

I Configuration électronique des atomes

1 Configuration électronique et tableau périodique des éléments

Les électrons d'un atome se répartissent sur des couches électroniques, indicées par un entier $n \in \mathbb{N}^*$. Les couches électroniques sont divisées en sous-couches, notées par une lettre : s, p, d ou f.

Sous-couche électronique	1s	2s	2p	3s	3p
Nombre maximal d'électrons	2	2	6	2	6

Chaque ligne (ou période) du tableau périodique correspond au remplissage d'une couche.

	1	2	Groupe										13	14	15	16	17	18	
1	H																		He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og	

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No

■ Bloc s
 ■ Bloc d
 ■ Bloc p
 ■ Bloc f
 Halogènes
 Gaz nobles

2 Électrons de valence

Les électrons de valence d'un atome sont les électrons de la dernière couche, partiellement ou totalement remplie.¹

— Pour les éléments du bloc s, le nombre d'électrons de valence est le numéro de la colonne (groupe).

Exemple : le calcium Ca a 2 électrons de valence

— Pour les éléments du bloc p, le nombre d'électrons de valence est le numéro de la colonne, sans compter les 10 colonnes du bloc d, c'est-à-dire le numéro de la colonne - 10.

Exemple : le soufre S a 6 électrons de valence

	1	2	électrons de valence										3	4	5	6	7	8
	H	He																
	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	2	Al	Si	P	S	Cl	Ar
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

1. Dans le cas des éléments des blocs d et f, il faut ajouter les électrons de la sous-couche d ou f en cours de remplissage, dont le numéro de couche n est inférieur à celui de la couche externe. Pour les éléments des colonnes 3 à 11, le nombre d'électrons de valence est donc simplement le numéro de la colonne (groupe).

Exemple : le manganèse Mn a 7 électrons de valence.

3 Stabilité des gaz nobles

Les configurations électroniques des gaz nobles (dernière colonne), dont la couche de valence est saturée, sont particulièrement stables.

Les autres atomes tendent à acquérir la configuration électronique du gaz noble le plus proche, en perdant ou gagnant des électrons, ou en formant des liaisons covalentes.

Règle du duet Les éléments proche de l'hélium ($Z \leq 4$) tendent à avoir 2 électrons sur leur couche externe.

Règle de l'octet Les autres éléments ($Z \geq 5$) tendent à avoir 8 électrons sur leur couche externe.

4 Modèle de la liaison covalente

Une liaison covalente est une liaison localisée, entre deux atomes, résultant de la mise en commun d'électrons de valence.

La longueur d'une liaison covalente est de l'ordre de 10^{-10} m = 0,1 nm = 100 pm.

L'énergie d'une liaison covalente (c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour briser la liaison) est de l'ordre d'un électron-volt $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19}$ J.

L'énergie molaire d'une liaison covalente (c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour briser une mole de liaisons) est de l'ordre de $N_A \times 1 \text{ eV} = 100$ kJ/mol.

II Schéma de Lewis

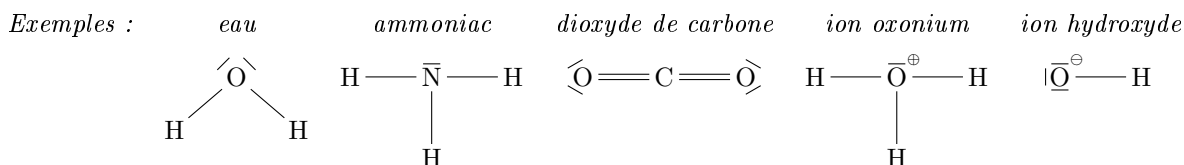
Le schéma de Lewis ne fait apparaître que les électrons de valence.

- représente un doublet d'électrons, liant ou non-liant.
- représente un électron, dit célibataire.

1 Schéma de Lewis de quelques atomes

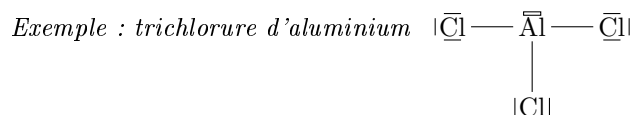
Élément	Hydrogène	Carbone	Azote	Oxygène	Fluor, Chlore, Brome ou Iode
Nombre d'électrons de valence	1	4	5	6	7
Schéma de Lewis	H•	•C•	•N•	O•	F•

Pour les édifices simples, on peut obtenir le schéma de Lewis en associant les électrons célibataires, pour former des doublets liants.

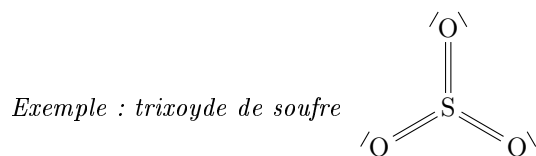


2 Écarts à la règle de l'octet

Lacune électronique Les atomes de $Z \geq 5$, impliqués dans un édifice chimique, peuvent éventuellement avoir moins de 8 électrons de valence.



Hypervalence A partir de la troisième période, les atomes impliqués dans un édifice chimique peuvent avoir plus de 8 électrons de valence.



Radical Un radical est une espèce chimique possédant un électron célibataire. Les radicaux sont des espèces chimiques très réactives.

Exemple : monoxyde d'azote $\dot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}$

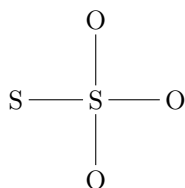
3 Méthode systématique pour établir un schéma de Lewis

Exemple : ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

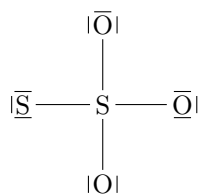
1. Dénombrer les électrons de valence de l'édifice. Pour un ion, il faut prendre en compte les électrons gagnés ou perdus.

$$N_v = 2 \times 6 + 3 \times 6 + 2 = 32 = 16 \text{ doublets}$$

2. Représenter le squelette de l'édifice.

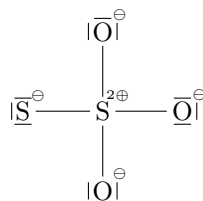


3. Compléter l'octet pour chaque atome de $Z \geq 5$ avec des doublets non-liants, en commençant par les atomes les plus électronégatifs.

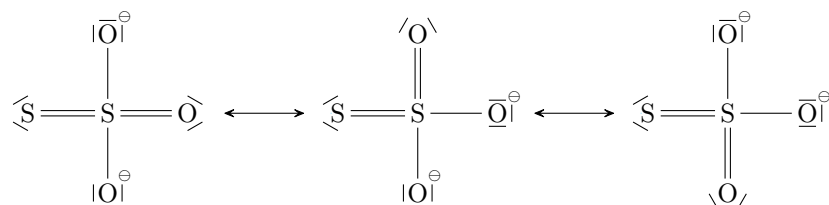


- S'il y a trop d'électrons, ajouter des électrons sur les atomes pouvant être hypervalents (période ≥ 3).
- S'il manque des électrons, basculer si possible des doublets non-liants en liaisons multiples.

4. Attribuer les charges formelles aux atomes n'ayant pas leur nombre d'électrons de valence d'origine.



5. Réduire si possible les charges formelles en basculant des doublets non-liants en liaisons multiples avec les atomes pouvant être hypervalents. S'il y a plusieurs possibilités, la structure la plus probable est celle pour laquelle les charges négatives sont portées par les atomes les plus électronégatifs et les charges positives par les atomes les moins électronégatifs.



En réalité, l'ion thiosulfate est une superposition quantique de ces 3 formes. Les 3 liaisons SO sont équivalentes, intermédiaires entre simple et double, et les 2 charges \ominus sont réparties sur les 3 O.

III Géométrie et polarité des molécules

1 Géométries autour d'un atome central

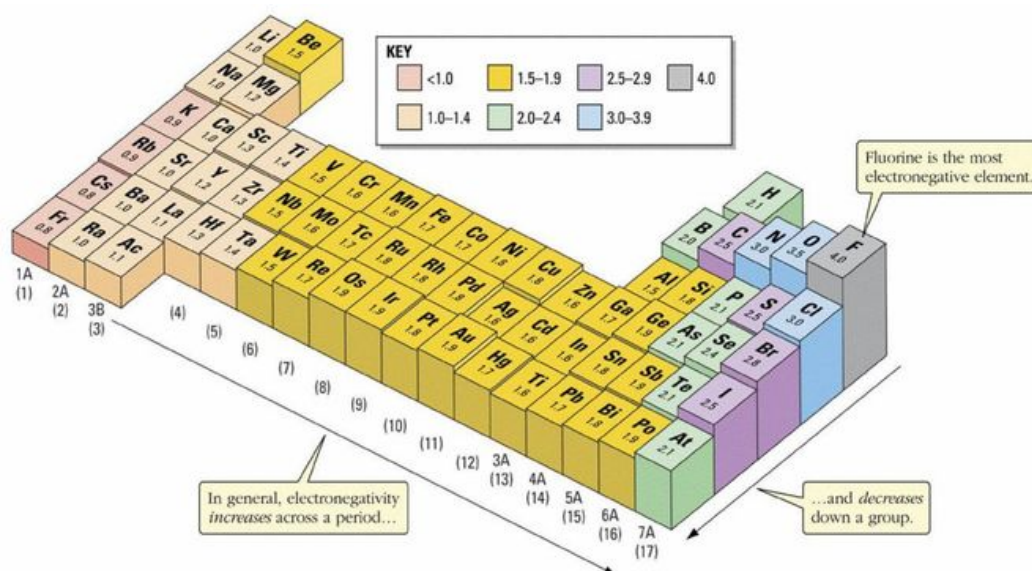
La méthode VSEPR (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*) prédit la géométrie autour d'un atome central, en considérant la répulsion entre liaisons et doublets non-liants. Une géométrie est notée AX_nE_m , où n désigne le nombre de liaisons (simples ou multiples) et m le nombre de doublets non-liants, autour de l'atome central A.

Nombre stérique $n + m$	0 doublet non-liant	1 doublet non-liant	2 doublets non-liants
2	AX_2 $X - A - X$ <p>linéaire</p> <p><i>Exemples : CO_2, HCN</i></p>		
3	AX_3 $\begin{array}{c} X \\ \\ A \\ / \quad \backslash \\ X \quad X \end{array}$ <p>triangulaire</p> <p><i>Exemples : SO_3, CH_2O</i></p>	AX_2E $\begin{array}{c} \bar{A} \\ / \quad \backslash \\ X \quad X \end{array}$ <p>coudée</p> <p><i>Exemples : HNO, SO_2</i></p>	
4	AX_4 $\begin{array}{c} X \\ \\ A \\ / \quad \backslash \quad \backslash \\ X \quad \cdots \quad X \\ \quad \quad \quad \blacktriangledown \\ \quad \quad \quad X \end{array}$ <p>tétraédrique</p> <p><i>Exemples : CH_4, $S_2O_3^{2-}$</i></p>	AX_3E_1 $\begin{array}{c} \bar{A} \\ / \quad \backslash \quad \backslash \\ X \quad \cdots \quad X \\ \quad \quad \quad \blacktriangledown \\ \quad \quad \quad X \end{array}$ <p>pyramidale à base triangulaire</p> <p><i>Exemples : NH_3, H_3O^+</i></p>	AX_2E_2 $\begin{array}{c} \bar{A} \\ \backslash \quad \backslash \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \cdots \quad X \\ \quad \quad \quad \blacktriangledown \\ \quad \quad \quad X \end{array}$ <p>coudée</p> <p><i>Exemple : H_2O</i></p>

2 Électronégativité

L'électronégativité d'un élément chimique est une grandeur sans dimension, qui caractérise sa capacité à attirer vers lui les électrons partagés dans une liaison covalente. De manière générale :

- Plus on descend dans une colonne du tableau périodique, plus les électrons de valence sont loin du noyau, donc moins ils sont attirés et plus l'électronégativité diminue.
- Plus on avance dans une ligne (période) du tableau périodique, plus le noyau est chargé, donc plus les électrons de valence sont attirés et plus l'électronégativité augmente.



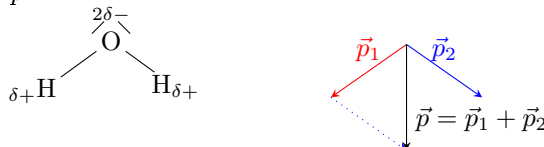
3 Polarité des molécules

Lorsque la différence d'électronégativité entre les deux atomes d'une liaison est significative ($\gtrsim 0,4$ sur l'échelle de Pauling), la liaison est polarisée : l'atome le plus électronégatif porte une charge partielle δ^- , tandis que l'autre atome porte une charge partielle δ^+ . Lorsque la différence d'électronégativité est très grande ($\gtrsim 1,7$), la liaison est plus ionique que covalente : les électrons de la liaison sont pratiquement gagnés par l'atome le plus électronégatif. La différence d'électronégativité entre le carbone et l'hydrogène étant faible ($< 0,4$), la liaison C-H n'est pas polarisée.

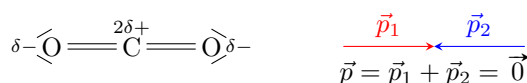
La polarité d'une liaison est caractérisée par son moment dipolaire \vec{p} (en Debye D), orienté de la charge δ^- vers la charge δ^+ . Le moment dipolaire d'une molécule est la somme des moments dipolaires de ses liaisons ; il est orienté du barycentre des charges δ^- vers le barycentre des charges δ^+ . Une molécule possédant un moment dipolaire $\vec{p} \neq \vec{0}$ est dite polaire.

Exemples :

— L'eau (géométrie coudée) est polaire :



— Le dioxyde de carbone (géométrie linéaire) est apolaire :



IV Interactions entre molécules et propriétés physiques macroscopiques

1 Polarisabilité

Le nuage électronique d'une molécule peut se déformer au voisinage d'une molécule polaire (ou plus généralement sous l'effet d'un champ électrique). Une molécule apolaire peut alors acquérir un moment dipolaire induit. Une molécule est d'autant plus polarisable qu'elle est volumineuse.

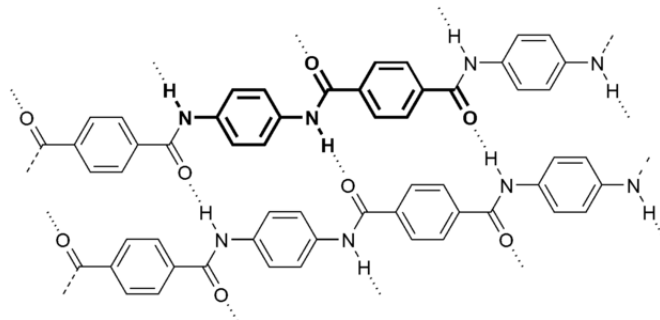
2 Interactions de Van der Waals

Les interactions de Van der Waals sont les interactions (attractives) entre dipôles permanents et/ou induits. Les interactions de Van der Waals entre molécules sont d'autant plus fortes que celles-ci sont polaires et polarisables.

Plus les interactions intermoléculaires sont fortes, plus une espèce chimique a des températures de changement d'état élevées.

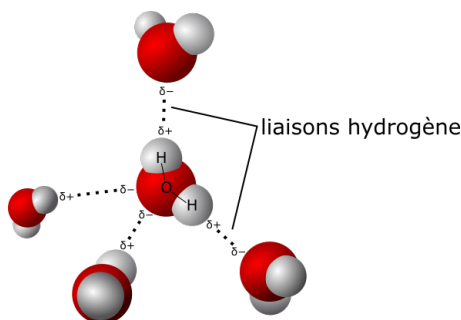
3 Liaison hydrogène

Une liaison hydrogène (ou pont hydrogène) est une liaison électrostatique entre un atome d'hydrogène lié à un atome plus électronégatif et un autre atome électronégatif. La force d'une liaison hydrogène est intermédiaire entre celle d'une liaison covalente et celle des interactions de Van der Waals ordinaires.



Le Kevlar est constitué de chaînes polymères liées par un grand nombre de liaisons hydrogène, qui lui confèrent une grande rigidité.

La possibilité, pour une espèce chimique, de former des liaisons hydrogènes intermoléculaires conduit à des températures de changement d'état élevées.



Dans la glace, les molécules d'eau sont liées par des liaisons hydrogène, d'où la température de fusion relativement élevée de l'eau.

Solvant protique Un solvant protique (ou protogène) est susceptible de libérer un ion H^+ , c'est-à-dire qu'il possède un atome d'hydrogène avec une charge partielle δ^+ (donc lié à un atome plus électronégatif). On distingue les solvants

— protiques (et nécessairement polaires) - *ex* : eau, éthanol CCO

— polaires aprotiques - *ex* : acétone CC(=O)C

— apolaires (et nécessairement aprotiques) - *ex* : cyclohexane C1CCCCC1

4 Solubilité, miscibilité

« Qui se ressemble, s'assemble »

Les espèces chimiques moléculaires se mélangent d'autant plus facilement qu'elles ont des interactions de Van der Waals similaires, c'est-à-dire un moment dipolaire proche et une polarisabilité (donc une taille) comparable.

Miscibilité Les solvants polaires sont généralement miscibles entre eux, de même que les solvants apolaires. Par contre, un solvant polaire et un solvant apolaire ne sont généralement pas miscibles.

Mise en solution d'une espèce chimique

	soluté ionique	soluté moléculaire polaire	soluté moléculaire apolaire
dans un solvant polaire	soluble	soluble	peu soluble
dans un solvant apolaire	insoluble	peu soluble	soluble