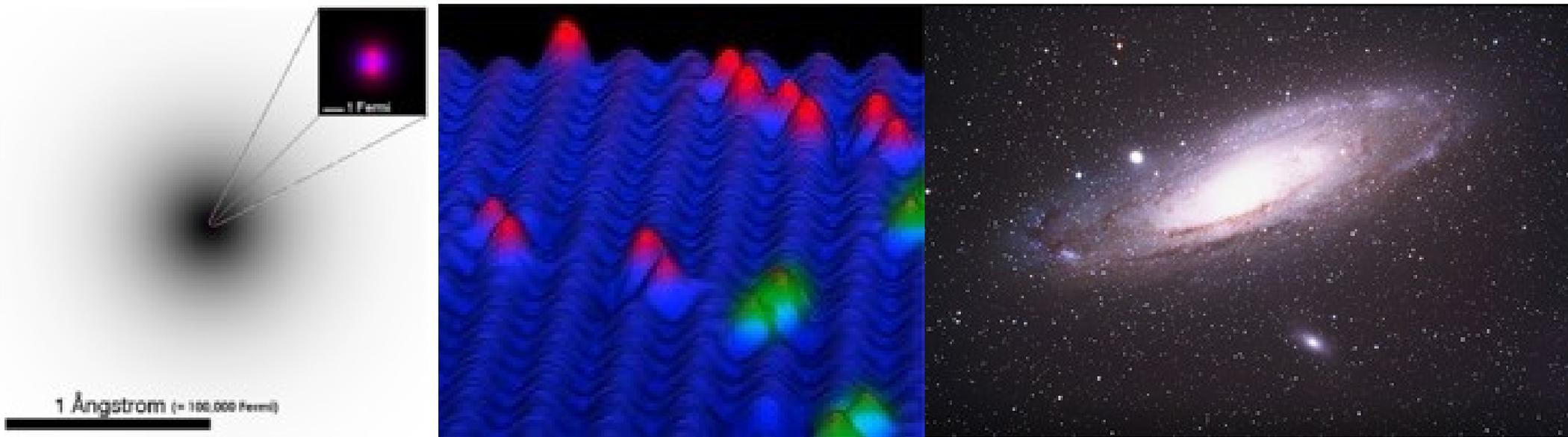


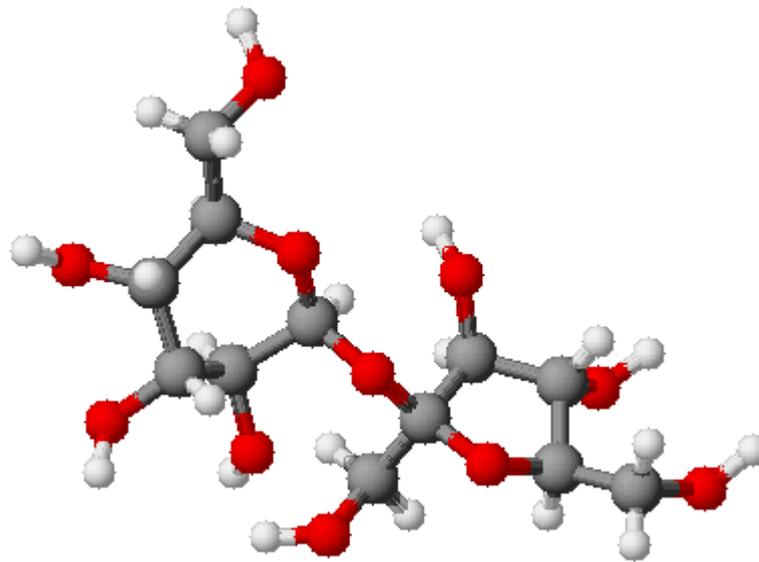
Cours ARCHITECTURE DE LA MATIÈRE (ATOMISTIQUE)



Isabelle Ramade
Professeur agrégé de Sciences Physiques (dominante chimie)
à l'Université Paris-Sud

Chapitre 4

Première approche de la structure d'édifices moléculaires



Introduction : les molécules

Introduction

Pourquoi les atomes ou ions s'associent-ils entre eux au lieu de rester isolés ? Et dans quelles proportions ?

➤ comprendre *l'origine et la nature de la liaison chimique*.

Quelles sont les *structures* et les *propriétés* des molécules ?

- **structure** : grandeurs géométriques (méthodes expérimentales : diffraction des rayons X, des neutrons thermiques, des électrons.)
 - longueurs de liaison
 - angles de liaison
- **propriétés** : grandeurs énergétiques
 - énergies de liaison (méthodes expérimentales : thermochimie, spectroscopie)
 - potentiels d'ionisation (méthodes expérimentales : ESCA, spectroscopie de photoélectrons)

Historique

- Berzélius : interprétation des liaisons comme des interactions électriques ;
- Newlands : loi des octaves (lié à la saturation à 8 électrons de la couche de valence pour le 2^e période) ;
- Mendeleïev (1869) : périodicité des propriétés chimiques (nombre de liaisons engagées par des atomes de la même famille identique) ;
- Thomson (1904-1907) : rôle des électrons de la couche externe dans la formation des liaisons ;
- Lewis et Kossel (1916) : liaison due à un « doublet d'électrons », issu de la mise en commun de deux électrons externes par deux atomes ; modèle fondé sur la couche externe et la règle de l'octet (duet pour H) ;
- 1916 également : liaison ionique (autre type de liaison) ;
- Langmuir (1919-1921) : étend l'idée de doublet de liaison au cas où les deux électrons proviennent du même atome ;

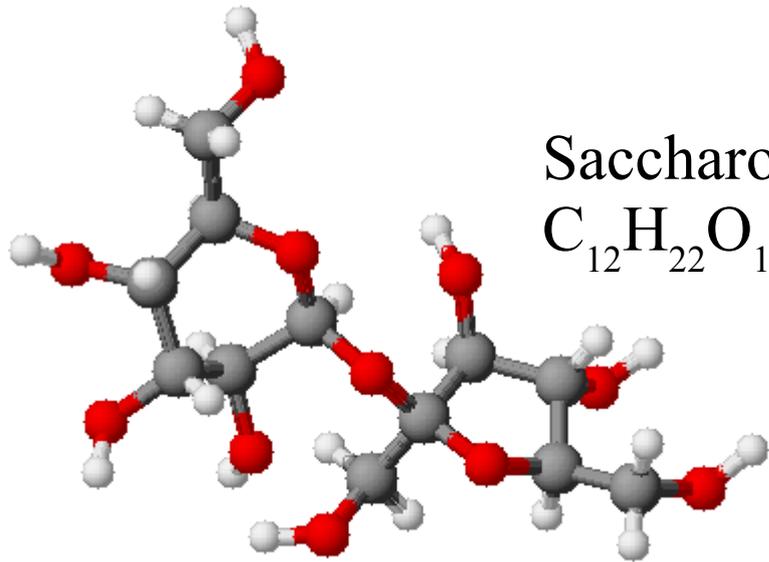
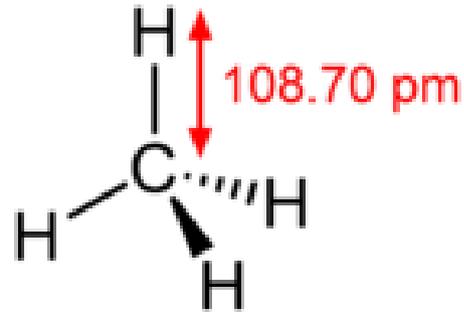
Historique

- Heitler et London (1927) : traitement de la molécule de dihydrogène H_2 , première application de la physique quantique à la liaison chimique. « Théorie de la liaison de valence ».
- Mulliken (fin années 1920) : théorie des Orbitales Moléculaires (autre application de la physique quantique à la liaison chimique)
- Pauling et Slater (1931) : théorie de l'hybridation des orbitales et de la mésomérie.
- Hartree-Fock (méthode SCF -Self-Consistent Field- : champ auto-cohérent)) : calculs aujourd'hui effectués par des programmes informatiques (dont calculs itératifs) pour calculer les énergies et les densités électroniques.

Les molécules : liaison covalente

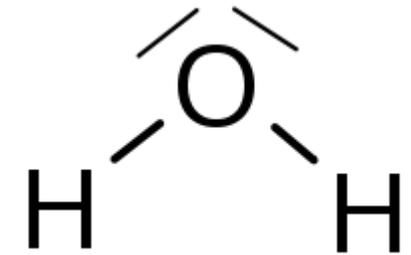
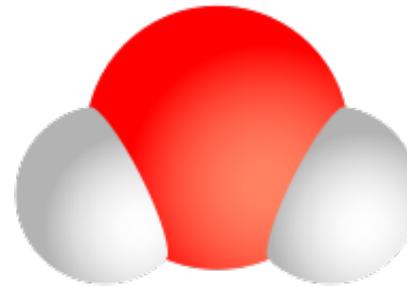
Molécules organiques

Méthane
(hydrocarbure :
un alcane)



Saccharose
 $C_{12}H_{22}O_{11}$ (un ose)

Molécules inorganiques



Eau
(oxyde de dihydrogène)

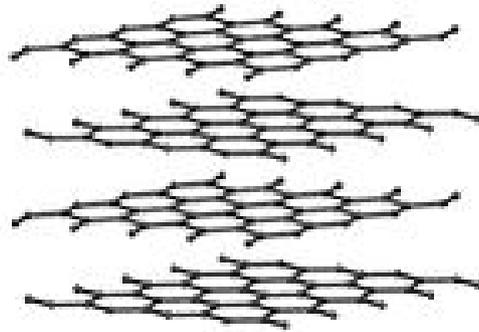
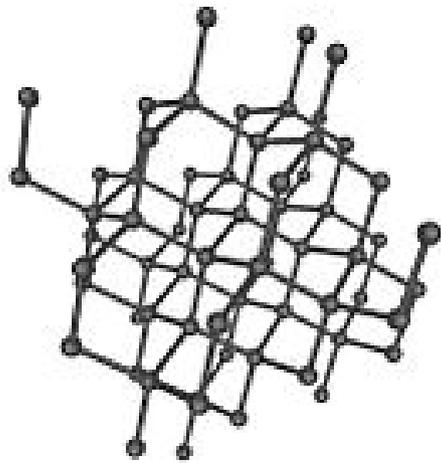


Hexafluorure d'uranium

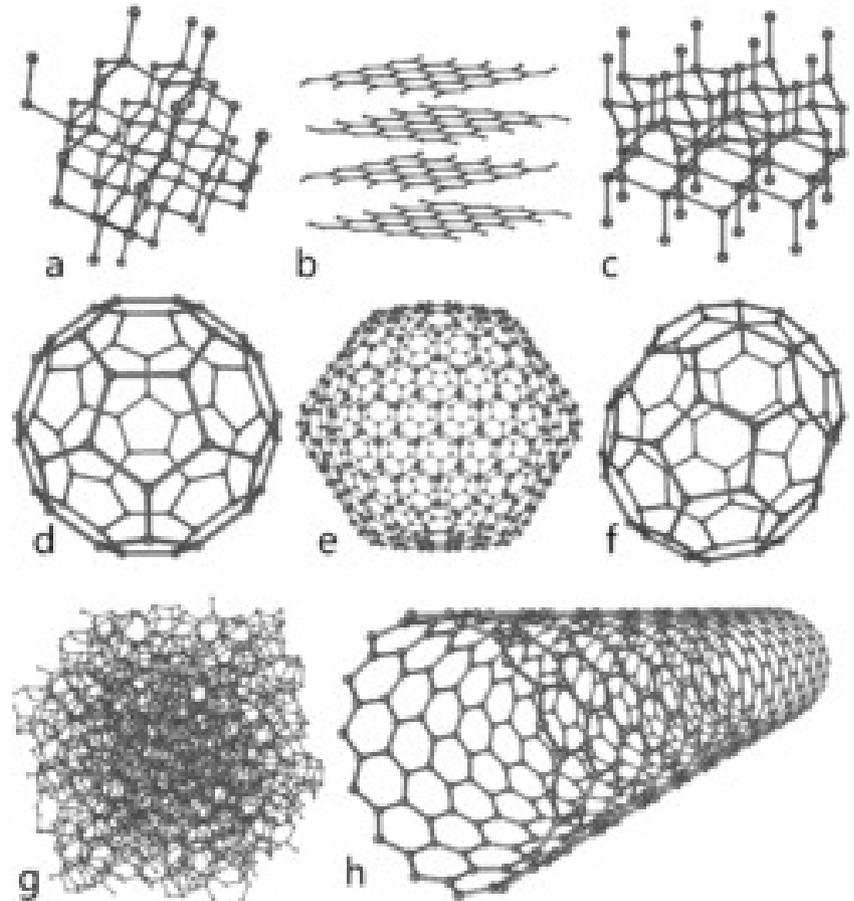
Modèle moléculaire : carbone gris, oxygène rouge, hydrogène blanc

Les molécules : liaison covalente

Molécules inorganiques : divers corps simples du carbone

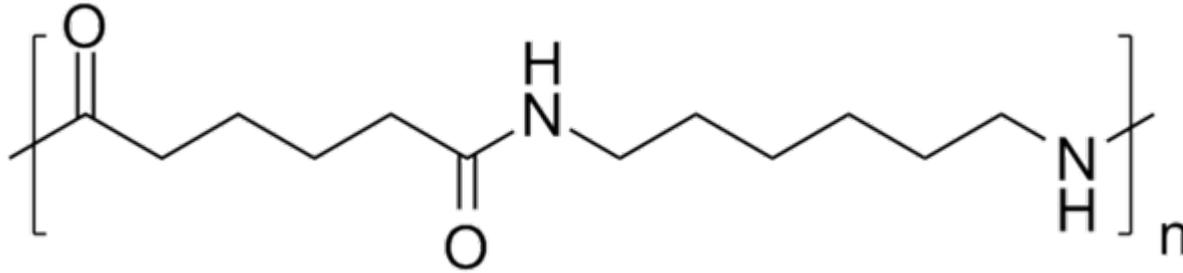


Diamant et graphite



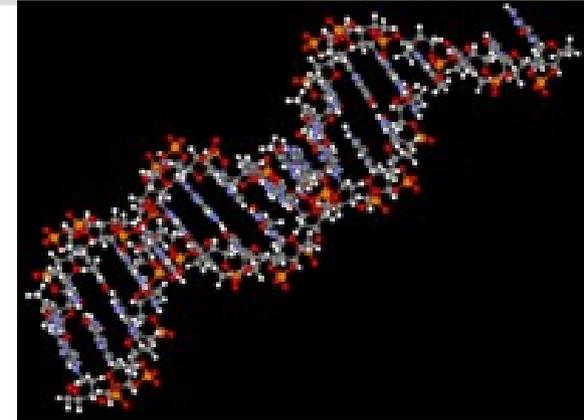
Fullerenes et nanotubes de carbone (nanomatériaux)

Macromolécules : polymères 1D, 2D ou 3D d'un motif élémentaire

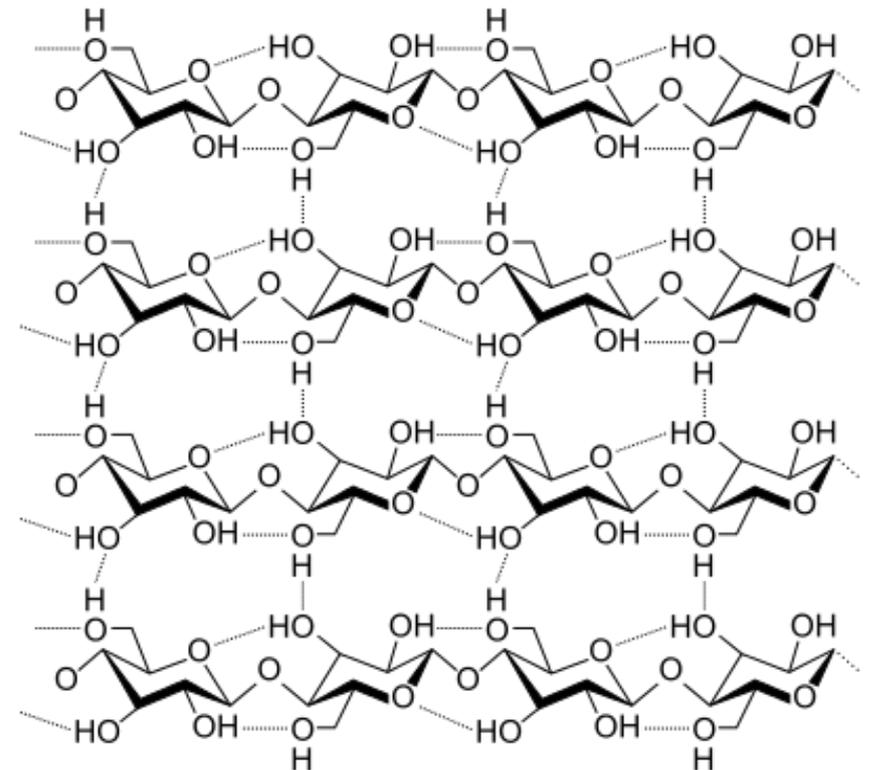


Nylon (fibre synthétique)

ADN

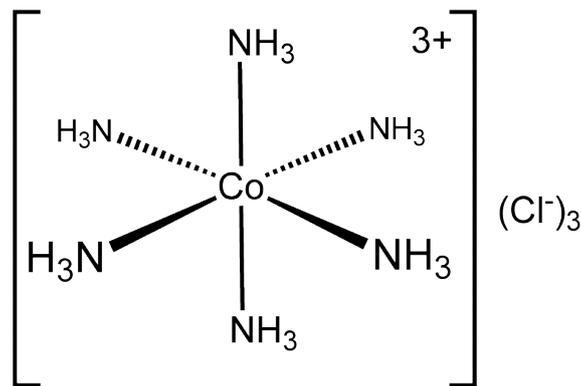


Une protéine (polymère d'acides aminés)



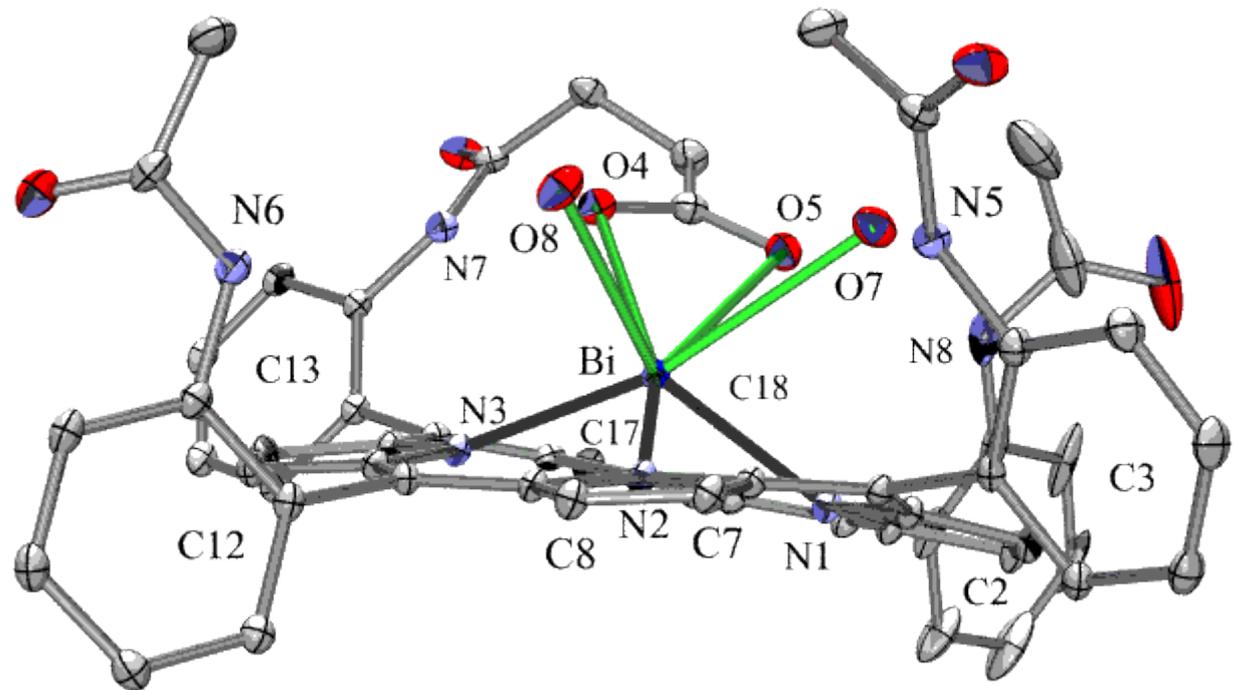
Cellulose (polymère d'oses)

Les complexes (ou composés de coordination) : liaison de coordination (métal - autre atome)



Un complexe de Co(III)

ici représentation conventionnelle en perspective de Cram

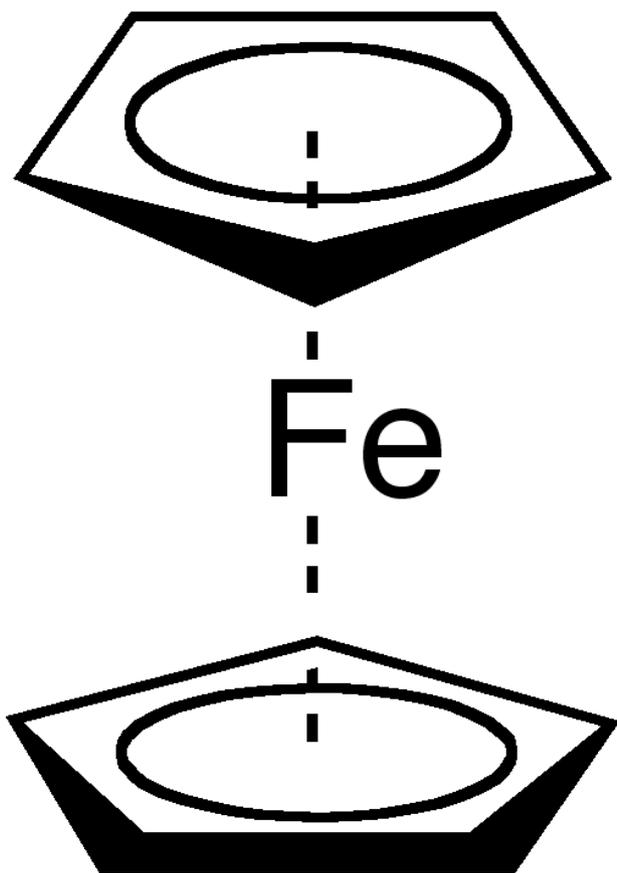


Un complexe de Bi(III)

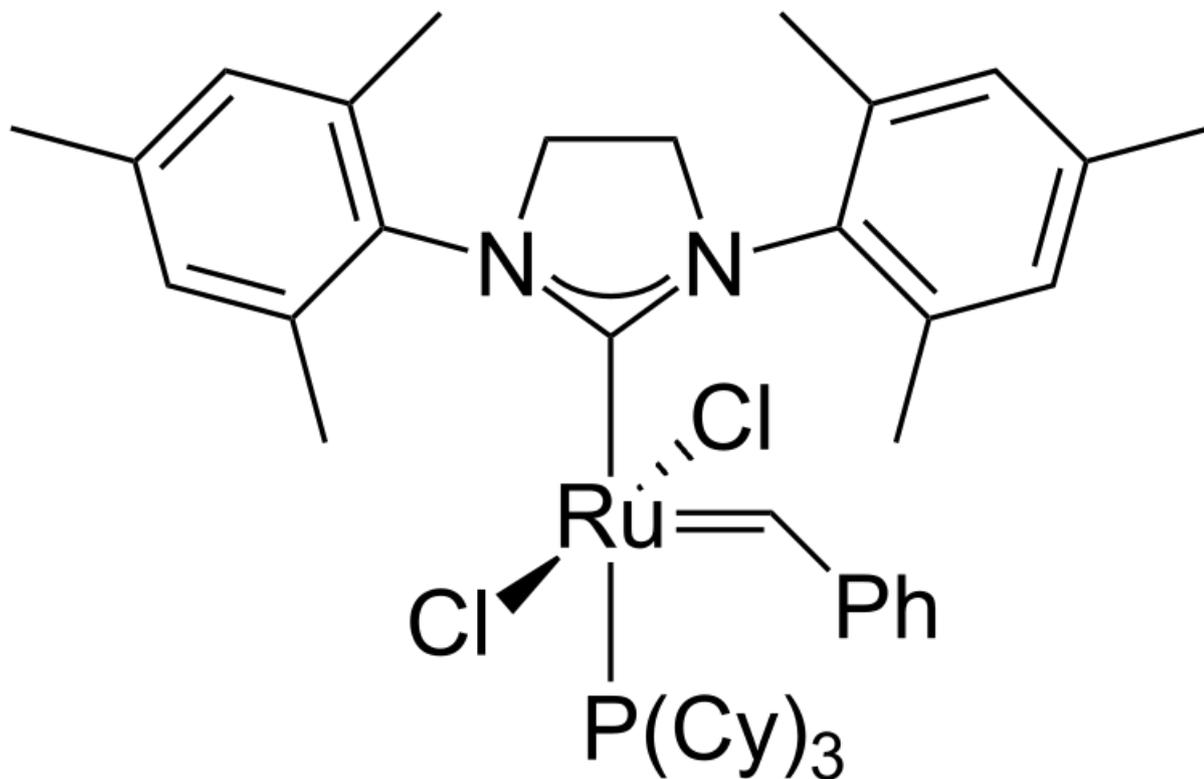
ici représentation dans l'espace reconstituée par un logiciel à partir des données de diffraction des rayons X sur un cristal de ce complexe. Les sphéroïdes représentent la position des atomes, entachée d'une petite incertitude de mesure.

Les composés organométalliques

liaison organométallique (métal-carbone)



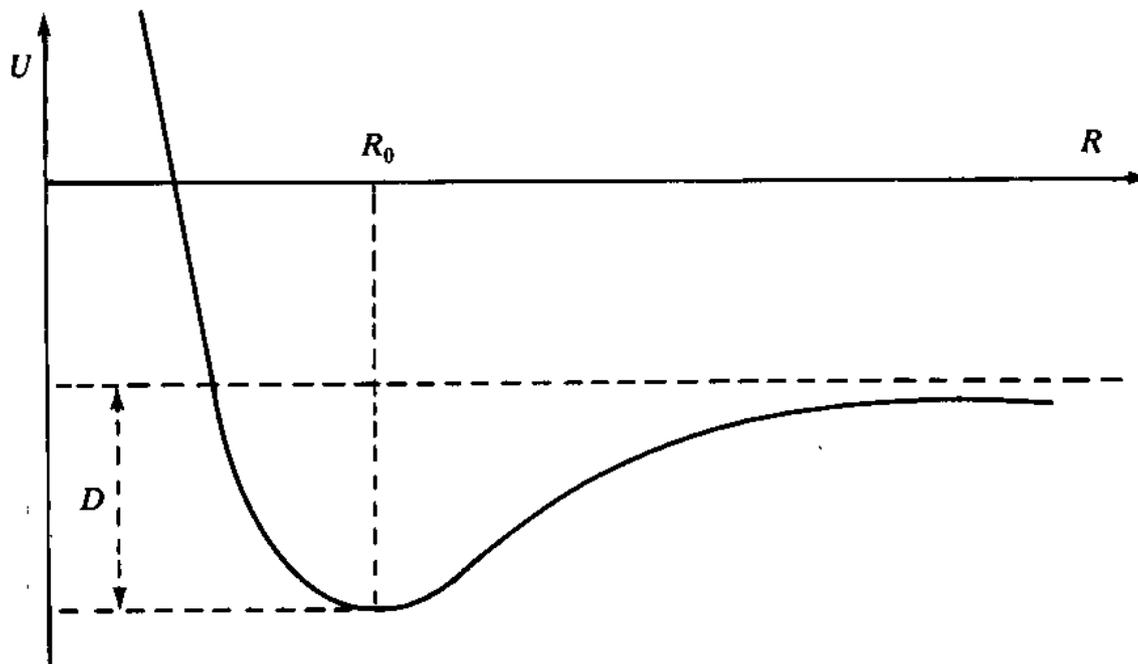
Ferrocène



catalyseur de Grubb : composé organométallique du ruthénium

(application : catalyse la métathèse des oléfines (alcènes))

4.1 Liaison et stabilité des molécules



Origine de la liaison entre deux atomes

Deux types d'interaction électrostatique entre atomes :

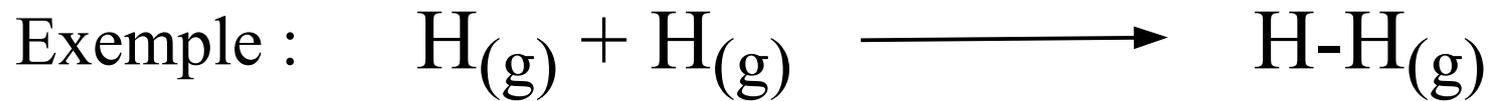
➤ **interaction attractive :**

- entre le noyau de l'un (chargé positivement) et les électrons de l'autre (chargés négativement)

➤ **interaction répulsive :**

- entre leurs nuages électroniques (chargés négativement) ;
- entre leurs noyaux (chargés positivement).

Origine de la liaison entre deux atomes



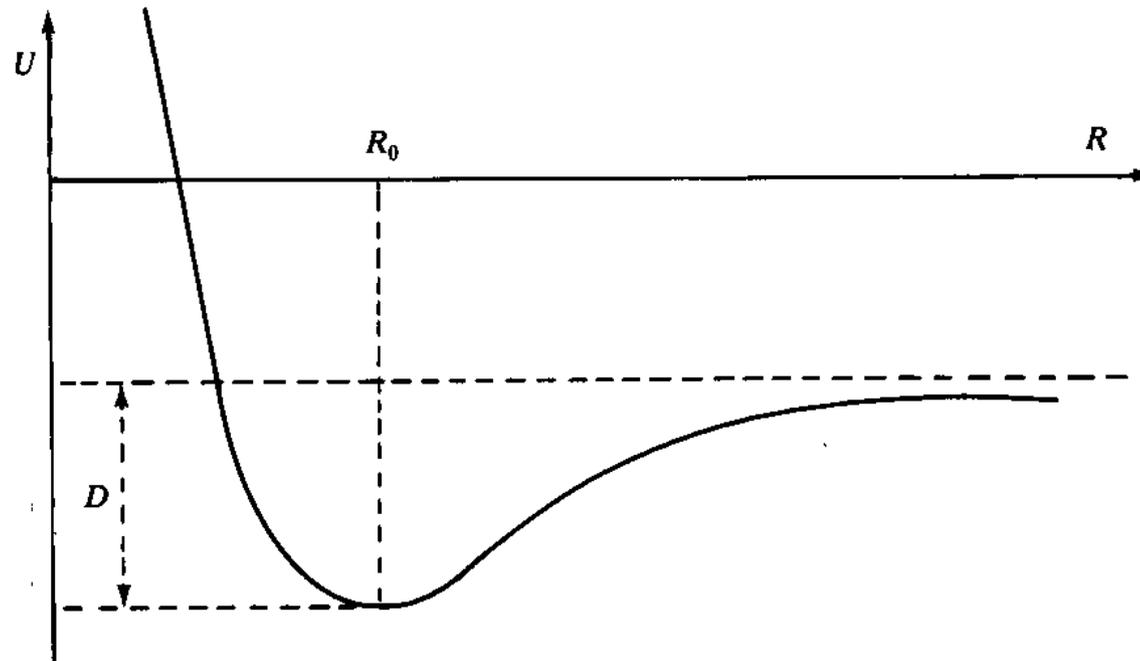
Expérience de pensée :

atomes initialement à l'infini, qui se rapprochent

- A longue distance, l'*attraction* (énergie négative) l'emporte :
ex. H_2
attraction noyau 1 - électron 2 et attraction noyau 2 - électron 1
- A courte distance, la *répulsion* des nuages électroniques (énergie positive = répulsive) l'emporte.

courte distance = environ 0,1 nm, ordre de grandeur d'un diamètre atomique

Energie potentielle d'une molécule diatomique



Energie potentielle totale d'une molécule diatomique : $U = E + V_{\text{NN}}$

où E énergie électronique (valeur propre de l'hamiltonien)

et V_{NN} énergie d'interaction électrostatique répulsive des noyaux.

(dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer).

R = distance internucléaire ; R_e distance internucléaire d'équilibre (longueur de liaison)

D = énergie de dissociation de la molécule en ses atomes constitutifs.

Longueur de liaison

Définition :

longueur de liaison d = distance internucléaire d'équilibre R_e

Mais : liaison = « ressort » qui oscille autour d'une position d'équilibre

Mesure des longueurs de liaison :
radiocristallographie, RMN, spectroscopies

$$d(\text{H-H})=0,074 \text{ pm}$$

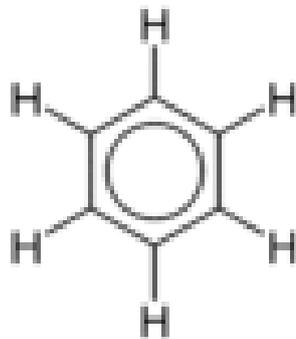
$$d(\text{C-C})=154 \text{ pm}$$

$$d(\text{C=C})=133 \text{ pm}$$

$$d(\text{C}\equiv\text{C})=120 \text{ pm}$$

benzène C_6H_6 :

$$d(\text{C-C})=140 \text{ pm}$$



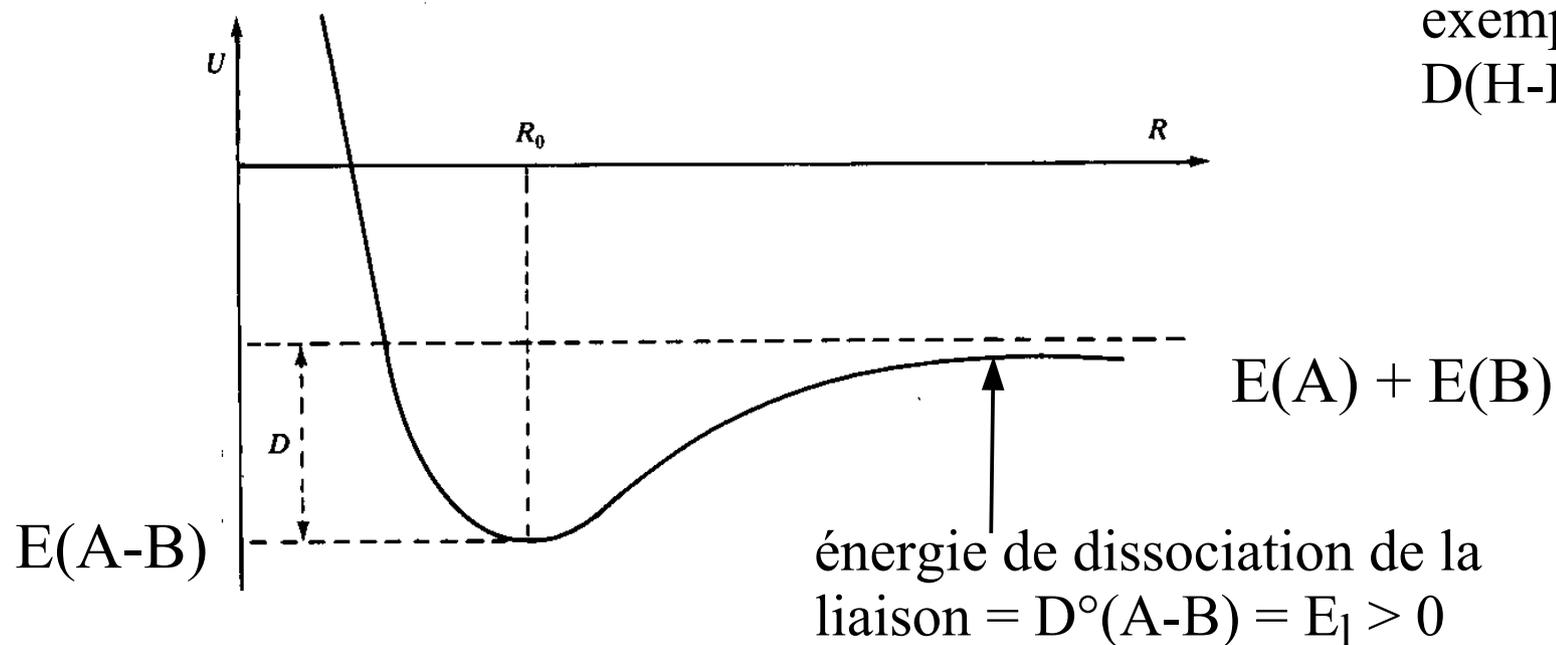
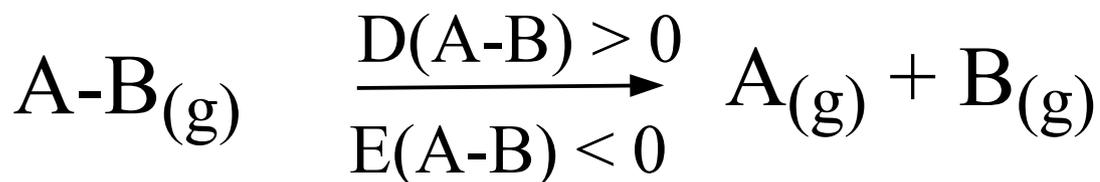
$$d(\text{C-O})=143 \text{ pm}$$

$$d(\text{C=O})=123 \text{ pm}$$

Energie de liaison

La liaison existe car $E(A-B) < E(A) + E(B)$

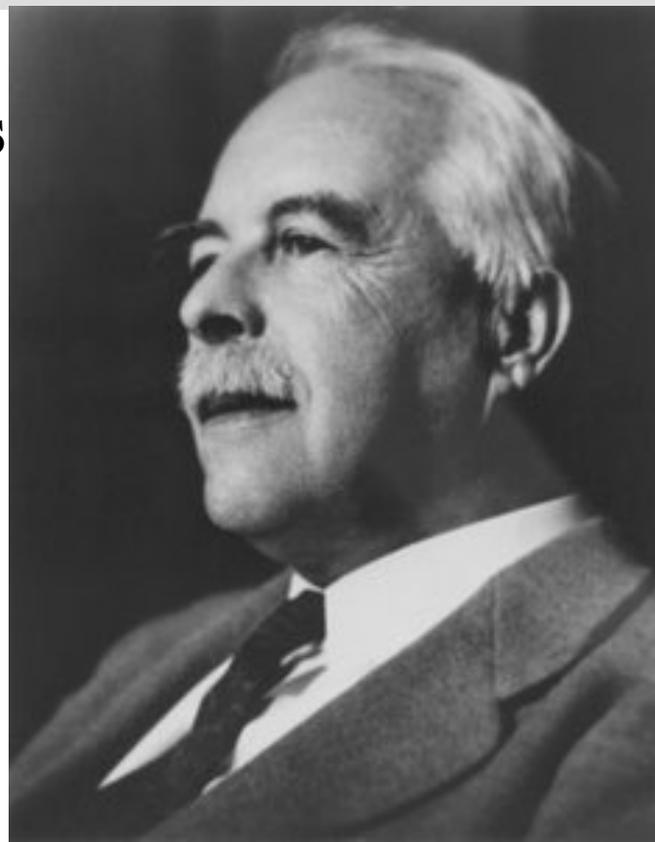
$E_l = -E(A-B)$ énergie de liaison = énergie de dissociation de la liaison $D(A-B)$ = énergie à fournir à 0 K pour dissocier la liaison en atomes gazeux à l'infini l'un de l'autre



exemple :
 $D(H-H) = 436 \text{ kJ/mol}$

4.2 Modèle de Lewis des molécules

Gilbert Newton Lewis
physicien et chimiste
américain
(1875-1946)



Lewis G.N. (1916) *The atom and the molecule*. J. Amer. Chem. Soc. Vol. 38, no. 4.

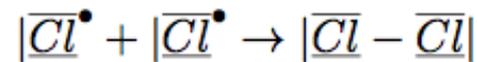
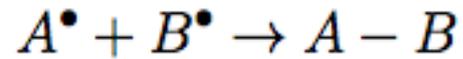
Structure de Lewis des *atomes* : couche de valence

- Electrons de **valence** > forment les liaisons entre atomes
- Structure de Lewis de la couche de valence des atomes :
 - électrons célibataires : points
 - doublets d'électrons appariés : double point ou trait

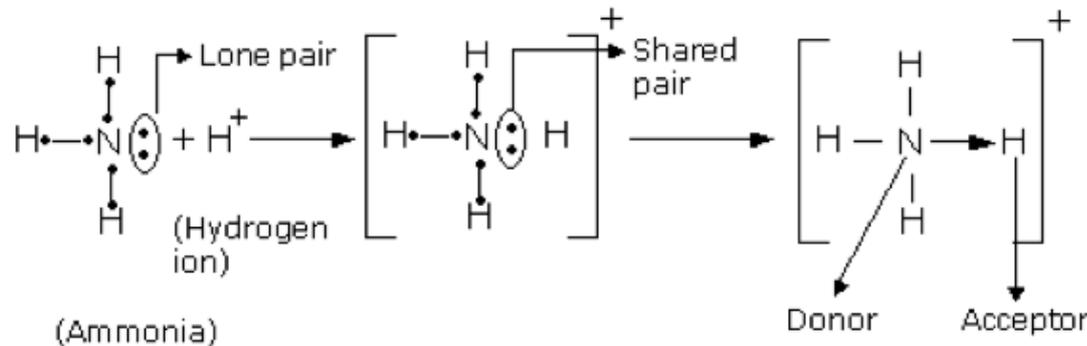
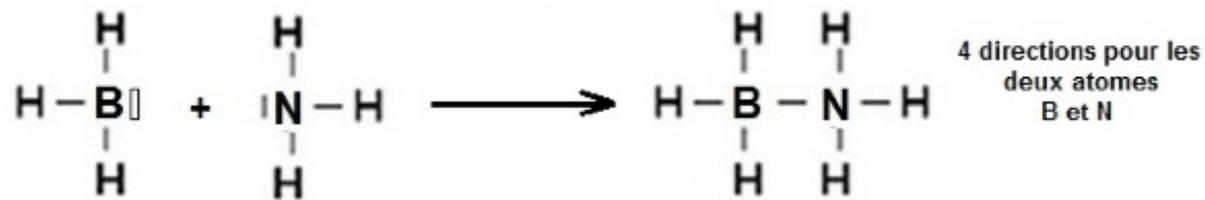
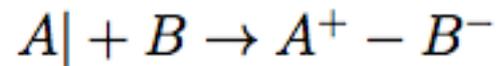
1	2	13	14	15	16	17	18
H•							He:
Li•	•Be•	•B•	•C•	:N•	:O•	:F•	:Ne:
Na•	•Mg•	•Al•	•Si•	:P•	:S•	:Cl•	:Ar:
K•	•Ca•				:Se•	:Br•	:Kr:
Rb•	•Sr•				:Te•	:I•	:Xe:
Cs•	•Ba•						

Structure de Lewis des molécules : formation de la liaison entre atomes

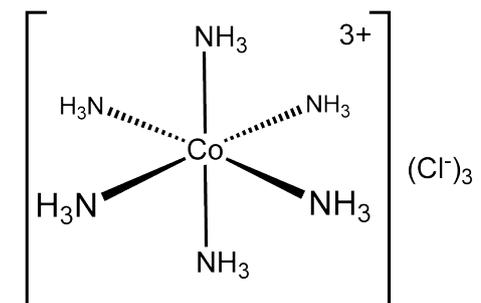
- modèle de la covalence



- modèle de la coordinence



Application : la liaison de coordinence explique l'existence des complexes de coordination



Liaisons multiples

Si deux atomes possèdent plusieurs électrons célibataires sur leur couche de valence, alors ils peuvent mettre en commun **plusieurs doublets d'électrons**.

2 doublets mis en commun :
liaison double



3 doublets mis en commun :
liaison triple



Méthode de construction des molécules

Règle de l'octet

Règle de l'octet :

La stabilité maximale pour une molécule ou un ion moléculaire, est obtenue lorsque chaque atome de la 2^{ème} ou de la 3^{ème} période est entouré de 4 paires d'électrons soit 8 électrons (octet) sur sa couche externe, et que les atomes d'hydrogène sont entourés d'une seule paire d'électrons (duet).

Cela revient à ce que chaque atome adopte la configuration électronique externe du gaz rare qui le suit.

Attention !

— début de 2e période : **exceptions** (octets incomplets : 4 ou 6 électrons)

ex. BeH_2

— 3e période : **exceptions** (dépassements de l'octet : 10 ou 12 électrons)

molécules *hypervalentes*

ex. PCl_5 , SF_6

(mais la chimie quantique a montré qu'il vaut toujours mieux privilégier des formes respectant l'octet, quitte à ce qu'elles soient chargées voire ioniques)

Méthode de construction des molécules

Valence des atomes ou des ions

Définition : Valence

Nombre de liaisons que peut former un atome.

Mais... parfois la valence est unique, parfois plusieurs valences peuvent exister.

Exemple : carbone C $1s^2 2s^2 2p^2$ $\cdot\bar{C}\cdot$

2 électrons célibataires donc 2 liaisons covalentes possibles (valence = 2).

Or le méthane de formule CH_4 existe ! (4 liaisons covalentes : valence = 4).

De même, la plupart des molécules organiques ont un carbone *tétravalent*.

Comment l'expliquer ?

Méthode de construction des molécules

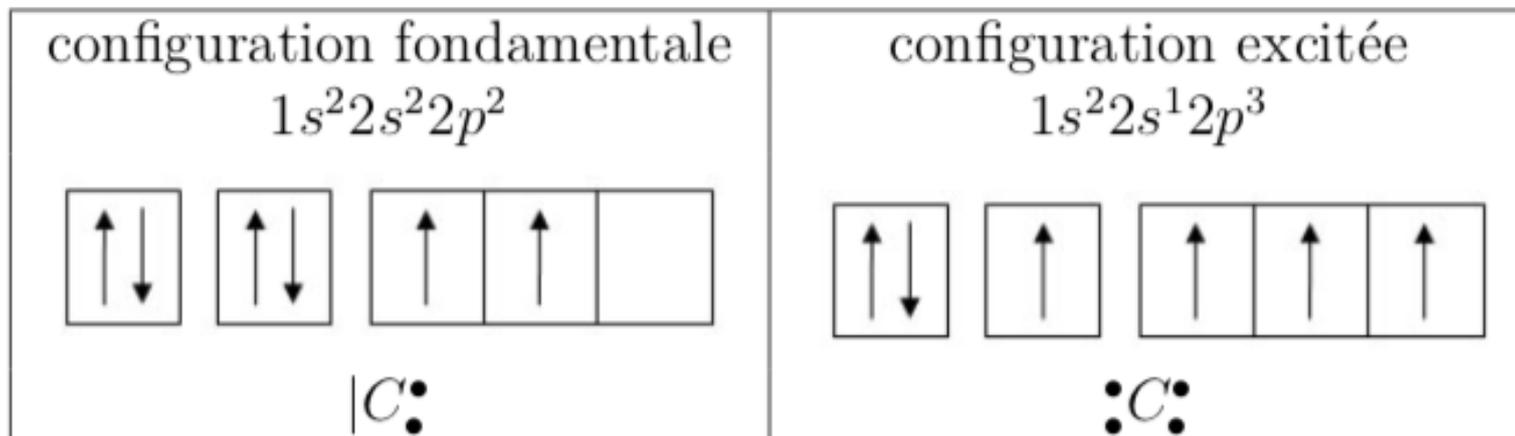
Etats de valence des atomes ou des ions

Etat fondamental de valence

Valence la plus basse =
nombre d'électrons célibataires
de la couche de valence,
dans la **configuration
fondamentale** de l'atome.

Autres états de valence

Obtenus à partir de
**configurations légèrement
excitées (virtuelles)**.
Pour cela, on sépare des doublets
d'électrons appariés et on place
les électrons dans des cases
quantiques vacantes.



Valence maximale : stabilisation
maximale de la molécule (chaque liaison
contribue à abaisser l'énergie).

Méthode de construction des molécules

Méthode :

- décompter tous les électrons de valence des atomes constitutifs de la molécule,
- écrire les enchainements entre atomes en créant au moins une liaison entre chaque atome (en respectant leur valence et en étant réaliste),
- placer les électrons non utilisés sous forme de doublets de telle sorte que la règle de l'octet soit vérifiée pour chaque atome,
- placer si nécessaire les charges réelles et les charges formelles.

Exemple simple : la molécule d'eau H₂O



Formule de vérification du nombre de liaisons et de doublets

Attention ! S'applique seulement si la règle de l'octet est respectée

Nombre d'électrons de valence total : n_v

Nombre d'électrons à saturation : $n_s =$ nombre d'atomes de 2e et 3e période * 8 +
nombre de H * 2

On en déduit :

Nombre de liaisons : $n_l = \frac{n_s - n_v}{2}$

Nombre de doublets non liants : $n_{nl} = \frac{2n_v - n_s}{2}$

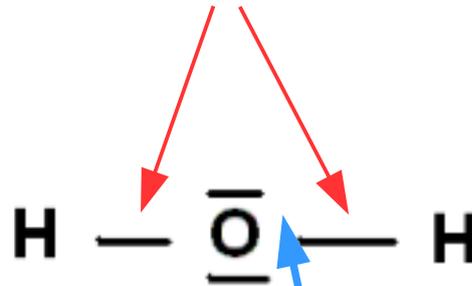
Electrons liants ou non liants

Définitions :

Les doublets d'électrons assurant les liaisons sont dits liants.

Les doublets d'électrons appartenant en propre à un atome sont dits non-liants (ou nommés doublets libres).

doublets liants

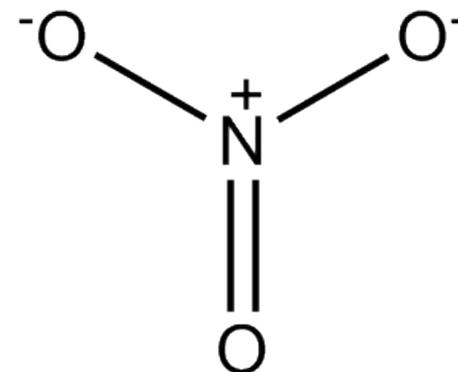


doublets non liants

Modèle de Lewis des molécules : formes mésomères – quel est le problème ?

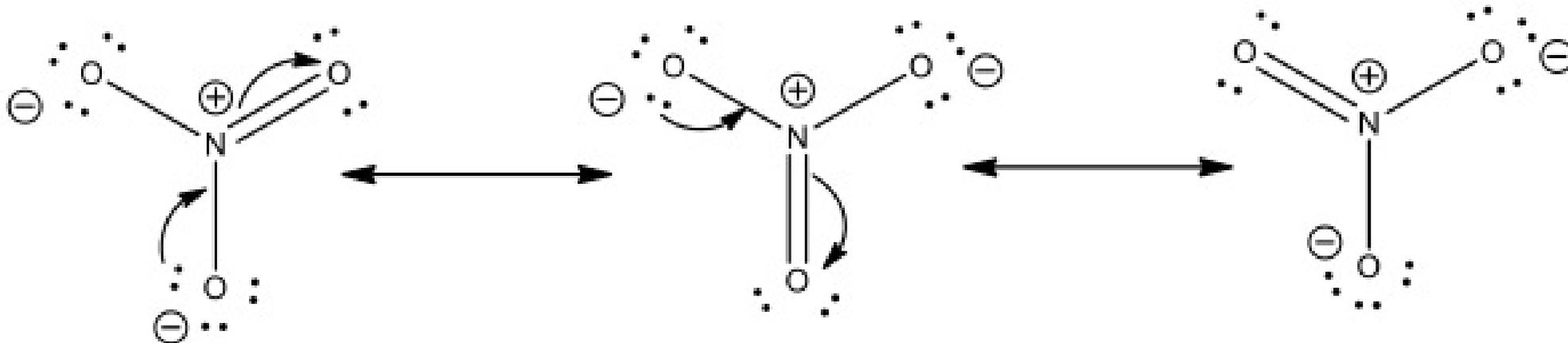
Exemple : l'ion nitrate NO_3^- (ion moléculaire)

un polluant des eaux dû à l'utilisation d'engrais azotés !



...en fait les 3 oxygènes sont *équivalents* !

> il faut écrire les 3 structures possibles,
différant seulement par des électrons dits *délocalisables*



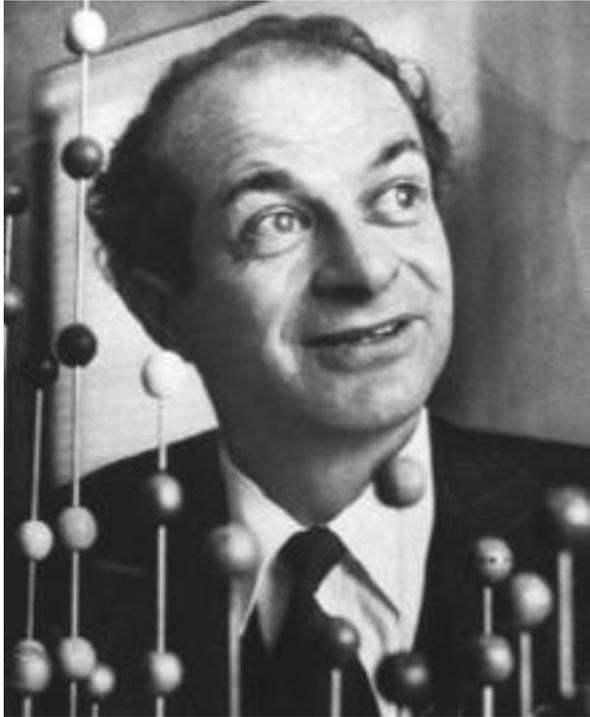
Calcul des charges formelles

Petite formule pour calculer la charge q portée par chaque atome A (quand il y a une charge) :

$$\begin{aligned} q_a &= n_a - n_{e-nl_a} - n_{e-l_a} \\ &= n_a - (\text{nombre d'électrons non liants de } a) - (\text{nombre d'électrons liants de } a) \end{aligned}$$

n_a étant le nombre d'électrons de valence de A isolé

Modèle de Lewis des molécules : formes mésomères



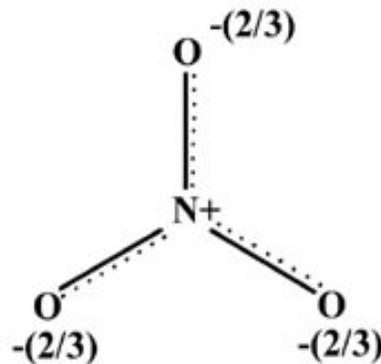
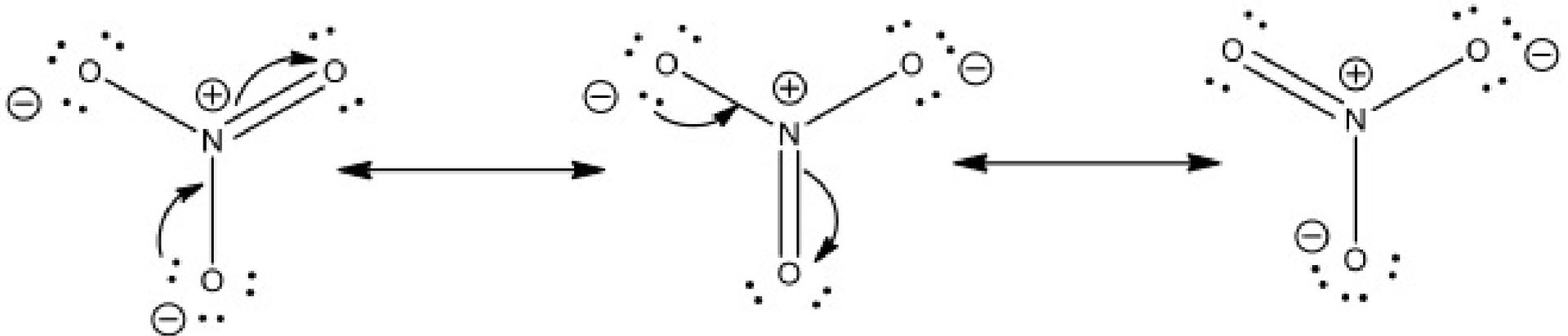
Linus Pauling, physicien et chimiste américain (1901-1994)
Prix nobel de chimie 1954
Prix nobel de la paix 1962 (pour son activisme contre le nucléaire militaire et la guerre en général)

The nature of the chemical bond
série d'articles (1931-1932) et livre éponyme.

Modèle de Lewis des molécules : formes mésomères

Exemple : l'ion nitrate NO_3^-

Les 3 structures possibles sont nommées *formes mésomères*.
L'ion nitrate est une *superposition* des formes mésomères.



Formes mésomères

Définition : formes mésomères

Les formes mésomères sont des structures de Lewis d'une même molécule, ne différant que par une localisation différente de certains doublets de liaison ou de doublets non liants (et non par l'ordre d'enchaînement des atomes).

Dénomination : *formes mésomères* ou *formes résonantes* ou *formes limites*.

On passe d'une forme limite à une autre par déplacement de doublets d'électrons, dits *délocalisables*.

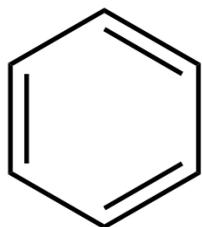
Définition : hybride de résonance

La molécule est la *superposition* (au sens des superpositions quantiques de fonctions d'onde) des formes mésomères. On l'appelle un *hybride de résonance*.

Ordre de priorité indiquant l'ordre des poids des diverses formes mésomères :

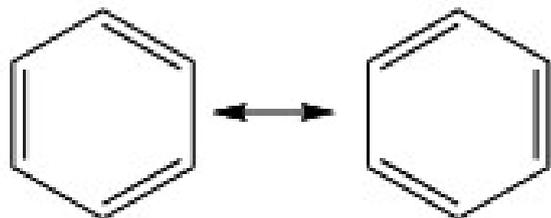
- les formes respectant l'octet et non chargées ont le poids le plus élevé,
- puis les formes respectant l'octet et chargées,
- puis les formes ne respectant pas l'octet.

Modèle de Lewis des molécules : formes mésomères (benzène)

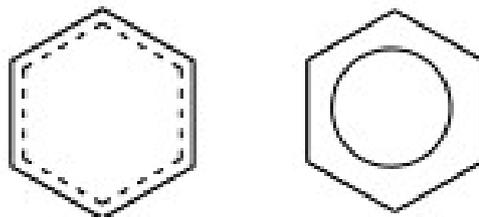


modèle de Kékulé du benzène (1872)

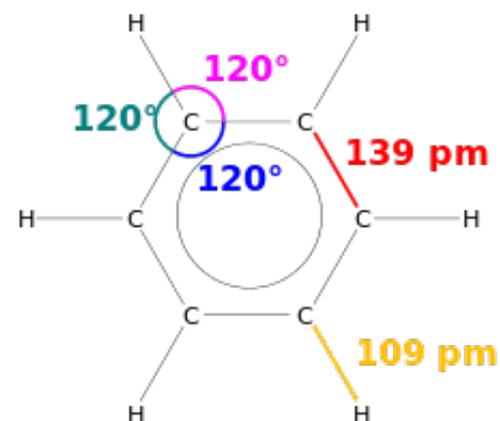
mais **faux** : il y a en fait une seule longueur de liaison expérimentale ! (diffraction RX, 1929)



2 formes mésomères
majoritaires



représentations

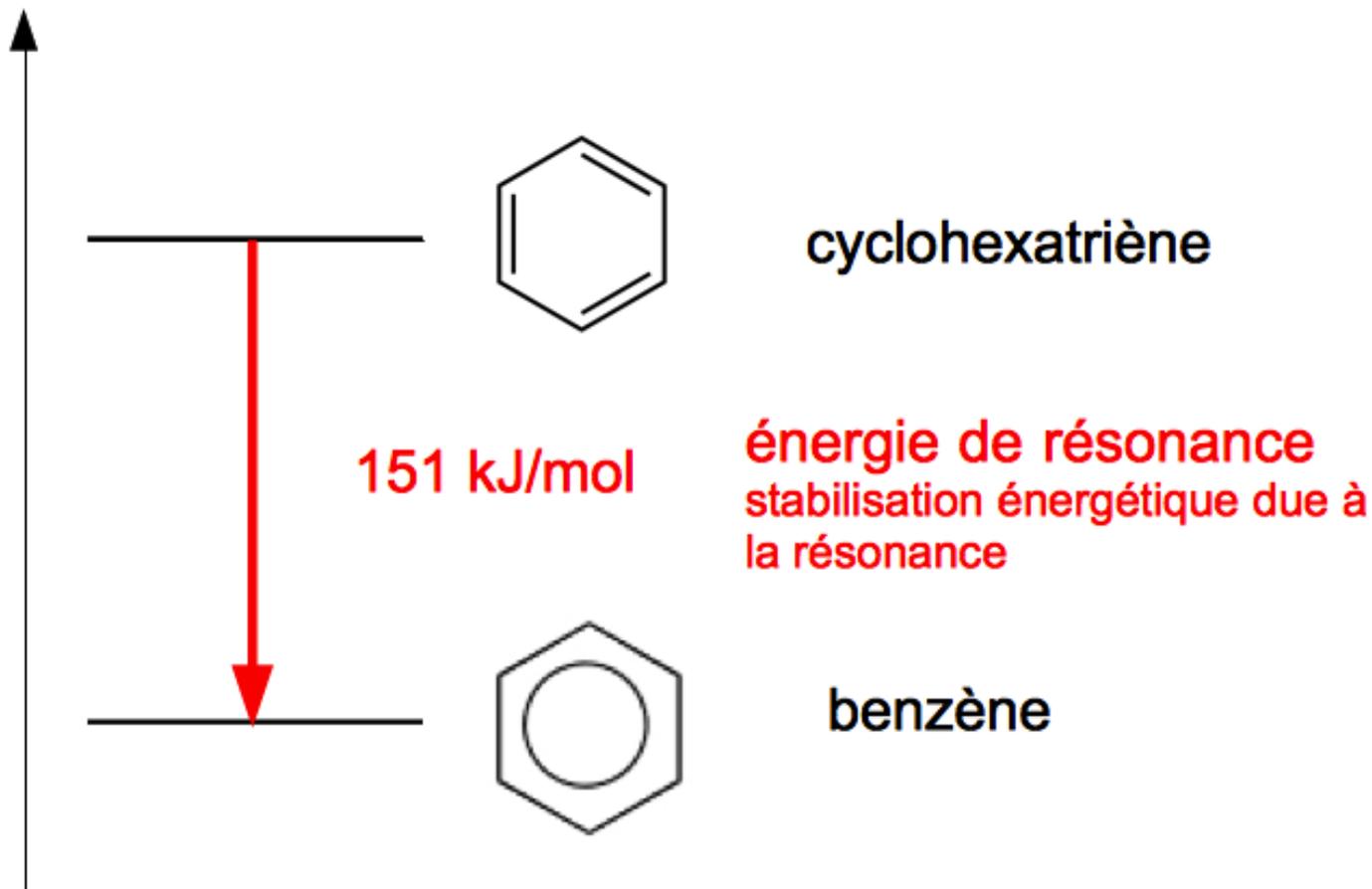


Longueur de liaison : $d(\text{C-C}) = 139 \text{ pm}$
intermédiaire entre simple (154 pm) et double (134 pm)

Energie de résonance

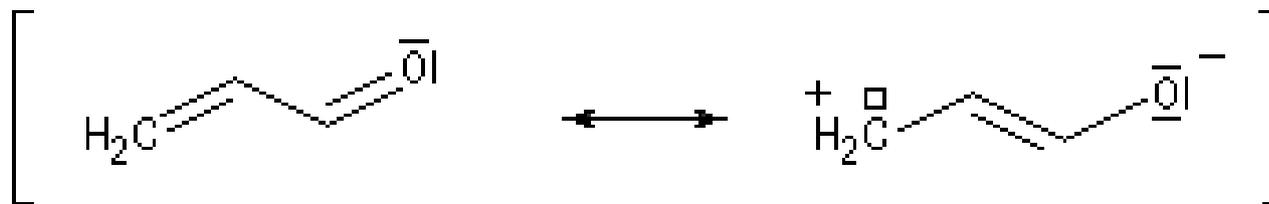
La résonance (= mésomérie) (= délocalisation électronique)
stabilise une molécule.

Energie de
la molécule



Modèle de Lewis des molécules : formes mésomères (poids relatif)

α -enone (cétone conjuguée)



majoritaire

minoritaire

oxyde de diazote



majoritaire

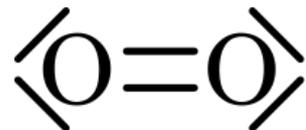
minoritaire

Application

La présence de charges partielles sur certains atomes du fait de la mésomérie, permet d'expliquer leur *réactivité* (chimie organique : molécules électrophiles ou nucléophiles).

Modèle de Lewis : **limitations**

- Lewis traite les liaisons multiples toutes à l'identique : faux !
(différence entre liaison σ / liaison π)
- H_2^+ existe : donc 1 seul électron suffit à la liaison
- La structure de O_2 selon Lewis est fausse :



en fait O_2 est un *biradical* (2 électrons célibataires)

la preuve : la molécule de O_2 est *paramagnétique* :
 O_2 lévite dans un champ magnétique

Le dioxygène O_2 est paramagnétique...

La preuve : $O_{2(l)}$ lévite dans un champ magnétique !

Vidéo : <https://youtu.be/Lt4P6ctf06Q?t=1m50s>

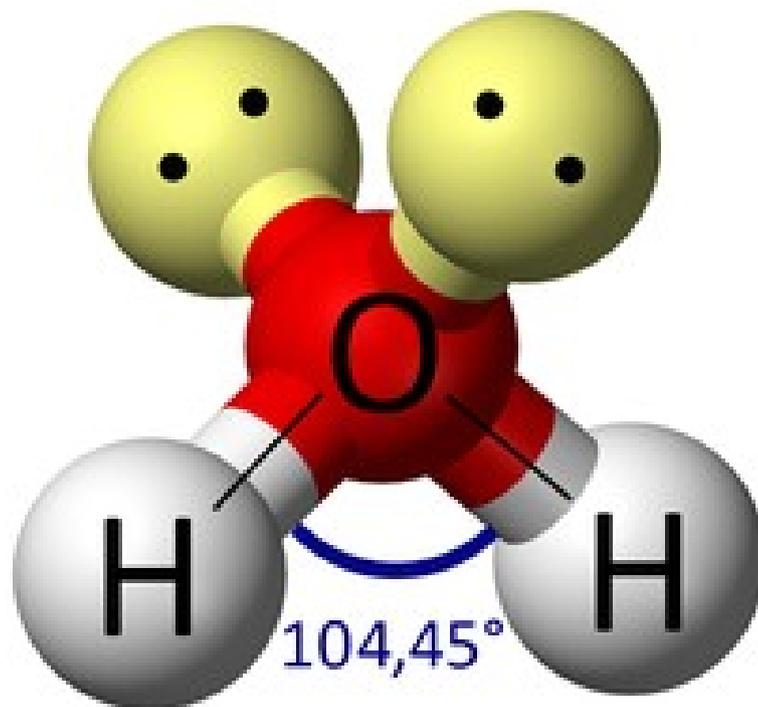
Dans cette vidéo, **au début est versé du diazote liquide $N_{2(l)}$** entre les pôles d'un aimant où règne un fort champ magnétique : le **diazote N_2 , diamagnétique**, coule sans interagir avec le champ magnétique.

Puis du dioxygène liquide $O_{2(l)}$ est versé : celui-ci reste confiné entre les pôles de l'aimant ; en effet chaque molécule de O_2 , **paramagnétique**, se comporte comme un petit aimant et est soumise à une **force** attractive lorsqu'elle est placée dans l'entrefer de l'aimant.

4.3 Géométrie des molécules

Théorie VSEPR

(Gillespie, Nyholm, Sidgwick, Powell. 1957)



Qu'est-ce que la géométrie d'une molécule ?

Géométrie d'une molécule : c'est la disposition dans l'espace des atomes qui la constituent.

Pour la décrire, il faut donner :

- les **longueurs de liaison** (distances entre les noyaux des atomes liés)
- les **angles de liaison** (angles que forment entre elles les liaisons ayant un atome commun)
- les **angles dièdres** (angles dans l'espace entre les plans contenant les liaisons d'un atome et d'un autre atome auquel il est lié).

Géométrie des molécules : théorie VSEPR (Gillespie, Nyholm, Sidgwick, Powell. 1957)

VSEPR

« Valence Shell Electron Pair
Repulsion »

*répulsion des paires électroniques de
valence*

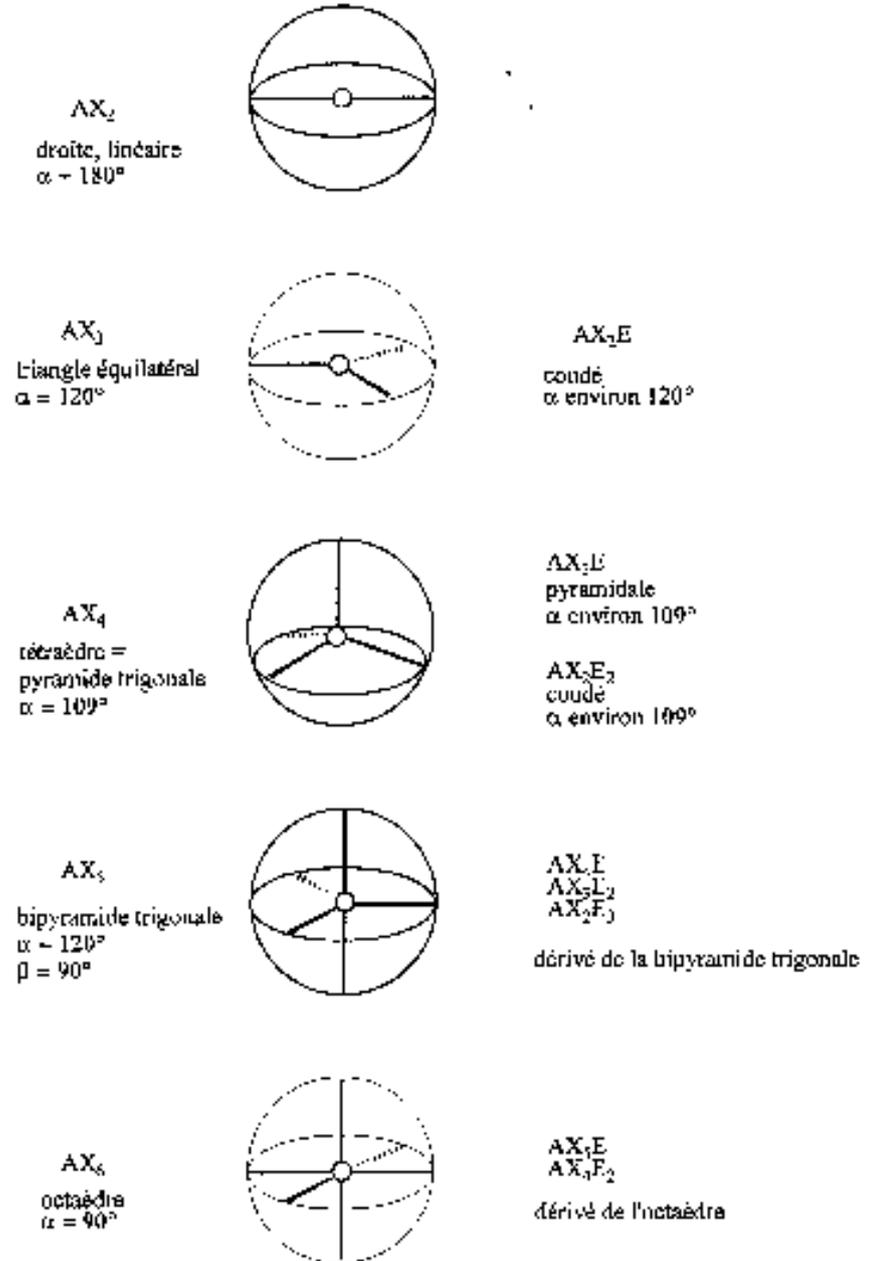
Molécules de type AX_mE_n

m nombre d'atomes X liés à A

n nombre de paires libres E possédées
par A

Figure de répulsion : dépend de la
valeur de n+m (liaisons + paires libres)

Géométrie : partie de la figure
contenant les atomes



Géométrie des molécules : principe de la théorie VSEPR (Gillespie)

On considère une molécule de type AX_mE_n où :

A = atome central

Les électrons de valence de A sont soit engagés dans des *liaisons avec des atomes* (notés X, en nombre m) par des paires liantes -liaisons simples, doubles ou triples-, soit restent sous forme de *paires non liantes* (notées E, en nombre n).

Définition : loge = région dans l'espace occupée par une paire liante ou non liante.

Nombre de loges $l=m+n$

NB : une liaison multiple occupe une loge, tout comme une liaison simple.

Hypothèse : toutes les paires liantes ou non liantes de la couche externe de A sont situées à la même distance de A, autrement dit sur une sphère.

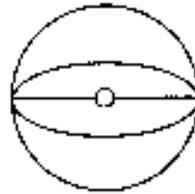
Principe du modèle : les paires d'électrons de valence, liantes ou non liantes, s'éloignent le plus possible les unes des autres de façon à minimiser leur répulsion.

Le problème revient placer $l=m+n$ points sur une sphère de façon à ce qu'ils soient les plus éloignés possibles les uns des autres. Cette disposition définit la *figure de répulsion*.

Géométrie des molécules : théorie VSEPR

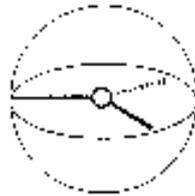
Figures de répulsion suivant n+m

AX_2
droite, linéaire
 $\alpha = 180^\circ$



Droite

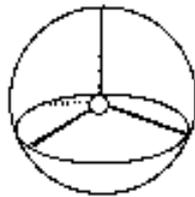
AX_3
Triangle équilatéral
 $\alpha = 120^\circ$



AX_2E
coudé
 α environ 120°

Triangle

AX_4
tétraèdre =
pyramide trigonale
 $\alpha = 109^\circ$

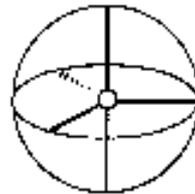


AX_2E_2
pyramidale
 α environ 109°

AX_3E_2
coudé
 α environ 109°

Tétraèdre

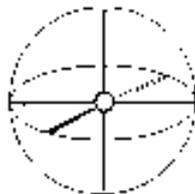
AX_5
bipyramide trigonale
 $\alpha = 120^\circ$
 $\beta = 90^\circ$



AX_2E_3
 AX_3E_2
 AX_4E_1
dérivé de la bipyramide trigonale

Bipyramide à
base triangulaire

AX_6
octaèdre
 $\alpha = 90^\circ$



AX_4E_2
 AX_5E_1
dérivé de l'octaèdre

Octaèdre

Géométrie des molécules : théorie VSEPR

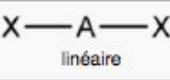
Géométrie

Si AX_m (*pas de doublets libres*)

géométrie = figure de répulsion

Si $AX_m E_n$ (*doublets libres*)

géométrie = sous-ensemble de la figure contenant les atomes (donc hors paires libres)

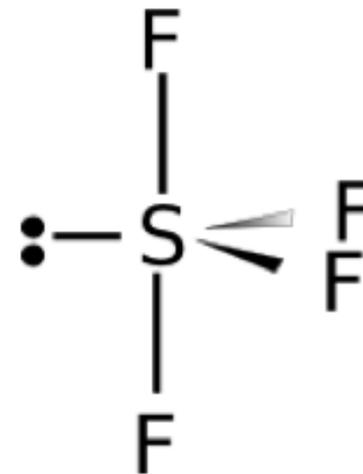
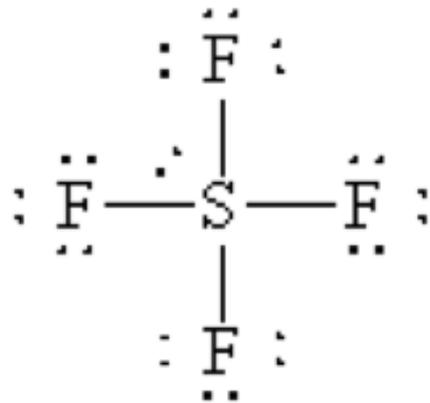
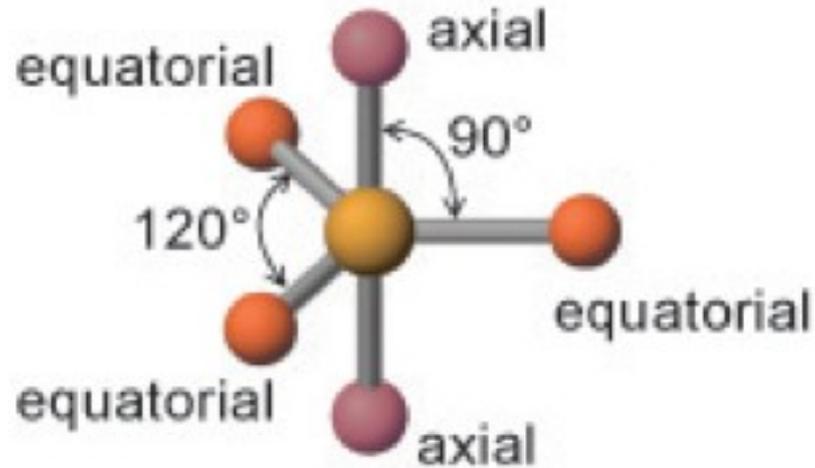
Nombre de liaison	Géométrie de base 0 paires d'électrons non-liants	1 paire d'électrons non-liants	2 paires d'électrons non-liants	3 paires d'électrons non-liants
1	 linéaire			
2	 linéaire	 linéaire		
3	 triangle (plan)	 coudée	 linéaire	
4	 tétraèdre	 pyramide trigonale	 coudée	 linéaire
5	 bipyramide trigonale	 balançoire (seesaw)	 forme en T	 linéaire
6	 octaèdre	 pyramide à base carrée	 carré (plan)	

Source du tableau : Wikipedia

http://fr.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9orie_VSEPR

Licence : Creative Commons BY 3.0

Cas de la bipyramide



il faut placer le doublet libre en position **équatoriale** (c'est le plus loin des liaisons)

Affinage : doublets libres

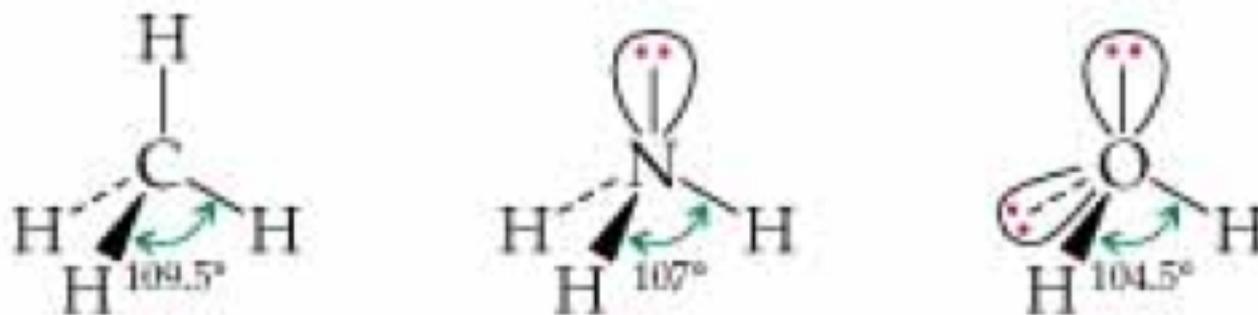


FIGURE 4.22 – Géométries (avec les angles) de CH_4 , NH_3 et H_2O

molécule	CH_4	NH_3	H_2O
angles	$109^{\circ}28'$	$107^{\circ}36'$	$104^{\circ}30'$

La répulsion exercée par un doublet non liant est plus forte que celle exercée par un doublet liant : cela conduit à une diminution des angles des liaisons opposées.

Affinage : liaisons multiples

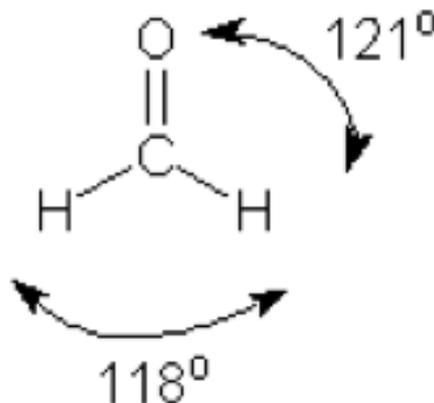
La répulsion exercée par une liaison multiple (double : 4 électrons ; triple : 6 électrons) est plus forte que celle exercée par une liaison simple (2 électrons) : cela conduit également à une diminution des angles des liaisons opposées.

Exemple : méthanal H_2CO

Type de molécule : AX_3 (Atome central : C)

figure = géométrie = triangle plan.

Les angles théoriques valent 120° . Leur valeur est modifiée du fait de la double liaison C=O.



Affinage : électronégativité

Si l'atome central est relié à un atome différent, donc d'électronégativité χ différente, le doublet de liaison est déplacé vers l'atome le plus électronégatif des deux. Si c'est l'atome central : la répulsion du côté de l'atome central est plus importante, ce qui conduit à un élargissement des angles.

Si c'est l'atome lié à lui : la répulsion du côté de l'atome central est moindre, ce qui conduit à un rapprochement des liaisons et donc une diminution des angles.

Exemple : Comparaison des angles entre NH_3 et NF_3 d'une part, entre H_2O et F_2O d'autre part.

$\chi(F) > \chi(N)$ donc l'angle dans NF_3 diminue par rapport à NH_3 où $\chi(H) < \chi(N)$

$\chi(F) > \chi(O)$ donc l'angle dans F_2O diminue par rapport à H_2O où $\chi(H) < \chi(O)$

Affinage : électronégativité

Exemples

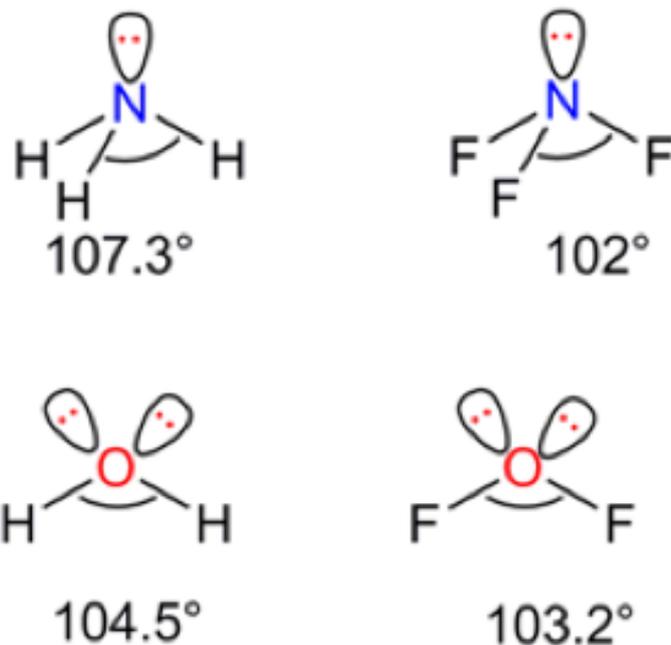
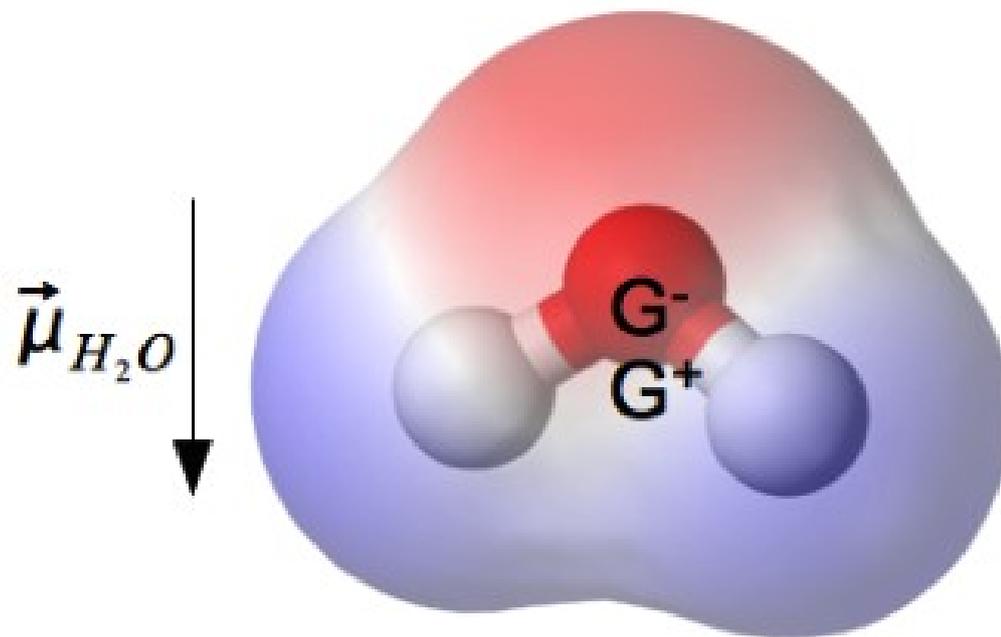


FIGURE 4.23 – Comparaison des angles entre NH_3 et NF_3 d'une part, entre H_2O et F_2O d'autre part.

4.4 Polarité des molécules

Moment dipolaire électrique

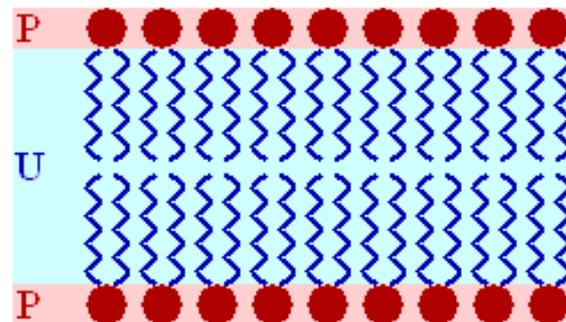


A quoi sert la notion de moment dipolaire?

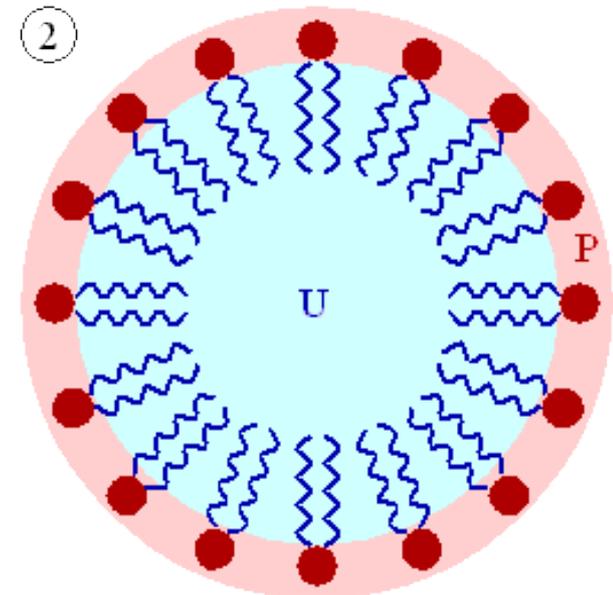
➤ **Utilité théorique :**

- l'existence de certains solides ou liquides (phases condensées)
- donne une indication indirecte sur la géométrie d'une molécule
- la solubilité (ou pas) d'une substance dans l'eau ou autre solvant polaire
- interactions intermoléculaires expliquant :
 - formation de micelles (ex. savon/graisse)
 - la bicouche lipidique des cellules
- ...

①



②



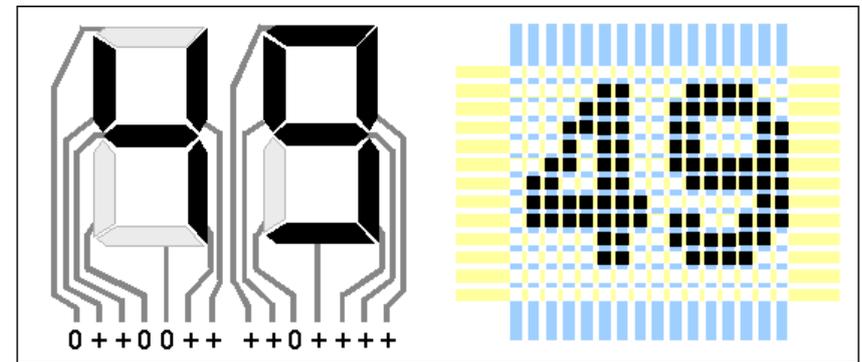
A quoi sert la notion de moment dipolaire?

➤ un exemple d'utilité pratique :

les dispositifs d'affichage à cristaux liquides, souvent polaires (ici, cristaux liquides nématiques)

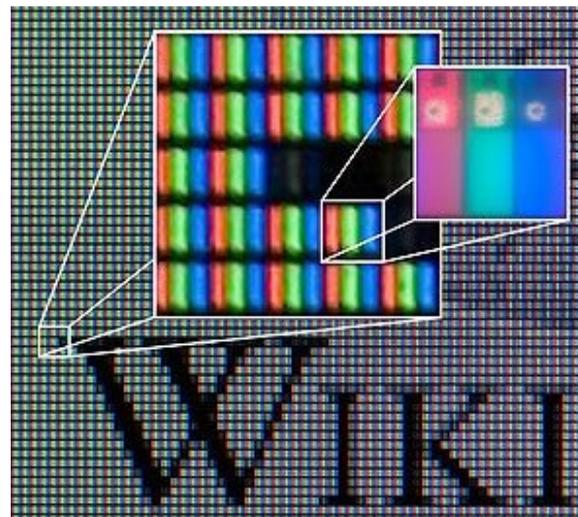


orientation des molécules dans un cristal liquide nématique



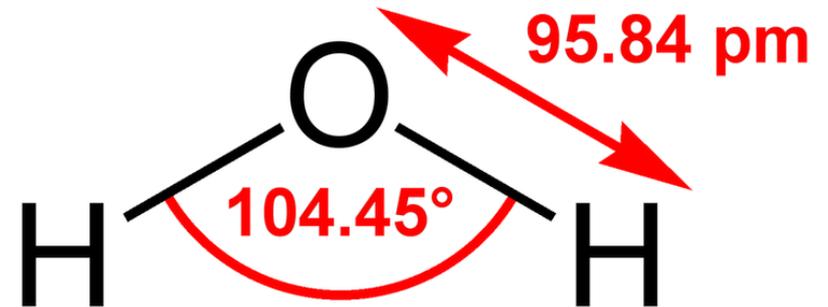
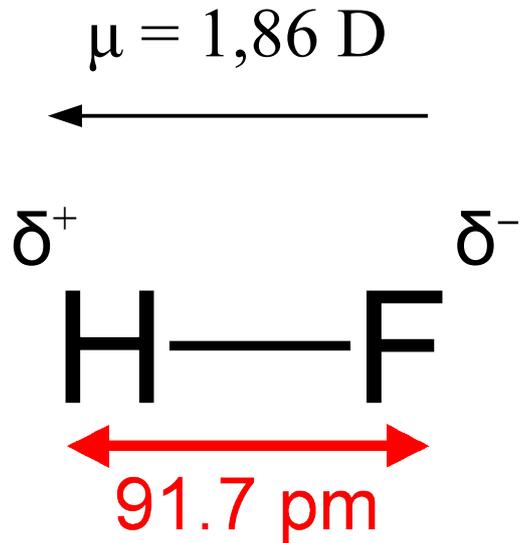
dispositif d'affichage à LED

source : Lozere/Wikimedia Commons

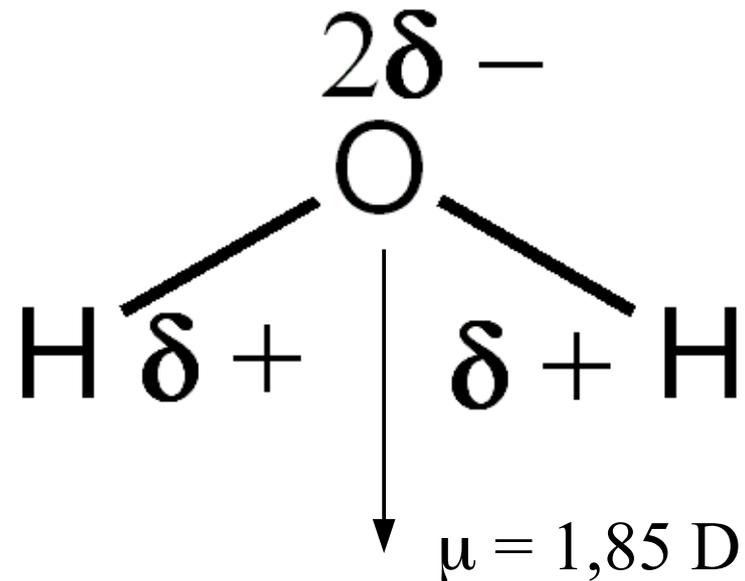


écran LCD à cristaux liquides

Moment dipolaire électrique : exemples de molécules polaires

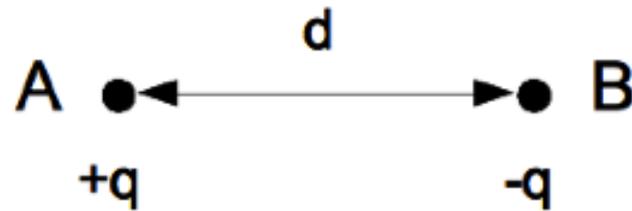


Une molécule *polaire* est une molécule dans laquelle la répartition des charges est dissymétrique.
Le *moment dipolaire électrique* est un vecteur qui caractérise cette répartition.



Rappels de physique : dipôle électrique

Deux charges positive et négative de même valeur absolue, situées à une distance d l'une de l'autre, constituent un dipôle électrique.



Rappels de physique : moment dipolaire électrique

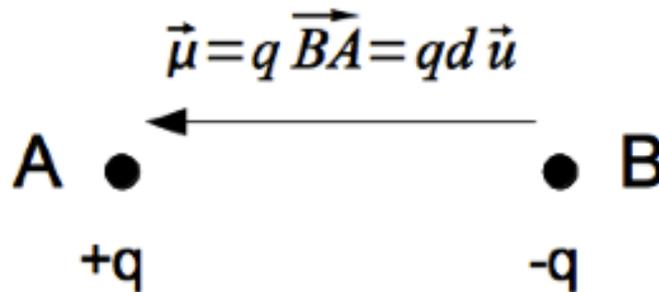
Unité : C.m

$$\vec{\mu} = q \overrightarrow{BA} = qd\vec{u}$$

où \vec{u} vecteur unité dirigé de B (charge négative) vers A (charge positive).

$$\mu = qd$$

où q charge en Coulomb (C), d distance entre les charges (nm).



Unité dérivée : le Debye

Définition : le Debye² est la valeur du moment dipolaire d'un dipôle constitué de deux charges +e et -e situées à une distance d'un Angström.

$$1\text{Debye} = ed = 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{-10} = 3,335\,64 \times 10^{-30} \text{ C m}$$

Calcul d'un moment dipolaire en Debye :

$$\mu_D = 48 \frac{q}{e} d_{nm}$$

formule non
exigible

où q est la charge de chaque pôle, e la charge élémentaire et d_{nm} la distance entre les charges en nm.

Calcul direct d'un moment dipolaire en Debye

Démonstration :

$$\mu_D = \frac{\mu_{C.m}}{3,33 \cdot 10^{-30}} = \frac{qd_m}{3,33 \cdot 10^{-30}}$$

$$\mu_D = \frac{\frac{q}{e}ed_m}{3,33 \cdot 10^{-30}}$$

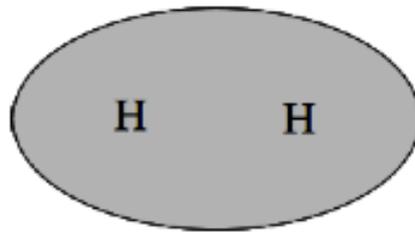
$$\mu_D = \frac{1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{-9}}{3,33 \cdot 10^{-30}} \cdot \frac{q}{e}d_{nm}$$

$$\mu_D = 48 \frac{q}{e}d_{nm}$$

Origine de la polarité des molécules



Doublet liant également réparti entre les 2 atomes de H car identiques

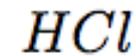


Nuage électronique symétrique

Les barycentres des charges positives et négatives sont confondus (au milieu du segment internucléaire)

La liaison est non polarisée

La molécule est apolaire



Doublet liant plus attiré par Cl, plus électronégatif



Nuage électronique dissymétrique

Le barycentre des charges négatives est décalé vers le chlore

La liaison est polarisée

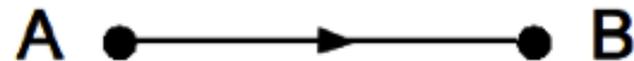
La molécule est polaire

Liaison polarisée

Définition :

Une *liaison polarisée* existe entre deux atomes d'électronégativité différente : le plus électronégatif attire vers lui les électrons de la liaison. Elle est représentée par une flèche dirigée dans le sens de la polarisation : de l'atome le plus électropositif vers l'atome le plus électronégatif.

Ainsi, si B est plus électronégatif que A :

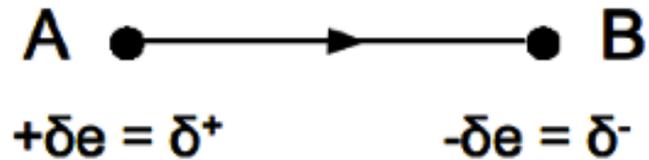


Charges partielles

Définition :

Dans une liaison polarisée, l'atome le plus électronégatif possède une *charge partielle négative* notée $-\delta e$ ou δ^- , le plus électropositif une *charge partielle positive* notée $+\delta e$ ou δ^+ , égales en valeur absolues puisque la molécule est globalement neutre.

Comme il s'agit de charges partielles et non entières, on a : $0 < \delta < 1$.



Liaison covalente, iono-covalente, ionique

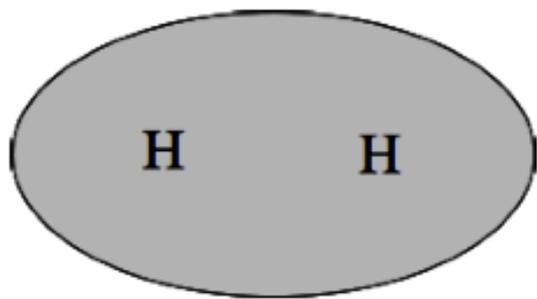


FIGURE 4.24 – Liaison covalente : $\delta = 0$

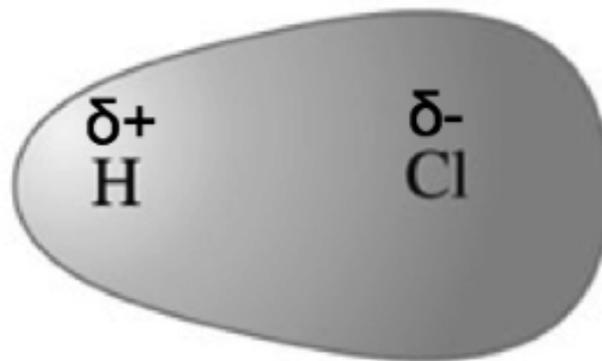


FIGURE 4.25 – Liaison iono-covalente : $\delta = 0,16$

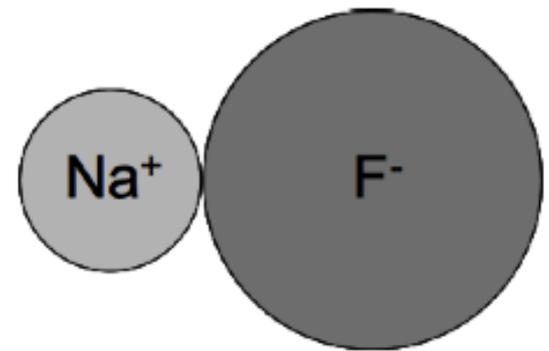


FIGURE 4.26 – Liaison quasi-ionique : $\delta = 0,9$

Caractère ionique partiel

Définition :

caractère ionique partiel d'une liaison :

$$c.i.p. = \frac{\mu}{\mu_{ionique}} = \delta$$

où $\mu_{ionique} = ed$ moment dipolaire de la liaison si elle était purement ionique et
où δ est la fraction de charge partielle.

c.i.p. exprimé en pourcentage ionique :

$$c.i.p. = 100\delta\%$$

Moment dipolaire moléculaire

Définition :

une molécule polaire, du fait de la dissymétrie de son nuage électronique, possède un *moment dipolaire* créé par la non coïncidence du barycentre des charges positives G^+ (affecté de la somme $+q$ des charges positives des noyaux) et du barycentre des charges négatives G^- (affecté de la somme $-q$ des charges négatives des électrons). Ce moment est défini par :

$$\vec{\mu} = q \overrightarrow{G^- G^+}$$

de norme (l étant la distance $l = \|\overrightarrow{G^- G^+}\|$) :

$$\mu = ql$$

Exemples de molécules polaires

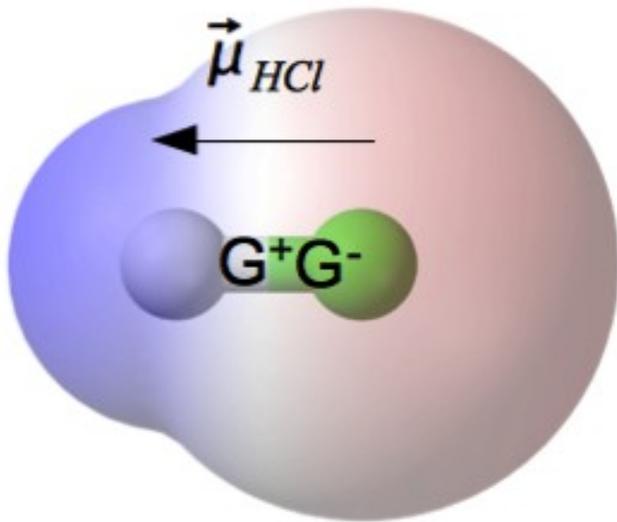


FIGURE 4.27 – Moment dipolaire de HCl , molécule polaire ($\mu = 1,07D$)

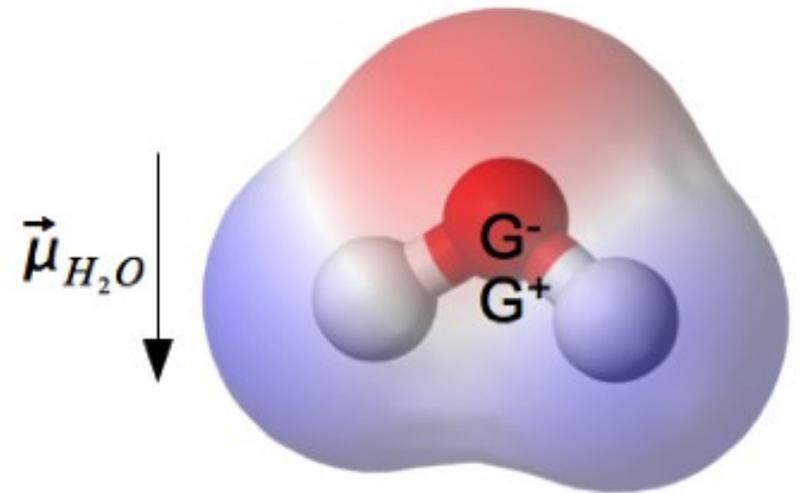


FIGURE 4.28 – Moment dipolaire de H_2O , molécule polaire ($\mu = 1,85D$)

Exemples de moments dipolaires

Molécule	<i>HF</i>	<i>HCl</i>	<i>HBr</i>	<i>HI</i>	<i>SO₂</i>
Moment dipolaire (D)	1,83	1,08	0,82	0,44	1,61
Molécule	<i>H₂O</i>	<i>H₂S</i>	<i>NH₃</i>	<i>CO</i>	<i>H₂CO</i>
Moment dipolaire (D)	1,85	0,95	1,49	0,11	2,33

TABLE 4.1 – Moments dipolaires de molécules, en Debye

Moment dipolaire de liaison

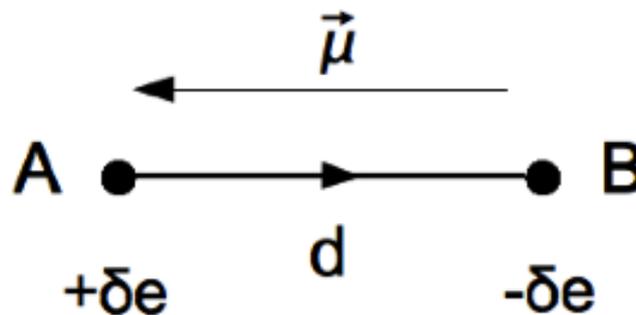
Dans tous les cas, le moment de liaison est défini pour une liaison A-B par :

$$\vec{\mu} = \delta e \overrightarrow{BA}$$

où δ est la valeur absolue de la charge partielle portée par chaque atome.
Sa norme vaut (d étant la longueur de liaison : $d = \|\overrightarrow{BA}\|$) :

$$\mu = \delta e d$$

Cette définition est équivalente à la précédente pour une molécule diatomique.



Moment dipolaire de liaison

Moment de liaison exprimé en Debye :

$$\mu = 48 \frac{q}{e} d = 48 \delta d \text{ où } d \text{ en nm}$$

Liaison	<i>H - C</i>	<i>C - O</i>	<i>C = O</i>	<i>C - N</i>	<i>C - Cl</i>	<i>C - I</i>
Moment dipolaire (D)	0,4	0,74	2,3	0,22	1,46	1,19

TABLE 4.2 – Moments dipolaires de liaisons, en Debye

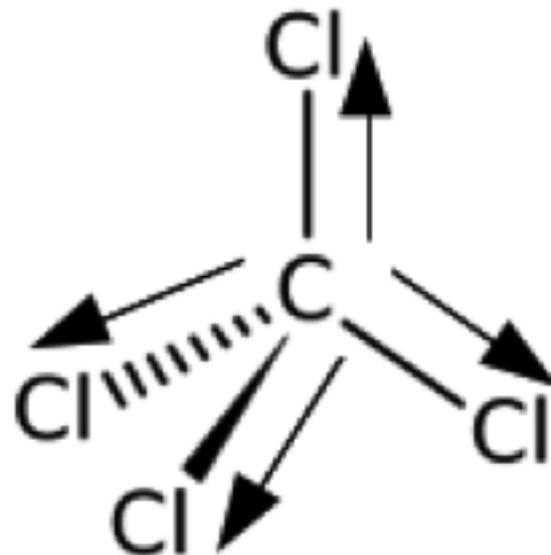
Moment dipolaire d'une molécule

- seul le moment dipolaire d'une molécule a une réalité physique
- il est en effet mesurable (par la permittivité diélectrique du milieu, en phase gaz ou en solution)
- les moments dipolaires de liaison sont des constructions théoriques
- on peut calculer le moment dipolaire de la molécule par l'approximation suivante :

$$\vec{\mu}_{\text{molécule}} \simeq \sum \vec{\mu}_{\text{liaisons}}$$

Influence de la géométrie sur l'existence d'un moment dipolaire

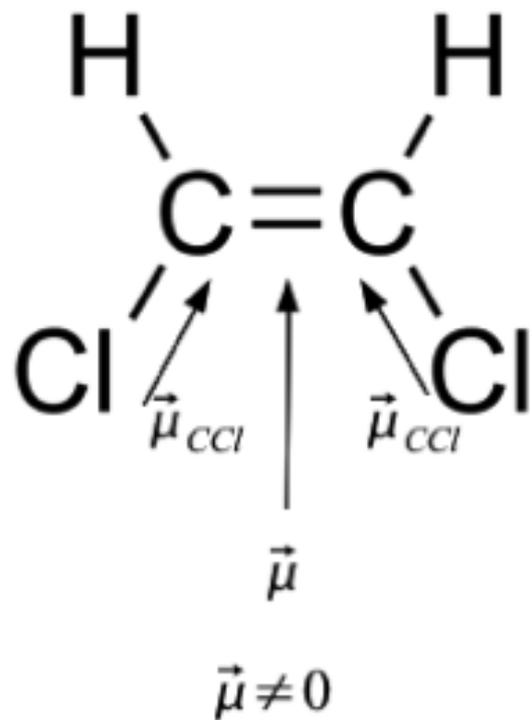
- CCl_4 tétrachlorométhane
(utilisé comme solvant en chimie organique).
- $\mu_{\text{D}}(\text{C}-\text{Cl}) = 1,46 \text{ D}$... mais $\mu(\text{CCl}_4) = 0$ strictement !
- car CCl_4 a une géométrie tétraédrique :
la somme vectorielle des moments de liaison est nulle.



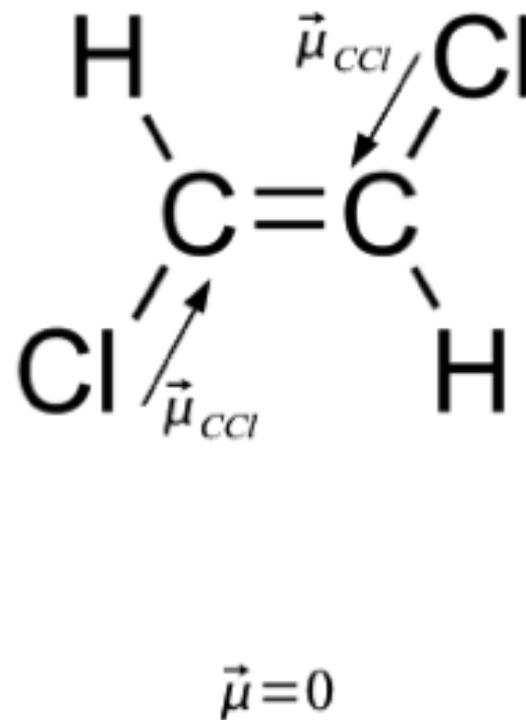
$$\sum \vec{\mu}_{\text{C-Cl}} = 0$$

Influence de la géométrie sur l'existence d'un moment dipolaire

Stéréoisomère Z (« cis »)
du dichloroéthylène



Stéréoisomère E (« trans »)
du dichloroéthylène



Caractère ionique partiel d'une liaison

Définition :

caractère ionique partiel d'une liaison :

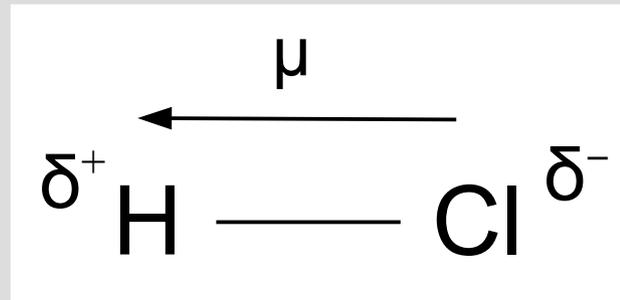
$$c.i.p. = \frac{\mu}{\mu_{ionique}} = \delta$$

où $\mu_{ionique} = ed$ moment dipolaire de la liaison si elle était purement ionique et
où δ est la fraction de charge partielle.

c.i.p. exprimé en pourcentage ionique :

$$c.i.p. = 100\delta\%$$

Exemple : HCl



Expérimentalement, on mesure : $\mu = 1,07D$

Direction : $\chi(H) = 2,1$; $\chi(Cl) = 3,2$ donc H est moins électronégatif que Cl : H porte une charge partielle positive, Cl une charge partielle négative, donc $\vec{\mu}$ est dirigé de Cl vers H.

$$\mu_{ionique} = ed(C.m) = 48d(nm)(D) = 48 \cdot 0,136 = 6,53D$$

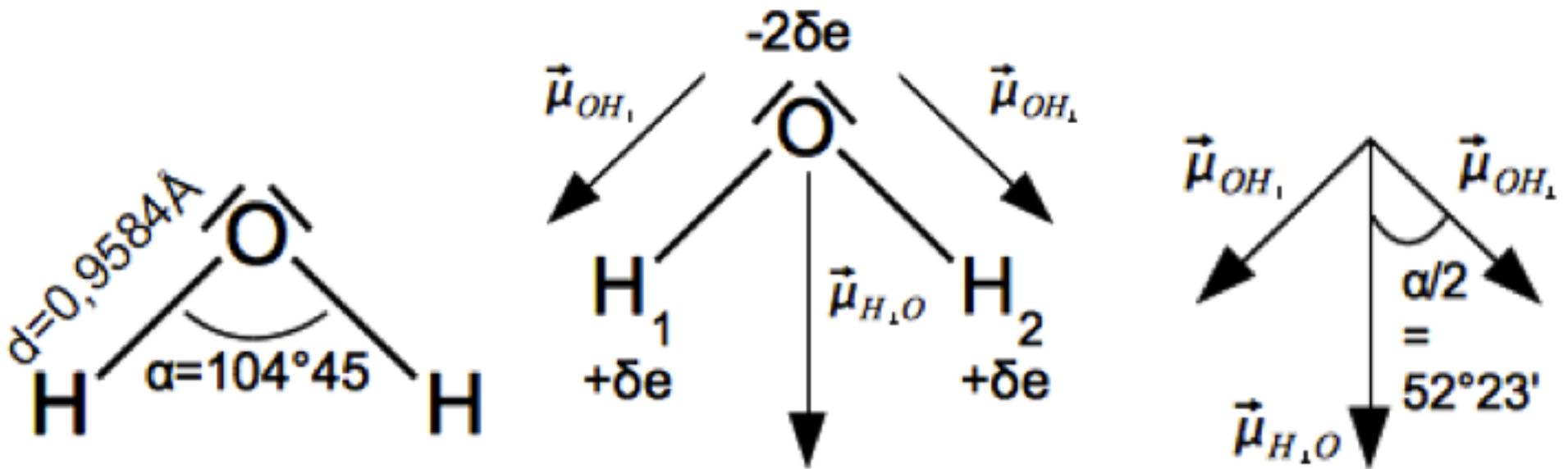
$$c.i.p. = \delta = \frac{1,07}{6,53} = 0,164 = 16,4\% \text{ de caractère ionique partiel.}$$

Conclusion : dans HCl , H porte une charge partielle de $0,16e$, Cl de $-0,16e$.

NB : longueur de liaison : $d = 0,136 \text{ nm}$

On retrouve à l'inverse μ par la calcul : $\mu = \delta ed(C.m) = 48d(nm)$

Exemple : H₂O



Moment dipolaire de H₂O : $\mu = 1,85 \text{ D}$

longueur de liaison : $d(\text{O-H}) = 95,84 \text{ nm}$

Exemple : H₂O

$$\vec{\mu}_{H_2O} = \vec{\mu}_{OH_1} + \vec{\mu}_{OH_2}$$

$$\mu_{H_2O} = 2\mu_{OH}\cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)$$

$$\mu_{OH} = \frac{\mu_{H_2O}}{2\cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)}$$

$$\mu_{OH} = \frac{1,85}{2\cos\left(\frac{104^\circ 45'}{2}\right)} = \frac{1,85}{2\cos(52^\circ 23')}$$

$$\mu_{OH} = 1,51D$$

Calcul des charges partielles :

$$\mu_{OH} = \delta ed \text{ d'où } \delta = \mu_{OH} / ed$$

$$\text{A.N. : } \delta = 1,51 \cdot 3,33 \cdot 10^{-30} / (1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 95,84 \cdot 10^{-9})$$

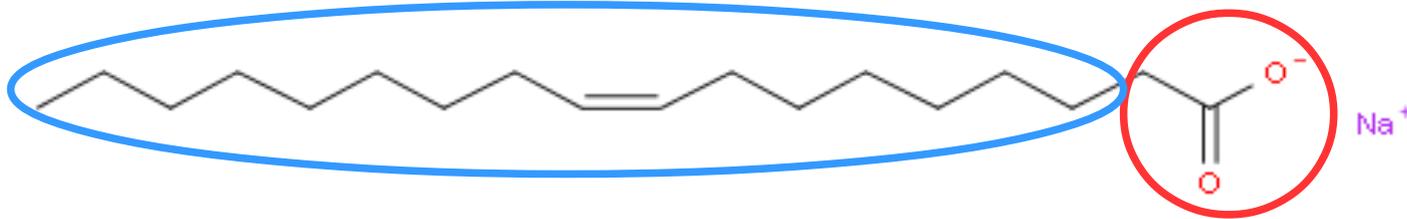
$$\delta \approx 0,33 \text{ et c.i.p} = 100 \delta \approx 33 \%$$

Dans H₂O, les hydrogène portent une charge partielle de + 0,33, l'oxygène une charge partielle de -0,66, et la liaison O-H est une liaison iono-covalente possédant 33 % de caractère ionique partiel.

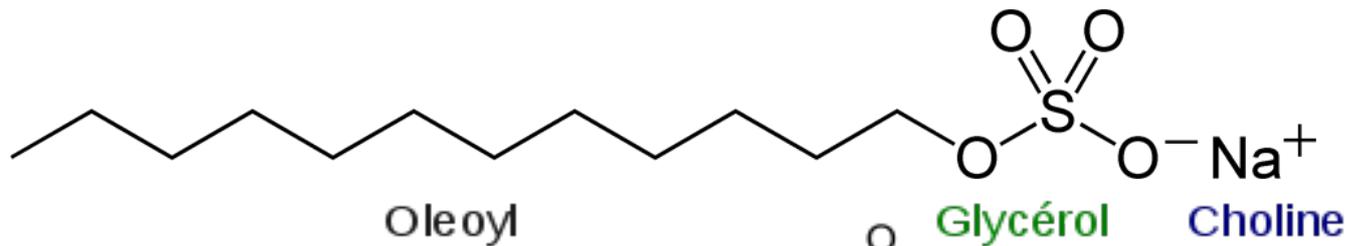
Application du moment dipolaire : des molécules amphiphiles, à la fois polaires et apolaires !

queue apolaire

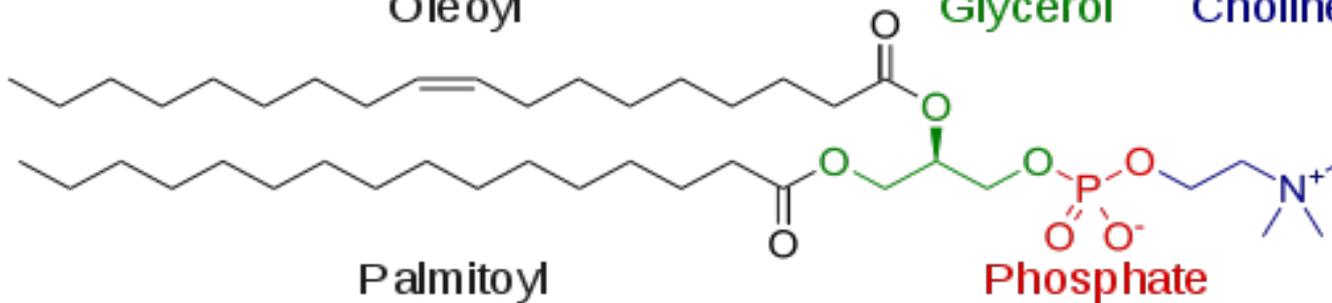
tête polaire



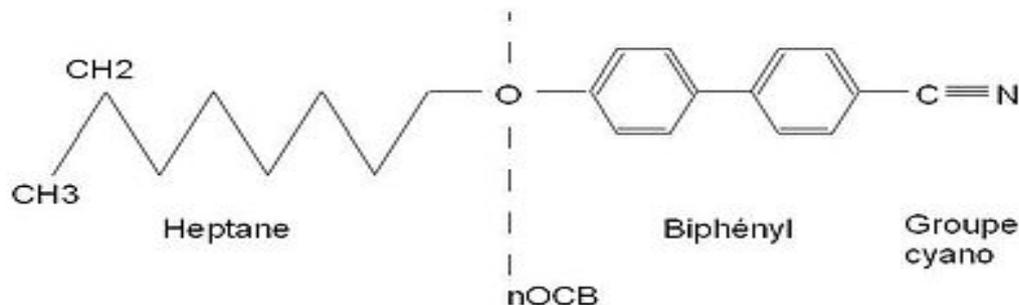
oléate de sodium
(tensioactif, composant du
savon)



sodium lauryl sulfate
(tensioactif, base lavante
des gels douche et
shampoings industriels)



phosphatidylcholine
(tensioactif, composant des
membranes cellulaires)



cristal liquide nématique :
cyanobiphenyle

Crédits des illustrations

- la plupart des illustrations proviennent de la banque d'images libres Wikimedia Commons (<http://commons.wikimedia.org>) ou de Wikipedia (<http://fr.wikipedia.org>)
 - licence Creative Commons BY-SA
 - ou Domaine public
- certaines illustrations proviennent d'UEL, Université En Ligne <http://uel.unisciel.fr> (du portail UNISCIEL : l'Université Numérique des Sciences en Ligne : <http://unisciel.fr>)
 - licence Creative Commons BY-NC-SA 3.0 FR
- d'autres illustrations ont été créées par l'auteur.