

I) Structure des atomes et classification périodique

Notion

nucléons $\begin{cases} Z \text{ protons} \\ A - Z \text{ neutrons} \end{cases}$ $m_p \approx m_n \sim 1.7 \times 10^{-27} \text{ kg}$

isotope ${}^6_6\text{C}$ ${}^{12}_6\text{C}$ ${}^{14}_6\text{C}$ ${}^{13}_6\text{C}$

Z balistique mais A différent

Atome $\begin{matrix} A \\ Z \end{matrix} X$ $d \sim 10^{-10} \text{ m}$

Classification périodique

élément rangé par Z croissant

H																	He	
(sauf GN)																		
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne											Ar
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar											Kr

$\uparrow$ bloc s $\uparrow$ bloc d $\uparrow$ bloc p $\uparrow$ gaz nobles

$\uparrow$ métaux $\uparrow$ non-métaux

Notion électrostatique

$\rightarrow$ Électrons associés à des orbitales quantifiées.

Nombre quantique principal $m = 1, 2, 3, 4, \dots$

Nombre quantique secondaire l $0 \leq l \leq m-1$

orbitale $l = s, p, d, f, \dots$

$l \leq m$ $l \leq 10 \leq m_{\text{max}}$

Exemple ${}^{19}_{19}\text{K} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

Formation des ions $\rightarrow$ (sauf pour les métaux)

$\text{Cl}^- : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

*** Ligne $\rightarrow$ p période $\rightarrow$ même nombre quantique principal**

*** Colonne $\rightarrow$ p. l. chimique**

$\rightarrow$ Même configuration électronique de valence

*** Électronégativité X : Capacité à attirer les électrons vers lui.**

II] Structure des molécules**1. Description de Lewis des édifices polyatomiques****a) La liaison covalente**

Liaison covalente : Une **liaison covalente** correspond à la **mise en commun de deux électrons de valence entre deux atomes**.

Ordre de grandeur :

- La longueur d'une liaison covalente $\approx 0,1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$.
- L'énergie d'une liaison covalente $\approx 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (il faut fournir 100 kJ pour atomiser une mole de molécules constituées d'une liaison covalente).

Règles de formation des liaisons covalentes :

Chaque atome tend vers la configuration électronique la plus stable, c'est-à-dire celle du gaz noble qui le suit.

- **Règle du duet (n=1) :** H et Li s'entourent de deux électrons de valence (pour avoir la configuration de He).
- **Règle de l'octet (n=2) :** C, N, O, et F s'entourent de huit électrons de valence (pour avoir la configuration de Ne)

Au-delà de $n = 3$, les atomes peuvent avoir plus d'électrons externes dû aux sous-couches *d*, on parle alors d'**hypervalence**. Un manque d'un électron par rapport à la règle de l'octet est nommé une **lacune électronique** et est représentée par un carré vide.

b) Schéma de Lewis

Le schéma de Lewis est une notation simple permettant de représenter le noyau associé aux électrons de cœur représentés par le symbole de l'élément et les électrons de valence représentés par :

- $X\bullet$ pour un électron célibataire.
- $X|$ pour un doublet non liant (deux électrons appariés).
- $A - B$ pour un doublet liant.
- $X\Box$ pour une lacune électronique à la règle de l'octet (il manque deux électrons).

Application n°1 : Compléter le tableau ci-dessous avec le schéma de Lewis des atomes.

$\begin{array}{c} \cdot \\ \text{H} \\ 1s^1 \end{array}$							$\begin{array}{c} \overline{\text{He}} \\ 1s^2 \end{array}$
$\begin{array}{c} \cdot \\ \text{Li} \\ 2s^1 \end{array}$	$\begin{array}{c} \overline{\text{Be}} \\ 2s^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \overline{\text{B}} \cdot \\ 2s^2 2p^1 \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot \overline{\text{C}} \cdot \\ 2s^2 2p^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot \overline{\text{N}} \cdot \\ 2s^2 2p^3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot \overline{\text{O}} \cdot \\ 2s^2 2p^4 \end{array}$	$\begin{array}{c} \overline{\text{F}} \cdot \\ 2s^2 2p^5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \overline{\text{Ne}} \\ 2s^2 2p^6 \end{array}$

Application n°2 :

Etablir 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.

1. Molécule simples

- Monoxyde de dihydrogène : H_2O
- Dioxyde de carbone : CO_2
- Ammoniaque : NH_3
- Acide chlorhydrique : HCl

2. Molécules intermédiaires

- Acide éthanoïque CH_3COOH
- Acétone : C_3H_6O
- Oxyde d'éthylène : C_2H_4O (époxy)
- Benzène : C_6H_6 (molécule cyclique)

3. Edifices chargés

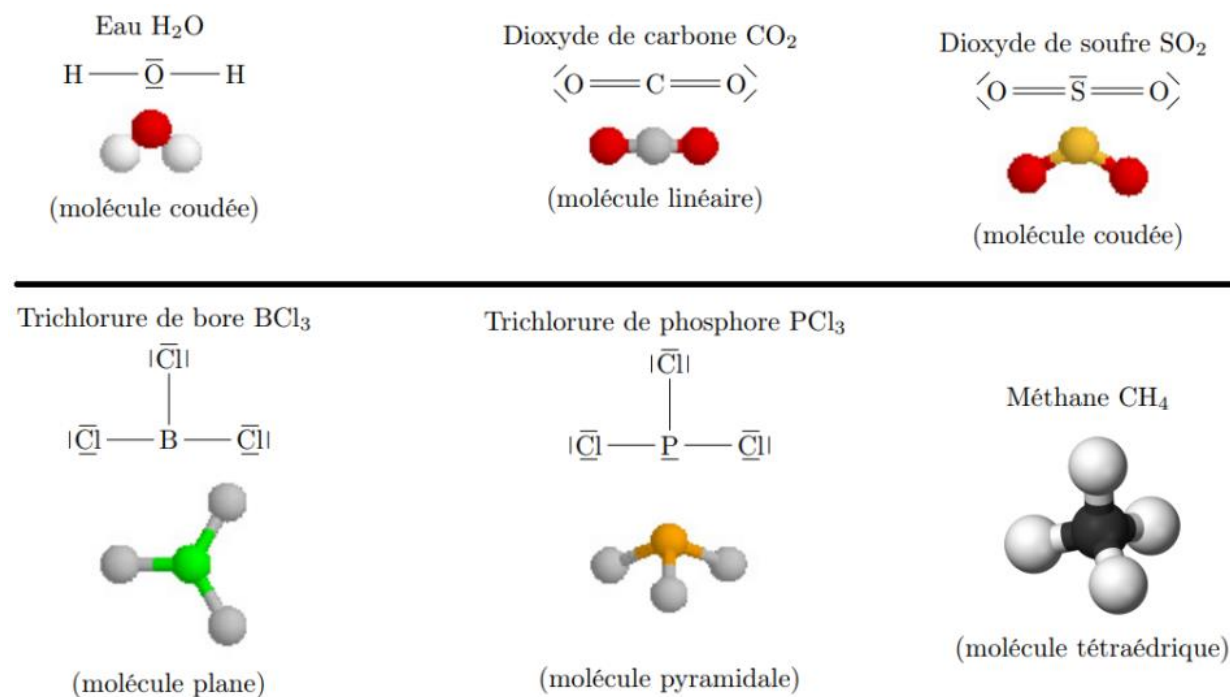
- Ion fluorure : F^-
- Ion hydroxyde : HO^-
- Ion nitronium : NO_2^+
- Ion sulfate : SO_4^{2-}

4. Charge formelle, lacune, hypervalence

- Monoxyde de carbone : CO
- Acide nitrique : HNO_3 (liaison O-H)
- Borane : BH_3 (lacune électronique)
- Pentachlorure de phosphore : PCl_5 (hypervalence)

2. Structure spatiale des molécules

Des représentations de Lewis très proche peuvent cacher des géométries différentes :



La méthode **VSEPR** (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*) permet de prévoir la géométrie spatiale d'une molécule à partir de son schéma de Lewis (Hors programme PTSI).

Cette théorie indique que la géométrie d'une molécule est celle qui minimise les répulsions électrostatiques entre les nuages électroniques (*les doublets non liants agissent de façon similaire à une liaison covalente*).

3. Caractéristiques électrostatiques des molécules

Chaque atome possède une électronégativité différente (cf. §1 Structure des atomes et classification périodique).

Ainsi, les électrons dans une liaison covalente entre deux atomes différents sont plus proches de l'atome le plus électronégatif.

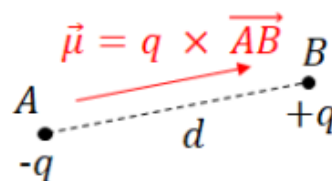
Le barycentre des charges négatives (pôle négatif A) n'est pas confondu avec le barycentre des charges positives (pôle positif B) : il apparaît donc un **moment dipolaire** (au sens de l'électromagnétisme), la liaison est dite **polarisée**.

a) Moment dipolaire

le **moment dipolaire** est une grandeur vectorielle définie par :

Avec :

- A est la position du barycentre des charges négatives.
- B est la position du barycentre des charges positives.
- q est la charge résultante du barycentre.



Le **moment dipolaire** est orienté de l'atome **le plus électronégatif vers le moins électronégatif**.

Il s'exprime en C.m ou en Debye : $1 \text{ D} \simeq \frac{1}{3} \times 10^{-29} \text{ C.m}$

b) Liaison polarisée

Une **liaison covalente A – B** est **polarisée**, ou polaire, si son moment dipolaire est non nul :

$$\vec{\mu} \neq \vec{0}$$

En pratique, c'est le cas si les atomes A et B n'ont pas la même électronégativité.

Application n°3 :

La molécule H_2 présente-elle une liaison polarisée ? Même question pour la molécule HCl ?

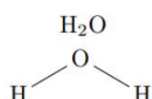
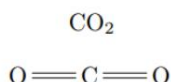
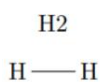
Correction : La molécule H_2 contient deux atomes identiques ayant la même électronégativité. La liaison n'est pas polarisée. En revanche, Cl est plus électronégatif que H donc la liaison est polarisée.

c) Molécule polaire

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

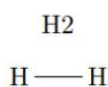
Application n°4 :

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

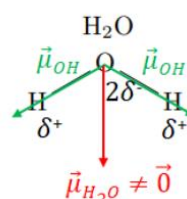
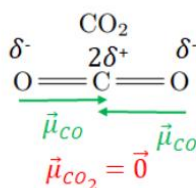


On donne les électronégativités dans l'échelle de Pauling :

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



$$\vec{\mu}_{\text{H}_2} = \vec{0}$$



II] Relations entre structure des molécules et propriétés macroscopiques

1. Liaisons intermoléculaires

a) Forces de Van der Waals

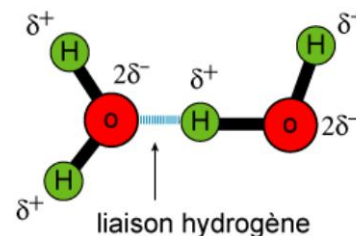
Il s'agit d'**interactions électrostatiques attractives** à courte distance ($d \sim 500 \text{ pm}$) entre molécules (dipôle électrostatique). Leurs intensités augmentent avec les moments dipolaires des molécules mais elles peuvent s'exercer même dans le cas de molécules apolaires (on parle d'interaction dipôle permanent - dipôle induit)

L'énergie de ces interactions est de l'ordre de $\mathcal{E} \approx 1 \text{ à } 10 \text{ kJ/mol}$.

b) Cas particulier : les liaisons hydrogènes

Les liaisons hydrogène sont des interactions de type dipôle - dipôle entre **un atome d'hydrogène participant à une liaison polarisée** (souvent l'oxygène, l'azote, le fluor...) et un atome d'une autre molécule possédant **un doublet non liant**.

L'exemple le plus classique est celui de l'eau. La taille de l'atome d'hydrogène lui permet de s'approcher davantage du doublet non liant de l'oxygène, ce qui se traduit par une énergie plus importante par rapport à des interactions de Van der Waals classiques.



L'énergie de ces interactions est de l'ordre de $\mathcal{E} \approx 10 \text{ à } 50 \text{ kJ/mol}$.

c) Conséquences sur les propriétés physiques des corps purs

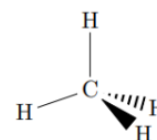
Les températures de changement d'état d'un corps pur, dans le sens solide $\rightarrow$ liquide $\rightarrow$ gaz (Liaisons brisées) sont d'autant plus élevées que les interactions intermoléculaires sont fortes. (Il faut davantage fournir d'énergie pour les briser) :

- Existence de liaisons Hydrogènes $\Rightarrow T_{\text{fus}}$ et $T_{\text{éb}}$ $\nearrow$.
- Existence d'un moment dipolaire permanent (Interactions de Van der Waals importantes) $\Rightarrow T_{\text{fus}}$ et $T_{\text{éb}}$ $\nearrow$.
- Polarisabilité importante (capacité à être un dipôle induit) $\Rightarrow T_{\text{fus}}$ et $T_{\text{éb}}$ $\nearrow$.

Application n°5 :

Le tableau ci-dessous indique l'évolution de la température d'ébullition $T_{\text{éb}}$ de plusieurs molécules sous $P = 1 \text{ bar}$. 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 ₂ O 100°C	H ₂ S -60°C	H ₂ Se -41°C	H ₂ Te -1°C



1. Que vaut le moment dipolaire de la molécule de CH₄ ? Que dire de celui des autres molécules SiH₄, GeH₄ et SnH₄ ?

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

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

Correction :

1. Par symétrie, le moment dipolaire de la molécule CH₄ est nul.

La géométrie et le moment dipolaire de SiH₄, GeH₄ et SnH₄ seront les mêmes que pour CH₄.

2. Les molécules sont apolaires donc il existe des interactions de VdW entre dipôles induits.

La taille des atomes est $C < Si < Ge < Sn$, donc la polarisabilité augmente, donc la force des interactions aussi, donc la température d'ébullition aussi.

3. Anomalie de l'eau : c'est la seule présentant des liaisons H, très fortes. D'où $T_{\text{éb}}$ élevé.

L'augmentation entre les trois suivants s'explique par le fait qu'on a des atomes centraux de plus en plus gros, donc une polarisabilité qui augmente, donc des liaisons plus fortes.

2. Solvants

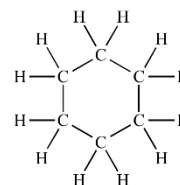
a) Caractéristiques des solvants

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

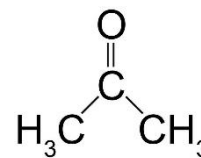
Un solvant est **protique** si ses molécules possèdent un atome d'hydrogène susceptible de former des liaisons hydrogène.

Exemples :

- L'eau $H_2O_{(l)}$ est un solvant polaire et protique.
- Le cyclohexane $C_6H_{12(l)}$ est un solvant apolaire et aprotique.
- L'acétone $C_3H_6O_{(l)}$ est un solvant polaire et aprotique.



Cyclohexane

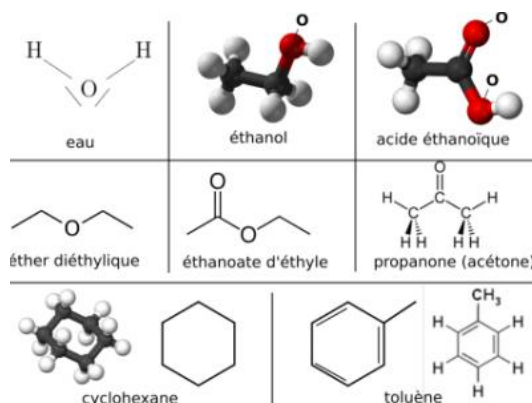


Acétone

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 (On considère un solvant dispersant si $\epsilon_r > 40$).

Liste d'exemples de solvants classiques :

Solvant	Protique	moment dipolaire μ (D)	permittivité relative ϵ_r
Eau H_2O	oui	1,8	78,5
Éthanol C_2H_5OH	oui	1,7	24,3
Acide éthanóïque CH_3COOH	oui	1,5	6,2
Éther diéthylique	non	1,1	5,7
Éthanoate d'éthyle	non	1,8	6
Propanone	non	2,7	20,7
Cyclohexane	non	0	1,0
Toluène	non	0,4	2,4



b) Conséquences sur les propriétés des solvants

i. Solubilité des espèces ioniques et moléculaires

Les **solides ioniques** (polaires) sont plutôt solubles dans les **solvants polaires** et dispersants et les solides non ioniques et apolaires sont plutôt solubles dans les solvants apolaires.

Application n°6 :

On souhaite extraire le diiode I_2 d'une solution aqueuse, sa solubilité dans l'eau 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
Proticité	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 (°C)	79	35	62	81
Sécurité	-	inflammable	très toxique	-

Correction : Il faut un solvant non miscible à l'eau, ce qui élimine l'éthanol. Il faut un solvant où le diiode est beaucoup plus soluble que dans l'eau, pour que le diiode passe dans ce solvant. Ici les trois solvants restants peuvent convenir. On prendra le cyclohexane car c'est le moins toxique et moins dangereux.

Remarque : les valeurs de solubilité du diiode dans les différents solvants ne sont pas en accord avec la règle "les semblables dissolvent les semblables"... qui n'est donc pas une règle très générale. En fait, il faut aussi regarder la valeur de la permittivité relative de chaque solvant (pouvoir dispersant : indique comment le solvant ionise les liaisons apolaires pour ensuite les casser). Elle est beaucoup plus élevée pour l'éthanol (24,3) que pour les autres (par exemple 1 pour le cyclohexane, 5,7 pour l'éther).

ii. Miscibilité entre solvants

Deux solvants « semblables » sont miscibles. (semblables signifie tous deux polaires, ou tous deux protiques, etc.)

Application n°7 :

Expliquer pourquoi l'eau et l'éthanol sont miscibles, alors que l'eau et le cyclohexane ne le sont pas.

Correction : L'eau et l'éthanol sont tous les deux polaires et protiques alors que le cyclohexane n'a pas ces propriétés.