

Chapitre C1 – Structure des entités chimiques

Plan du cours

I Rappels sur la structure de l'atome

- I.1 Configuration électronique
- I.2 Classification périodique des éléments
- I.3 Vers des espèces plus stables

II Schéma de Lewis

- II.1 Modèle de la liaison covalente
- II.2 Schéma de Lewis
- II.3 Écarts à la règle de l'octet

III Géométrie des entités

- III.1 Géométrie
- III.2 Électronégativité
- III.3 Moment dipolaire

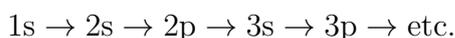
Ce qu'il faut savoir et savoir faire

- Citer les ordres de grandeur de longueurs et d'énergies de liaisons covalentes.
- Déterminer, pour les éléments des blocs s et p, le nombre d'électrons de valence d'un atome à partir de la position de l'élément dans le tableau périodique.
- Établir un schéma de Lewis pertinent pour une molécule ou un ion.
- Identifier les écarts à la règle de l'octet.
- Associer qualitativement la géométrie d'une entité à une minimisation de son énergie.
- Comparer les électronégativités de deux atomes à partir de données ou de leurs positions dans le tableau périodique.
- Prévoir la polarisation d'une liaison à partir des électronégativités comparées des deux atomes mis en jeu.
- Relier l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent à la structure géométrique donnée d'une molécule.
- Déterminer direction et sens du vecteur moment dipolaire d'une liaison ou d'une molécule de géométrie donnée.

1 Rappels sur la structure de l'atome

1.1 Configuration électronique

Dans un atome, les électrons se répartissent autour du noyau dans des **couches** repérées par leur nombre quantique principal n : 1, 2, 3, 4, etc. Chaque couche se compose de **sous-couches**, repérées par leur nombre quantique secondaire : s, p, d, f, etc. On les remplit dans l'ordre



en indiquant en exposant le nombre d'électron contenu dans chaque sous-couche.

Exemple : La configuration électronique du brome Br ($Z = 35$) est



Les sous-couches « s » peuvent contenir au plus **deux électrons**, tandis que les « p » peuvent en contenir jusqu'à **six**, les « d » jusqu'à **dix**, etc. Pour obtenir la **configuration électronique de l'état fondamental** d'un atome, on remplit les sous-couches au maximum, en fonction des électrons disponibles, avant de passer à la suivante.¹

Exemple : Pour établir la configuration électronique de l'état fondamental de l'atome d'azote N, de numéro atomique $Z = 7$:

- on doit répartir 7 électrons ;
- on commence par remplir la première OA, une 1s, qui contient au plus 2 électrons : $1s^2$. Il reste 5 électrons à placer ;
- la suivante est une 2s et contient au plus 2 électrons : $1s^2 2s^2$. Il reste 3 électrons à placer ;
- la suivante est une 2p, qui peut contenir au plus 6 électrons donc les 3 électrons restant.

On obtient finalement : $1s^2 2s^2 2p^3$.

Application 1 – Configuration électronique

Établir la configuration électronique de l'état fondamental des atomes suivants :



Définition

Les **électrons de valence** sont les électrons de la dernière couche occupée (celle de nombre quantique principal n le plus grand) et ceux de la dernière sous couche en cours de remplissage. Les autres sont les **électrons de cœur**.

Exemple : Le brome possède 7 électrons de valence (en gras) et 28 électrons de cœur :



Application 2 – Électrons de valence

Indiquer le nombre d'électrons de valence des éléments de l'App. 1.

Seuls les électrons de valence participent aux réactions chimiques : ce sont eux qui déterminent l'essentiel des propriétés chimiques d'un élément. Des éléments ayant le même nombre d'électrons de valence ont donc des réactivités semblables, ce qui conduit à les rassembler au sein de familles chimiques.

1. Quelques exceptions existent pour des éléments situés après la 3^{ème} période de la classification périodique.

1.2 Classification périodique des éléments

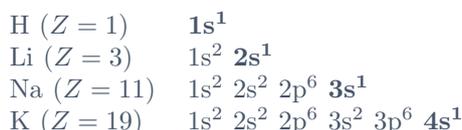
La configuration électronique d'un élément permet de déterminer sa place dans la classification périodique des éléments (Doc. 1).

Une nouvelle **période** (une **ligne** de la classification) commence lorsque l'on entame le remplissage d'une nouvelle couche (nouvelle valeur de n). Sauf pour $n = 1$, la n -ième période commence par le remplissage de la sous-couche ns et s'achève par celui de la sous-couche np .

Dans chaque **colonne** ou **famille**, les éléments ont la même configuration électronique de valence.

Les atomes d'une même famille ont des propriétés chimiques similaires.

Exemple : Les éléments de la première famille sont les alcalins : ils possèdent un seul électron de valence et leur configuration électronique se termine en ns^1 .



Brainiac

Le **groupe s** est formé des éléments des deux premières familles : ils possèdent 1 ou 2 électrons de valence avec une configuration de valence en ns^i . Le **groupe d** est formé des éléments des familles 13 à 18 : ils possèdent entre 3 et 8 électrons de valence avec une configuration de valence en $ns^2 np^i$.

Application 3 – Électrons de valence et classification périodique

1. La configuration électronique du brome est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$. Déterminer sa position dans la classification périodique.
2. À l'aide de la classification périodique des éléments (Doc. 1), déterminer le nombre d'électrons de valence des éléments suivants : aluminium Al, lithium Li, fluor F, soufre S et oxygène O.

Les éléments de la dernière famille sont les **gaz nobles** ou **gaz rares**. Ils ont leur sous-couches de valence complètement remplies, en $1s^2$ pour H et en $ns^2 np^6$ pour les autres, ce qui correspond une configuration énergétiquement stable : ils sont **inertes chimiquement**.

1.3 Vers des entités plus stables

Pour obtenir la configuration électronique de valence d'un gaz noble, un atome peut :

- céder ses électrons de valence pour vider sa couche de valence : il forme alors un **cation** ;
- capter des électrons pour remplir sa couche de valence : il forme alors un **anion** ;
- mettre en commun ses électrons de valence avec ceux d'un ou plusieurs atomes de manière à ce que chacun d'entre eux complète sa couche de valence : ils forment alors une **molécule**.

Application 4 – Formation d'ions

Déterminer les ions naturellement formés par les éléments chlore Cl, fluor F, lithium Li, sodium Na, magnésium Mg et aluminium Al.

2 Structure de Lewis

2.1 Modèle de la liaison covalente

Définition

Une **liaison covalente** est une liaison entre deux atomes qui résulte de la mise en commun de **deux électrons de valence**.

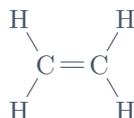
Les deux électrons mis en commun constituent un **doublet liant** et sont représentés par un trait entre les deux atomes.

Exemple : La molécule de dihydrogène H_2 est formée de deux atomes d'hydrogène qui apportent chacun un électron de valence :



Il est aussi possible de former des liaisons multiples. Lorsqu'un atome n'engage pas tous ses électrons de valence dans la formation de liaisons covalentes, ceux-ci se regroupent pour former des **doublets non-liants**.

Exemple : Voici les structures de Lewis de l'éthène, de l'éthyne et du diazote.



Définition

La **longueur d'une liaison covalente** dans une molécule est la **distance internucléaire** entre les deux atomes liés, **à l'équilibre**. Elle est de l'ordre de ~ 100 pm.

Exemple :

| Liaison | C-H | C-C | C-N | C-O | C-F | C-Cl | C-Br | C=C | C=O |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|-----|-----|
| Longueur de liaison (pm) | 120 | 154 | 147 | 143 | 135 | 177 | 194 | 134 | 120 |

Définition

L'**énergie de liaison** est l'**énergie à fournir** pour **dissocier** la molécule AB en deux atomes A et B, à l'état gazeux et à 0 K. Elle est de l'ordre de **quelques centaines de $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$** .

Exemple :

| Liaison | C-H | C-C | C-N | C-O | C-F | C-Cl | C-Br | C=C | C=O |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|-----|-----|
| Énergie de liaison ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) | 415 | 347 | 305 | 356 | 439 | 327 | 276 | 615 | 743 |

Entre deux atomes identiques, une liaison multiple est plus courte et plus difficile à casser qu'une liaison simple.

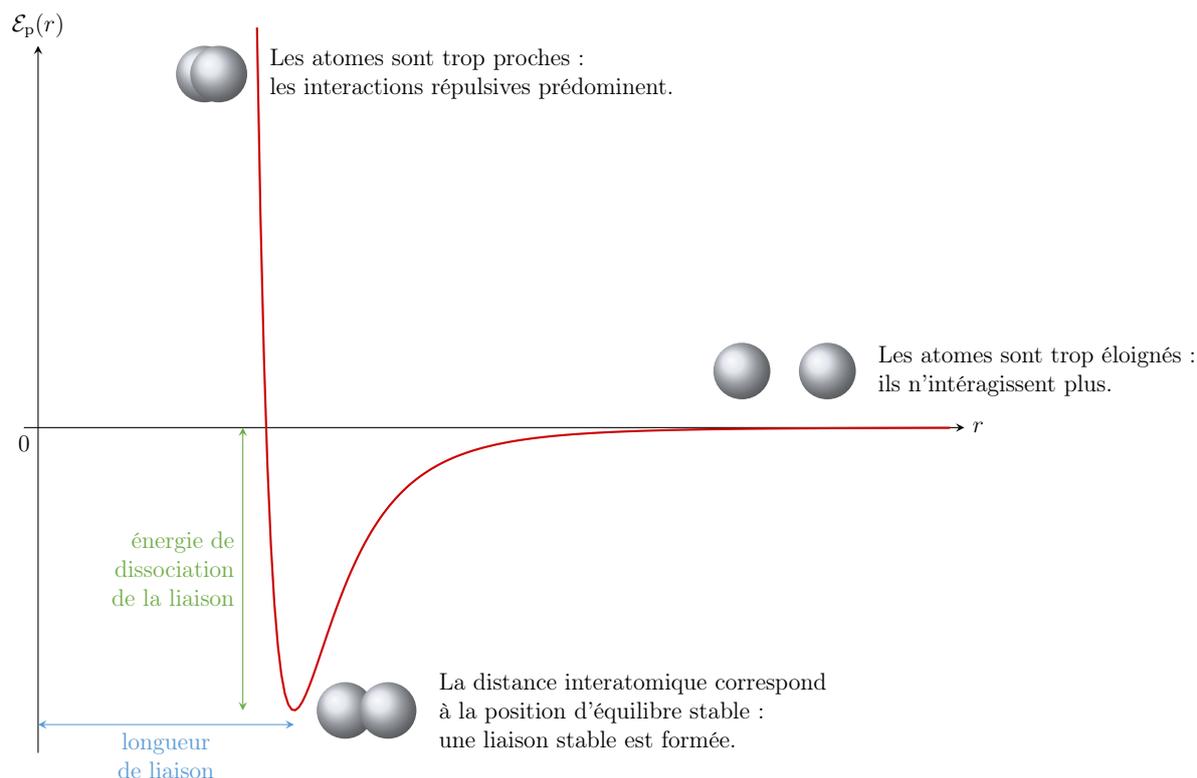


FIGURE 1 – Allure de l'évolution de l'énergie potentielle \mathcal{E}_p associée à l'interaction entre deux atomes en fonction de la distance interatomique r .

2.2 Structure de Lewis

Définition

Le schéma plan qui représente l'ensemble des doublets liants et non-liants au sein d'un assemblage polyatomique est appelé **schéma de Lewis**.

Règle de l'octet

Lors de la formation d'un édifice polyatomique, les atomes partagent autant d'électrons que nécessaire de manière à s'entourer de **huit électrons** et ainsi obtenir une couche électronique externe identique à celle d'un gaz noble.

L'**hydrogène** fait exception à cette règle. Pour accéder à la configuration électronique de valence de l'hélium, il lui suffit de s'entourer de **deux électrons** : il réalise un **duet**.

Dans un édifice polyatomique, des charges positives ou négatives peuvent apparaître sur certains des atomes. Ce sont les **charges formelles** et leur somme correspond à la charge globale de la structure.

Propriété

La **charge formelle** portée par un atome d'une structure polyatomique est donnée par

$$N_{e^-} \text{ de valence (atome isolé)} - N_{e^-} \text{ de valence (en propre dans la molécule)}$$

| Étape | H ₂ CO | ClO ₂ ⁻ | BH ₃ |
|--|-------------------|-------------------------------|-----------------|
| Étape 1 : décompte des électrons de valence et doublets | | | |
| Étape 2 : disposition des atomes | | | |
| Étape 3 : placement d'un doublet liant entre chaque atome | | | |
| Étape 4 : compléter l'octet, liaisons multiples, doublets non-liants | | | |
| Étape 5 : charges formelles et exceptions | | | |

Application 5 – Schémas de Lewis

- Construire les schémas de Lewis des entités suivantes : dichlorométhane CH₂Cl₂, silice SiO₂, méthylamine CH₃NH₂, éthane C₂H₆, éthène C₂H₄, méthanal H₂CO, ion oxonium H₃O⁺, ion cyanure CN⁻, monoxyde de carbone CO.
- Faire de même avec les composés suivants :
 - benzène C₆H₆ : molécule cyclique ;
 - ion hydrogénocarbonate HCO₃⁻ : pas de liaison O—O, l'hydrogène est fixé sur un oxygène ;
 - nitrométhane CH₃NO₂ : l'atome d'azote est lié aux deux atomes d'oxygène et à l'atome de carbone, tous les atomes d'hydrogène sont liés à l'atome de carbone ;
 - ozone O₃ : la molécule n'est pas cyclique ;
 - acide phosphorique H₃PO₄ : le phosphore est central, et tous les hydrogènes sont liés à des oxygènes. Le schéma de Lewis ne fait apparaître aucune charge formelle.

2.3 Écarts à la règle de l'octet

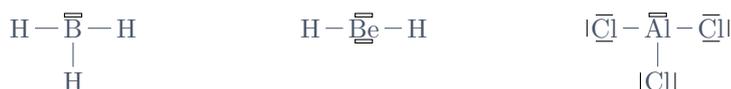
Dans certains cas, il n'est pas possible de respecter l'octet pour tous les atomes de l'édifice.

Définition

Un atome qui ne peut s'entourer d'un octet d'électrons est qualifié d'**électrodéficient**.

On fait apparaître le défaut d'un doublet d'électrons par une lacune électronique \ominus .

Exemple :



Définition

Lorsqu'un atome s'entoure de plus de quatre doublets, il est qualifié d'**hypervalent**. Les éléments des deux premières périodes de sont **jamais** hypervalents.

Exemple :



Définition

On appelle **radical** une espèce chimique qui porte un électron célibataire.

3 Géométrie des entités

3.1 Géométrie

Propriété

La géométrie d'un édifice polyatomique correspond à la configuration pour laquelle son énergie potentielle est la plus faible, c'est-à-dire celle pour laquelle **les doublets sont les plus éloignés les uns des autres**, de manière à minimiser la répulsion électronique.

La théorie VSEPR (valence shell electron pairs repulsion) permet de prédire la répartition des doublets autour d'un atome donné.

espace 1

Application 6 – Géométrie

1. La molécule de dioxyde de carbone est linéaire, alors que la molécule d'eau est coudée. Pourquoi ?
2. Justifier que la molécule SF_6 adopte une structure octaédrique, plutôt que plane.
3. Proposer une géométrie pour chacun des composés suivants : CH_4 , NH_3 et C_2H_2 .

3.2 Électronégativité

Définition

L'**électronégativité** est une grandeur relative sans dimension notée χ qui traduit la tendance d'un atome engagé dans une liaison covalente à attirer à lui les électrons de cette liaison.

Si un atome A est plus électronégatif qu'un atome B, la liaison A–B est polarisée et les atomes A et B portent des **charges partielles**.

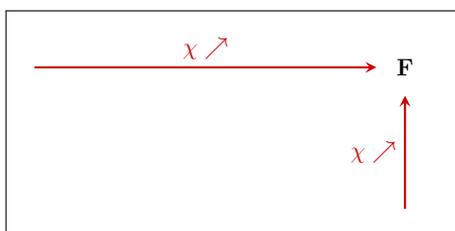


Propriété

Le **fluor** est l'élément **le plus électronégatif**. Dans la classification périodique, l'électronégativité augmente quand on se rapproche du fluor.

Ainsi, l'**électronégativité augmente** :

- au sein d'une famille quand on se déplace **de bas en haut** ;
- au sein d'une période quand on se déplace **de la gauche vers la droite**.



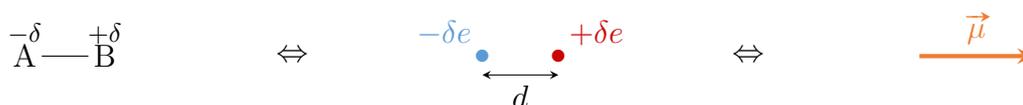
Il existe plusieurs échelles d'électronégativité : échelle de Pauling, Échelle de Mulliken, etc.

Application 7 – Électronégativité

Cf. Ex. 5.

3.3 Moment dipolaire

On considère une liaison A–B entre deux atomes A et B, avec $\chi_A > \chi_B$. La liaison est polarisée, avec l'atome A qui porte une charge partielle négative $-\delta$ tandis que l'atome B porte une charge partielle $+\delta$. Il en résulte un **moment dipolaire électrique** $\vec{\mu}$.



Définition

On définit le **moment dipolaire** $\vec{\mu}$, dirigé selon l'axe de la liaison, orienté **de la charge négative vers la charge positive** et de norme

$$\|\vec{\mu}\| = \delta e d,$$

avec δ le pourcentage ionique, d la distance entre les barycentres des charges et e la charge élémentaire.

Le moment dipolaire s'exprime souvent en debye, avec $1 \text{ D} \approx 3,3 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$.

Le moment dipolaire total d'un édifice polyatomique est la somme des moments dipolaires associés aux liaisons qui le constitue.

Définition

Une molécule est dite **polaire** si son moment dipolaire total n'est pas nul. Elle est dite **apolaire** sinon.

Application 8 – Polaire ou apolaire ?

Pour chacune des espèces suivantes, indiquer en justifiant la réponse si elles sont polaires ou apolaires : eau H_2O , dioxyde de carbone CO_2 , ammoniac NH_3 et méthane CH_4 .

Exercices

Exercice 1 – Numéro atomique $Z = 6$

On considère l'élément qui a pour numéro atomique $Z = 6$.

1. Donner le nom et le symbole de cet atome. Donner sa configuration électronique dans son état fondamental. On distinguera les électrons de cœur et de valence.
2. Expliquer pourquoi il est tétravalent.
3. Citer deux isotopes de cet atome et donner la structure des noyaux.
4. Où se situe cet atome dans la classification périodique (ligne, colonne) ? Est-ce un métal ? Citer deux éléments situés sur la même colonne que cet atome. Lesquels sont des métaux ?

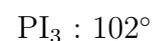
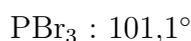
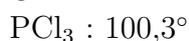
Exercice 2 – Composés du phosphore

L'élément phosphore, avec sa possibilité d'étendre ses couches de valence, intervient aussi dans une vaste chimie, tant organique que minérale.

1. Déterminer les structures des dérivés chlorés suivants, pour lesquels la liaison P–Cl est une liaison simple :



2. Proposer une géométrie pour PCl_3 .
3. Analyser l'évolution de l'angle de valence X–P–X dans la série :



4. Proposer une formule de Lewis pour l'oxychlorure de phosphore POCl_3 .

Exercice 3 – Monoxyde de carbone

La molécule de monoxyde de carbone est constituée d'un atome d'oxygène ($Z = 8$) et d'un atome de carbone ($Z = 6$).

1. Donner, en la justifiant, la configuration électronique de l'atome d'oxygène puis de l'atome de carbone dans leur état fondamental.
2. Expliquer pourquoi le carbone est tétravalent.
3. Quels sont les deux isotopes du carbone les plus répandus sur Terre ? Écrire leur représentation symbolique.
4. Où se situe l'oxygène dans la classification périodique (ligne, colonne) ?
5. Citer un élément situé dans la même colonne que l'oxygène.
6. Proposer une représentation de Lewis possible pour la molécule de monoxyde de carbone en la justifiant par un décompte d'électrons.
7. Comment évolue l'électronégativité au sein d'une ligne du tableau périodique ?
8. La formule de Lewis proposée par vos soins est-elle alors en accord avec les électronégativités du carbone et de l'oxygène ?

Exercice 4 – Moment dipolaire du fluorure de dihydrogène

La molécule de fluorure d'hydrogène HF possède un moment dipolaire de 1,98 D. La distance H–F est de 91,8 pm.

1. Comment expliquer l'origine de ce moment dipolaire?
2. Calculer le pourcentage ionique de la liaison H–F.

Donnée : 1 debye = 1 D = $3,33 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$; charge élémentaire : $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$.

Exercice 5 – Électronégativité

L'électronégativité de l'hydrogène selon Pauling vaut $\chi_P(H) = 2,20$. Les différentes énergies de liaison \mathcal{E}_l , nécessaires pour calculer les électronégativités de Pauling sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

| Liaison | C–C | H–H | C–H | C–F | H–F | F–F | O–O | O–H | C–O |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $\mathcal{E}_l \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$ | 346 | 432 | 411 | 485 | 565 | 155 | 142 | 358 | 459 |

La différence d'électronégativité de Pauling de deux atomes A et B est donnée par

$$\chi_A - \chi_B = \sqrt{\mathcal{E}_{AB}} - \sqrt{\mathcal{E}_{AA}\mathcal{E}_{BB}}$$

où l'élément A est reconnu comme étant plus électronégatif que l'élément B et \mathcal{E}_{AB} l'énergie d'une liaison A–B exprimée en électronvolts.

1. Convertir toutes les énergies de liaison en électronvolts.
2. Calculer l'électronégativité selon Pauling du carbone $\chi_P(\text{C})$.
3. En utilisant les données relatives aux liaisons F–F, F–H et H–H, calculer l'électronégativité selon Pauling du fluor $\chi_P(\text{F})$. Reprendre le calcul à partir des données relatives aux liaisons C–F, C–C et F–F.
4. Proposer deux estimations de l'électronégativité de l'oxygène.
5. Comparer les différentes valeurs obtenues à celles de la littérature.

| Élément | C | O | F |
|----------------------------|------|------|------|
| Électronégativité χ_P | 2,55 | 3,44 | 3,98 |

Données : constante d'Avogadro $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; électronvolt $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$.

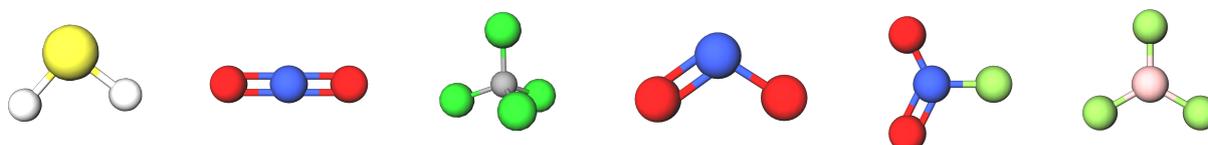
Exercice 6 – Polaire ou apolaire ?

1. Proposer une structure de Lewis pour les composés suivants :



2. Proposer une géométrie pour chacun de ces composés.

3. Associer chaque composé à l'une des géométries représentées ci-dessous.



Les valeurs de l'électronégativité de quelques éléments dans l'échelle de Pauling sont données dans le tableau ci-dessous.

| Élément | B | C | N | O | F | S | Cl |
|----------------------------|-----|------|-----|-----|-----|------|-----|
| Électronégativité χ_P | 2,0 | 2,55 | 3,0 | 3,4 | 4,0 | 2,58 | 3,2 |

- Indiquer si la molécule est polaire et, si c'est le cas, représenter le moment dipolaire de la molécule.

Exercice 7 – Moments dipolaires

On donne les longueurs des liaisons et les normes p des moments dipolaires à l'état gazeux des halogénures d'hydrogène HX (X=F, Cl, Br, I). On précise que ces derniers atomes sont placés dans cet ordre dans la classification périodique et on rappelle qu'un Debye vaut $1 \text{ D} = 3,336 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$.

| Molécule | HF | HCl | HBr | HI |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Longueur de liaison (nm) | 0,092 | 0,128 | 0,142 | 0,162 |
| Moment dipolaire p (D) | 1,82 | 1,07 | 0,79 | 0,38 |

- Calculer la charge partielle de chaque atome en l'exprimant en fonction de la charge élémentaire e .
- Donner une définition de l'électronégativité ou une relation définissant cette propriété. Décrire rapidement l'évolution de cette propriété dans la classification périodique. Quel est l'élément le plus électronégatif? Indiquer sa position (ligne et colonne) dans la classification périodique.

Dans l'échelle de Pauling, l'électronégativité de l'hydrogène vaut 2,1 et celle de l'iode 2,5.

- Indiquer les signes des charges partielles sur les atomes d'halogénure d'hydrogène HX.
- Représenter le vecteur moment dipolaire correspondant.
- Commenter l'évolution dans la série HF à HX des charges partielles obtenues à la question 1.

Moment dipolaire total d'une molécule

- Écrire la formule de Lewis de la molécule de dioxyde de carbone. Cette molécule est linéaire, est-elle polaire?

La molécule de méthanal H_2CO présente l'enchaînement HCH avec O lié au carbone central. Cette molécule a une structure plane et des angles de liaisons voisins de 120° .

- Écrire sa formule de Lewis.
- Calculer le moment dipolaire du méthanal sachant que les moments dipolaires relatifs aux liaisons CH et CO valent respectivement dans cette structure 0,4 D et 2,3 D. On donne les électronégativités dans l'échelle de Pauling : $\chi_C = 2,5$ et $\chi_O = 3,5$.

Exercice 8 – Moment dipolaire de l'ammoniac

La molécule d'ammoniac NH_3 forme une pyramide à base triangulaire et possède un moment dipolaire de norme $\mu = 1,47 \text{ D}$. On donne $\varphi = 68^\circ$ et $d = 101 \text{ pm}$. Le point P est le projeté orthogonal de N sur le plan formé par les trois hydrogènes.

Déterminer le pourcentage de ionicité de la liaison N–H.

Donnée : $1 \text{ D} = 3,34 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$.

