

DEUXIEME PARTIE : LES MOLECULES



Chapitre 3 : PROPRIETES MOLECULAIRES

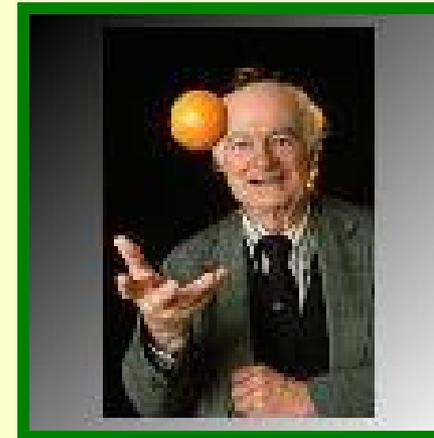
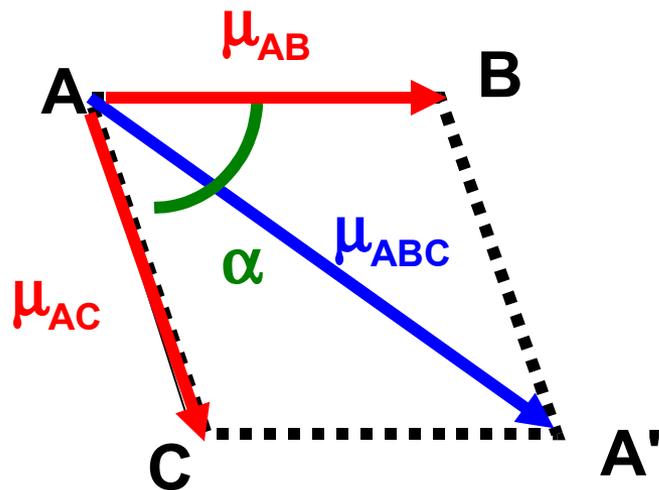
Cette page (et tous les documents qui y sont attachés) est mise à disposition sous un [contrat Creative Commons](#).

Vous pouvez l'utiliser à des fins pédagogiques et **NON COMMERCIALES**, sous certaines réserves dont la citation obligatoire du nom de son auteur et l'adresse <http://www2.univ-reunion/~briere> de son site d'origine pour que vos étudiants puissent y accéder.

Merci par avance de respecter ces consignes. Voir contrat...

QUELQUES PROPRIETES MOLECULAIRES

$$(X_A - X_B)^2 = [E_{AB} - 1/2 (E_{AA} + E_{BB})] / k$$



K.L Pauling

Les atomes à l'état libre sont très rarement stables (mis à part les gaz rares).

**Les molécules sont donc plus stables que les atomes séparés.
Elles n'existent d'ailleurs que pour cette raison.**

Lors de l'établissement d'une liaison, les deux atomes vont se rapprocher l'un de l'autre et simultanément leur énergie potentielle va décroître.

Les atomes ne vont pouvoir se rapprocher indéfiniment car leurs noyaux chargés positivement vont finir par se repousser.

L'énergie potentielle va alors croître très rapidement.

Il existe donc une distance pour laquelle l'énergie est minimale, cette distance d'équilibre correspond à la distance de liaison.

On se trouve alors dans un puits de potentiel correspondant à une stabilité maximale.

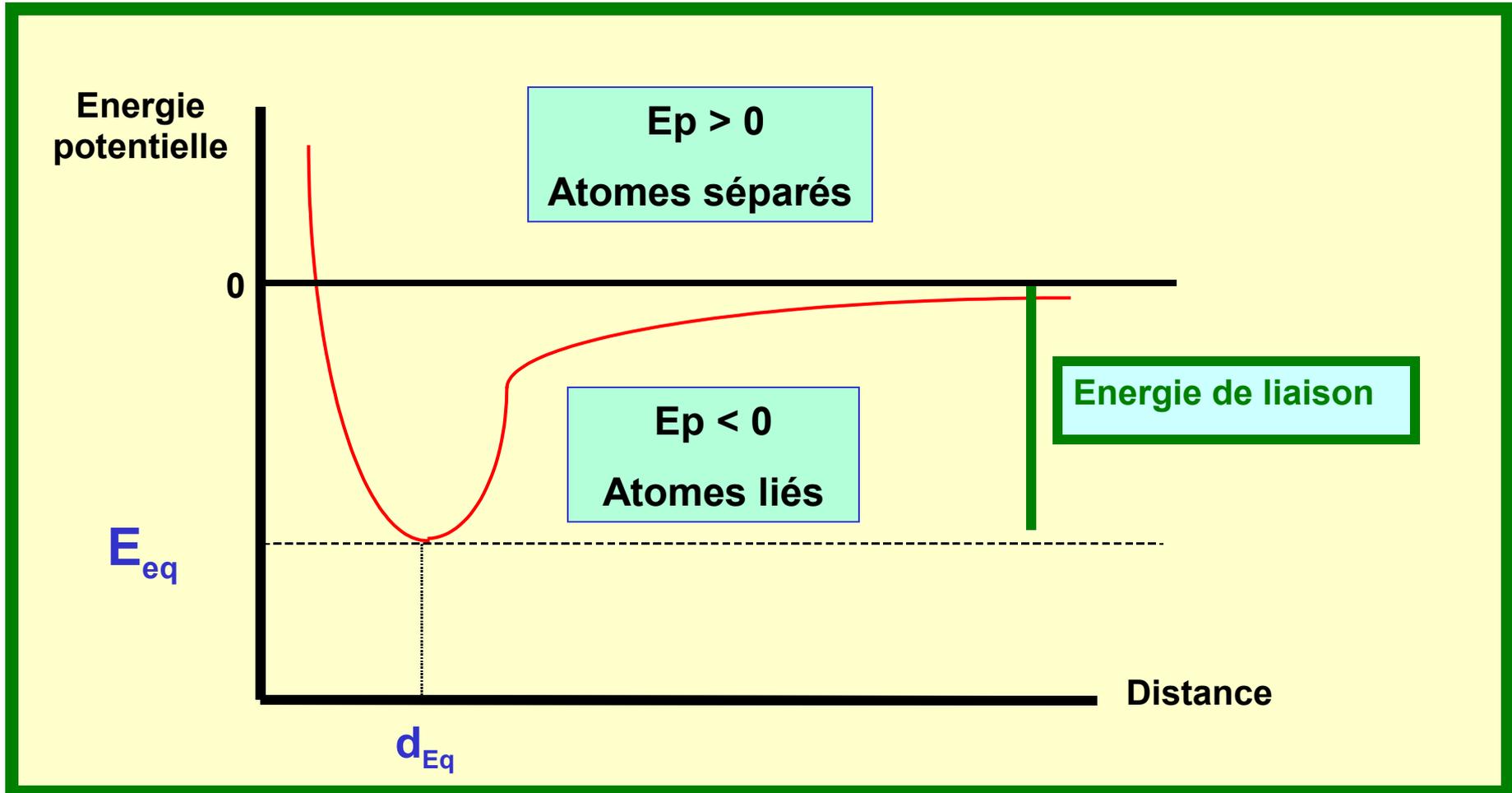
L'énergie de la liaison correspond à ce puits de potentiel.

Par convention on prend l'origine des énergies quand les deux atomes sont situés à une distance infinie l'un de l'autre.

L'énergie de liaison est alors négative.

Cette énergie correspond indifféremment :
- soit à l'énergie libérée par la formation de la liaison
- soit à l'énergie qu'il faudra fournir pour casser celle-ci.

Aspect Energétique des Liaisons



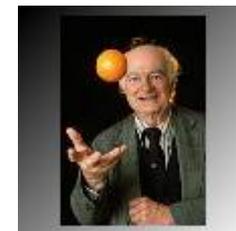
L'ordre de grandeur de l'énergie des liaisons est la centaine de KJ mol^{-1}

Quelques valeurs d'énergies de liaisons

(en KJ mol^{-1})

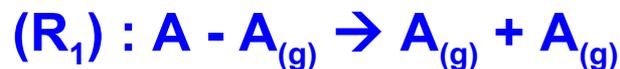
H - H 436	C - H 415	N - H 391	O - H 463
H - F 563	C - C 344	N - N 159	O - O 143
H - Cl 432	C - Cl 328	N - O 175	O - F 212
H - Br 366	C - N 292	N - F 270	S - H 368
H - I 299	C - O 350	N - Cl 200	S - S 266

L'échelle d'électronégativité de PAULING.



Ces énergies de liaisons sont à la base de la première échelle d'électronégativité utilisée : l'échelle d'électronégativité de PAULING.

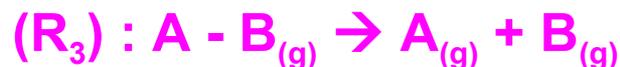
Soient les réactions :



$$\Delta_{R1} H^0 = E_{AA}$$



$$\Delta_{R2} H^0 = E_{BB}$$



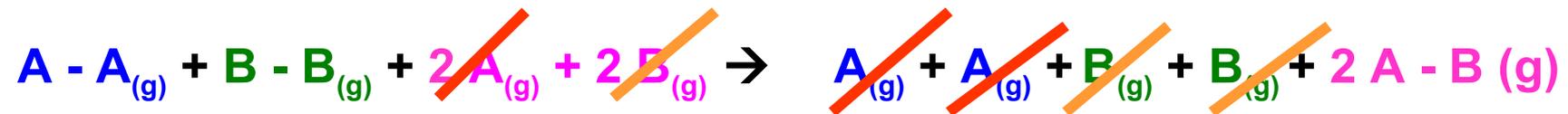
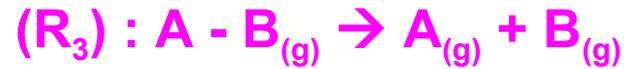
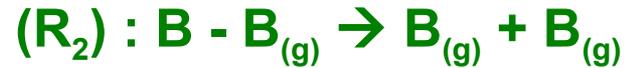
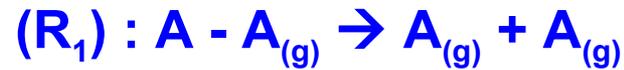
$$\Delta_{R3} H^0 = E_{AB}$$



Les enthalpies des réactions R_1 , R_2 et R_3 correspondent aux définitions des énergies de liaisons **A-A**, **B-B** et **A-B**.

La réaction R_4 peut être obtenue par combinaison linéaire des réactions R_1 , R_2 et R_3

$$R_4 = R_1 + R_2 - 2 * R_3$$



Soit pour les enthalpies la relation équivalente :

$$\Delta_{R4} H^0 = \Delta_{R1} H^0 + \Delta_{R2} H^0 - 2 \Delta_{R3} H^0$$

$$\Delta_{R4} H^0 = E_{AA} + E_{BB} - 2 E_{AB}$$



$$\Delta_{R4} H^0 = E_{AA} + E_{BB} - 2 E_{AB}$$

Très souvent, la réaction R_4 correspond aussi à la réaction de formation du composé AB à partir de ces éléments A et B dans leur état standard.

$$\Delta_{R4} H^0 = \Delta_f H^0_{AB} = E_{AA} + E_{BB} - 2 E_{AB}$$

Si on examine des tables de thermodynamique, on constate que dans la majorité des cas l'enthalpie standard de formation des composés AB est négative.

$$\Delta_f H^0_{AB} < 0 \Leftrightarrow \Delta_{R4} H^0 < 0 \Leftrightarrow E_{AA} + E_{BB} - 2 E_{AB} < 0$$

$$2 E_{AB} > E_{AA} + E_{BB} \Leftrightarrow E_{AB} > 1/2 (E_{AA} + E_{BB})$$

L'énergie des liaisons hétéronucléaires E_{AB} est presque toujours supérieure à la moyenne des énergies de liaisons homonucléaires.

$$E_{AB} > 1/2 (E_{AA} + E_{BB})$$

Pauling a posé que l'écart entre la valeur de E_{AB} et la moyenne des énergies de liaison E_{AA} et E_{BB} était proportionnelle au carré de l'écart des électronégativités de A et B

$$E_{AB} - 1/2 (E_{AA} + E_{BB}) = k * (X_A - X_B)^2$$

$$\text{Soit } (X_A - X_B)^2 = [E_{AB} - 1/2 (E_{AA} + E_{BB})] / k$$

si les énergies sont exprimées en eV : $k = 1$

si les énergies sont exprimées en KJ mol^{-1} : $k = 96,5$

L'écart des électronégativités entre A et B est donc calculable si E_{AA} , E_{BB} et E_{AB} sont connues

Dans la pratique on utilise souvent la moyenne géométrique au lieu de la moyenne arithmétique.

$$(X_A - X_B) = \sqrt{E_{AB} - 1/2 (E_{AA} + E_{BB})}$$

Moyenne arithmétique

$$(X_A - X_B) = \sqrt{E_{AB} - \sqrt{(E_{AA} * E_{BB})}}$$

**Moyenne géométrique
la plus souvent utilisée**

$$(X_A - X_B) = \sqrt{E_{AB}} - \sqrt{(E_{AA} * E_{BB})}$$

Pour pouvoir ensuite déterminer séparément X_A et X_B on doit se fixer une référence.

Pauling a choisi l'atome de Fluor comme référence, son électronégativité est posée comme étant égale à 4.

$$X_F = 4 \quad (\text{F est l'élément le plus électronégatif})$$

On peut ensuite calculer de proche en proche l'électronégativité de tous les atomes.

Actuellement la référence retenue est l'atome d'Hydrogène avec $X_H = 2,2$

Exemples de calculs d'électronégativités

Référence : $X_H = 2,2$

Utilisation de la moyenne arithmétique

Calcul de X_F

Energies de liaisons

H - H 436

H - F 563

F - F 157

O - O 143

O - F 212

O - H 463

$$(X_F - X_H)^2 = [E_{FH} - 1/2 (E_{FF} + E_{HH})] / k$$

$$(X_F - X_H)^2 = [563 - 1/2 (157 + 436)] / 96,5$$

$$(X_F - X_H)^2 = 2,762$$

Il y a à priori 2 solutions

$$(X_F - X_H) = \pm 1,66$$

Pour choisir il faudrait savoir lequel des deux éléments est le plus électronégatif !

On pose $X_H = 2,2$ (référence choisie)

$$\text{Si } X_F > X_H \Rightarrow X_F = 2,2 + 1,66 = 3,9$$

$$\text{Si } X_F < X_H \Rightarrow X_F = 2,2 - 1,66 = 0,54$$

Pour choisir entre ces deux solutions, des considérations chimiques seront utilisées.

On sait que HF acide faible se dissocie dans l'eau en donnant des ions H^+ et F^-

Le signe des charges nous indique que $X_F > X_H$

F prend le doublet de la liaison F - H lors de sa rupture.

$X_F = 3,9$ est donc la solution cherchée

Rappel : F est l'élément le plus électronégatif.

Calcul de X_O

1° méthode : utilisation des énergies des liaisons H - H, O - O et O - H

$$(X_O - X_H)^2 = [E_{OH} - 1/2 (E_{OO} + E_{HH})] / k$$

H - H 436

$$(X_O - X_H)^2 = [463 - 1/2 (143 + 436)] / 96,5$$

H - F 563

$$(X_O - X_H)^2 = 1,798$$

O - H 463

Il y a à priori 2 solutions

O - O 143

$$(X_O - X_H) = \pm 1,34$$

O - F 212

Pour choisir il faudrait savoir lequel des deux éléments est le plus électronégatif !

F - F 157

On pose $X_H = 2,2$ (référence choisie)

Si $X_O > X_H \Rightarrow X_O = 2,2 + 1,34 = 3,5$

Si $X_O < X_H \Rightarrow X_O = 2,2 - 1,34 = 0,9$

Pour choisir entre ces deux solutions, des considérations chimiques seront utilisées.

On sait que l'eau se dissocie en ions H^+ et OH^-

Le signe des charges nous indique que $X_O > X_H$

O prend le doublet de la liaison O - H lors de sa rupture.

$X_O = 3,5$ est donc la solution cherchée

Calcul de X_O

2° méthode : utilisation des énergies des liaisons F- F, O- O et O- F

$$(X_O - X_F)^2 = [E_{OF} - 1/2 (E_{OO} + E_{FF})] / k$$

H - H 436

$$(X_O - X_F)^2 = [212 - 1/2 (143 + 157)] / 96,5$$

H - F 563

$$(X_O - X_F)^2 = 0,642$$

O - H 463

Il y a à priori 2 solutions

O - O 143

$$(X_O - X_F) = \pm 0,802$$

O - F 212

Pour choisir il faudrait savoir lequel des deux éléments est le plus électronégatif !

F - F 157

On pose $X_F = 3,9$ (valeur calculée précédemment)

$$\text{Si } X_O > X_F \Rightarrow X_O = 3,9 + 0,8 = 4,7$$

$$\text{Si } X_O < X_F \Rightarrow X_O = 3,9 - 0,8 = 3,1$$

F étant l'élément le plus électronégatif de la classification nous garderons la deuxième solution :

$$X_O = 3,1$$

Remarque : Cette deuxième méthode indirecte donne un résultat légèrement différent de la méthode directe : 3,1 au lieu de 3,5. Ces 2 valeurs sont néanmoins assez proches (12% d'écart).

On aurait pu calculer X_O à partir d'autres données et obtenir des résultats différents

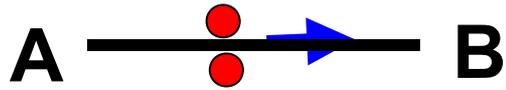
Les tables donnent des valeurs moyennes obtenues par diverses déterminations différentes.

Electronégativité de PAULING

de quelques éléments

H						
2,2						
Li	Be	B	C	N	O	F
0,97	1,57	2,04	2,55	3,04	3,44	3,98
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0,93	1,23	1,61	1,90	2,19	2,58	3,16
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
0,91	1,32	1,81	2,01	2,18	2,55	2,96
Rb	Sr	In	Sn	Sb		I
0,89	0,95	1,78	1,96	2,05		2,66

LIAISONS POLARISEES



$$X_A < X_B$$



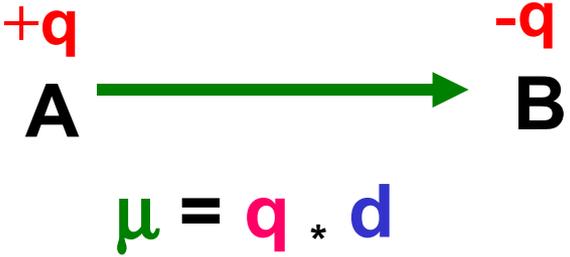
Si l'électronégativité des deux atomes est très différente la liaison va être polarisée.

L'atome le plus électronégatif va attirer le doublet de liaison vers lui.

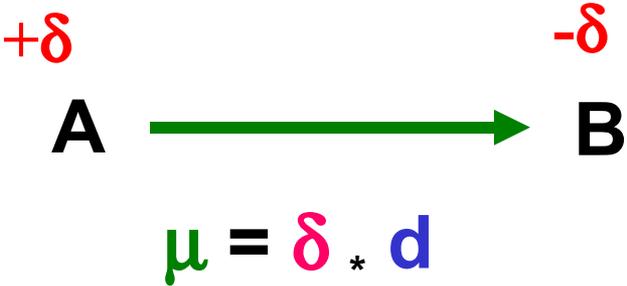
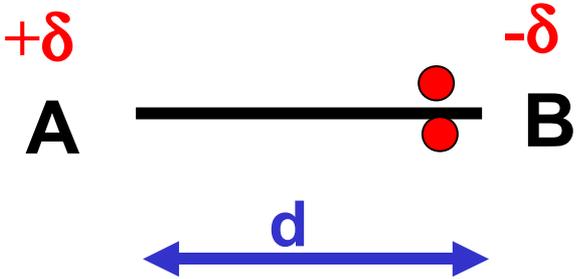
Des charges partielles vont apparaître.

Un dipôle électrique a été créé

Un dipôle électrique est caractérisé par son moment dipolaire



Il en va de même pour une liaison polarisée

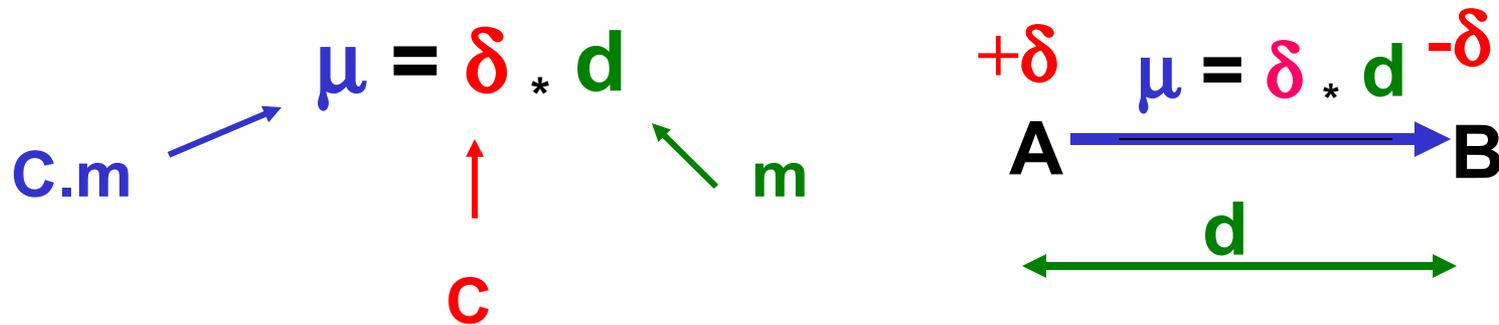


Le moment dipolaire est une grandeur vectorielle

Direction : celle de la liaison

Sens : En chimie du pôle + vers le pôle -

Module ou intensité : $\mu = \delta \cdot d$

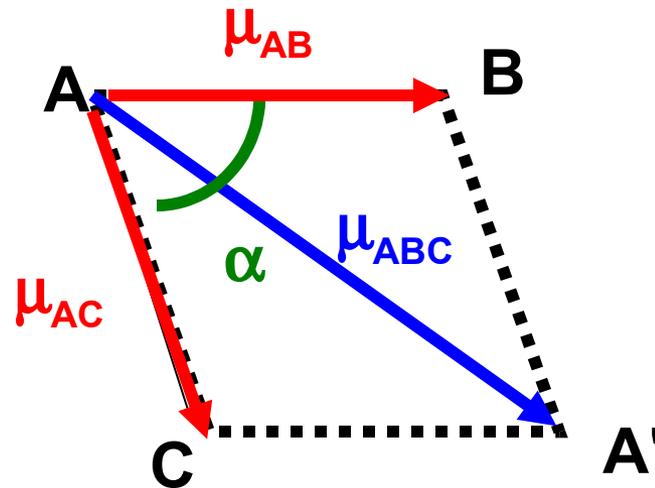


En pratique on utilise une unité mieux adaptée :

Le Debye : $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

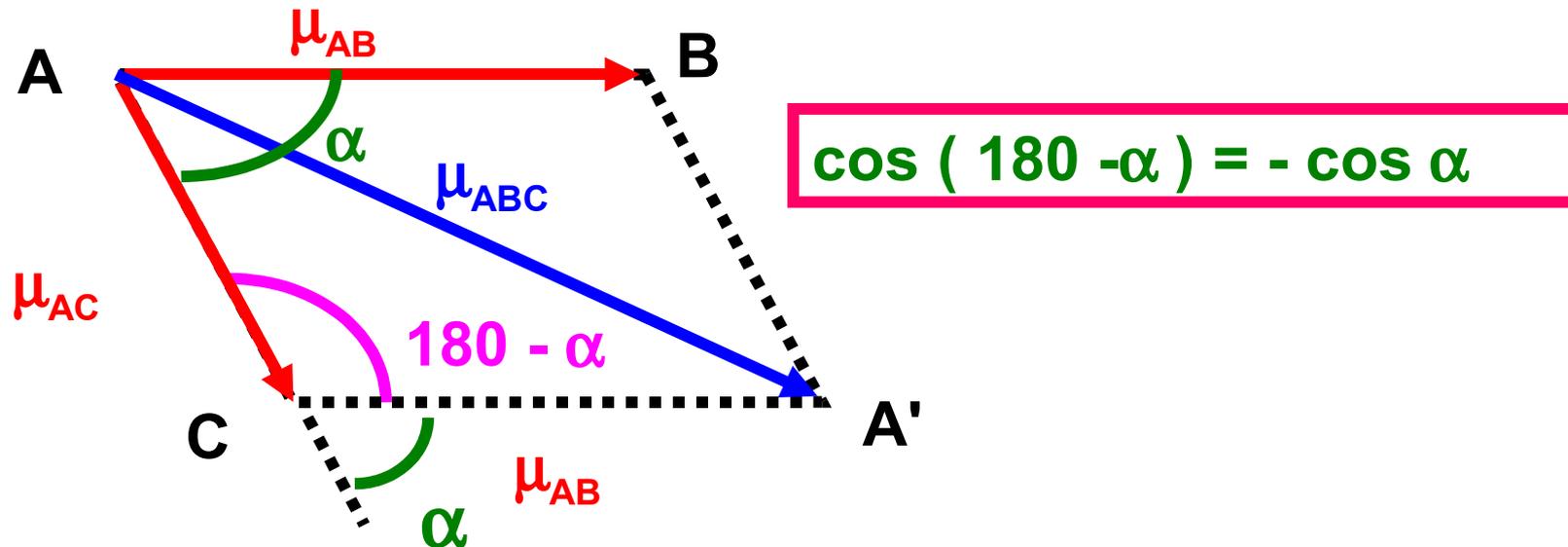
Molécules polyatomiques

Les moments dipolaires de chaque liaison s'ajoutent vectoriellement.



Leur résultante est le moment dipolaire global de la molécule.

Relation entre moment dipolaire global et moments des liaisons



Théorème de Pythagore généralisé dans le triangle ACA'

$$\mu_{ABC}^2 = \mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 - 2 \mu_{AB} \mu_{AC} \cos(180 - \alpha)$$

$$\mu_{ABC}^2 = \mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 + 2 \mu_{AB} \mu_{AC} \cos \alpha$$

Pour une molécule de type AB_2 les deux liaisons sont identique ($\mu_{AB} = \mu_{AC}$) et la formule se simplifie en :

$$\mu_{AB_2}^2 = 2 \mu_{AB}^2 (1 + \cos \alpha)$$

Le moment dipolaire global d'une molécule est une grandeur mesurable expérimentalement.

Les moments de liaisons ne sont réellement mesurables que dans le cas de molécules diatomiques.

Des tables ont été établies donnant les valeurs des moments dipolaires moyens de chaque type de liaison.

On peut donc déterminer la valeur des moments dipolaires globaux à partir des valeurs des moments de liaisons données par ces tables.

Cette méthode est assez approximative.

D'une part, les moments dipolaires de liaisons donnés par les tables ne sont que des valeurs moyennes, d'autre part l'environnement influe sur leur leurs valeurs. Ainsi la présence de doublets libres modifie parfois sensiblement la valeur des moments dipolaires globaux.

Influence de la géométrie moléculaire sur les moments dipolaires globaux :

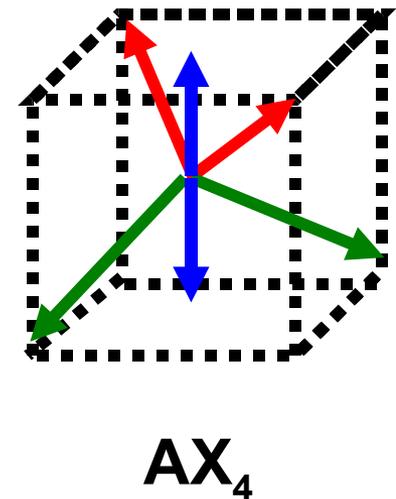
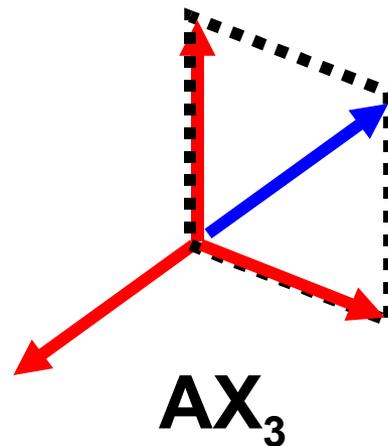
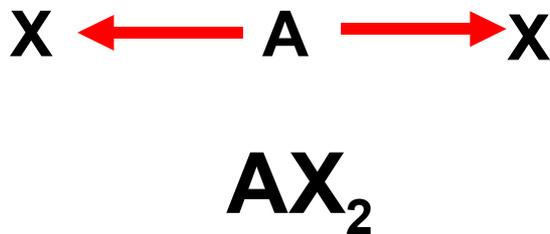
La présence de liaisons polarisées n'implique pas l'existence d'un moment dipolaire global de la molécule, en effet les moments dipolaires des liaisons peuvent s'annuler les uns les autres pour des raisons géométriques.

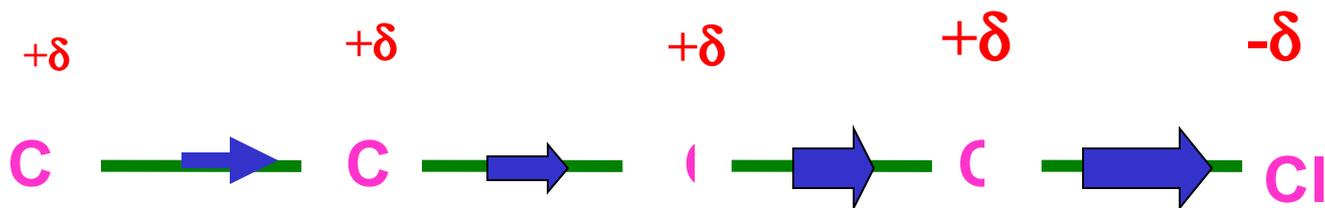
Par exemple :

- Les molécules linéaires symétriques de type AX_2 ne posséderont pas de moment dipolaire puisque les moments des liaisons s'annulent mutuellement.
- Il en sera de même pour les molécules symétriques de type AX_3 ou AX_4

On peut assez facilement le voir graphiquement.

On peut aussi le vérifier par le calcul.





Effet Inductif :

La présence d'une liaison polarisée dans une molécule polyatomique a des effets qui se manifestent à assez longue distance.

Cet effet de propagation de la polarisation est appelé **effet inductif** et est très utilisé en chimie organique pour expliquer certaines propriétés des molécules.

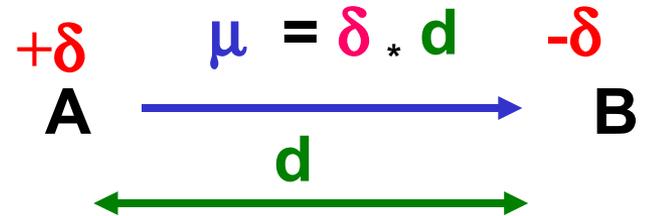
Cet effet inductif se manifeste jusqu'à deux ou trois liaisons plus loin en s'atténuant avec la distance.

IONICITE DES LIAISONS

On exprime l'ionicité d'une liaison par son **pourcentage d'ionicité**.

Sa détermination nécessite la connaissance du moment dipolaire de liaison et de la longueur de celle-ci.

$$\mu = \delta \cdot d \quad \text{soit} \quad \delta = \mu / d$$



Si $\delta = 0$ la liaison est purement covalente.

Si $\delta = e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ la liaison est purement ionique.

Le rapport δ / e mesure directement le pourcentage d'ionicité de la liaison, par exemple si $\delta / e = 0,25$ on dira que la liaison est ionique à 25 %.

$$\%I_{AB} = 100 * \delta / e = 100 \mu / de$$

$$\%I_{AB} = 100 * \mu (\text{C.m}) / d (\text{m}) / e (\text{C})$$

ou avec les unités courantes :

$$\%I_{AB} = 20,8 * \mu (\text{D}) / d (\text{\AA})$$

Ce pourcentage d'ionicté est fortement corrélé avec la différence d'électronégativité des deux atomes.

Des formules théoriques ou empiriques ont été proposées pour relier le pourcentage d'ionicté à l'écart des électronégativités :

Formule empirique de Hannay Smith :

$$\%I_{AB} = 16 \Delta X + 3,5 (\Delta X)^2$$

Formule théorique de Pauling :

$$\%I_{AB} = 100 (1 - \exp(- (\Delta X)^2/4))$$

La formule empirique de Hannay-Smith donne des résultats en assez bon accord avec les valeurs obtenues à partir des moments dipolaires et des longueurs de liaisons.

Pourcentages d'ionicté calculés

Liaison	d_{AB} (Å)	μ (D)	ΔX	μ et d	Hanay-Smith	Pauling
H - I	1,61	0,38	0,4	5	7	4
H - Br	1,41	0,79	0,7	12	13	12
H - N	1,01	1,31	0,9	27	17	18
H - Cl	1,27	1,07	0,9	18	17	18
H - O	0,96	1,51	1,4	33	29	39
H - F	0,92	1,82	1,9	41	43	59

Conclusion :

Nous avons étudié ici le modèle de la liaison covalente (partage d'un doublet d'électron entre deux atomes).

Mais nous voyons par le biais de la polarité des liaisons qu'on peut tendre vers un autre modèle dans lequel le transfert du doublet d'électron d'un atome vers l'autre est total. **La liaison est alors purement ionique.**

Ce modèle de la liaison ionique ne sera pas traité ici. Il s'appliquera particulièrement aux sels (NaCl, KCl etc.).

Il existe un troisième modèle qui s'applique aux métaux, le modèle de la liaison métallique.

En fait ces trois modèles ne sont que des cas limites, utilisés pour décrire simplement le phénomène "unitaire" de la liaison chimique.