

Chapitre C3 : Structure des entités chimiques et propriétés macroscopiques associées

Plan du cours

I. Structure des entités chimiques	2
I. 1 - Rappels de 2nde sur la structure d'un atome	2
I. 2 - Structure électronique d'un atome	3
I. 3 - Électrons de cœur, électrons de valence	8
I. 4 - Classification périodique de Mendeleïev	8
I. 5 - Configuration électronique des ions	9
II. Représenter la structure électronique de valence des entités chimiques	10
II. 1 - Représentation de Lewis d'un atome	10
II. 2 - De l'atome aux molécules	10
II. 3 - Règles du duet et de l'octet	11
II. 4 - Composés déficients en électrons	12
II. 5 - Composés hypervalents	12
II. 6 - Présence d'un électron célibataire	13
II. 7 - Présence de charges formelles	13
II. 8 - Bilan : le point méthode pour établir un schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion polyatomique	14
III. Géométrie et polarité des entités chimiques	15
III. 1 - Modèle VSEPR	15
III. 2 - Intensités relatives des répulsions	15
III. 3 - Paramètres de liaison	17
III. 4 - Électronégativité d'un atome	18
III. 5 - Moment dipolaire	19
IV. Interactions moléculaires	20
IV. 1 - Liaisons de van der Waals	20
IV. 2 - Liaison hydrogène	20
IV. 3 - Conséquences sur les températures de changement d'état des entités chimiques	21
IV. 4 - Rappels de vocabulaire (de 6ème) sur les notions de solubilité et miscibilité	22
IV. 5 - Mise en solution d'une espèce ionique	22
IV. 6 - Mise en solution d'une espèce neutre	23
IV. 7 - Bilan sur les solvants	24

Introduction

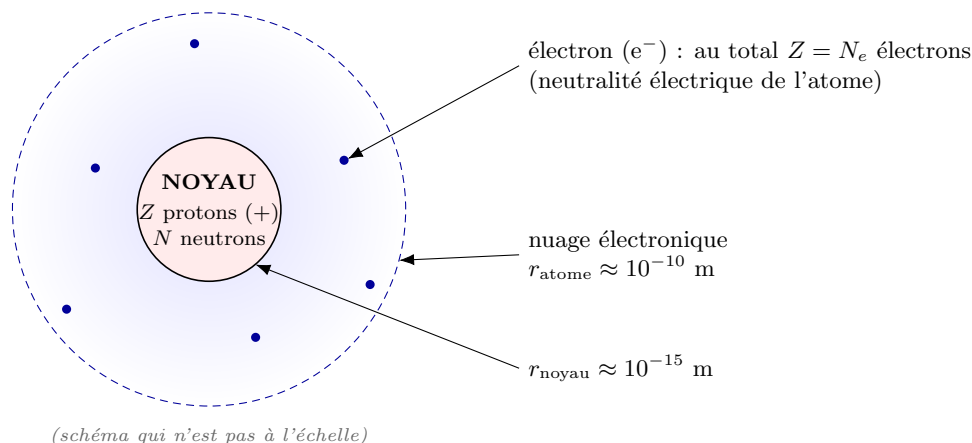
▷ Pourquoi l'eau bout-elle à 100 °C alors que le sulfure d'hydrogène H₂S, de masse molaire pourtant plus élevée, est un gaz à température ambiante ? Pourquoi le sel se dissout-il dans l'eau mais pas dans l'huile ? Les propriétés macroscopiques d'une espèce chimique (températures de changement d'état, solubilité, caractère polaire...) trouvent leur origine à l'échelle microscopique : dans la structure électronique des atomes qui la constituent, dans la façon dont ces atomes se lient entre eux et dans les interactions qui s'exercent entre les entités chimiques.

Problématique :

Comment relier la structure électronique des atomes à la géométrie des entités chimiques qu'ils forment, puis aux propriétés macroscopiques (températures de changement d'état, solubilité) de ces espèces ?

I. Structure des entités chimiques**I. 1 - Rappels de 2nde sur la structure d'un atome**

► Un atome est constitué d'un **noyau** chargé positivement, autour duquel se trouve un **nuage électronique** constitué d'électrons.

**Chiffres clefs :**

- charge élémentaire : $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$;
- charges : $q_p = +e$, $q_n = 0$, $q_e = -e$;
- masses : $m_e = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$, $m_n \simeq m_p = 1,7 \times 10^{-27} \text{ kg}$;
- rayons : $r_{\text{atome}} \approx 10^{-10} \text{ m}$ et $r_{\text{noyau}} \approx 10^{-15} \text{ m}$.

Un **élément chimique** X est défini par le nombre de protons Z présents dans le noyau.

**Notation conventionnelle d'un atome :**

► Le noyau d'un atome de l'élément X est représenté par :

$${}^A_Z\text{X} \quad \text{où} \quad \begin{cases} A : \text{nombre de masse (nombre de nucléons = protons + neutrons)}; \\ Z : \text{numéro atomique (nombre de protons)}. \end{cases}$$

**Exemple**

Le noyau ${}^{12}_6\text{C}$ contient $Z = 6$ protons et $A - Z = 12 - 6 = 6$ neutrons.

**Définition n°1 : Isotopes**

► Deux atomes sont dits **isotopes** s'ils possèdent le même nombre de protons Z (ils correspondent donc au même élément chimique) mais un nombre de neutrons N différent, c'est-à-dire un nombre de masse A différent.

Exemple : ${}^{12}_6\text{C}$, ${}^{13}_6\text{C}$ et ${}^{14}_6\text{C}$ sont trois isotopes du carbone.

I. 2 - Structure électronique d'un atome

I. 2. a) Du modèle planétaire au modèle quantique



Un peu d'histoire...

▷ En 1911, RUTHERFORD montre que la masse de l'atome est concentrée dans un noyau minuscule chargé positivement. En 1913, BOHR propose un modèle « planétaire » dans lequel les électrons décrivent des orbites circulaires bien définies autour du noyau, comme des planètes autour du Soleil. Ce modèle explique le spectre de l'atome d'hydrogène, mais échoue pour les autres atomes. À partir de 1926, la mécanique quantique (SCHRÖDINGER, HEISENBERG...) le remplace définitivement.

Le modèle planétaire ne permet pas d'expliquer les propriétés chimiques des atomes : **on l'oublie** ! Dans le modèle quantique, on ne peut plus parler de trajectoire de l'électron : on ne peut connaître que la **probabilité** de le trouver dans une région de l'espace autour du noyau.



Définition n°2 : Orbitale atomique

▷ Une **orbitale atomique** (OA) est une région de l'espace autour du noyau où la probabilité de présence de l'électron est élevée. Une OA peut accueillir **au maximum 2 électrons**.



Définition n°3 : Nombres quantiques

▷ Chaque électron d'un atome est repéré par **4 nombres quantiques** :

Nombre quantique	Nom	Valeurs possibles	Signification
n	principal	$n \in \mathbb{N}^*$	numéro de la couche à laquelle appartient l'électron
ℓ	secondaire (ou azimuthal)	$0 \leq \ell \leq n - 1$	désigne la sous-couche électronique (caractérise la symétrie de l'orbitale)
m_ℓ	magnétique	$-\ell \leq m_\ell \leq \ell$	orientation de l'orbitale
m_s	magnétique de spin	$m_s \in \left\{ -\frac{1}{2} ; +\frac{1}{2} \right\}$	spin de l'électron (« down » ou « up »)

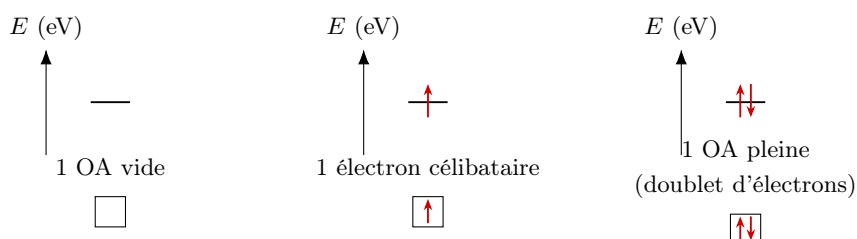
Chaque valeur de ℓ correspond à un type de sous-couche, désigné par une lettre :

ℓ	0	1	2	3	4
Nom de la sous-couche	s	p	d	f	g

Une orbitale atomique est caractérisée par le triplet (n, ℓ, m_ℓ) . Les deux électrons d'une même OA se distinguent par leur nombre quantique de spin m_s .

I. 2. b) Placement des électrons sur une orbitale atomique, niveaux d'énergie

▷ L'énergie d'un électron s'exprime usuellement en électron-volt (eV), avec $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$. On représente une OA par un trait horizontal placé à la hauteur de son énergie (ou par une case quantique) et chaque électron par une flèche.



**Propriété n°1 : Énergie d'un électron de l'atome d'hydrogène**

▷ L'énergie de l'électron de l'atome d'hydrogène ne dépend que du nombre quantique principal n :

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ (en eV)}$$

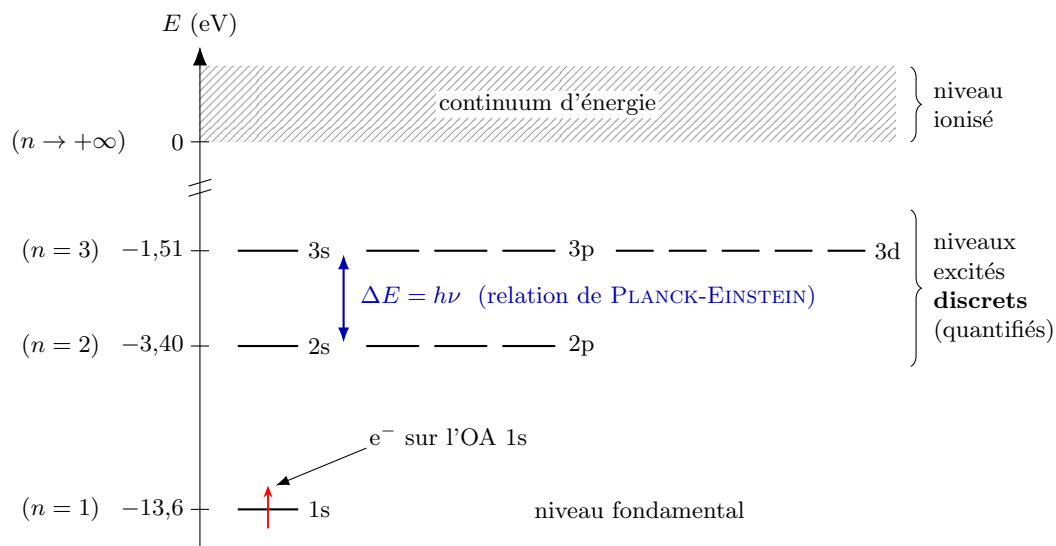
Lorsque $n \rightarrow +\infty$, $E_n \rightarrow 0$ eV : c'est le **niveau ionisé**, l'électron a quitté l'atome.

Pour l'atome d'hydrogène, on peut dresser le tableau des orbitales atomiques des trois premières couches :

Couche (n)	Sous-couche (ℓ)	Orientation (m_ℓ) de la sous-couche	Orbitale atomique (n, ℓ, m_ℓ)	Schéma de l'OA
$n = 1$ $2 e^-$	$\ell = 0$ (s)	$m_\ell = 0$	1s (1, 0, 0)	
$n = 2$ $8 e^-$	$\ell = 0$ (s)	$m_\ell = 0$	2s (2, 0, 0)	
	$\ell = 1$ (p)	$m_\ell \in \{-1; 0; 1\}$	$2p_x$ (2, 1, -1)	
			$2p_y$ (2, 1, 0)	
			$2p_z$ (2, 1, 1)	
$n = 3$ $18 e^-$	$\ell = 0$ (s)	$m_\ell = 0$	3s (3, 0, 0)	
	$\ell = 1$ (p)	$m_\ell \in \{-1; 0; 1\}$	$3p_x$ (3, 1, -1)	
			$3p_y$ (3, 1, 0)	
			$3p_z$ (3, 1, 1)	
	$\ell = 2$ (d)	$m_\ell \in \{-2; -1; 0; 1; 2\}$	$3d_{xy}$ (3, 2, -2)	
			$3d_{yz}$ (3, 2, -1)	
			$3d_{z^2}$ (3, 2, 0)	
			$3d_{xz}$ (3, 2, 1)	
			$3d_{x^2-y^2}$ (3, 2, 2)	

Remarque

La couche n contient n^2 orbitales atomiques et peut donc accueillir au maximum $2n^2$ électrons (2, 8 et 18 électrons pour $n = 1, 2$ et 3). La couleur des lobes (grisé ou blanc) traduit le signe de la fonction d'onde ψ décrivant l'électron (hors programme).

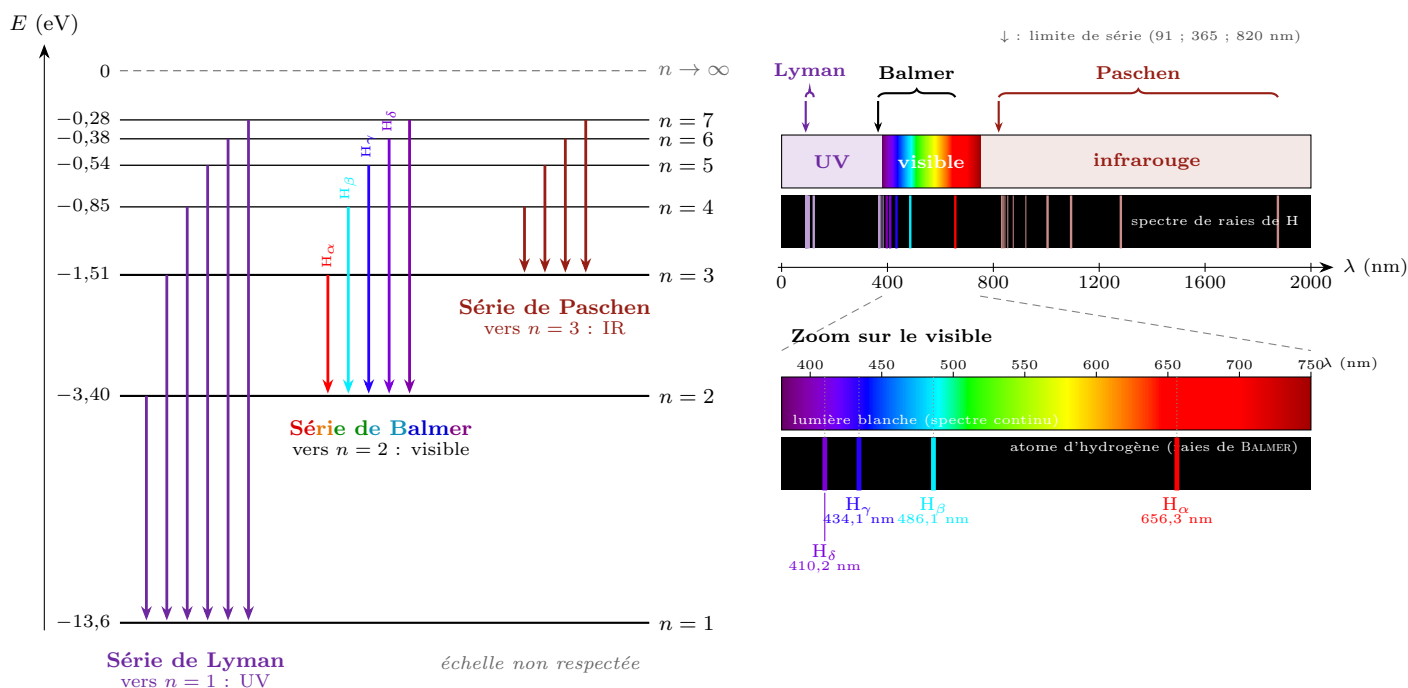
Diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène (${}^1_1\text{H}$: 1 électron)

Pour exciter l'électron, c'est-à-dire le faire passer d'un niveau i à un niveau j d'énergie plus élevée, il faut lui transférer un « paquet » d'énergie $\Delta E_{i \rightarrow j} = h\nu$: c'est l'interaction lumière-matière.

Tout état tend à évoluer vers un état de plus basse énergie : les électrons excités finissent par redescendre vers l'état de plus basse énergie (ici $n = 1$) **en émettant des photons**.

Exemple

C'est l'origine du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, constitué de raies regroupées en séries (série de LYMAN : retour vers le niveau $n = 1$, série de BALMER : retour vers le niveau $n = 2$, etc.).



I. 2. c) Configuration électronique d'un atome - règle de Klechkowski

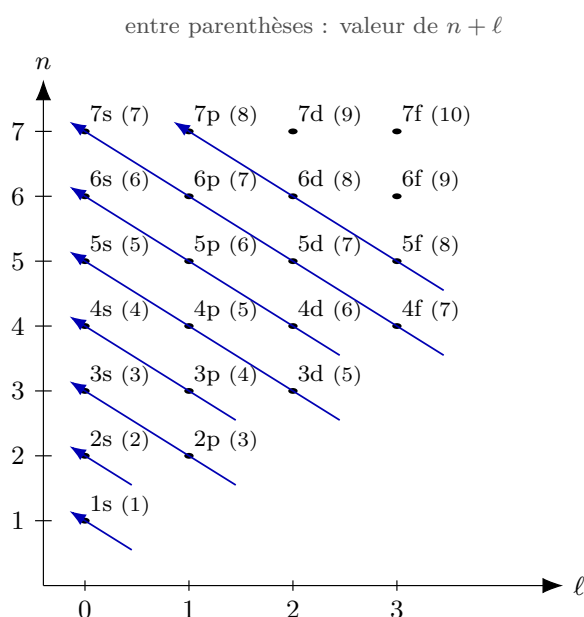
**Définition n°4 : Configuration électronique d'un atome**

▷ La **configuration électronique** d'un atome est la répartition de ses électrons dans les différentes sous-couches. Dans l'**état fondamental** (état de plus basse énergie), elle s'obtient en remplissant les sous-couches par ordre d'énergie croissante.

Le nombre d'électrons d'une sous-couche est noté en exposant. Une sous-couche s contient au maximum 2 électrons, une sous-couche p 6 électrons et une sous-couche d 10 électrons.

**Propriété n°2 : Règle de Klechkowski**

▷ Dans un atome polyélectronique, l'ordre de remplissage des sous-couches est celui des valeurs croissantes de $n + \ell$. Pour deux valeurs égales de $n + \ell$, la sous-couche de plus petit n est remplie en premier.



L'ordre de remplissage est donc :

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s ...

**Exemple**

H ($Z = 1$) : $1s^1$

He ($Z = 2$) : $1s^2$

Li ($Z = 3$) : $1s^2 2s^1$

Be ($Z = 4$) : $1s^2 2s^2$

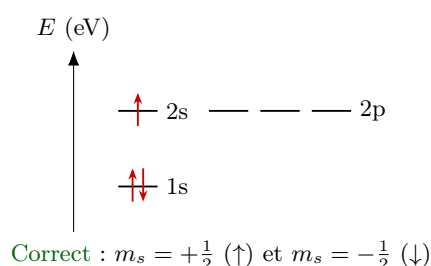
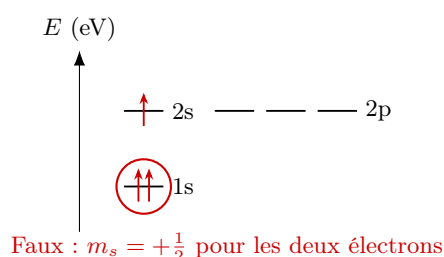
B ($Z = 5$) : $1s^2 2s^2 2p^1$

Ne ($Z = 10$) : $1s^2 2s^2 2p^6$ (gaz noble)

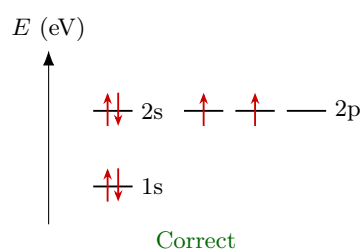
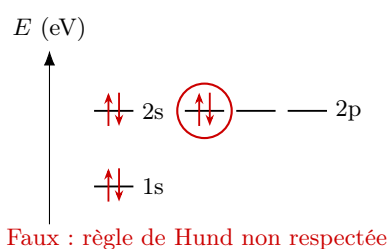
I. 2. d) Principe d'exclusion de Pauli

**Propriété n°3 : Principe d'exclusion de Pauli**

▷ Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques (n, ℓ, m_ℓ, m_s) identiques. Conséquence : une orbitale atomique contient au maximum **deux électrons**, qui ont alors des spins opposés ($m_s = +\frac{1}{2}$ et $m_s = -\frac{1}{2}$) : on dit qu'ils sont **appariés**.

ExempleLithium Li ($Z = 3$) : $1s^2 2s^1$.**I. 2. e) Règle de Hund****Propriété n°4 : Règle de Hund**

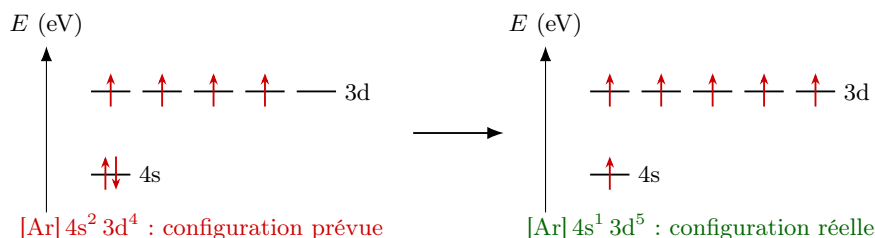
▷ Lorsque plusieurs orbitales atomiques de même énergie (même sous-couche) sont disponibles, les électrons occupent le **maximum d'orbitales** avant de s'apparier, et leurs spins sont **parallèles**.

ExempleCarbone C ($Z = 6$) : $1s^2 2s^2 2p^2$.**I. 2. f) Exceptions à la règle de Klechkowski**

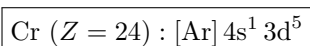
▷ Une sous-couche **à moitié remplie** ou **totale**ment remplie apporte un gain de stabilité supplémentaire à l'atome. Cela explique quelques exceptions à la règle de KLECHKOWSKI, dont deux sont à connaître.

Chrome Cr ($Z = 24$)

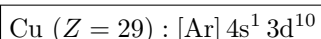
En suivant la règle de Klechkowski : Cr : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4 = [\text{Ar}] 4s^2 3d^4$, où [Ar] désigne la configuration électronique du gaz noble qui précède.



La sous-couche 3d à moitié remplie est particulièrement stable : le gain d'énergie (lié à l'énergie d'échange entre électrons de spins parallèles) est supérieur au coût énergétique du passage d'un électron de la 4s vers la 3d. La configuration réelle est donc :



En suivant la règle de KLECHKOWSKI : $\text{Cu} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9 = [\text{Ar}] 4s^2 3d^9$.

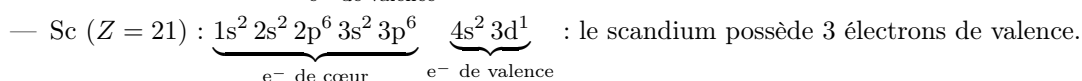


- ▷ Une sous-couche à moitié remplie ou totalement remplie apporte un gain de stabilité :



▷ Les **électrons de valence** d'un atome sont les électrons de la couche de nombre quantique principal n le plus élevé, ainsi que ceux des sous-couches en cours de remplissage. Ce sont eux qui sont impliqués dans les liaisons chimiques et qui déterminent les propriétés chimiques de l'élément. Les autres électrons sont appelés **électrons de cœur**.

— N ($Z = 7$) : $\underbrace{1s^2}_{e^- \text{ de cœur }} \underbrace{2s^2 2p^3}_{e^- \text{ de valence }}$: l'azote possède 5 électrons de valence ;



▷ En 1869, le chimiste russe MENDELEËV classe les 63 éléments alors connus par masse atomique croissante, en regroupant dans une même colonne les éléments aux propriétés chimiques semblables. Il laisse des cases vides et prédit l'existence et les propriétés d'éléments encore inconnus (gallium, germanium, scandium), découverts dans les années qui suivent.

▷ Dans la classification périodique actuelle, les éléments sont rangés par numéro atomique Z croissant :

- chaque **ligne** (ou **période**) correspond au remplissage d'une même couche n ;
- chaque **colonne** (ou **famille**) regroupe des éléments ayant le même nombre d'électrons de valence (et la même configuration de valence) : ils ont donc des **propriétés chimiques analogues**.

lanthanides	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

1.

II. Représenter la structure électronique de valence des entités chimiques

II. 1 - Représentation de Lewis d'un atome



Un peu d'histoire...

▷ En 1916, le chimiste américain Gilbert LEWIS propose d'interpréter la liaison chimique comme la mise en commun d'une paire d'électrons entre deux atomes, et introduit la représentation des électrons de valence qui porte aujourd'hui son nom.

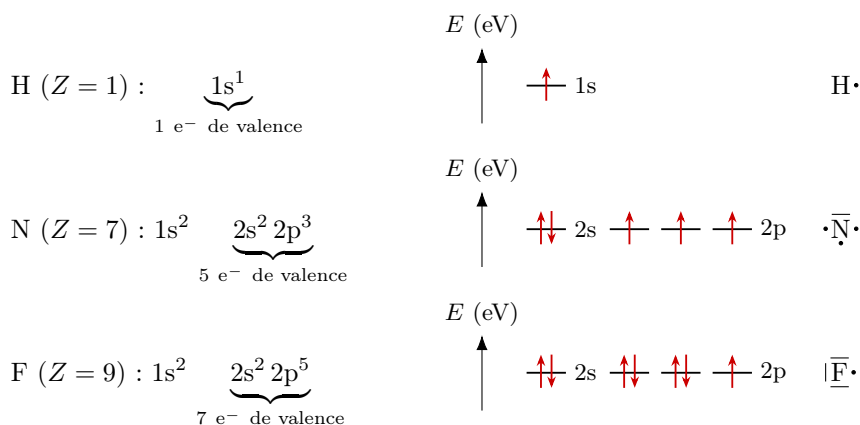


Définition n°6 : Représentation de Lewis d'un atome

- ▷ Dans la représentation de Lewis d'un atome, seuls les électrons de valence apparaissent :
- le noyau et les électrons de cœur sont représentés par le **symbole de l'élément** ;
 - les orbitales de valence sont représentées **autour du symbole** de l'élément :
 - un **tiret** représente un doublet d'électrons ;
 - un **point** représente un électron seul (célibataire) ;
 - une OA vacante (inoccupée) est omise ou figurée par un **rectangle vide** (lacune électronique) ;
 - l'éventuelle charge est entourée d'un cercle : $\oplus$ ou $\ominus$.



Exemple



II. 2 - De l'atome aux molécules



Définition n°7 : Liaison covalente et liaison de coordination

▷ Une liaison chimique entre deux atomes correspond à la mise en commun d'un doublet d'électrons de valence. On distingue :

- la **liaison covalente** : chaque atome apporte un électron de valence ;
- la **liaison de coordination** (ou liaison dative) : un des deux atomes apporte les deux électrons (sous forme d'un doublet non liant), l'autre possédant une lacune électronique.

Liaison covalente



Liaison de coordination (ou liaison dative)



II. 3 - Règles du duet et de l'octet

► Lors de la formation des molécules ou des ions, les atomes tendent à acquérir la configuration électronique la plus stable, en l'occurrence celle des **gaz nobles**.

**Propriété n°7 : Règles du duet et de l'octet**

- **Règle du duet** : l'atome d'hydrogène (et les éléments de la 1^{re} période) tend à s'entourer de **2 électrons** de valence ;
- **Règle de l'octet** : les éléments de la 2^e période (en particulier C, N, O, F) tendent à s'entourer de **8 électrons** de valence, soit 4 doublets (liants ou non liants).

**Exemple**

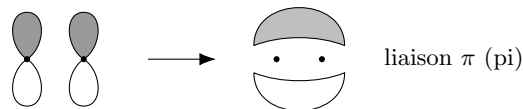
Formation de quelques molécules simples.

Atome central	Lewis de l'atome	Molécule	Bilan
C ($Z = 6$) : $1s^2 2s^2 2p^2$ 4 e^- de valence : il lui manque 4 e^-	$\cdot\dot{\text{C}}\cdot$ (état de valence : un électron 2s est promu en 2p)	$\begin{array}{c} \text{CH}_4 \\ \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	C : 4 liaisons $\Rightarrow 4 \times 2 = 8 e^-$: octet ✓ H : 1 liaison $\Rightarrow 2 e^-$: duet ✓
N ($Z = 7$) : $1s^2 2s^2 2p^3$ 5 e^- de valence : il lui manque 3 e^-	$\cdot\bar{\text{N}}\cdot$	$\begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{H}-\bar{\text{N}}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	N : 3 liaisons + 1 doublet non liant $\Rightarrow 8 e^-$: octet ✓ H : duet ✓
O ($Z = 8$) : $1s^2 2s^2 2p^4$ 6 e^- de valence : il lui manque 2 e^-	$ \bar{\text{O}}\cdot$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ \text{H}-\bar{\text{O}}-\text{H} \end{array}$	O : 2 liaisons + 2 doublets non liants $\Rightarrow 8 e^-$: octet ✓ H : duet ✓
F ($Z = 9$) : $1s^2 2s^2 2p^5$ 7 e^- de valence : il lui manque 1 e^-	$ \bar{\text{F}}\cdot$	$\begin{array}{c} \text{HF} \\ \text{H}-\bar{\text{F}} \end{array}$	F : 1 liaison + 3 doublets non liants $\Rightarrow 8 e^-$: octet ✓ H : duet ✓

Il existe aussi des **liaisons multiples** : liaisons doubles (=) et liaisons triples ($\equiv$).

**Exemple****Remarque**

Culture générale : une liaison simple résulte du recouvrement **axial** de deux orbitales atomiques (par exemple deux OA s) : c'est une liaison σ . Une liaison double est constituée d'une liaison σ et d'une liaison π , résultant du recouvrement **latéral** de deux OA p. Une liaison triple est constituée d'une liaison σ et de deux liaisons π .

Recouvrement axial de deux OA s : liaison σ Recouvrement latéral de deux OA p : liaison π 

II. 4 - Composés déficitaires en électrons

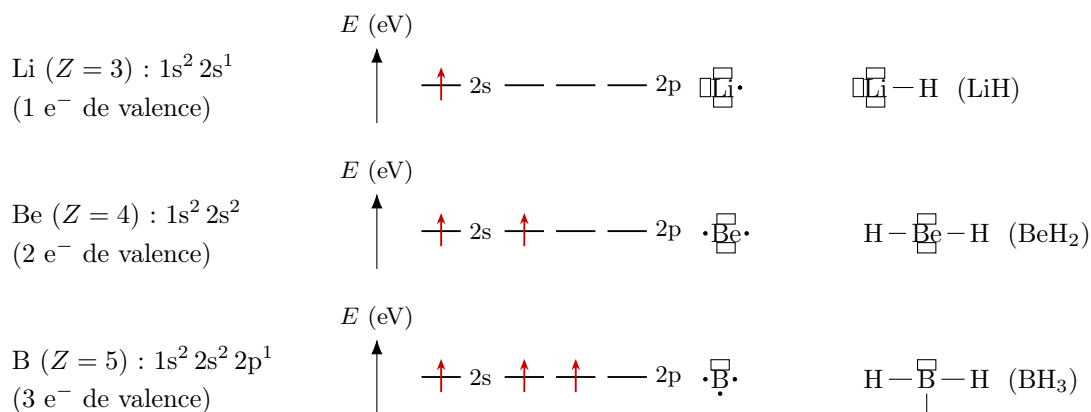


Définition n°8 : Composé déficient en électrons

► Lorsqu'un atome qui devrait respecter la règle de l'octet ne peut s'entourer de 8 électrons au sein d'une entité chimique, il est dit **électrodéficient** : il possède une ou plusieurs **lacunes électroniques**, représentées par des rectangles vides.



Exemple



Les diagrammes représentent l'état de valence de Be et de B (un électron 2s promu en 2p). Dans LiH, Li ne s'entoure que de 2 électrons (3 lacunes), dans BeH₂, Be ne s'entoure que de 4 électrons (2 lacunes) et dans BH₃, B ne s'entoure que de 6 électrons (1 lacune).

II. 5 - Composés hypervalents

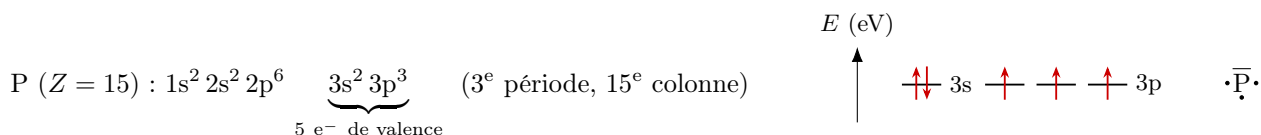


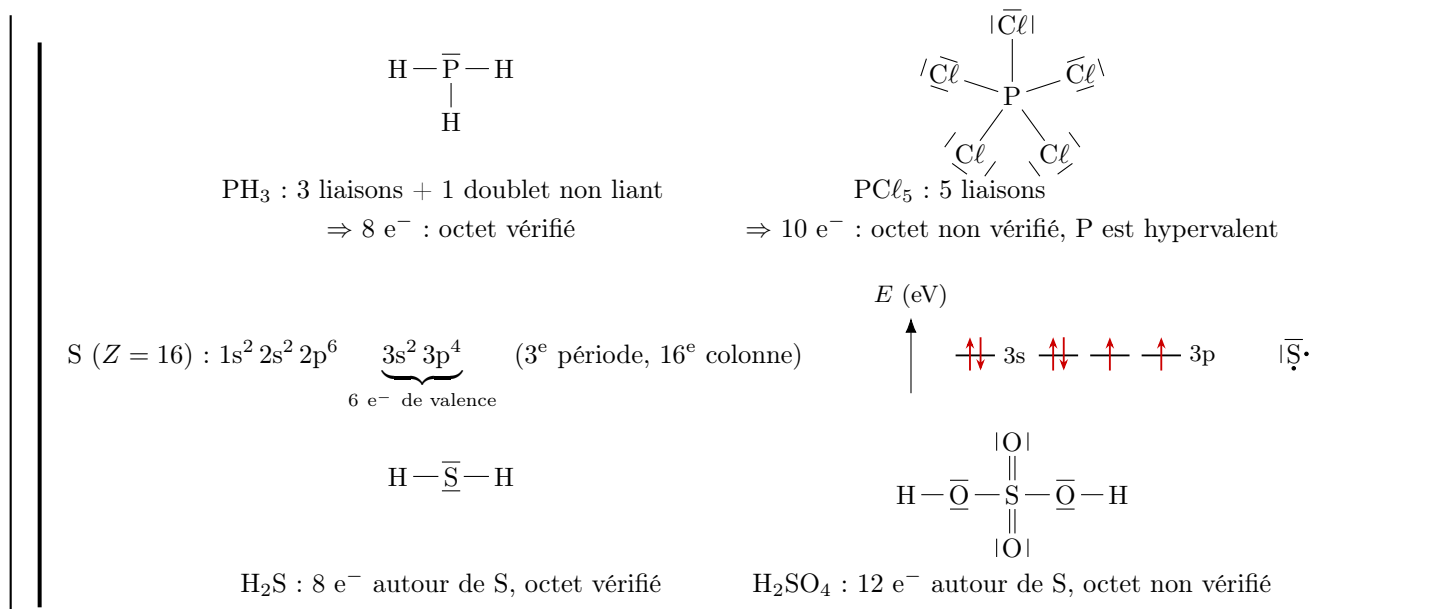
Attention !

À partir de la 3^e période (ligne) uniquement, un atome peut s'entourer de plus de 8 électrons de valence : il est dit **hypervalent**. La règle de l'octet est alors dépassée.



Exemple





II. 6 - Présence d'un électron célibataire



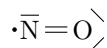
Définition n°9 : Radical

▷ Lorsque le nombre total d'électrons de valence d'une entité est impair, un des atomes porte nécessairement un **électron célibataire** : l'entité est un **radical**. Les radicaux sont **très réactifs**.



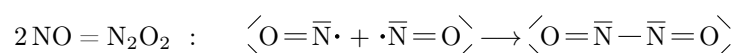
Exemple

Monoxyde d'azote NO : N apporte 5 électrons de valence et O en apporte 6, soit 11 électrons au total.



N n'est entouré que de 7 électrons : l'octet n'est pas respecté pour N, à cause de la présence d'un électron célibataire.

Par exemple, deux molécules de monoxyde d'azote peuvent mettre en commun leurs électrons célibataires pour former une liaison covalente : c'est une **dimérisation**.



II. 7 - Présence de charges formelles

▷ Lors de la formation d'une liaison **covalente**, chaque atome conserve en propre un électron du doublet liant : le nombre d'électrons « appartenant » à chaque atome n'est pas modifié. Ce n'est **pas** le cas lors de la formation d'une liaison de **coordination** : des **charges formelles** apparaissent alors.



Définition n°10 : Charge formelle

▷ La charge formelle portée par un atome X dans une entité chimique est :

$$CF(X) = n_v(X) - n_a(X)$$

où :

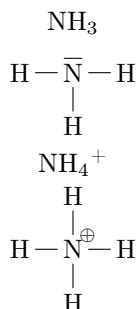
- $n_v(X)$ est le nombre d'électrons de valence de l'atome X isolé ;
- $n_a(X)$ est le nombre « apparent » d'électrons de valence de X dans l'entité :

$$n_a(X) = \ell + 2 dn_\ell$$

avec ℓ le nombre de doublets liants engagés par X et dn_ℓ son nombre de doublets non liants (on ajoute 1 si X

porte un électron célibataire).

Exemple



$$n_a(\text{N}) = 3 + 2 = 5 \text{ et } n_v(\text{N}) = 5$$

$$\text{d'où } CF(\text{N}) = 0$$

$$n_a(\text{H}) = 1 \text{ et } n_v(\text{H}) = 1$$

$$\text{d'où } CF(\text{H}) = 0$$

$$n_a(\text{N}) = 4 \text{ et } n_v(\text{N}) = 5$$

$$\text{d'où } CF(\text{N}) = +1$$

$$n_a(\text{H}) = 1 \text{ et } n_v(\text{H}) = 1$$

$$\text{d'où } CF(\text{H}) = 0$$

II. 8 - Bilan : le point méthode pour établir un schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion polyatomique

Méthode : Établir le schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion polyatomique

1. **Compter le nombre total d'électrons de valence** N_v de l'entité composée de n atomes :

$$N_v = \sum_{i=1}^n n_v(X_i) - z$$

avec z la charge algébrique de l'entité et $n_v(X_i)$ le nombre d'électrons de valence de l'atome X_i , $i \in \llbracket 1 ; n \rrbracket$.

2. **En déduire le nombre de doublets à placer :**

$$N_d = \frac{N_v}{2} \text{ si } N_v \text{ est pair} \quad ; \quad N_d = \frac{N_v - 1}{2} \text{ si } N_v \text{ est impair (+ 1 électron célibataire)}$$

3. **Positionner les atomes :**

- la structure est en général symétrique et compacte ;
- H et F ne sont jamais centraux ;
- éviter au maximum les liaisons O-O ;
- pas de cycle à 3 atomes.

4. **Créer des liaisons simples** entre les atomes centraux et les atomes terminaux.

5. **Compléter jusqu'à l'octet** (ou le duet) les atomes terminaux à l'aide de doublets non liants.

6. **Utiliser les doublets restants** pour l'atome central. S'il n'y en a pas assez pour qu'il vérifie l'octet, déplacer des doublets non liants des atomes terminaux pour former des liaisons multiples.

7. **Attribuer les charges formelles** et faire figurer les lacunes éventuelles.

8. **Vérifier :**

- la règle du duet ou de l'octet pour les atomes des 1^{re} et 2^e périodes ;
- que $\sum_{i=1}^n CF(X_i) = z$.

Si plusieurs schémas sont possibles, privilégier celui :

- comporte le moins de charges formelles possible ;
- respecte l'octet pour C, N, O et F.

**Application n°1 : Établir des schémas de Lewis**

▷ Établir le schéma de Lewis des entités chimiques suivantes.

★ CO_2 , HCN ;

★★ AlCl_3 , SF_4 , CH_2O , NO_2^- , CN^- ;

★★★ CO , O_3 , H_3PO_4 , NO_3^- , PO_3^{3-} , SOCl_2 .

III. Géométrie et polarité des entités chimiques

III. 1 - Modèle VSEPR

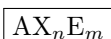
▷ Le modèle VSEPR (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*, GILLESPIE et NYHOLM, 1957) permet de prévoir la géométrie des molécules et des ions polyatomiques à partir de leur schéma de Lewis.

**Propriété n°8 : Principe du modèle VSEPR**

▷ Dans la géométrie stable d'une entité, les électrons des doublets (liants et non liants) entourant l'atome central se repoussent mutuellement et se localisent dans des positions qui **minimisent les répulsions électrostatiques**, c'est-à-dire aussi éloignés que possible les uns des autres.

**Définition n°11 : Formulation VSEPR**

▷ Autour d'un atome central A, on note l'entité sous la forme :



où :

— A est l'**atome central** ;

— n est le nombre d'atomes X auxquels est lié l'atome central (une liaison multiple compte pour un seul X) ;

— m est le nombre d'entités non liantes que possède A (doublets non liants E, ou électron célibataire).

La disposition des $n + m$ « domaines électroniques » autour de A est donnée par la figure de répulsion ; la géométrie de l'entité est ensuite décrite uniquement par la position des atomes.

III. 2 - Intensités relatives des répulsions

**Propriété n°9 : Intensités relatives des répulsions**

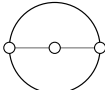
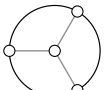
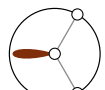
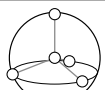
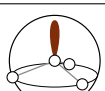
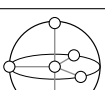
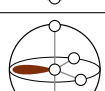
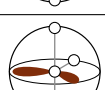
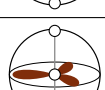
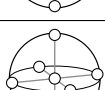
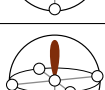
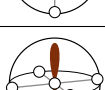
— **Influence de la nature du doublet** : un doublet non liant ($\text{dn}\ell$), qui n'est retenu que par un seul noyau, est plus diffus et occupe plus de place qu'un doublet liant (ℓ). Les répulsions sont classées ainsi :

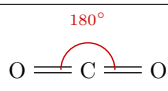
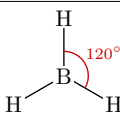
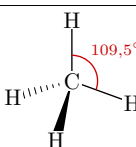
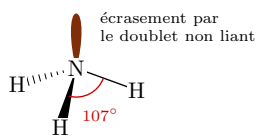
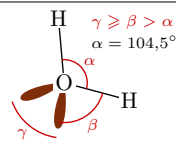
$$\text{dn}\ell/\text{dn}\ell > \text{dn}\ell/\ell > \ell/\ell$$

— **Influence de la nature de la liaison** : plus une liaison est multiple, plus elle concentre d'électrons et plus elle repousse les autres doublets :

$$\text{triple } (\equiv) > \text{double } (=) > \text{simple } (-)$$

Exemples : les angles entre liaisons sont légèrement modifiés par rapport à ceux de la figure de répulsion idéale ; ils se « ferment » sous l'effet des doublets non liants.

Nombre total de doublets	Polyèdre de coordination	Nombre de doublets liants	Formule VSEPR	Géométrie	Exemples
2	segment	2	AX_2E_0	linéaire 	BeH_2 et $BeCl_2$
3	triangle équilatéral	3	AX_3E_0	triangulaire plane 	AlH_3 et BF_3
		2	AX_2E_1	coudée 	SO_2
4	tétraèdre	4	AX_4E_0	tétraédrique 	CH_4 , SO_4^{2-} et NH_4^+
		3	AX_3E_1	pyramide à base triangulaire 	NH_3
		2	AX_2E_2	coudée 	H_2O , OF_2 et NH_2^-
5	bipyramide trigonale	5	AX_5E_0	bipyramide trigonale 	PCl_5
		4	AX_4E_1	tétraèdre irrégulier 	$TeCl_4$
		3	AX_3E_2	en forme de T 	BrF_3
		2	AX_2E_3	linéaire 	XeF_2 et I_3^-
6	octaèdre	6	AX_6E_0	octaédrique 	SF_6
		5	AX_5E_1	pyramide à base carrée 	BrF_5 et $SbCl_5^{2-}$
		4	AX_4E_2	plan carré 	XeF_4 et ICl_4^-

Molécule	Schéma de Lewis	Formule VSEPR	$n + m$	Figure de répulsion (disposition des doublets)	Géométrie
CO ₂	<O=C=O>	AX ₂	2		linéaire
BH ₃	$\text{H}-\text{B}-\text{H}$ H	AX ₃	3		triangulaire plane
CH ₄	$\text{H}-\text{C}-\text{H}$ H	AX ₄	4		tétraédrique
NH ₃	$\text{H}-\text{N}-\text{H}$ H	AX ₃ E ₁	4		pyramide à base triangulaire
H ₂ O	$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	AX ₂ E ₂	4		coudée

**Application n°2 : Prévoir la géométrie d'une entité**

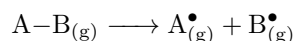
▷ À l'aide des schémas de Lewis établis dans l'application précédente, donner la formulation VSEPR et prévoir la géométrie des entités suivantes : CO₂, HCN, AlCl₃, SF₄, CH₂O, NO₂⁻, O₃, NO₃⁻, SOCl₂.

III. 3 - Paramètres de liaison**III. 3. a) Longueur de liaison****Définition n°12 : Longueur de liaison**

▷ La longueur d'une liaison A-B est la distance moyenne entre les noyaux des atomes A et B liés. Elle **diminue avec la multiplicité** de la liaison.

III. 3. b) Énergie de liaison**Définition n°13 : Énergie de liaison**

▷ L'énergie de liaison E_{A-B} est l'énergie qu'il faut apporter pour réaliser la rupture **homolytique** de la liaison A-B, toutes les espèces étant à l'état gazeux :

**Ordres de grandeur :**

▷ Les énergies de liaison covalente valent typiquement **quelques centaines de kJ · mol⁻¹**. ♥

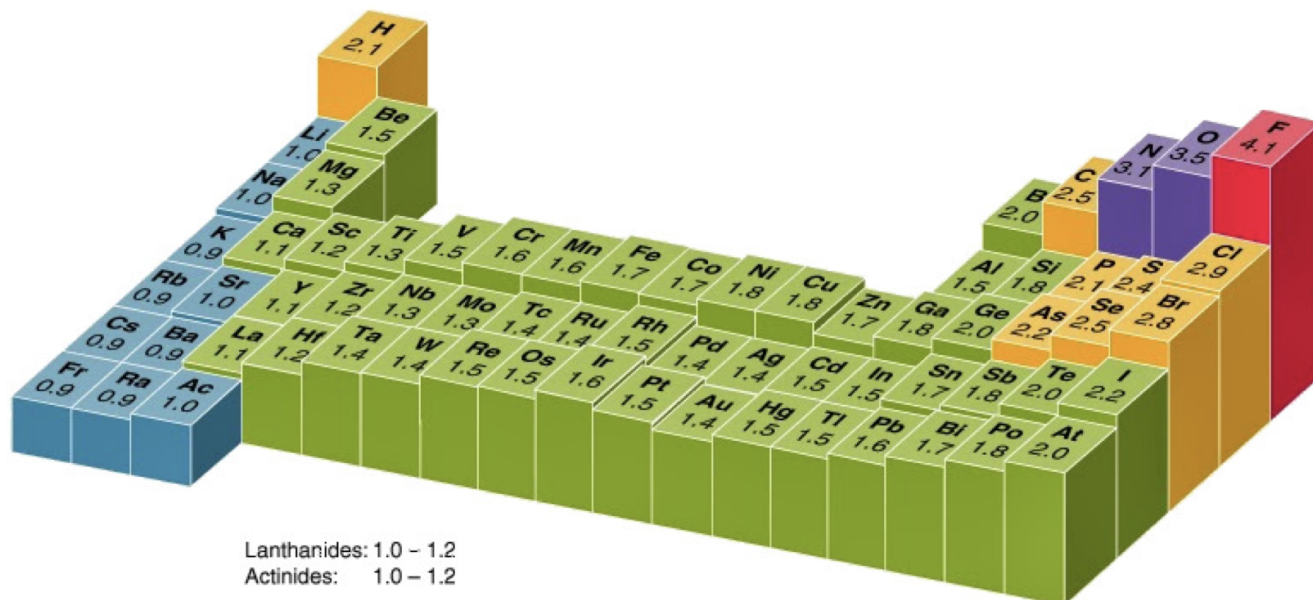
L'énergie de liaison **augmente avec la multiplicité** de la liaison.

Liaison	C-C	C=C	C≡C
Longueur de liaison (pm)	154	134	120
Énergie de liaison (kJ · mol ⁻¹)	348	612	837

III. 4 - Électronégativité d'un atome

**Définition n°14 : Électronégativité**

▷ L'électronégativité χ d'un élément traduit l'aptitude d'un atome de cet élément à **attirer vers lui les électrons** d'une liaison covalente qu'il forme avec un autre atome. Elle est sans dimension.



Copyright 2000 John Wiley and Sons, Inc.

**Propriété n°10 : Évolution de l'électronégativité dans la classification**

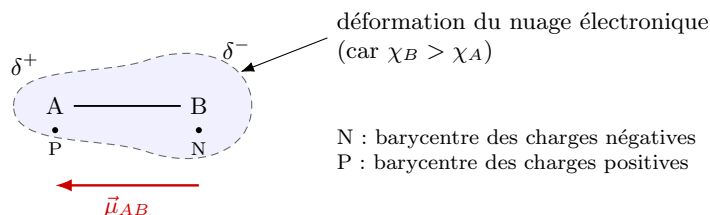
▷ Dans la classification périodique (hors gaz nobles), l'électronégativité **augmente de gauche à droite** le long d'une période et **diminue de haut en bas** dans une colonne. Le fluor est l'élément le plus électro-négatif.

**Définition n°15 : Liaison polarisée**

▷ Lorsque deux atomes liés A et B ont des électro-négativités différentes ($\chi_B > \chi_A$), le doublet de liaison est déplacé vers B : B porte une charge partielle δ^- et A une charge partielle δ^+ . On dit que la liaison est **polarisée**.
Si la différence d'électro-négativité est très grande, la liaison devient **ionique**.

III. 5 - Moment dipolaire

▷ Dans une liaison polarisée A-B, le barycentre des charges positives (P) et celui des charges négatives (N) ne sont plus confondus : la liaison constitue un **dipôle électrostatique**, caractérisé par son moment dipolaire.

**Définition n°16 : Moment dipolaire d'une liaison**

▷ Le moment dipolaire de la liaison A-B (avec $\chi_B > \chi_A$) est le vecteur orienté du barycentre des charges négatives N vers le barycentre des charges positives P :

$$\vec{\mu}_{AB} = \delta e \overrightarrow{NP} \quad \text{soit} \quad \boxed{\|\vec{\mu}_{AB}\| = \delta e \ell}$$

où :

- $\|\vec{\mu}_{AB}\|$ est la norme du moment dipolaire (en $\text{C} \cdot \text{m}$) ;
- δ est la charge partielle (ou pourcentage d'ionité) de la liaison, avec $0 \leq \delta \leq 1$;
- $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ est la charge élémentaire ;
- $\ell = NP = d_{A-B}$ est la longueur de la liaison (en m).

**Propriété n°11 : Moment dipolaire d'une molécule**

▷ Le moment dipolaire d'une molécule est la somme vectorielle des moments dipolaires de ses liaisons :

$$\boxed{\vec{\mu}_{\text{molécule}} = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i}$$

où $\vec{\mu}_i$ représente le moment dipolaire de la liaison i de la molécule. Une molécule est dite **polaire** si $\vec{\mu}_{\text{molécule}} \neq \vec{0}$ et **apolaire** sinon.

Le moment dipolaire est souvent exprimé en **Dtebye** (D) :

$$\boxed{1 \text{ D} = 3,33 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}}$$

**Application n°3 : Moments dipolaires**

- Q 1.** La molécule de chlorure d'hydrogène HCl a une longueur de liaison $\ell = 125 \text{ pm}$ et une charge partielle $\delta = 20 \%$. Représenter son moment dipolaire et calculer sa norme, en $\text{C} \cdot \text{m}$ puis en debye.
- Q 2.** Montrer que la molécule de dioxyde de carbone CO_2 est apolaire, bien que ses liaisons soient polarisées.
- Q 3.** La molécule d'eau est coudée : la longueur des liaisons O-H vaut $\ell = 100 \text{ pm}$ et l'angle $\widehat{\text{HOH}}$ vaut $\alpha = 105^\circ$. Son moment dipolaire vaut $\mu = 1,85 \text{ D}$. Représenter les moments dipolaires des liaisons et celui de la molécule, puis exprimer et calculer la charge partielle δ portée par chaque atome d'hydrogène.

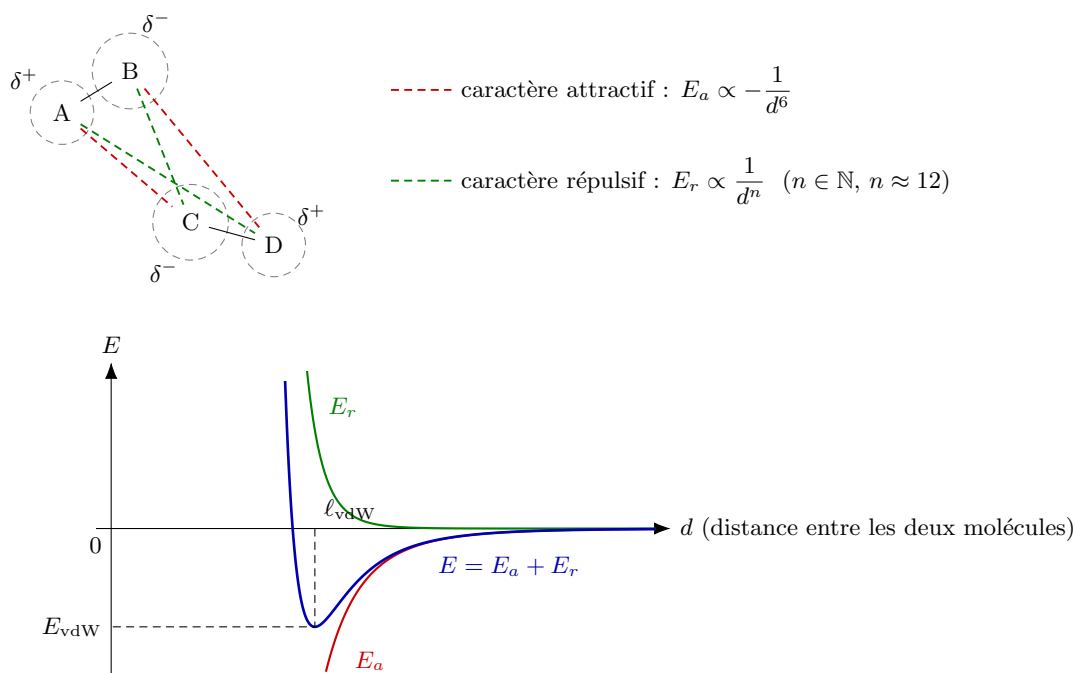
IV. Interactions moléculaires

IV. 1 - Liaisons de van der Waals

**Définition n°17 : Interactions de van der Waals**

► Les interactions de **van der Waals** sont des interactions électrostatiques attractives entre dipôles, qui s'exercent entre toutes les molécules. On en distingue trois types :

- l'interaction de KEESOM : entre deux dipôles permanents (molécules polaires) ;
- l'interaction de DEBYE : entre un dipôle permanent et un dipôle induit (la molécule polaire déforme le nuage électronique de sa voisine) ;
- l'interaction de LONDON : entre deux dipôles instantanés (elle existe même entre molécules apolaires et augmente avec la taille du nuage électronique, c'est-à-dire avec la polarisabilité).



Deux molécules maintenues à proximité l'une de l'autre par des forces de van der Waals sont dites liées par une **liaison de van der Waals**. L'énergie potentielle d'interaction $E = E_a + E_r$ présente un minimum pour la distance ℓ_{vdW} :

**Ordres de grandeur :**

- $\ell_{\text{vdW}} \approx 300$ à 500 pm ;
- $|E_{\text{vdW}}| \approx 1$ à 20 kJ $\cdot$ mol $^{-1}$ (bien plus faible qu'une énergie de liaison covalente). ♥

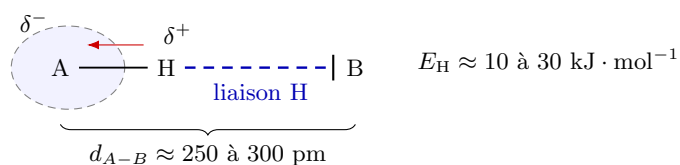
**Exemple**

► Pour l'eau : $\ell_{\text{vdW}} = 280$ pm et $E_{\text{vdW}} = 17$ kJ $\cdot$ mol $^{-1}$.

IV. 2 - Liaison hydrogène

**Définition n°18 : Liaison hydrogène**

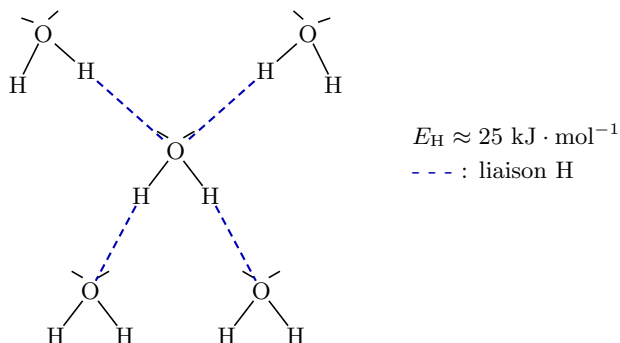
► Une **liaison hydrogène** est une interaction entre un atome d'hydrogène lié de manière covalente à un atome A petit et très électronégatif (N, O ou F) et un doublet non liant porté par un atome B petit et très électronégatif (N, O ou F).



Une espèce capable de donner une liaison hydrogène (qui possède un atome H lié à N, O ou F) est dite **protique**.

Exemple

Les molécules d'eau sont liées entre elles par des liaisons hydrogène.



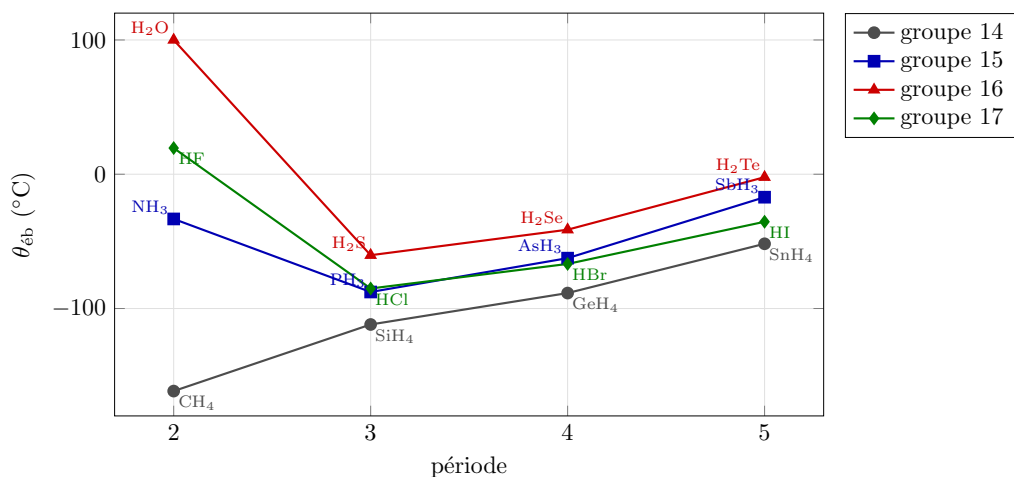
IV. 3 - Conséquences sur les températures de changement d'état des entités chimiques

Propriété n°12 : Températures de changement d'état

► Plus les molécules sont fortement liées entre elles (interactions de van der Waals et liaisons hydrogène), plus les températures de changement d'état (fusion, ébullition) sont élevées.

Application n°4 : Températures d'ébullition des hydrides moléculaires

► On a représenté ci-dessous la température d'ébullition $\theta_{\text{éb}}$ (sous 1 bar) des composés hydrogénés des éléments des colonnes 14 à 17, en fonction de la période de l'élément central.



- Q 1. Interpréter l'évolution de $\theta_{\text{éb}}$ au sein de la série CH₄, SiH₄, GeH₄, SnH₄.
- Q 2. Pour les colonnes 15, 16 et 17, les hydrides des éléments de la 2^e période (NH₃, H₂O et HF) présentent une température d'ébullition anormalement élevée. Proposer une interprétation.
- Q 3. Pourquoi la température d'ébullition de l'eau est-elle supérieure à celle de HF ?

IV. 4 - Rappels de vocabulaire (de 6ème) sur les notions de solubilité et miscibilité



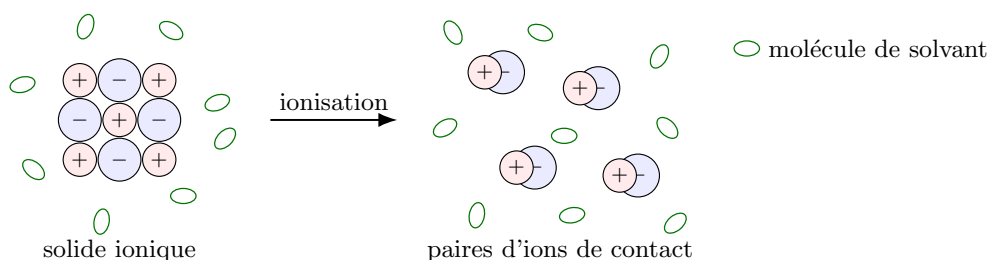
Définitions

- Une **solution** est obtenue en dissolvant une ou plusieurs espèces chimiques, les **solutés**, dans une espèce chimique majoritaire, le **solvant**. Si le solvant est l'eau, la solution est dite **aqueuse**.
- La **solubilité** s d'un soluté dans un solvant est la quantité de matière (ou la masse) maximale de ce soluté que l'on peut dissoudre par litre de solution, à une température donnée (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ou en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$). Au-delà, la solution est dite **saturée**.
- Deux liquides sont **miscibles** s'ils forment un mélange homogène (une seule phase) ; ils sont **non miscibles** s'ils forment deux phases distinctes.

IV. 5 - Mise en solution d'une espèce ionique

▷ La dissolution d'un solide ionique, par exemple le chlorure de sodium $\text{NaCl}_{(s)}$, dans un solvant se décompose en trois étapes.

IV. 5. a) Ionisation

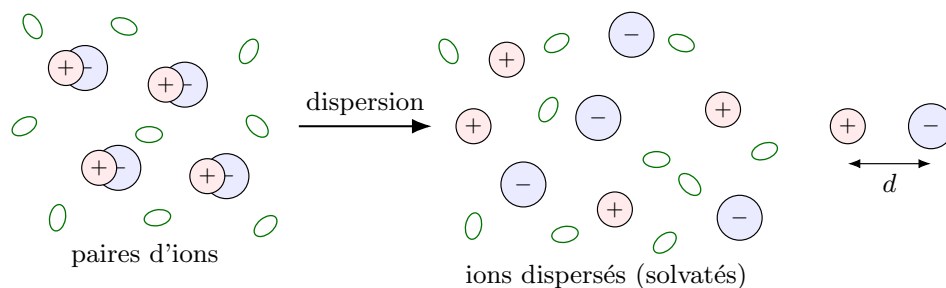


Propriété n°13 : Pouvoir ionisant

▷ Le pouvoir ionisant d'un solvant est dû à son **moment dipolaire** : plus un solvant est polaire, plus il est ionisant.

IV. 5. b) Dispersion

▷ Les paires d'ions se dissocient et les ions se dispersent dans le solvant (on parle aussi de dissociation).



La force d'interaction électrostatique entre deux ions de charges q et q' , distants de d , dans un solvant de permittivité relative ε_r a pour norme :

$$\|\vec{F}\| = \frac{|q q'|}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r d^2}$$

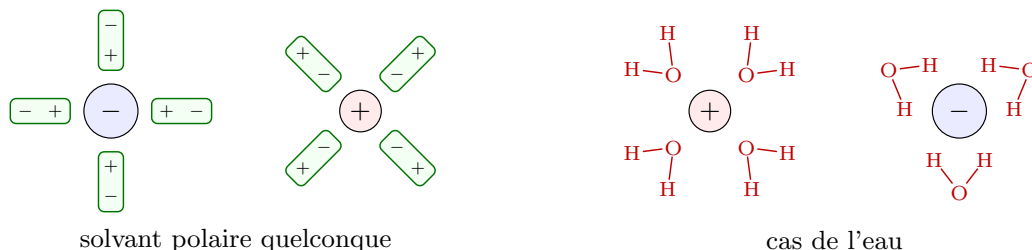
Plus ε_r est grande, plus cette force est faible et plus les ions se séparent facilement.

♥ **Propriété n°14 : Pouvoir dispersant (ou dissociant)**

▷ Le pouvoir dispersant d'un solvant est dû à sa **constante diélectrique** (permittivité relative) ϵ_r élevée.

IV. 5. c) **Solvatation**

▷ Les ions dispersés s'entourent de molécules de solvant, qui orientent leur dipôle vers l'ion : c'est la **solvatation** (ou **hydratation** dans le cas de l'eau).



♥ **Propriété n°15 : Solvatation**

▷ L'intensité des interactions ion-solvant est d'autant plus forte que la **charge de l'ion est élevée** et que sa **taille est faible**.

📎 **Remarque**

L'eau est un solvant polaire, **protique** (ou protogène) : elle solvate très bien les cations (par ses doublets non liants) mais aussi, et notamment, les anions (par liaisons hydrogène).

IV. 6 - **Mise en solution d'une espèce neutre**

IV. 6. a) **Étapes générales et règle empirique**

♥ **Propriété n°16 : Étapes de la mise en solution d'une espèce neutre**

- ▷ La mise en solution d'une espèce moléculaire se fait en deux étapes :
1. la **dispersion** des molécules de soluté dans le solvant ;
 2. leur **solvatation** par les molécules de solvant.

♥ **À retenir : règle empirique**

« Les semblables dissolvent les semblables. »

IV. 6. b) **Dissolution dans un solvant polaire**

♥ **Propriété n°17 : Solvant polaire**

▷ Les solvants polaires dissolvent les solutés polaires.

IV. 6. c) Dissolution dans un solvant apolaire

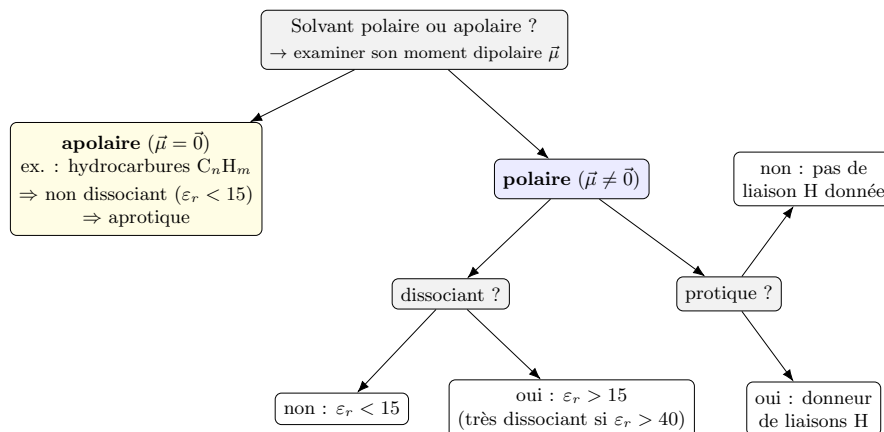


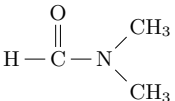
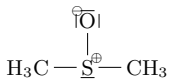
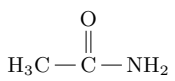
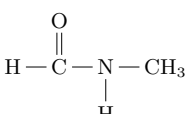
Propriété n°18 : Solvant apolaire

▷ Les solvants apolaires dissolvent les solutés apolaires.

IV. 7 - Bilan sur les solvants

Pour caractériser un solvant, on se pose les questions suivantes :



Solvants	apolaires			polaires					
				aprotiques			protiques (protogènes)		
		ϵ_r	p (D)		ϵ_r	p (D)		ϵ_r	p (D)
non dissociants ($\epsilon_r < 15$)	hexane (alcane)	1,9	0	éthoxyéthane (éther)	4,2	1,25	acide éthanoïque	6,2	1,5
	cyclohexane	2,0	0	tétrahydrofurane	2,4	1,7			
	tétrachlorométhane	2,2	0	éthanoate d'éthyle	6,0	1,85			
	benzène	2,3	0	pyridine 	12,3	2,2			
	sulfure de carbone	2,6	0						
intermédiaires ($15 < \epsilon_r < 40$)				propanone	20,7	2,7	éthanol	24,3	1,7
				hexaméthylphosphoryl-triamide (HMPT) $\text{OP}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$	19,6	5,5	méthanol	32,6	1,65
				diméthylformamide (DMF) 	36,7	3,8			
				nitrométhane $\text{CH}_3\text{-NO}_2$	38,6	3,1			
dissociants ($\epsilon_r > 40$)				diméthylsulfoxyde (DMSO) 	48,9	3,9	eau	78,5	1,8
							éthanamide 	109,5	3,4
							N-méthylformamide 	182,4	3,8

souligné : solvants usuels à connaître. ϵ_r : permittivité relative p : moment dipolaire en debye (D).