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 . . . 9
I. 4 - Classification périodique de Mendeleïev . . . 9
I. 5 - Configuration électronique des ions . . . 10

II. Représenter la structure électronique de valence des entités chimiques 11
II. 1 - Représentation de Lewis d'un atome . . . 11
II. 2 - De l'atome aux molécules . . . 12
II. 3 - Règles du duet et de l'octet . . . 12
II. 4 - Composés déficients en électrons . . . 14
II. 5 - Composés hypervalents . . . 15
II. 6 - Présence d'un électron célibataire . . . 15
II. 7 - Présence de charges formelles . . . 16
II. 8 - Bilan : le point méthode pour établir un schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion polyatomique . . . 16

III. Géométrie et polarité des entités chimiques 17
III. 1 - Modèle VSEPR . . . 17
III. 2 - Intensités relatives des répulsions . . . 18
III. 3 - Paramètres de liaison . . . 21
III. 4 - Électronégativité d'un atome . . . 21
III. 5 - Moment dipolaire . . . 22

IV. Interactions moléculaires 23
IV. 1 - Liaisons de van der Waals . . . 23
IV. 2 - Liaison hydrogène . . . 24
IV. 3 - Conséquences sur les températures de changement d'état des entités chimiques . . . 24
IV. 4 - Rappels de vocabulaire (de 6ème) sur les notions de solubilité et miscibilité . . . 25
IV. 5 - Mise en solution d'une espèce ionique . . . 25
IV. 6 - Mise en solution d'une espèce neutre . . . 27
IV. 7 - Bilan sur les solvants . . . 27

Introduction

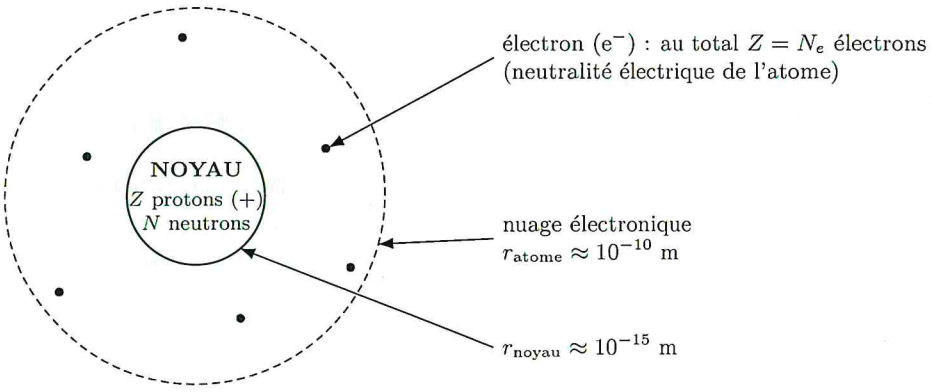
▷ Pourquoi l'eau bout-elle à 100 °C alors que le sulfure d'hydrogène H_2S, de masse molaire pourtant plus élevée, est un gaz à température ambiante ? Pourquoi le sel se dissout-il dans l'eau mais pas dans l'huile ? Les propriétés macroscopiques d'une espèce chimique (températures de changement d'état, 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.



(schéma qui n'est pas à l'échelle)

Chiffres clefs :

— charge élémentaire : $e = 1{,}6 \times 10^{-19}$ C ;

— charges : $q_p = +e$, $q_n = 0$, $q_e = -e$;

— masses : $m_e = 9{,}1 \times 10^{-31}$ kg, $m_n \simeq m_p = 1{,}7 \times 10^{-27}$ kg ;

— rayons : $r_{atome} \approx 10^{-10}$ m et $r_{noyau} \approx 10^{-15}$ 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 :

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

Exemple
Le noyau $^{12}_{6}$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 : $^{12}_{6}$C, $^{13}_{6}$C et $^{14}_{6}$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	$0 \leq \ell \leq n-1$	caractérise la symétrie de la sous-couche (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" ↑)

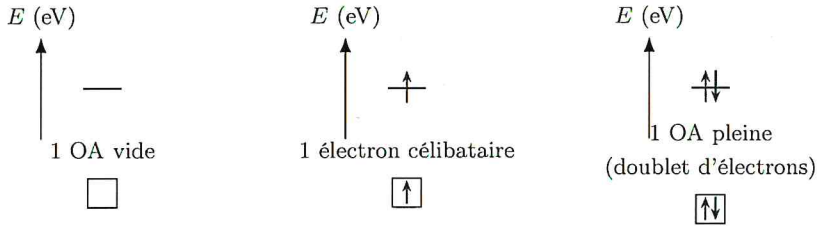
Chaque valeur de ℓ correspond à un type de sous-couche, désigné par une lettre :

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 $1\ \text{eV} = 1{,}6 \times 10^{-19}$ 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 :

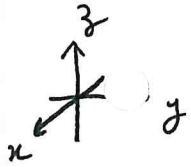
$$E_n = -\frac{13{,}6}{n^2} \text{ (en eV)}$$

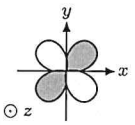
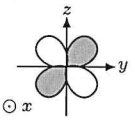
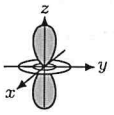
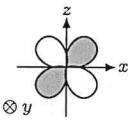
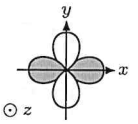
Lorsque $n \to +\infty$, $E_n \to 0$ eV : c'est le **niveau ionisé**, l'électron a quitté l'atome.

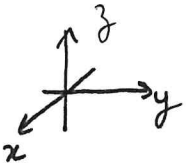
Pour l'atome d'hydrogène, on peut dresser le tableau des orbitales atomiques des trois premières couches :

Couche (n)	Sous-couche (ℓ)	Orientation (m_ℓ) de la sous-couche	Orbitale atomique (n, ℓ, m_ℓ)	Schéma de l'OA
n = 1 (2e⁻)	ℓ = 0 (s)	$m_\ell = 0$	1s (1,0,0)	

Couche (n)	Sous-couche (ℓ)	Orientation (m_ℓ) de la sous-couche	Orbitale atomique (n, ℓ, m_ℓ)	Schéma de l'OA
n = 2 (8e⁻)	ℓ = 0 (s)	$m_\ell = 0$	2s (2,0,0)	
	ℓ = 1 (p)	$m_\ell = -1$	$2p_x$ (2,1,-1)	
		$m_\ell = 0$	$2p_y$ (2,1,0)	
		$m_\ell = 1$	$2p_z$ (2,1,1)	



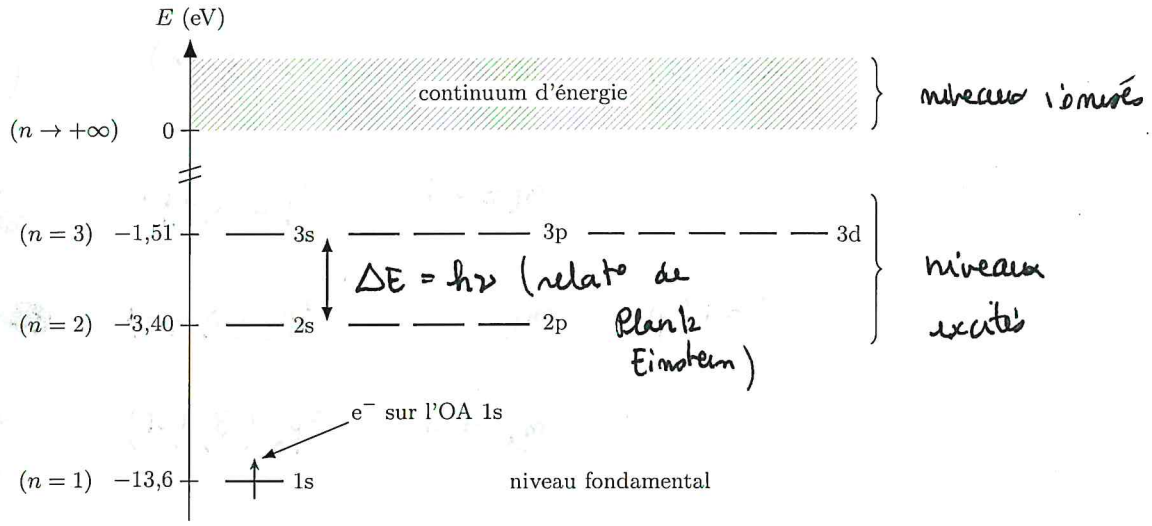
Couche (n)	Sous-couche (ℓ)	Orientation (m_ℓ) de la sous-couche	Orbitale atomique (n, ℓ, m_ℓ)	Schéma de l'OA
$n=3$ $18\,e^\ominus$	$\ell=0$ (s)	$m_\ell = 0$	$3s\ (3,0,0)$	
	$\ell=1$ (p)	$m_\ell = -1$	$3p_x\ (3,1,-1)$	
		$m_\ell = 0$	$3p_y\ (3,1,0)$	
		$m_\ell = 1$	$3p_z\ (3,1,1)$	
	$\ell=2$ (d)	$m_\ell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



Remarque

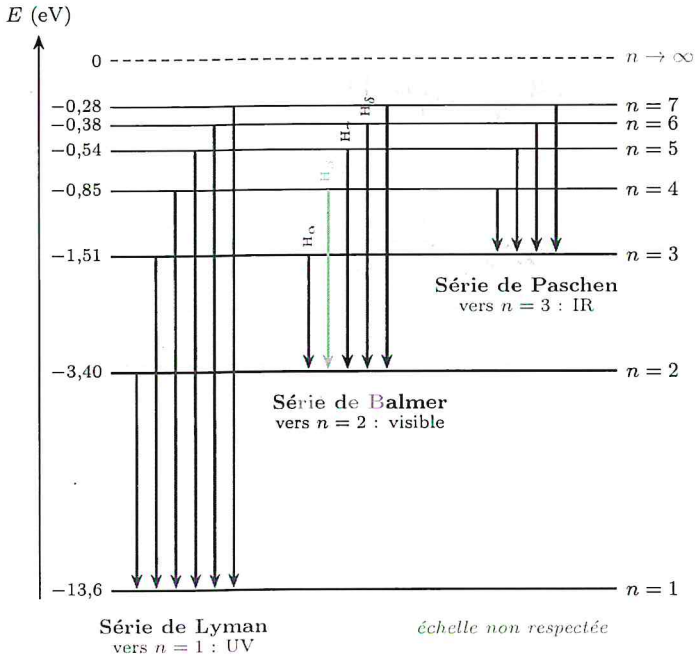
La couche n contient n^2 orbitales atomiques et peut donc accueillir au maximum $2n^2$ électrons (2, 8 et 18 électrons pour $n = 1$, 2 et 3). La couleur des lobes (grisé ou blanc) traduit le signe de la fonction d'onde ψ décrivant l'électron (hors programme).

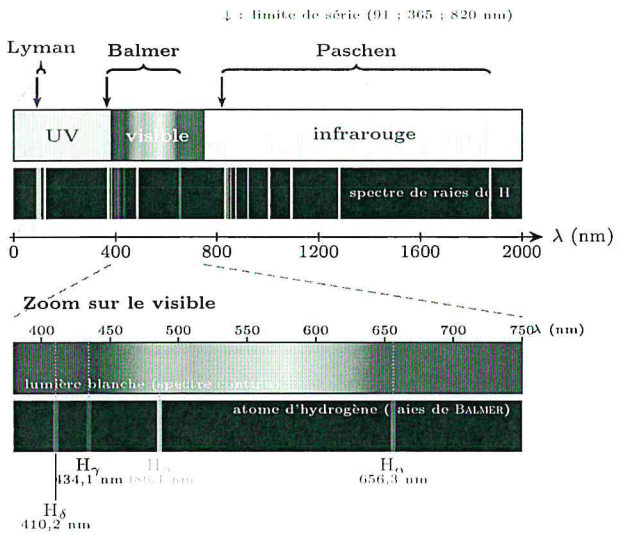
Diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène ($^1_1$H : 1 électron)



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 u « paquet » d'énergie $\Delta E_{i\to j} = h\nu$: 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

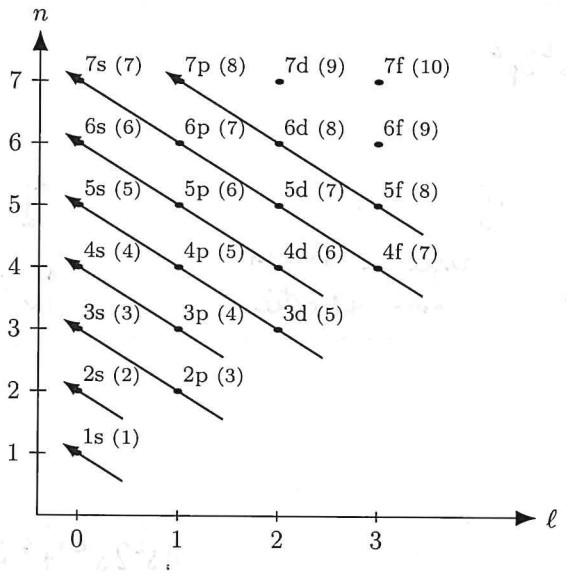
▷ La **configuration électronique** d'un atome est la répartition de ses électrons dans les différentes sous-couches. Dans l'**état fondamental** (état de plus basse énergie), elle s'obtient en remplissant les sous-couches par ordre d'énergie croissante.

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 couches est celui des valeurs croissantes de $n+l$. Pour deux valeurs égales de $n+l$, la sous-couche de plus petit n est remplie en premier.

entre parenthèses : valeur de $n + \ell$



L'ordre de remplissage est donc :

$1s\ 2s\ 2p\ 3s\ 3p\ 4s\ 3d\ 4p\ 5s\ 4d\ 5p \ldots$

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

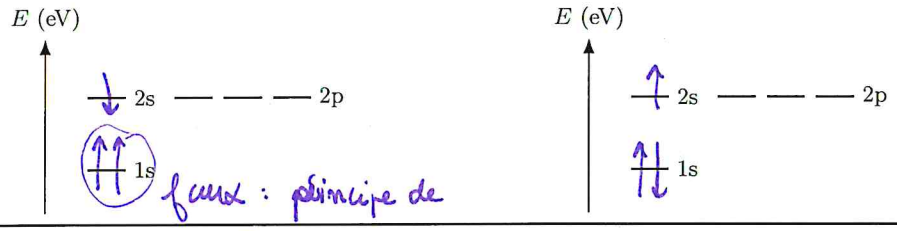
Propriété n°3 : Principe d'exclusion de Pauli

▷ 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**.

Exemple

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



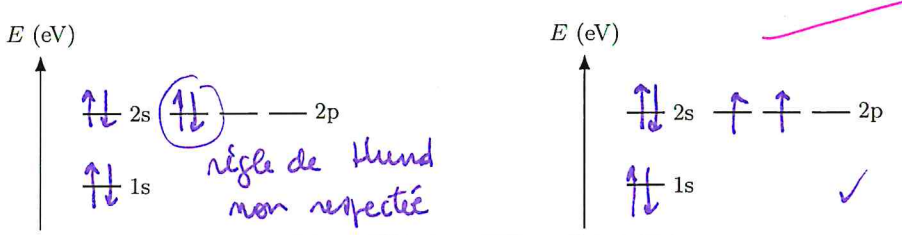
I. 2. e) Règle de Hund

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**.

Exemple

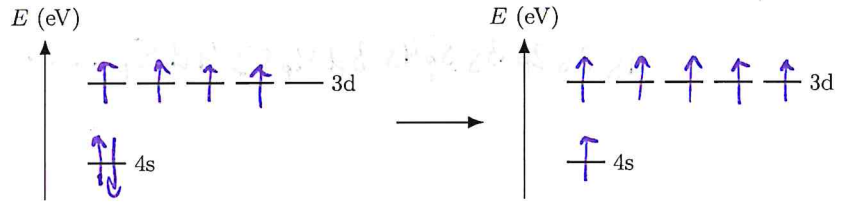
Carbone C ($Z = 6$) : $1s^2 2s^2 2p^2$ Vérifier le C.



I. 2. f) Exceptions à la règle de Klechkowski

▷ Une sous-couche **à moitié remplie** ou **totalement 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 : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4 = [Ar]\,4s^2 3d^4$

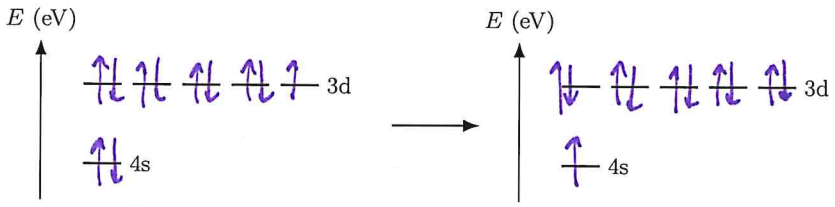


La sous-couche 3d à moitié remplie est particulièrement stable : le gain d'énergie (lié à l'énergie d'échange entre électrons de spins parallèles) est supérieur au coût énergétique du passage d'un électron de la 4s vers la 3d. La configuration réelle est donc :

$$Cr\,(Z = 24) : [Ar]\,4s^1 3d^5$$

Cuivre Cu ($Z = 29$)

En suivant la règle de KLECHKOWSKI, Cu : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$



Entre stabiliser la sous-couche 4s ou la sous-couche 3d, l'atome stabilise la 3d, plus proche du noyau que la 4s. D'où :

$Cu(Z=29) : [Ar]\, 4s^1 3d^{10}$.

À retenir : les deux exceptions à la règle de Klechkowski

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

Cr ($Z = 24$) : $[Ar]\, 4s^1 3d^5$ et Cu ($Z = 29$) : $[Ar]\, 4s^1 3d^{10}$

I. 3 - Électrons de cœur, électrons de valence

Définition n°5 : Électrons de valence et électrons de cœur

Électrons de valence : e^- € couche de nombre n le ⊕ élevé ou aux couches en remplissage. Ils sont impliqués dans les liaisons χ et déterminent les propriétés de l'élément.

Électrons de cœur : autres électrons plus proches du noyau

Exemple

— N ($Z = 7$) : $1s^2 2s^2 2p^3$

2 e^- de ♡ 5 e^- de valence (ev)

— Sc ($Z = 21$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$

18 e^- de ♡ 3 e^- de valence

I. 4 - Classification périodique de Mendeleïev

Un peu d'histoire...

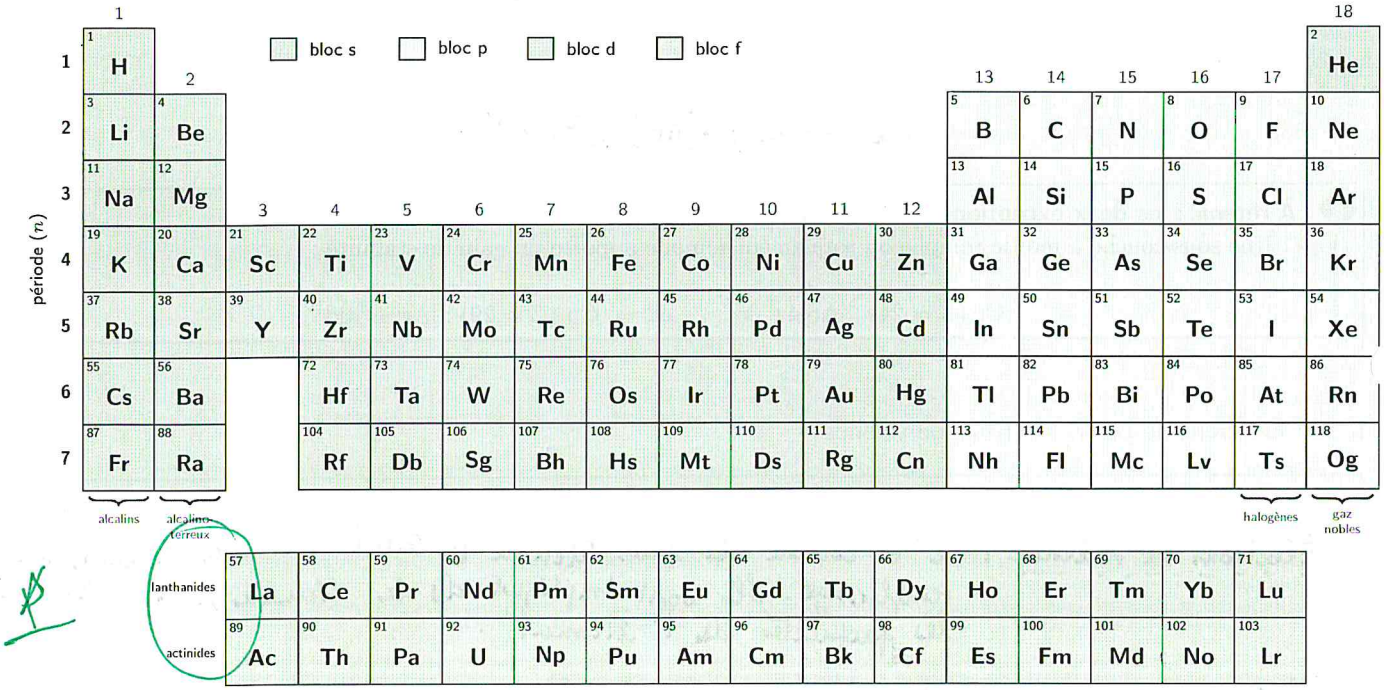
▷ En 1869, le chimiste russe MENDELEÏEV classe les 63 éléments alors connus par masse atomique croissante, en regroupant dans une même colonne les éléments aux propriétés chimiques semblables. Il laisse des cases vides et prédit l'existence et les propriétés d'éléments encore inconnus (gallium, germanium,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

Propriété n°5 : Structure de la classification périodique

▷ 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.**



Remarque

Le **bloc** d'un élément (s, p, d ou f) correspond à la dernière sous-couche en cours de remplissage. Quelques familles sont à connaître : les **alcalins** (colonne 1, sauf H), les **alcalino-terreux** (colonne 2), les **halogènes** (colonne 17) et les **gaz nobles** (colonne 18), qui possèdent une couche de valence complète et sont chimiquement très peu réactifs.

I. 5 - Configuration électronique des ions

Propriété n°6 : Configuration électronique des ions

— **Anion** : on ajoute les électrons supplémentaires en suivant la règle de KLECHKOWSKI.

— **Cation** : on enlève les électrons de la couche occupée de nombre quantique principal n le plus grand.

Exemple

F ($Z = 9$) : $1s^2 2s^2 2p^5$

ion fluorure $F^{\ominus}$ ($Z = 9$) : $1s^2 2s^2 2p^6$.

Attention !

Pour former un cation, on enlève les électrons de la couche occupée de nombre quantique principal n **le plus grand** (et non les derniers électrons placés selon la règle de KLECHKOWSKI) !

Exemple

— Li ($Z = 3$) : $1s^2 2s^1$

ion lithium : $Li^{\oplus}$ ($z = 3$) : $1s^2$

— Fe ($Z = 26$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$

ion fer (II) : $Fe^{2\oplus}$ ($z = 26$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^6$

ion fer (III) : $Fe^{3\oplus}$ ($z = 26$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^5$.

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** ;

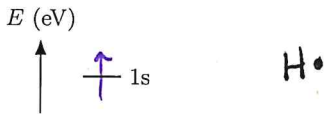
— les orbitales de valence sont représentées **autour du symbole** de l'élément :

- 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 $\ominus$.

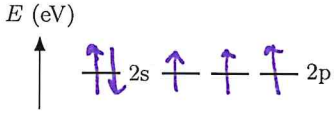
Exemple

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



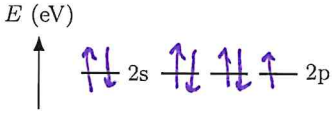
H•

N ($Z = 7$) : $1s^2 2s^2 2p^3$ (5 e⁻ de valence)



•$\overline{N}$•

F ($Z = 9$) : $1s^2 2s^2 2p^5$ (7 e⁻ de valence)



|$\overline{F}$|

II. 2 - De l'atome aux molécules

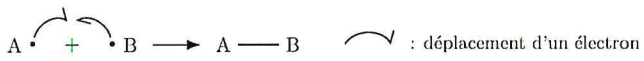
Définition n°7 : Liaison covalente et liaison de coordination

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

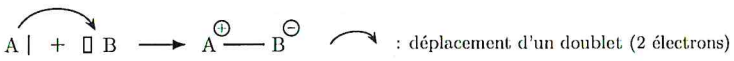
— la **liaison covalente** : chaque atome apporte un électron de valence ;

— 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**.

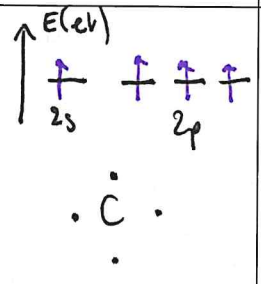
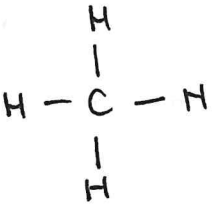
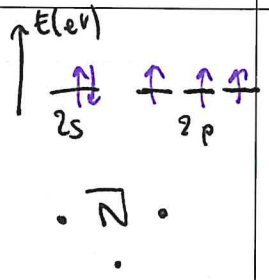
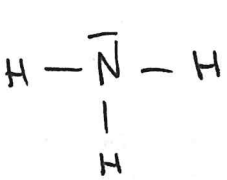
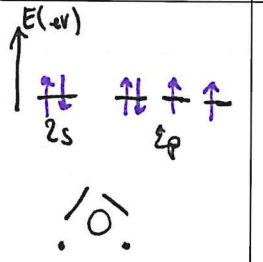
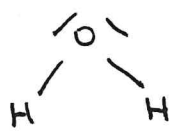
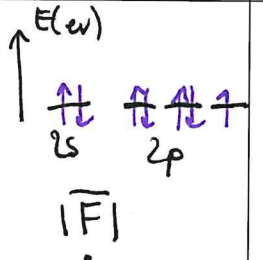
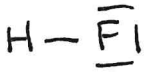
Propriété n°7 : Règles du duet et de l'octet

— **Règle du duet** : l'atome d'hydrogène (et les éléments de la 1re période) tend à s'entourer de **2 électrons** de valence ;

— **Règle de l'octet** : les éléments de la 2e période (en particulier C, N, O, F) tendent à s'entourer de **8 électrons** de valence, soit 4 doublets (liants ou non liants).

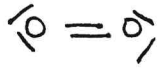
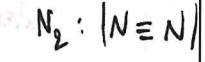
Exemple

Formation de quelques molécules simples.

Atome central	Lewis de l'atome	Molécule	Bilan
C ($Z = 6$) : $1s^2 2s^2 2p^2$ (4 ev) → Il lui manque 4 ev pour respecter l'octet		CH_4 	C : 4 liaisons = 8 ev ✓ (octet) H : 1 liaison = 2 ev ✓ (duet)
N ($Z = 7$) : $1s^2 2s^2 2p^3$ (5 ev) → " " 3 ev " " " .		NH_3 	N : 3 liaisons, 1 dnl } 8 ev ✓ octet H : 1 liaison : 2 ev ✓
O ($Z = 8$) : $1s^2 2s^2 2p^4$ (6 ev) → " " 2 ev " " " .		H_2O 	O : 2 liaisons, 2 dnl } : 8 ev ✓ H : 1 liaison : 2 ev ✓
F ($Z = 9$) : $1s^2 2s^2 2p^5$ (7 ev) → " " 1 ev " " .		HF 	F : 1 liaison, 3 dnl } 8 ev ✓ H : 1 liaison : 2 ev ✓

Il existe aussi des **liaisons multiples** : liaisons doubles (=) et liaisons triples (≡).

Exemple

O_2 :  , CO_2 :  , N_2 : 

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



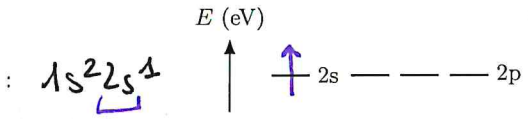
II. 4 - Composés déficients en électrons

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.

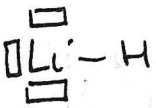
Exemple

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

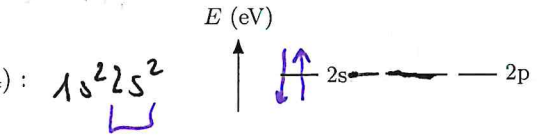


1 ev

LiH :



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



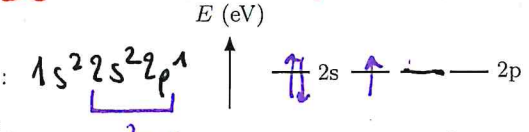
2 ev

BeH_2 :



→ mais dans la nature, forme de liaisons : à l'approche d'un autre atome, 1 e^- de la 2s est promu vers la 2p

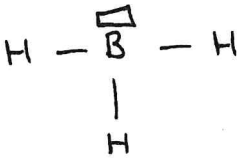
B ($Z = 5$) : $1s^2 2s^2 2p^1$



3 ev

→ même remarque

BH_3 :



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 BeH_2, Be ne s'entoure que de 4 électrons (2 lacunes) et dans BH_3, B ne s'entoure que de 6 électrons (1 lacune).

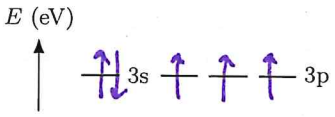
II. 5 - Composés hypervalents

Attention !

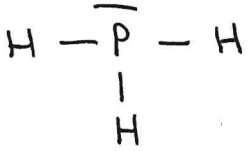
À partir de la 3e période (ligne) uniquement, un atome peut s'entourer de plus de 8 électrons de valence : il est dit **hypervalent**. La règle de l'octet est alors dépassée.

Exemple

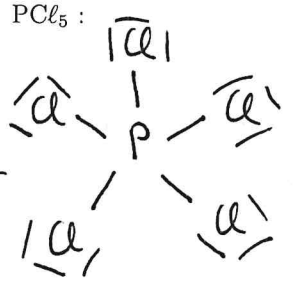
P ($Z = 15$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ (5 e⁻) donc $\cdot\overline{\underset{\cdot}{P}}\cdot$



PH_3 :



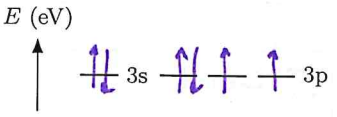
PCl_5 :



Plutôt que de rester en duet, formado de 2 liaisons covalentes

Pa 5×2 = 10 e⁻ ici

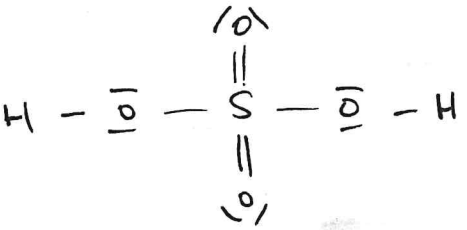
S ($Z = 16$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ (6 e⁻) donc $\cdot\overline{\underset{\cdot}{S}}\cdot$



H_2S :



H_2SO_4 :



S a 12 e⁻

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.

$$\cdot\overline{N}{=}O\rangle$$

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**.

$$2\,NO = N_2O_2 \ : \quad \langle O{=}\overline{N}\cdot + \cdot\overline{N}{=}O\rangle \longrightarrow \langle O{=}\overline{N}{-}\overline{N}{=}O\rangle$$

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 :

$$\boxed{CF(\mathrm{X}) = n_v(\mathrm{X}) - n_a(\mathrm{X})}$$

où :

— $n_v(\mathrm{X})$ est le nombre d'électrons de valence de l'atome X isolé ;

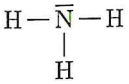
— $n_a(\mathrm{X})$ est le nombre « apparent » d'électrons de valence de X dans l'entité :

$$n_a(\mathrm{X}) = \ell + 2\,dn\ell$$

avec ℓ le nombre de doublets liants engagés par X et $dn\ell$ son nombre de doublets non liants (on ajoute 1 si X porte un électron célibataire).

Exemple

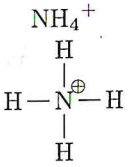
NH_3



$n_a(\mathrm{N}) = 3 + 2 = 5$ et $n_v(\mathrm{N}) = 5$ d'où $CF(\mathrm{N}) = 0$

$n_a(\mathrm{H}) = 1$ et $n_v(\mathrm{H}) = 1$ d'où $CF(\mathrm{H}) = 0$

NH_4^+



$n_a(\mathrm{N}) = 4$ et $n_v(\mathrm{N}) = 5$ d'où $CF(\mathrm{N}) = +1$

$n_a(\mathrm{H}) = 1$ et $n_v(\mathrm{H}) = 1$ d'où $CF(\mathrm{H}) = 0$

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 :

$$\boxed{N_v = \sum_{i=1}^{n} n_v(\mathrm{X}_i) - z}$$

avec z la charge algébrique de l'entité et $n_v(\mathrm{X}_i)$ le nombre d'électrons de valence de l'atome X_i, $i \in [\![1\,;\,n]\!]$.

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 1re et 2e périodes ;
   - que $\sum_{i=1}^{n} CF(\mathrm{X}_i) = z$.

Si plusieurs schémas sont possibles, privilégier celui qui :
- 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 ;

⋆⋆ $AlC\ell_3$, SF_4, CH_2O, NO_2^-, CN^- ;

⋆⋆⋆ CO, O_3, H_3PO_4, NO_3^-, PO_3^{3-}, $SOC\ell_2$.

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 :

$$\boxed{\mathrm{AX}_n\mathrm{E}_m}$$

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

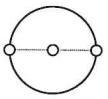
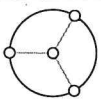
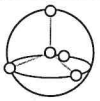
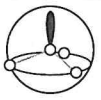
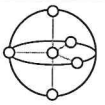
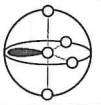
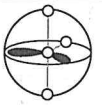
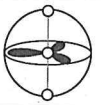
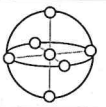
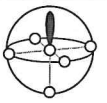
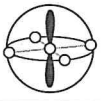
— **Influence de la nature du doublet** : un doublet non liant (dnℓ), qui n'est retenu que par un seul noyau, est plus diffus et occupe plus de place qu'un doublet liant (ℓ). Les répulsions sont classées ainsi :

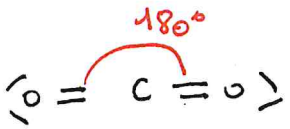
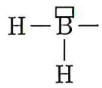
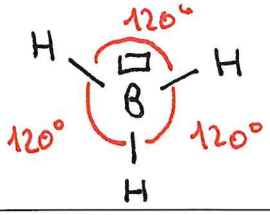
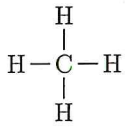
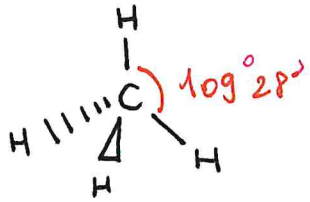
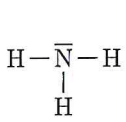
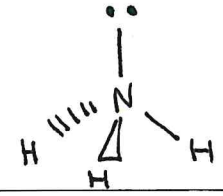
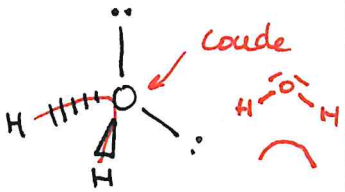
$$\boxed{\text{dn}\ell/\text{dn}\ell \;>\; \text{dn}\ell/\ell \;>\; \ell/\ell}$$

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

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

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 $BeC\ell_2$
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 	$PC\ell_5$
		4	AX_4E_1	tétraèdre irrégulier 	$TeC\ell_4$
		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 $SbC\ell_5^{2-}$
		4	AX_4E_2	plan carré 	XeF_4 et $IC\ell_4^-$

Molécule	Schéma de Lewis	Formule VSEPR	$n+m$	Figure de répulsion (disposition des doublets)	Géométrie
CO_2	$\langle O=C=O \rangle$	AX_2E_0	2		linéaire
BH_3		AX_3E_0	3		triangulaire plane
CH_4		AX_4E_0	4		tétraédrique
NH_3		AX_3E_1	4		pyramide à base triangulaire
H_2O		AX_2E_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 : CO_2, HCN, $A\ell C\ell_3$, SF_4, CH_2O, NO_2^-, O_3, NO_3^-, $SOC\ell_2$.

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 :

$$A{-}B_{(g)} \longrightarrow A^{\bullet}_{(g)} + B^{\bullet}_{(g)}$$

Ordres de grandeur :

▷ Les énergies de liaison covalente valent typiquement **quelques centaines de** $kJ \cdot mol^{-1}$.

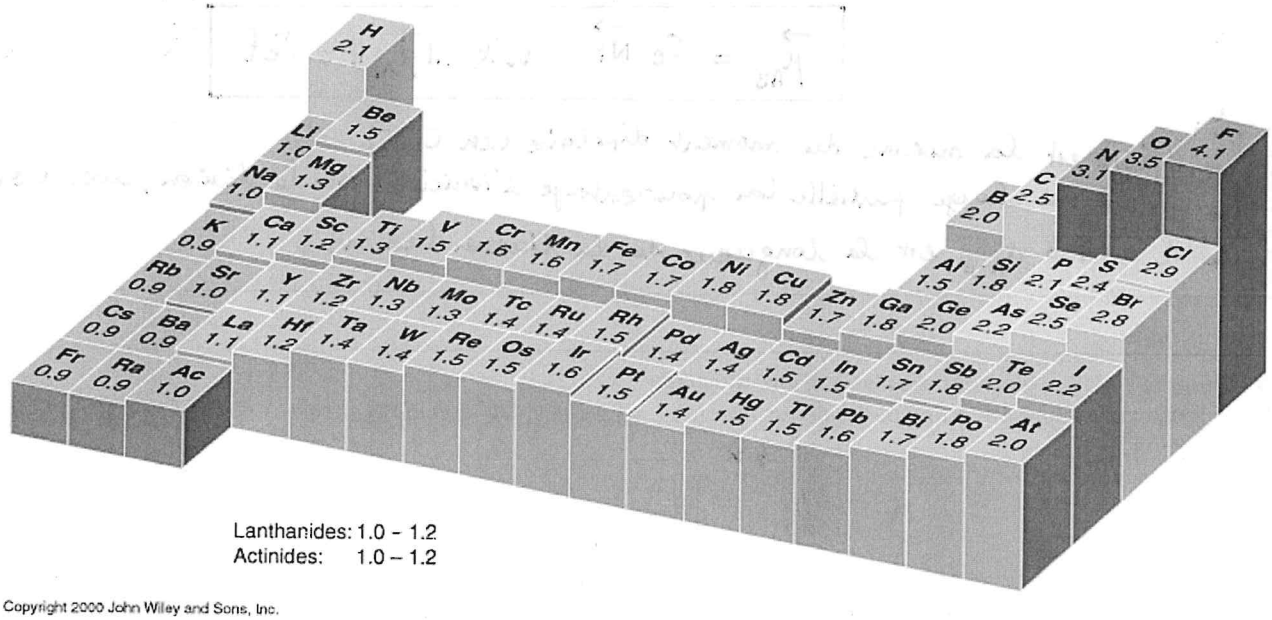
L'énergie de liaison **augmente avec la multiplicité** de la liaison.

Liaison	C–C	C=C	C≡C
Longueur de liaison (pm)	154	134	120
Énergie de liaison ($kJ \cdot mol^{-1}$)	348	612	837

III. 4 - Électronégativité d'un atome

Définition n°14 : Électronégativité

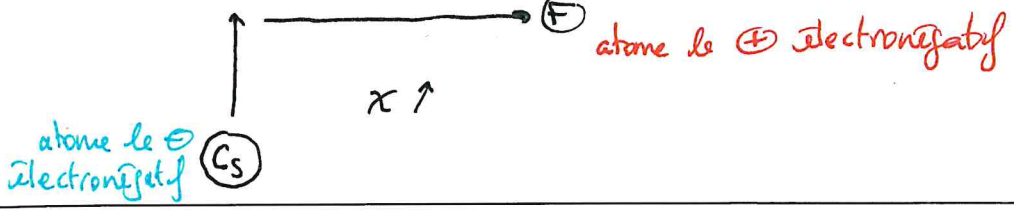
▷ L'**électronégativité** χ d'un élément traduit l'aptitude d'un atome de cet élément à **attirer vers lui les électrons** d'une liaison covalente qu'il forme avec un autre atome. Elle est sans dimension.



Copyright 2000 John Wiley and Sons, Inc.

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

L'électronégativité χ croît lorsqu'on se déplace de la gauche vers la droite et de bas en haut dans la classification périodique



Définition n°15 : Liaison polarisée

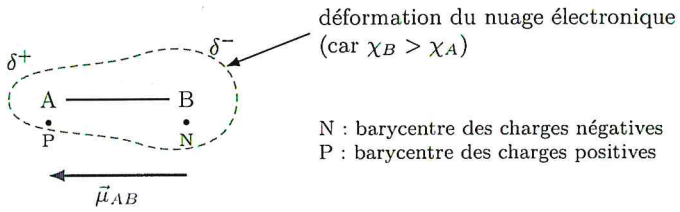
▷ Lorsque deux atomes liés A et B ont des électronégativités différentes ($\chi_B > \chi_A$), le doublet de liaison est déplacé vers B : B porte une charge partielle δ^- et A une charge partielle δ^+. On dit que la liaison est **polarisée**.
Si la différence d'électronégativité est très grande, la liaison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

(échelle de Pauling)

$\Delta\chi < 0,4$: liaison non polarisée
$\Delta\chi \in [0,4 ; 1,7]$: liaison polarisée
$\Delta\chi > 1,7$: liaison 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 :

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

où :
* $\|\vec{\mu}_{AB}\|$ est la norme du moment dipolaire (en C.m)
* δ est la charge partielle (ou pourcentage d'ionicité) de la liaison, avec $0 \leq \delta \leq 1$
* $l = NP = d_{A-B}$ 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 :

**

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

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 **Debye** (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 $HC\ell$ a une longueur de liaison $\ell = 125$ pm et une charge partielle $\delta = 20$ %. Représenter son moment dipolaire et calculer sa norme, en C · 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 $\ell = 100$ pm et l'angle $\widehat{HOH}$ vaut $\alpha = 105°$. Son moment dipolaire vaut $\mu = 1{,}85$ 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

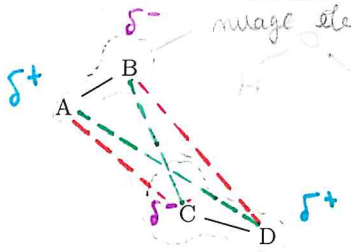
Définition n°17 : Interactions de van der Waals

▷ 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).

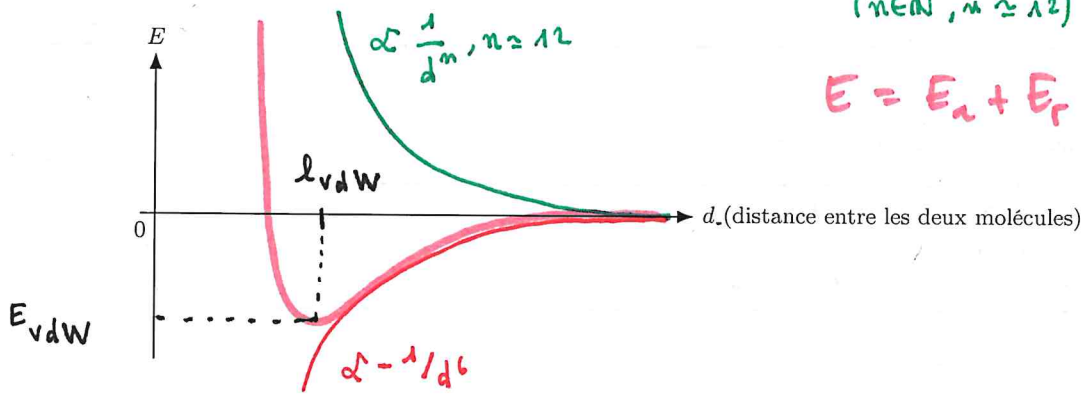


Supposons $\chi(B) > \chi(A)$ et $\chi(C) > \chi(D)$

– – – : caractère attractif : $E_a \propto -\frac{1}{d^6}$

– – – – : caractère répulsif : $E_r \propto \frac{1}{d^n}$ ($n \in \mathbb{N}$, $n \simeq 12$)

$E = E_a + E_r$



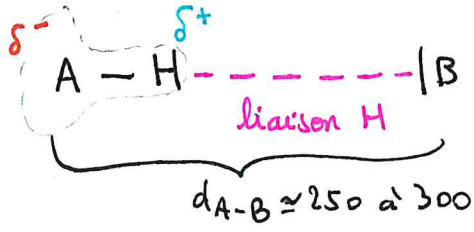
Deux molécules maintenues à proximité l'une de l'autre par des forces de van der Waals sont dites liées par une **liaison de van der Waals**. L'énergie potentielle d'interaction $E = E_a + E_r$ présente un minimum pour la distance ℓ_{vdW} :

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

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

IV. 2 - Liaison hydrogène

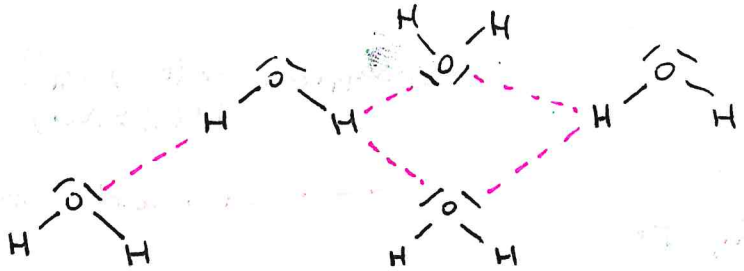
Définition n°18 : Liaison hydrogène
▷ Une **liaison hydrogène** est une interaction entre un atome d'hydrogène lié de manière covalente à un atome A petit et très électronégatif (N, O ou F) et un doublet non liant porté par un atome B petit et très électronégatif (N, O ou F).



$E_H \simeq 10$ à 30 kJ.mol^{-1}

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.

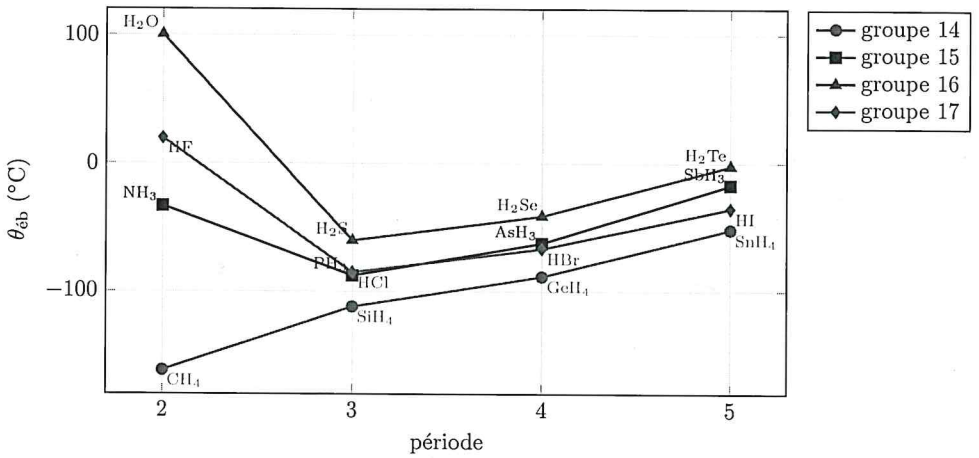


IV. 3 - Conséquences sur les températures de changement d'état des entités chimiques

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 hydrures moléculaires

▷ On a représenté ci-dessous la température d'ébullition $\theta_{éb}$ (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 $\theta_{éb}$ au sein de la série CH_4, SiH_4, GeH_4, SnH_4.

Q 2. Pour les colonnes 15, 16 et 17, les hydrures des éléments de la 2e période (NH_3, H_2O 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 ?

solide / liquide

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

liquide / liquide

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 $mol \cdot L^{-1}$ ou en $g \cdot L^{-1}$). Au-delà, la solution est dite **saturée**.

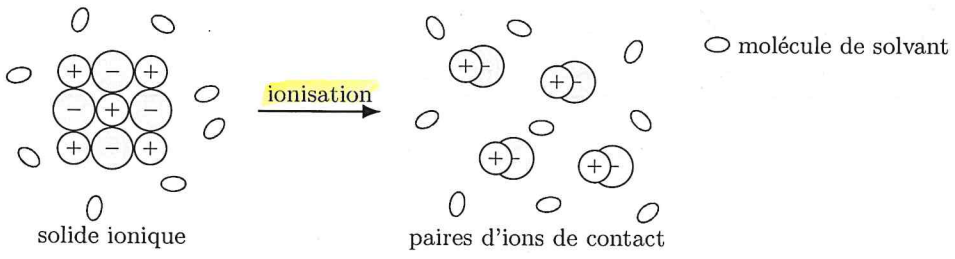
— Deux liquides sont **miscibles** s'ils forment un mélange homogène (une seule phase) ; ils sont **non miscibles** s'ils forment deux phases distinctes.

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

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

IV. 5. a) Ionisation

$NaCl_{(s)} \longrightarrow (Na^+, Cl^-)$: formation de paires d'ions de contact

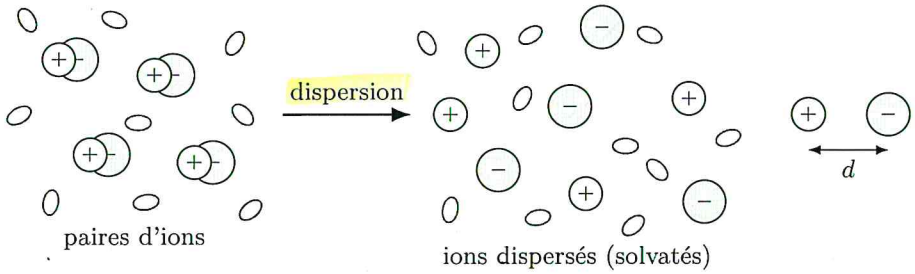


Propriété n°13 : Pouvoir ionisant

▷ 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 :

$$\|\vec{F}\| = \frac{|q\,q'|}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r d^2} \quad \propto \frac{1}{\varepsilon_r}$$

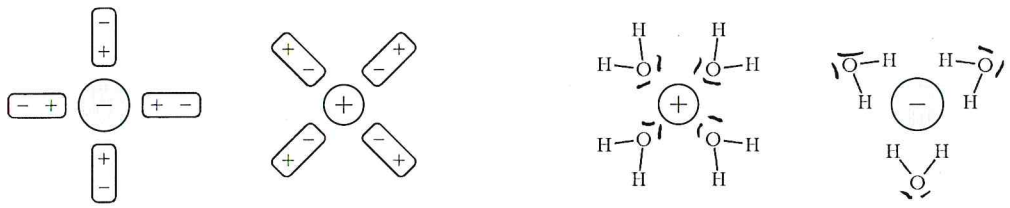
Plus ε_r est grande, plus cette force est faible et plus les ions se séparent facilement.

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**.

donne des liaisons H

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.

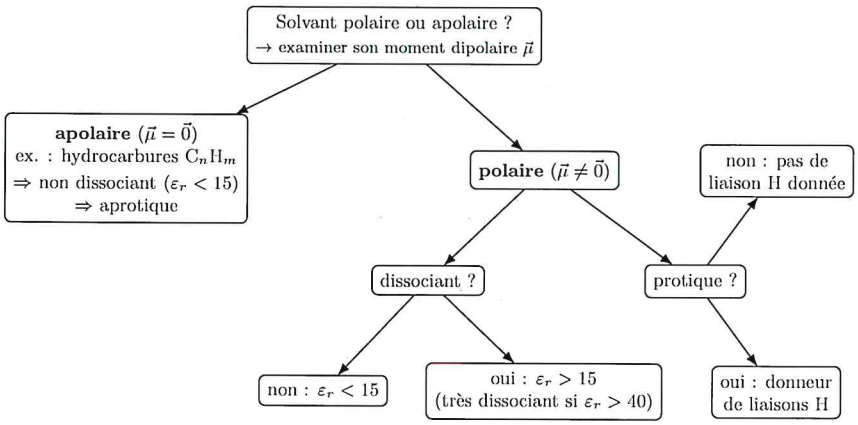
IV. 6. c) Dissolution dans un solvant apolaire

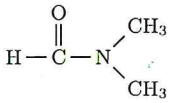
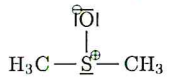
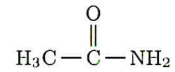
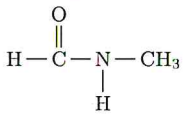
Propriété n°18 : Solvant apolaire

▷ 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 ($\varepsilon_r < 15$)	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 ($15 < \varepsilon_r < 40$)				propanone	20,7	2,7	éthanol	24,3	1,7
				hexaméthylphosphoryltriamide (HMPT) $OP(N(CH_3)_2)_3$	19,6	5,5	méthanol	32,6	1,65
				diméthylformamide (DMF) 	36,7	3,8			
				nitrométhane CH_3-NO_2	38,6	3,1			
dissociants ($\varepsilon_r > 40$)				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).