans ce schéma , on fait apparaître le s e- de valence. Ils sont localisés entre les atomes (doublets liants) ou sur les atomes (doublets non liants ne participant pas aux liaisons covalentes)

Ex :

5)Valence ; hypervalence

*Valence des éléments de n=2 (n_l):

La valence (maximale) *c'est le nb max de liaisons covalentes simples que peut entretenir une atome avec ses voisins*

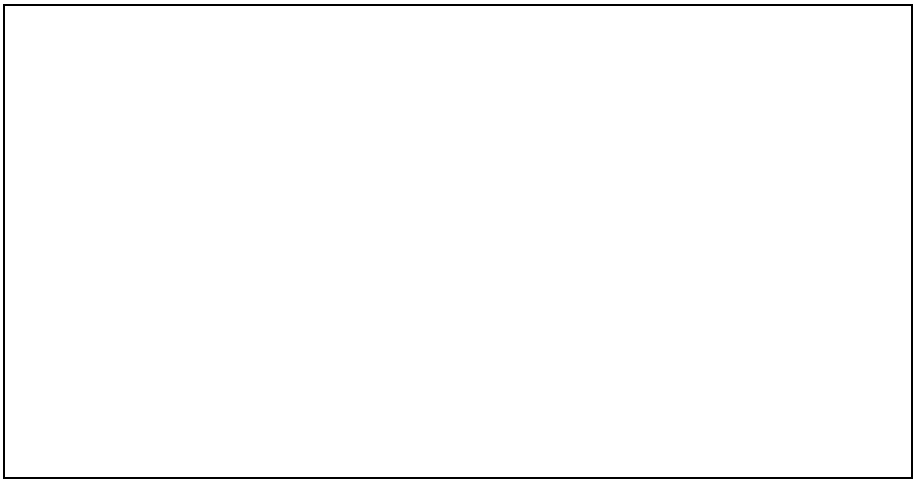
Li	Be	B					
n_l=1	2	3	4	3	2	1	0

*A partir de la 3ème période (n≥ 3) ; existence des sous couches nd (3d,4d) permettant une plus grande valence que celle des éléments de n=2 . On dit qu'il y a <u>hypervalence</u> : l'atome est alors entouré de + de 4 doublets ; ex :PO_4^{3-} ,PCl_5, SO_4^{2-} ,ClO_4^-

Car pour P et S , « saut » possible d'e- (cela ne peut concerner dc que les atomes de la période n≥ 3

*Ex :P :$[Ne]3s^2 3p^3 4s^0 3d^0$

$3p^3$est ½ plein dc stable (spin max) et $4s^0 3d^0$ est vide , mais un e- de $3s^2$ peut « sauter » au 3d donnant ainsi une hypervalence égale à 5 :



* autre ex :de $4s^2$ vers 4d (cas de Cr)

*autre ex :Cl : $3s^2$ $3p^5$ (soit une seul e- célibataire) peut donner $3s^1 3p^3$ $3d^3$ soit une hypervalence de 7.

*Ppriété : il est impossible que la valence max dépasse le nb d'e- de valence.

Na	Mg	Al					
Valence=1	2	3	4	5	6	7	0

PCl_3 (règle de l'octet suivie) PCl_5 (hypervalence)

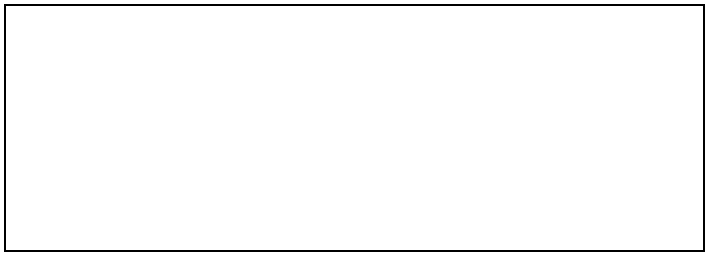
*En pratique, les atomes respectant tjs la règle de l'octet sont :C,N ;O ;F(sauf dans les radicaux libres) , les halogènes ; quant à H , il est tjs monovalent.

<u>6)Lacune électronique</u>

A certains composés , il manque un doublet (car ils manquent d'e- de valence) autour de l'atome pour que soit suivie la règle de l'octet ; ex B dans BH_3

B ne suit pas la règle de l'octet

(la représentation d'une lacune électronique n'est pas obligatoire)



*Acide (resp.base) de LEWIS :espèce chimique possédant au moins 1 lacune électronique , comme BH_3)
(resp. possédant au moins un doublet non liant , comme H_2O)

<u>7)Radicaux libres</u>

Il y a au moins 1 e- célibataire dans l'édifice

ex :NO(règle de l'octet non suivie)

8)Charges formelles.

Lors de la formation de liaisons covalentes, il peut y avoir perte ou gain d'e- pour les atomes par apport au cas où ils sont isolés : Charge formelle de l'atome $\mathbf{c_f = n_v - n_{v,éd}}$ =(nb e-de valence de l'atome) –(nb d'e- de valence attribués à l'atome *dans l'édifice*)

ex :NO_3^-

9)METHODE et ex.

-déterminer le nb d'e- de valence de chaque atome puis de l'édifice N_v

-en déduire le nb de doublets (liants et on liants) $P_v = N_v/2$

-disposer les éléments autour de l'atome central avec des liaisons simples

-compléter avec de liaisons multiples et /ou doublets non liants *pour respecter au mieux règle de l'octet et du duet*

-calculer et afficher les éventuelles charges formelles.*(Doivent être le + bas et en moins grd nb possible*)

-il doit y avoir *accord* aussi avec *les différences d'électronégativité.*

*(exceptions à la régle de l'octet :lacunes , radicaux libres , hypervalence,) D'une manière générale , privilégier l'hypervalence à de trop nombreuses charges formelles)

*mésomérie :En appliquant la méthode , on peut arriver à trouver plusierus schémas de Lewis mésomères

ex :NO_2^-

II.Moment dipolaire

1)Moment dipolaire de liaison

Lorsque 2 atomes A et B de χ différentes sont liés , il apparaît une *charge partielle* –δe sur le plus électronégatif A et une *charge partielle* +δe sur le plus électropositif B (avec $0<\delta<1$)

La liaison est dite **polarisée** . Elle devient un **dipôle électrostatique** ;elle possède un **moment dipolaire** .il est représenté par un vecteur dirigé de A vers B

Attention : la flêche sur l'axe de liaison indique le déport du doublet de liaison , elle est de sens opposé à $\overrightarrow{\mu_l}$

moment dipolaire $\overrightarrow{\mu_l} = q\overrightarrow{AB} = \delta e\overrightarrow{AB}$ AB est la longueur de liaison

$\|\overrightarrow{\mu_l}\| = \mu_l = \delta e\ AB$ unité SI :C.m mais unité plus adaptée le Debye(D =3,336.10^{-30} C.m)

*%d'ionicité de la liaison $= \frac{\mu l \text{ expérimental}}{\mu l \text{ (si liaison était ionique)}} = \frac{\delta eAB}{eAB} = \delta$

2)Moment dipolaire d'un édifice

C'est la somme des vecteurs moments dipolaires de chaque liaison (avec une bonne approximation)

$\overrightarrow{\mu} = \sum_k \overrightarrow{\mu_k}$

a) Molécules polaires

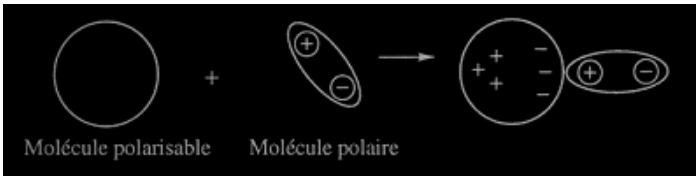
ex :H_2O

b) Molécules apolaires

ex : Cl_2	mais aussi , les moments dipolaires de liaisons peuvent s'annuler par symétrie ex :CO_2 ,CCl_4

*Rq : « DP » =dipôle (électrostatique)

Un dipôle **induit** est un dipôle créé par déplacement d'électrons dans l'édifice sous l'effet du champ électrique créé par un autre DP .



III)Forces intermoléculaires

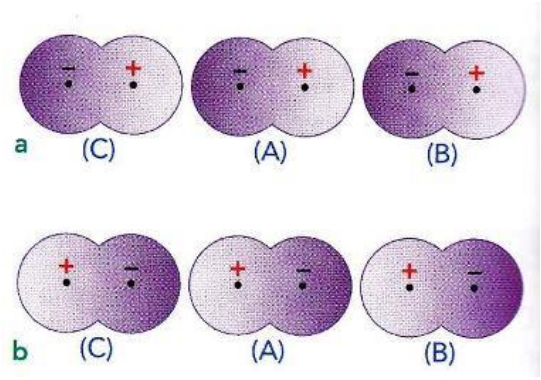
1)Forces de Van der Waals

Ce sont des interactions électrostatiques attractives à courte distance (qq 100t de pm) d'énergie allant de 0,5 à 20kJ/mol .Elles sont de 3 types :

-interaction de **Keesom** (DP permanent / DP permanent) entre 2 molécules polaires

- interaction de **Debye** (DP permanent /DP induit) entre une molécule polaire et une molécule apolaire mais polarisable ; ex : explique la solubilité de I_2 dans l'eau

- interaction de **London** (DP temporaire =instantané /DP induit) entre 2 édifices apolaires , par suite de l'existence d'un moment dipolaire instantané à un instant donné .ex (A) = DP instantané polarise les DP (B) et (C) ; explique par ex la cohésion du cristal de $I_{2(s)}$

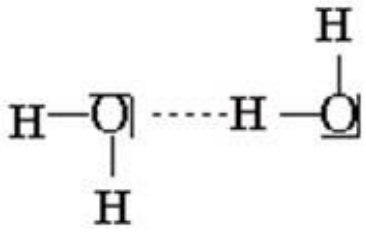


Rq1 :A cela s'ajoute des interactions répulsives entre molécules à très courte distance, maintenant ainsi une distance d'équilibre entre elles , qui est la longueur de liaison de Van der Waals entre molécules

Rq2 : ces interactions de V der W. augmentent avec le $\vec{\mu}$ d'une molécule (qui lui-même augmente avec la charge déplacée et la distance NP entre les barycentres des charges déplacées) dc avec la tailles des atomes.

2)Liaisons hydrogène

C'est une interaction électrostatique attractive qui s'établit **entre une atome de H** (lié à un atome très électronégatif porteur d'un doublet non liant)et un autre atome très électronégatif du même type à savoir : **O,N ou F**)



Les 3 atomes tendent à s'aligner ; ex : cohésion de la glace , cheveux mouillés ou grains de sables mouillés accolés)

Met en jeu une énergie de 10 à 40 kJ /mol donc > à la liaison de Vder Waals mais néanmoins < à celle d'une liaison covalente

Rq : une liaison H intramoléculaire peut s'établir entre différentes parties à l'intérieure de la même molécule

3)Csq

Ces forces expliquent la cohésion de certains assemblages **moléculaires** (non ioniques donc) , et l'évolution de ppriétés physicochimiques (T° de fusion , d'ébullition , solubilité)

Plus ces forces sont grandes , plus les T° de changement d'état sont grandes aussi .Pour la solubilité , cf IV)

IV)Solvants moléculaires

1) **Mise en solution d'une espèce chimique (=soluté) moléculaire ou ionique dans un solvant**
Celle-ci met en jeu des forces d'interaction électrostatiques entre soluté et solvant , qui dépendent du soluté (ionique , ou moléculaires) et de 3 caractéristiques du solvant que nous allons voir .

a) Pour une espèce ionique :On la schématise selon les étapes suivantes ; ex pour $NaCl_{(s)}$

(ionisation) (dissociation) (solvatation) (dispersion)

$NaCl_{(s)} \rightarrow (Na^+, Cl^-) \rightarrow Na^+ + Cl^- \rightarrow Na_{(aq)}^+ + Cl_{(aq)}^- \rightarrow \ldots$

Ces étapes mettent en jeu des interactions entre les molécules du solvant et les ions initialement dans le cristal

b) pour une espèce moléculaire ; il y a solvatation , mettant en jeu les forces intermoléculaires (V der Waals et liaison H)

2)Caractéristiques physicochimiques d'un solvant et classification

-**moment dipolaire $\vec{\mu}$**: plus il est élevé , plus grand est le **pouvoir ionisant** du solvant (capacité à scinder un soluté ionique ou une molécule ionisable en une paire d'ions)

- **permittivité diéléctrique** relative ϵ : plus elle est élevé , plus grand est le **pouvoir dissociant** du solvant (capacité à dissocié une paire d'ion en affaiblissant l'attraction éléctrostatique entre eux)

-**caractère protique** : un solvant est protique s'il possède un H lié à un atome très électronégatif ; il peut dc établir des liaisons H.

*<u>**classification des solvants**</u>

- **polaire protique** (eau , ammoniac , alcools …)qui solvatent fortement les petits anions et dissolvent bien les solutés polaires (ex : dissolvent l'alcool)

-**polaire aprotique** (propanone , DMSO) qui solvatent fortement les cations

- **apolaires aprotiques** (dichlorométhane , CCl4 , benzène) qui solvatent bien les solutés apolaires aussi. (ex : dissolvent l'essence)