

De la structure des entités chimiques à leur propriétés physiques macroscopiques

Plan du cours

1.	La classification périodique des éléments	1
1.1.	Rappels sur les atomes et les éléments chimiques	1
1.2.	Configuration électronique d'une entité chimique	2
1.3.	Couche de valence	3
1.4.	Principe de construction de la classification périodique	3
1.5.	Représentation de Lewis des atomes	4
2.	Liaison covalente et molécule	4
2.1.	Règles de stabilité	4
2.2.	Liaison covalente	5
2.3.	Molécule	5
2.4.	Exceptions à la règle de l'octet	5
3.	Représentation de Lewis d'un édifice polyatomique	6
4.	La polarité d'une molécule	6
4.1.	Electronégativité	6
4.2.	Moment dipolaire	7
4.3.	Polarisabilité	7
5.	Interactions intermoléculaires	8
5.1.	Forces de Van der Waals	8
5.2.	Liaison hydrogène	8
6.	Relations entre la structure des entités et leur propriétés physiques	8
6.1.	Changement d'état du corps pur	8
6.2.	Solubilité et miscibilité	9

1. La classification périodique des éléments

1.1. Rappels sur les atomes et les éléments chimiques

Définition : Atome

Structure **électriquement neutre** constituée d'un noyau chargé positivement et d'un nuage électronique chargé négativement.
Entre les deux, il y a du vide.

Définition : Notation du noyau

Le noyau d'un atome se note :



avec :

- Z le **numéro atomique** : nombre de protons
- A le **nombre de masse** : nombre de nucléons (protons + neutrons)
- X le **symbole de l'élément chimique** associé à l'atome

Remarque : Le schéma ci-contre n'est pas à l'échelle :

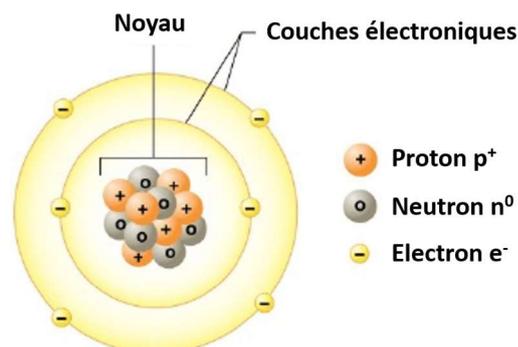
- Le noyau a un rayon de l'ordre de 10^{-15} m soit 1 fm.
- Le rayon de l'atome est estimé à 10^{-10} m, noté aussi 1 Å (Ångström).

Définition : Ion monoatomique

Structure **électriquement chargée** constituée d'un noyau et, le plus souvent, d'un nuage électronique

Définition : Élément chimique

Ensemble des atomes ou ions monoatomiques ayant le **même numéro atomique Z** . Il est caractérisé par son symbole X .



1.2. Configuration électronique d'une entité chimique

- Les électrons se répartissent autour du noyau en **couches électroniques**, numérotées de $n = 1$ à 7 (pour l'instant...).

L'entier strictement positif n est appelé *nombre quantique principal*.

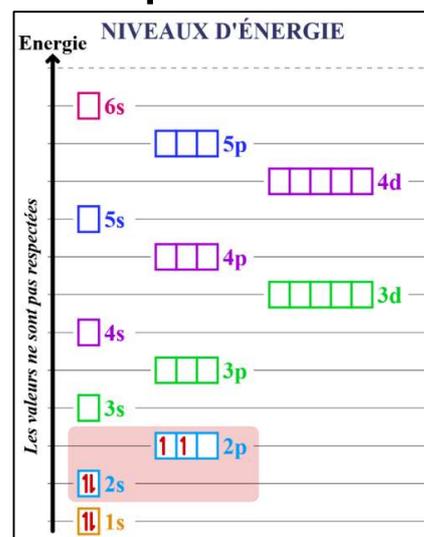
- Ces couches sont divisées en **sous-couches**. La couche n comportent n sous-couches, numérotés de $l = 0$ à $l = n - 1$, nommées respectivement :

l	0	1	2	3
Sous-couche	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>

L'entier positif l est appelé *nombre quantique secondaire*.

- Les sous-couches sont divisées en **orbitales atomiques** (les différentes façons pour les électrons d'orbiter autour du noyau). Une sous-couche l comporte $2l + 1$ orbitales ayant la même énergie. On associe à chaque orbitale un entier m_l appelé nombre quantique tertiaire.

- Sur chaque orbitale, un électron peut se trouver dans 2 états : un état haut noté $m_s = +1/2$ ou dans un état bas noté $m_s = -1/2$. Ce quatrième nombre est nommé **spin**.



https://chimie.ostraio.net/structure_electronique_spdf

➔ Le quadruplet (n, l, m_l, m_s) décrit l'**état quantique** de chaque électron autour du noyau.

Loi : Principe d'exclusion de Pauli (1952)

Deux électrons ne peuvent être dans le même état quantique.

Conséquences :

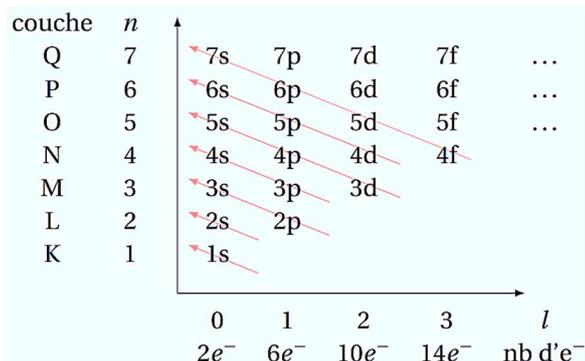
- On peut décrire l'intégralité du nuage électronique par des **cases quantiques** ne pouvant contenir que 2 électrons (de spins opposés).
- Chaque sous-couche peut contenir $2 \times (2l + 1)$ électrons :

Sous-couche	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>
Nbre d'électrons	2	6	10	14

Loi : Règle de Klechkowski (empirique)

Dans son état fondamental, l'énergie de l'atome, c'est-à-dire la somme des énergies de tous les électrons, est minimale : Les électrons se répartissent donc d'abord dans les niveaux de plus basse énergie.

L'ordre des sous-couches est le même pour la plupart des éléments bien qu'il existe des exceptions : l'ordre de remplissage des sous-couches est donné par la **règle empirique de Klechkowski** résumée sur le schéma ci-contre.



Méthode : Déterminer la configuration électronique d'un atome

- Déterminer le nombre d'électrons à placer : l'atome étant neutre, il s'agit du nombre atomique Z .
- Dessiner le diagramme accompagnant la règle de Klechkowski ;
- Le suivre, jusqu'à épuisement des Z électrons, en recopiant les noms des sous-couches et en faisant figurer en exposant le nombre d'électrons présents sur chacune.

Rmq : pour les ions, on ajoutera des électrons ou on retirera les derniers électrons à la configuration de l'atome.

Exemples : Le carbone C ($Z = 6$) : $[1s^2 2s^2 2p^2]$ et le chlore Cl ($Z = 17$) : $[1s^2 2s^2 2p^6] 3s^2 3p^5$

1.5. Représentation de Lewis des atomes

Définition : Représentation de Lewis

Le schéma de Lewis est une notation simple permettant de **représenter les électrons de valence** pour un atome ou un ion.

Autour du symbole de l'élément, on représente par :

- un trait un doublet d'électrons apparié dans une même orbitale ;
- un point un électron célibataire, seul dans son orbital.

On se limite ici aux éléments des blocs s et p . On s'intéresse donc uniquement aux 4 cases quantiques (1 du bloc s et 3 du bloc p) de la couche externe.

Loi : Règle de Hund (empirique)

Pour une sous-couche donnée, on commence à remplir chaque case quantique avec un électron de spin up ($m_s = +1/2$) avant de remplir ensuite avec des électrons de spin down ($m_s = -1/2$).

Méthode : Obtenir la représentation de Lewis d'un atome des blocs s et p

1. Ecrire le symbole de l'élément.
2. Déterminer le nombre d'électrons de valence grâce au tableau périodique.
3. *Seulement pour les débutants, au crayon de papier* : placer les 4 cases quantiques en haut, en bas, à gauche et à droite de l'élément.
4. Placer successivement les électrons de valence dans chacune des cases selon la règle de Hund (même si on ne fait pas apparaître le spin des électrons).
5. Tracer un trait si deux électrons sont appariés et forment un doublet se situant dans une même orbitale, tracer un point si l'électron est célibataire, seul dans son orbital.
6. Gommer les traits au crayon de papier. Très vite, faites les étapes 3 et 4 dans votre tête.

Pour les ions, on ajoutera des électrons ou on retirera les derniers électrons à la configuration de l'atome, en accord avec la nouvelle configuration électronique.

2. Liaison covalente et molécule

2.1. Règles de stabilité

Loi : Règle du duet et de l'octet

Chaque atome tend à acquérir en formant une molécule la structure électronique du gaz rare qui le suit. C'est-à-dire pour les éléments des premières périodes :

- une structure en $1s^2$ à deux électrons de valence (**règle du duet**) pour l'hydrogène, pour obtenir la configuration électronique de l'hélium.
- une structure en $2s^2 2p^6$ à huit électrons de valence (**règle de l'octet**) pour les éléments de la deuxième ligne, pour obtenir la configuration électronique du néon.

Pour un atome, l'un des moyens de satisfaire la règle de l'octet (duet) est de mettre des électrons de valence en commun avec d'autres atomes en formant des liaisons.

On peut prévoir ainsi le nombre de liaisons que les atomes vont chercher à établir en cherchant le nombre d'électrons manquant pour atteindre la structure du gaz rare suivant, on appelle ce nombre la **valence** de l'élément.

La règle de l'octet n'est strictement valable que pour les éléments de la seconde période du tableau périodique, mais elle est *généralement* applicable aux éléments des blocs s et p du tableau périodique. Il existe néanmoins des exceptions.

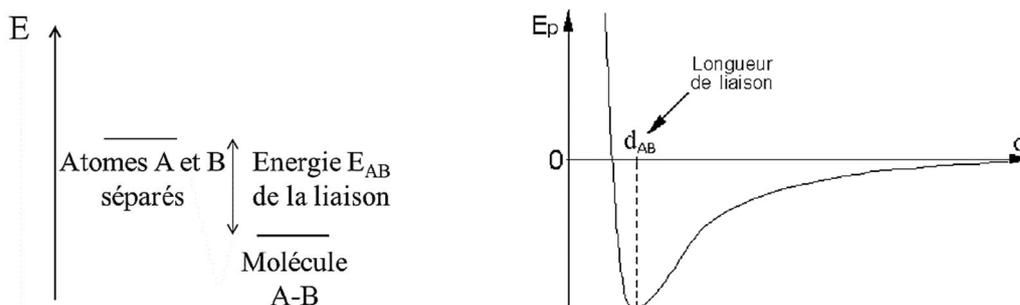
2.2. Liaison covalente

Définition : Liaison covalente

Une **liaison covalente** est une mise en commun de deux électrons de valence par deux atomes conduisant à la formation d'une paire d'électrons. On parle de « **doublet liant** ». Les deux électrons de la liaison appartiennent alors indifféremment aux deux atomes.

On considère deux atomes A et B ayant chacun un électron unique de valence.

La création de la liaison covalente stabilise le système car les deux atomes séparés ont une énergie plus grande que les atomes liés. Pour déterminer les caractéristiques de cette liaison, on prend deux atomes A et B distants d'une distance d et on étudie le profil énergétique du système (énergie potentielle d'interaction) en fonction de d . On obtient la courbe de droite :



Le profil est attractif aux grandes distances car le partage d'électron est favorisé pour stabiliser les atomes. A courte distance, la répulsion entre les noyaux chargés positivement devient prépondérante.

Ordres de grandeurs (à connaître) :

- La longueur d_{AB} pour laquelle l'énergie du système est minimum est la **longueur de la liaison covalente** A – B. Elle est de l'ordre de 10^{-10} m.
- L'énergie E_{AB} que la molécule A – B a perdu par rapport au système des deux atomes A et B seuls est l'**énergie E_{AB} de la liaison de covalence**. On donne généralement l'énergie de liaison molaire, de l'ordre de 150 à 500 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, soit de l'ordre de quelques centaines de kilojoules par mole.

2.3. Molécule

Définition : Molécule

Une **molécule** est une entité chimique électriquement neutre constituée d'au moins deux atomes. A l'intérieur de la molécule, les atomes sont liés par des liaisons covalentes.

La molécule est la plus petite quantité de matière possédant les propriétés caractéristiques de la substance considérée.

2.4. Exceptions à la règle de l'octet

2.4.1. Sous-couche d

La règle de l'octet ne s'applique pas au bloc d , elle est donc limitée aux lignes 2 et 3. Pour la sous-couche d , il y a 10 électrons supplémentaires disponibles pour des liaisons.

2.4.2. Hypervalence

On observe expérimentalement qu'il existe des molécules dans lesquelles un élément est lié à plus de 4 atomes, comme par exemple le pentachlorure de phosphore PCl_5 . On nomme ce phénomène **hypervalence**.

Définition : Hypervalence des atomes du bloc p (à partir de la troisième période)

Pour les atomes à partir de la troisième période, on peut désappairer des doublets non-liant de l'atome en utilisant la sous-couche $3d$ pour former des liaisons.

Tous les atomes du bloc p à partir de la troisième période ont le droit d'être **hypervalents**. Pour les éléments à partir de la troisième période, la valence maximale de l'élément sera donc égale à son nombre d'électrons de valence.

3. Représentation de Lewis d'un édifice polyatomique

Méthode : Représentation de Lewis d'un édifice polyatomique

1. Établir la **configuration électronique** de chacun des atomes entrant en jeu dans l'édifice.
2. En déduire le **nombre total d'électrons de valence** N_v présents dans l'édifice.
3. Calculer le **nombre de doublets** D à répartir :

$$D = \frac{1}{2} \cdot (N_v - q)$$
 avec q la charge totale de l'édifice si c'est un ion.
4. Placer les **symboles des atomes** (les atomes les plus centraux sont ceux auxquels il manque le plus de liaisons, les atomes d'hydrogène sont généralement centraux, comme les halogènes).
5. Placer des **doublets entre tous les atomes voisins**.
6. Placer des **doublets non-liants** et des **doublets liants** afin que :
 - le nombre total de doublets soit respecté
 - la règle de l'octet soit respectée par chaque atome
7. Placer les **charges formelles** éventuelles de chaque atome (*voir ci-dessous*).
8. Vérifier que la somme des charges formelles correspond à la **charge totale** de l'édifice.

Quelques exemples : éthanol : $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ ion oxonium : $\begin{array}{c} \text{H}-\text{O}^+-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ ion hydroxyde : O^--H

Méthode : Calcul de la charge formelle

1. Compter les électrons des doublets non-liants entourant l'atome.
2. Ajouter au décompte un électron par liaison engagée avec un autre atome. On obtient ainsi le nombre d'électrons N attribués à l'atome au sein de l'entité.
3. La charge formelle q_f s'obtient ainsi : $q_f = N_v - N$ avec N_v le nombre d'électrons de valence de l'atome dans son état fondamental.

Remarque : Il est possible que plusieurs représentations de Lewis soient possibles. Dans ce cas, on choisira la plus probable en respectant dans l'ordre :

- accord avec le duet et l'octet si ligne 1 et 2 (sauf B et Be) ;
- minimum de charges formelles ;
- si possible charges formelles négatives attribuées aux éléments les plus électronégatifs, et positives aux plus électropositifs.

4. La polarité d'une molécule

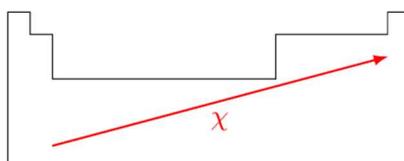
4.1. Électronégativité

Définition : Électronégativité

L'**électronégativité** est une grandeur sans dimension, notée χ , qui caractérise la **tendance d'un élément à attirer les électrons dans une liaison chimique**.

Plus l'électronégativité χ est grande, plus les électrons auront tendance à se rapprocher de l'élément lors de la création d'une liaison chimique avec un autre élément.

L'électronégativité croît lorsqu'on se déplace de gauche à droite et de bas en haut dans la classification périodique des éléments (exceptés H et He).



Élément le plus électronégatif (en haut à droite) : Fluor F ($\chi(\text{F}) = 4,0$), puis l'oxygène, puis le chlore.
Élément le moins électronégatif (en bas à gauche) : Francium Fr ($\chi(\text{Fr}) = 0,7$)

4.2. Moment dipolaire

4.2.1. Liaison polarisée

Lorsque deux atomes différents sont liés par une liaison de covalence, si l'un des deux est plus électronégatif que l'autre, il attire plus les électrons de la liaison et porte un excès de charges négatives noté $-\delta e$ avec $0 < \delta < 1$, et δ est appelé **pourcentage d'ionicité** de liaison. A l'inverse, l'autre atome porte un excès de charges positives noté $+\delta e$. On dit alors que **la liaison est polarisée**.

Définition : Moment dipolaire d'une liaison

Une liaison polarisée possède un **moment dipolaire permanent** $\vec{\mu}$ tel que :

$$\vec{\mu} = \delta e \cdot \overrightarrow{G_- G_+}$$

où G_- est la position de la charge $-\delta e$ et G_+ celle de la charge $+\delta e$.

L'unité SI du moment dipolaire μ est le coulomb.mètre (C.m) (unité usuelle : le debye (D) avec $1 \text{ D} = 1/3 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$).

Plus la différence d'électronégativité entre les deux atomes liés est grande, plus le moment dipolaire permanent de la liaison est grand.

Remarques :

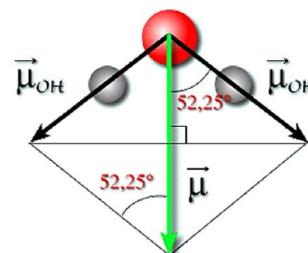
- Si $\delta = 0$, la molécule n'est pas polaire, si $\delta = 1$, la liaison n'existe plus, on a deux ions séparés (on parle alors de **liaison ionique**). La valeur de δ mesure le caractère ionique de la liaison.
- On négligera, en première approche, le moment dipolaire formé par la liaison C-H ce qui revient à négliger la différence d'électronégativité entre C et H.

4.2.2. Molécules polaires et apolaires : importance de la géométrie

Méthode : Moment dipolaire d'une molécule

Le **moment dipolaire permanent total** de la molécule s'obtient en additionnant vectoriellement les moments dipolaires de chaque liaison. La géométrie de la molécule intervient donc sur sa valeur.

https://phet.colorado.edu/sims/html/molecule-polarity/latest/molecule-polarity_all.html



Loi : Géométrie des molécules

Les molécules adoptent la géométrie qui minimise les interactions entre les charges de même signe. Cette configuration minimise l'énergie électrostatique des molécules.

https://phet.colorado.edu/sims/html/molecule-shapes/latest/molecule-shapes_all.html?locale=fr

Définition : Molécule polaire vs. Molécule apolaire

Si le moment dipolaire total n'est pas nul, la molécule est dite **polaire**.

Si le moment dipolaire total est nul, la molécule est dite **apolaire**.

4.3. Polarisabilité

Considérons une molécule a priori apolaire. Celle-ci est soumise à un champ électrique \vec{E} . Ce champ va déformer le nuage électronique de la molécule, et donc provoquer l'apparition d'un moment dipolaire induit. Le champ \vec{E} peut être un champ extérieur ou un champ local créé par les molécules polaires environnantes.

Définition : Polarisabilité

Une molécule soumise à un champ électrique \vec{E} se polarise.

Le **moment dipolaire induit** est donné par : $\vec{\mu} = \alpha \cdot \vec{E}$ où α est la **polarisabilité** de la molécule qui s'exprime en $\text{C.V}^{-1}.\text{m}^2$.

La polarisabilité représente donc la capacité de déformation du nuage électronique d'une molécule.

Bon à savoir : plus une molécule est volumineuse, plus la polarisabilité est importante.

5. Interactions intermoléculaires

Les forces intermoléculaires sont les forces existant entre molécules. Ces forces assurent la cohésion de la matière. Elles sont essentiellement de nature électrostatique c'est à dire qu'elles résultent d'interactions entre charges électriques.

5.1. Forces de Van der Waals

Deux dipôles électrostatiques s'attirent. Conséquence : deux molécules possédant un moment dipolaire forment une liaison intermoléculaire, appelée **liaison faible** ou **liaison de Van der Waals**.

Définition : Liaisons de Van der Waals

Les liaisons de Van der Waals peuvent être de trois natures (non exclusives) selon la nature du moment dipolaire :

- des **liaisons de Keesom** entre deux molécules polaires (dipôles permanent) ;
- des **liaisons de Debye** entre une molécule polaire (dipôle permanent) et un dipôle induit (possiblement une molécule initialement apolaire) ;
- des **liaisons de London** entre un dipôle instantané (moment dipolaire aléatoire apparaissant y compris sur des molécules apolaires) et un dipôle induit (peut-être une molécule initialement polaire).

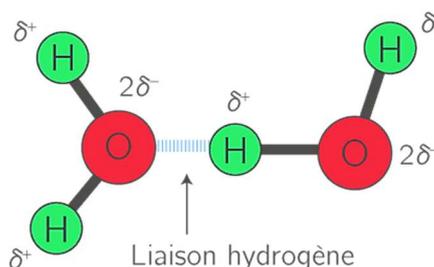
L'**énergie** d'une liaison de Van der Waals est plus faible qu'une énergie de liaison covalente :

$$E_{vdw} \cong 1 - 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

5.2. Liaison hydrogène

Définition : Liaison hydrogène

La **liaison hydrogène** est une **force intermoléculaire** impliquant un atome d'hydrogène et un atome électronégatif comme l'oxygène O, l'azote N ou le fluor F ayant un doublet d'électrons non liant.



Remarques :

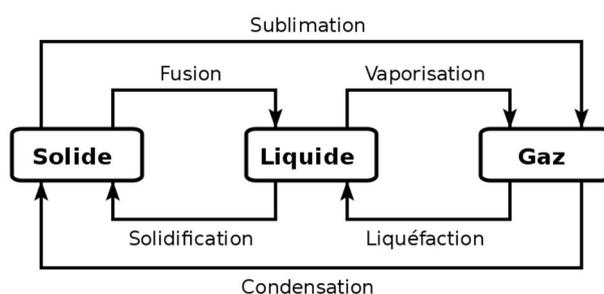
- Les liaisons hydrogène sont relativement intenses puisque leur énergie varie de 10 à 40 kJ.mol⁻¹, de l'ordre de quelques dizaines de kilojoules par mole. Elles sont donc plus intenses que les liaisons de type Van der Waals et environ 20 fois moins intenses que les liaisons de covalence.
- Les liaisons hydrogène stabilisent les états solide et liquide d'où la valeur anormalement élevée de la température d'ébullition de l'eau. Par contre elles n'existent plus à l'état gazeux.

Définition : Proticité d'une espèce chimique

Une espèce capable de former des liaisons hydrogène est dite **protique** ou **protogène**. Une espèce incapable de former des liaisons hydrogène est dite **aprotique**.

6. Relations entre la structure des entités et leur propriétés physiques

6.1. Changement d'état du corps pur



Loi : Lien entre nature des liaisons et température de changement d'état

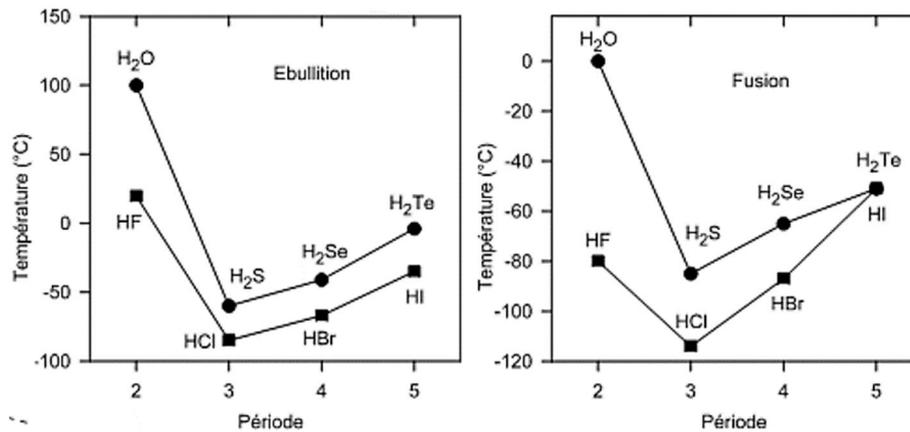
Les liaisons faibles sont responsables de l'existence de changement d'état dans corps purs moléculaires.

La température d'un changement de phase est l'image de l'énergie des liaisons :

Plus l'énergie de liaison est importante, plus la température de changement de phase est élevée.

Les températures de changement de phase augmentent :

- avec la présence de liaisons hydrogène ;
- avec le moment dipolaire ;
- des espèces apolaires aux espèces polaires ;
- avec la polarisabilité de la molécule, donc sa taille et son nombre d'électron.



6.2. Solubilité et miscibilité

Définition : Propriétés d'un solvant

Une **solution** est une phase liquide contenant une espèce chimique majoritaire en très grande proportion : le **solvant**, et une espèce chimique en très petite proportion : le **soluté**.

Le solvant se caractérise par les propriétés suivantes :

- son **caractère polaire**, quantifié par son moment dipolaire en Debye ;
- son **caractère protogène** (ou protique).
- son **caractère dispersant**, quantifié par sa **permittivité (diélectrique) relative ϵ_r** :
 - $\epsilon_r \leq 15$: le solvant est peu dispersant, les ions restent associés sous forme de paires d'ions,
 - $\epsilon_r \geq 15$: le solvant est très dispersant, les ions sont dispersés et solvatés individuellement.

Remarque : l'eau est un solvant très dispersant : $\epsilon_{r,\text{eau}} = 80$.

Définition : Solubilité

La **solubilité** indique la capacité du soluté à se dissoudre dans le solvant. Sa valeur est égale à la **concentration maximale** du soluté dans le solvant, concentration pour laquelle la solution est dite **saturée**.

Loi : Qui se ressemblent s'assemblent

- Deux solvants sont **miscibles** s'ils possèdent les **mêmes propriétés** (polaire ou non, protique ou non). Ils forment alors une phase homogène. Sinon, ils sont non miscibles, la phase la moins dense en haut, la phase la plus dense en bas.
- Un **solide moléculaire** se dissout bien dans un solvant s'il forme les **mêmes liaisons faibles** que lui (Keesome, Debye, London, hydrogène).
- Un **solide ionique** se dissout dans un **solvant dispersant** ($\epsilon_r > 15$).

AU PROGRAMME

Notions et contenus	Capacités exigibles	Dans les exercices
Structure des entités chimiques		
Modèle de la liaison covalente Liaison covalente localisée. Schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion monoatomique ou d'un ion polyatomique pour les éléments des blocs s et p.	Citer les ordres de grandeur de longueurs et d'énergies de liaisons covalentes. Déterminer, pour les éléments des blocs s et p, le nombre d'électrons de valence d'un atome à partir de la position de l'élément dans le tableau périodique. Établir un schéma de Lewis pertinent pour une molécule ou un ion. Identifier les écarts à la règle de l'octet.	
Géométrie et polarité des entités chimiques Électronégativité : liaison polarisée, moment dipolaire, molécule polaire.	Associer qualitativement la géométrie d'une entité à une minimisation de son énergie. Comparer les électronégativités de deux atomes à partir de données ou de leurs positions dans le tableau périodique. Prévoir la polarisation d'une liaison à partir des électronégativités comparées des deux atomes mis en jeu. Relier l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent à la structure géométrique donnée d'une molécule. Déterminer direction et sens du vecteur moment dipolaire d'une liaison ou d'une molécule de géométrie donnée.	
Relations structure des entités - propriétés physiques macroscopiques		
Interaction entre entités Interactions de van der Waals. Liaison hydrogène ou interaction par pont hydrogène.	Citer les ordres de grandeur énergétiques des interactions de van der Waals et de liaisons hydrogène. Interpréter l'évolution de températures de changement d'état de corps purs moléculaires à l'aide de l'existence d'interactions de van der Waals ou par pont hydrogène.	
Solubilité ; miscibilité. Grandeurs caractéristiques et propriétés de solvants moléculaires : moment dipolaire, permittivité relative, caractère protogène. Mise en solution d'une espèce chimique moléculaire ou ionique.	Associer une propriété d'un solvant moléculaire à une ou des grandeurs caractéristiques. Interpréter la miscibilité ou la non-miscibilité de deux solvants. Interpréter la solubilité d'une espèce chimique moléculaire ou ionique.	