

Structure des entités chimiques

Sommaire

I Liaison covalente	3
I/A Introduction	3
I/B Longueur et énergie de la liaison covalente	3
I/C Règle du duet et de l'octet	4
II Notation de LEWIS des molécules	4
II/A Présentation	4
II/B Charge formelle	4
II/C Bilan des structures possibles	6
II/D Obtention d'une représentation de LEWIS	6
II/E Écarts à la règle de l'octet	8
II/F Limite du modèle de LEWIS	9
III Géométrie des entités chimiques	10
III/A Introduction	10
III/B Représentation de CRAM	11
III/C Modèle VSEPR	11
IV Polarité des liaisons et des molécules	12
IV/A Électronégativité	12
IV/B Moment dipolaire d'une liaison	13
IV/C Moment dipolaire d'une molécule	14
IV/D Polarisabilité : moment dipolaire induit	15

Capacités exigibles

- | | |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Modèle de la liaison covalente : liaison covalente localisée. <input type="checkbox"/> Citer les ordres de grandeur de longueurs et d'énergies de liaisons covalentes. <input type="checkbox"/> Schéma de LEWIS d'une molécule ou d'un ion monoatomique ou d'un ion polyatomique pour les éléments des blocs s et p. <input type="checkbox"/> Établir un schéma de LEWIS pertinent pour une molécule ou un ion. <input type="checkbox"/> Identifier les écarts à la règle de l'octet. <input type="checkbox"/> Géométrie et polarité des entités chimiques, électronégativité ; liaison polarisée, moment dipolaire, molécule polaire. | <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Associer qualitativement la géométrie d'une entité à une minimisation de son énergie. <input type="checkbox"/> Comparer les électronégativités de deux atomes à partir de données ou de leurs positions dans le tableau périodique. <input type="checkbox"/> Prévoir la polarisation d'une liaison à partir des électronégativités comparées des deux atomes mis en jeu. <input type="checkbox"/> Relier l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent à la structure géométrique donnée d'une molécule. <input type="checkbox"/> Déterminer direction et sens du vecteur moment dipolaire d'une liaison ou d'une molécule de géométrie donnée. |
|--|---|

✓ L'essentiel

Définitions

<input type="checkbox"/>	AM2.1 : Liaison covalente	3
<input type="checkbox"/>	AM2.2 : Représentation LEWIS molécule	4
<input type="checkbox"/>	AM2.3 : Charge formelle	4
<input type="checkbox"/>	AM2.4 : Électrodéficience	8
<input type="checkbox"/>	AM2.5 : Hypervalence	9
<input type="checkbox"/>	AM2.6 : Représentation de CRAM . . .	11
<input type="checkbox"/>	AM2.7 : Électronégativité	12
<input type="checkbox"/>	AM2.8 : Charge partielle et %age d'ionicté	13
<input type="checkbox"/>	AM2.9 : Moment dipolaire	14
<input type="checkbox"/>	AM2.10 : Moment dipolaire d'une molécule	14
<input type="checkbox"/>	AM2.11 : $\vec{\mu}_{\text{ind}}$ et polarisabilité	15

Propriétés

<input type="checkbox"/>	AM2.1 : Liaison covalente	3
<input type="checkbox"/>	AM2.2 : Limite du modèle de LEWIS .	9
<input type="checkbox"/>	AM2.3 : Modèle VSEPR	11
<input type="checkbox"/>	AM2.4 : Évolution de l'électronégativité	12

Interprétations

<input type="checkbox"/>	AM2.1 : Moment dipolaire induit . . .	15
<input type="checkbox"/>	AM2.2 : Polarizabilité	16

Applications

<input type="checkbox"/>	AM2.1 : Charges formelles	5
<input type="checkbox"/>	AM2.2 : Représentations de LEWIS . .	7
<input type="checkbox"/>	AM2.3 : Pourcentage d'ionicté	14
<input type="checkbox"/>	AM2.4 : Moments dipolaires de molécules	14

Remarques

<input type="checkbox"/>	AM2.1 : Liaison covalente	3
<input type="checkbox"/>	AM2.2 : Électronégativité	13

Exemples

<input type="checkbox"/>	AM2.1 : Liaisons covalentes classiques .	3
<input type="checkbox"/>	AM2.2 : Représentations LEWIS molécules	4
<input type="checkbox"/>	AM2.3 : Charge formelle	5
<input type="checkbox"/>	AM2.4 : Composés électrodéficients . .	9
<input type="checkbox"/>	AM2.5 : Composés hypervalents	9
<input type="checkbox"/>	AM2.6 : Limites au modèle de LEWIS .	10
<input type="checkbox"/>	AM2.7 : Géométries de molécules . . .	10
<input type="checkbox"/>	AM2.8 : CRAM du méthane	11
<input type="checkbox"/>	AM2.9 : Géométries VSEPR	12
<input type="checkbox"/>	AM2.10 : Moments dipolaires	14

Outils

<input type="checkbox"/>	AM2.1 : Charge formelle	4
<input type="checkbox"/>	AM2.2 : Représentation de LEWIS . . .	6

Points importants

<input type="checkbox"/>	AM2.1 : Règle de l'octet et du duet . .	4
<input type="checkbox"/>	AM2.2 : Bilan des structures possibles .	6
<input type="checkbox"/>	AM2.3 : Écarts à l'octet	9
<input type="checkbox"/>	AM2.4 : Géométrie d'une molécule . . .	11
<input type="checkbox"/>	AM2.5 : $\vec{\mu}$ molécule symétrique	15
<input type="checkbox"/>	AM2.6 : Polarizabilité	16

Erreurs communes

<input type="checkbox"/>	AM2.1 : Règle de l'octet vs. charge formelle	5
--------------------------	--	---

I Liaison covalente

I/A Introduction

Les atomes cherchent la stabilité en remplissant leur couche de valence, par le biais d'une liaison :

♥ Définition AM2.1 : Liaison covalente

Remarque AM2.1 : Liaison covalente

- ◇ Les deux atomes ainsi liés sont alors à une plus faible distance que lorsqu'ils étaient séparés.
- ◇ Il se peut que le partage ne soit pas équitable et qu'un atome apporte les deux électrons.
- ◇ Deux atomes peuvent mettre en commun plus de deux électrons : on a alors liaison multiple.

Exemple AM2.1 : Liaisons covalentes classiques



I/B Longueur et énergie de la liaison covalente

♥ Propriété AM2.1 : Liaison covalente

Sur un graphe d'énergie potentielle, on a :

- ◇
- ◇
- ◇
- ◇

FIGURE AM2.1 – Énergie potentielle entre un atome à $x = 0$ et un autre atome s'en approchant.

Longueur de liaison

Énergie de liaison

Ordre de grandeur AM2.1 : Liaisons covalentes

TABLEAU AM2.1 – Exemples de liaisons, longueur et énergies.

Liaison	C-H	C-C	C-N	C-O	C-F	C-Cl	C=C	C=O
Longueur (pm)	109	154	147	143	135	177	134	120
Énergie (kJ·mol ⁻¹)	415	347	305	356	439	327	615	743

I/C Règle du duet et de l'octet

Important AM2.1 : Règle de l'octet et du duet

Les atomes forment des molécules dans lesquels leur stabilité est accrue, en complétant leur couche de valence. Ainsi, ils sont entourés de :

a)

b)

II Notation de LEWIS des molécules

II/A Présentation

♥ Définition AM2.2 : Représentation LEWIS molécule

Le schéma de LEWIS d'une molécule ou d'un ion polyatomique représente les atomes **à plat** avec **tous leurs électrons de valence**.

Un **tiret** représente un **doublet**, qui peut être **non-liant** si localisé sur un atome, et **liant** s'il est partagé entre deux atomes.

Exemple AM2.2 : Représentations LEWIS molécules

Eau H₂O :

Méthane CH₄ :

Diazote N₂ :

Dioxygène O₂ :

II/B Charge formelle

♥ Définition AM2.3 : Charge formelle

Lors de la formation de liaisons covalentes, il peut y avoir une **perte ou gain d'électrons** par rapport à l'**atome neutre**, représenté par une **charge formelle**, localisée sur l'atome en question dans le schéma de LEWIS.

♥ Outils AM2.1 : Charge formelle

Pour établir cette charge formelle, on compte le nombre d'électrons qui entourent directement l'atome dans le schéma de LEWIS :

◇



On en déduit la charge formelle avec la formule

avec C la charge formelle, V son nombre d'électrons de valence dans l'état **neutre**, E le nombre d'électrons qui l'entourent dans la molécule.

Exemple AM2.3 : Charge formelle

Charge formelle \ominus sur l'oxygène dans HO^- :

Charge formelle \oplus sur l'azote dans NH_4^+ :

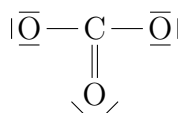
♥ Attention AM2.1 : Règle de l'octet vs. charge formelle

La règle de l'octet et la charge formelle ne fonctionnent pas de la même manière :

- ◇ pour respecter la **règle de l'octet**, un atome s'entoure de **4 doublets**, qui représentent donc **8 électrons** ;
- ◇ dans le décompte des électrons qui gravitent autour de lui pour la **charge formelle**, on compte les **électrons les plus proches**, donc un **doublet liant** est **1 seul électron**.

♥ Application AM2.1 : Charges formelles

Placer les charges formelles sur les structures suivantes :



1)

2)

II/C Bilan des structures possibles

♥ Important AM2.2 : Bilan des structures possibles

Hydrogène

Un seul doublet, nécessairement liant pour une molécule, sinon ion monoatomique H^+ :

Carbone

Quatre DL et pas de charge, ou un DnL et trois DL donc une charge \ominus :

Azote

4DL (\oplus), un DnL et 3 DL (0), 2DnL et 2DL (\ominus) :

Oxygène

1DnL et 3DL (\oplus), 2DnL et 2DL (0), 3DnL et 1DL (\ominus) :

Halogènes

1DnL et 3DL (0), 4DnL (ion monoatomique \ominus) :

II/D Obtention d'une représentation de LEWIS

♥ Outils AM2.2 : Représentation de LEWIS

- 1 **Compter** le nombre total d'électrons de valence **sans oublier les charges formelles**, en déduire le nombre de doublets à placer ;
- 2 **Assembler** les atomes entre eux, en plaçant de préférence les atomes faisant le plus de liaisons au centre ;

3) **Placer** les doublets de façon à respecter l'octet :

- ◇ on peut commencer par les DL simples et **comblé le reste avec des DnL** ;
- ◇ s'il y a trop de DnL on aura une liaison multiple.

4) **Ajouter** les charges formelles ;

5) **Vérifier** que chaque atome est entouré de 4 doublets, qu'il y a le bon nombre de doublet total, et que la charge totale est bonne.

♥ Application AM2.2 : Représentations de LEWIS



1) Méthanal CH_2O :

▷ Décompte des électrons :

→ [H] :

→ [C] :

→ [O] :

→ Total :

▷ Méthode simple :

2) Ion cyanure CN^- :

▷ Décompte des électrons :

▷ Méthode simple :

▷ Charges formelles :

3) Ion nitrate NO_3^- :

▷ Décompte des électrons :

▷ Méthode simple :

▷ Charges formelles :

II/E Écarts à la règle de l'octet

Il faut être capable d'identifier les écarts cités, mais il ne faut pas les connaître par cœur.

II/E) 1 Composés électrodéficients

♥ Définition AM2.4 : Électrodéficiences

Un atome ne pouvant pas s'entourer d'un doublet d'électrons est dit **électrodéficient**. Deux cas se présentent :

Composés lacunaires

Composés radicalaires

Exemple AM2.4 : Composés électrodéficients

II/E) 2 Hypervalents

♥ Définition AM2.5 : Hypervalence

Lorsqu'un atome s'entoure de plus de 4 doublets d'électrons, on dit qu'il est **hypervalent**. Cette situation n'est possible qu'à partir de la 3^{ème} période (OA d font des liaisons).

Exemple AM2.5 : Composés hypervalents

II/E) 3 Bilan

Important AM2.3 : Écarts à l'octet

TABLEAU AM2.2 – Possibilités d'interactions covalentes selon la période.

Caractéristique	2 ^e période	3 ^e période
Octet : 8 é.	Systématique	Très souvent
Lacune : < 8 é.	Rare mais possible	Rare mais possible
Hypervalence : > 8 é.	Impossible	Souvent

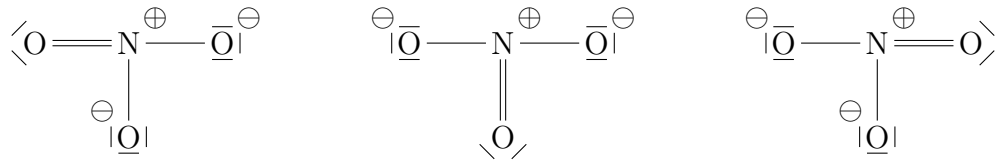
II/F Limite du modèle de LEWIS

Propriété AM2.2 : Limite du modèle de LEWIS

- ◇ Dans les cristaux, on observe un ordre à longue distance. La cohésion est assurée par **différentes interactions** dépendant des cristaux (forces intermoléculaires, liaison métallique, liaison ionique).
- ◇ Le modèle de **Lewis** ne permet pas de connaître la géométrie des molécules, alors que celle-ci a beaucoup d'implications sur la chimie.
- ◇ Certaines propriétés, notamment magnétiques, ne peuvent pas être expliquées par ce modèle.
- ◇ Il existe également des liaisons intermédiaires entre la liaison double et la liaison simple : la réalité est une « moyenne » entre deux représentations de **Lewis**.

Exemple AM2.6 : Limites au modèle de LEWIS

Les trois représentations de LEWIS ci-dessous sont possibles, et coexistent :



et la réalité est une moyenne des trois (notamment, chaque liaison est de longueur égale à la moyenne pondérée des liaisons C-O et C=O). C'est également le cas pour l'ozone :



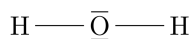
III Géométrie des entités chimiques

III/A Introduction

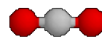
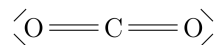
La répartition des atomes d'une molécule dans l'espace est une donnée précieuse. On observe une certaine diversité dans les agencement spatiaux qui fait partie de la diversité des interactions moléculaires :

Exemple AM2.7 : Géométries de molécules

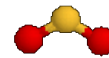
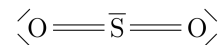
Eau H₂O



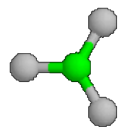
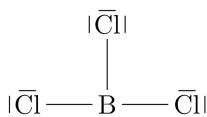
Dioxyde de carbone CO₂



Dioxyde de soufre SO₂

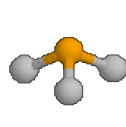
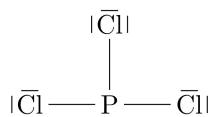


Trichlorure de bore BCl₃



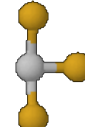
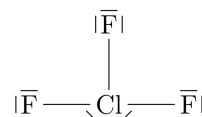
(molécule plane)

Trichlorure de phosphore PCl₃



(molécule pyramidale)

Trifluorure de chlore ClF₃



(molécule plane)

Observation AM2.1 : Géométrie de molécules

De ces exemples, on peut formuler trois observations :

- 1)
- 2)
- 3)


Important AM2.4 : Géométrie d'une molécule

III/B Représentation de CRAM

Pour représenter les molécules dans l'espace, on introduit une nouvelle représentation :

Définition AM2.6 : Représentation de CRAM

Dans la représentation de CRAM, on représente une liaison simple de 3 manières différentes selon sa disposition dans l'espace :

- ◇ Une liaison **dans le plan** est encore représentée par un trait simple ;
- ◇ Une liaison **en avant** du plan (« sortant du tableau ») est représentée par un **triangle creux (ou plein)** dont la base représente l'atome le plus proche ;
- ◇ Une liaison **en arrière** du plan (« rentrant dans le tableau ») est représentée par un **triangle hachuré** dont la base représente l'atome le plus loin :


Exemple AM2.8 : CRAM du méthane

Ici, les deux liaisons C–H identiques sont dans le plan de la feuille, alors que la C–H du bas est dirigée vers nous et celle de gauche dirigée à l'opposé de nous. Cette structure est celle d'une pyramide à base triangulaire.

III/C Modèle VSEPR

La régularité géométrique dans ces édifices est alors décrite par un modèle, le modèle VSEPR pour *Valence Shell Pair Electron Repulsion*¹.


♥ Propriété AM2.3 : Modèle VSEPR

Le modèle VSEPR repose sur l'utilisation des doublets liants et non-liants pour déterminer la répartition des liaisons dans l'espace. En effet, par leur localité,

Les doublets non-liants sont plus répulsifs que les doublets liants.

Ainsi, on étudie précisément la géométrie autour d'un atome A lié à n atomes X et porteur de p doublets non-liants ; on note alors cette géométrie AX_nE_p .

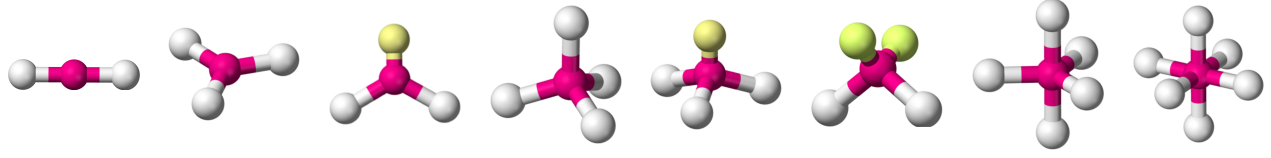
1. Soit « Répulsion des paires d'électrons de valence ».

Exemple AM2.9 : Géométries VSEPR

La géométrie sera toujours donnée dans l'énoncé en français ; la signification de l'écriture AX_nE_p n'est **pas à connaître**, mais vous devez connaître leur **nom et leur géométrie**.

TABLEAU AM2.3 – Géométries VSEPR possibles.

Linéaire	Trigonale plane	Coudée (1)	Tétraédriq.	Pyramide trigonale	Coudée (2)	Bipyramide trigonale	Octaédriq.
AX_2	AX_3	AX_2E_1	AX_4	AX_3E_1	AX_2E_2	AX_5	AX_6
180°	120°	$< 120^\circ$	$109,5$	$< 109,5$	$< 109,5$	–	90°



IV Polarité des liaisons et des molécules

Les édifices moléculaires sont par essence des **interactions entre particules chargées**. Il existe donc des champs électriques qui vont exercer des **forces de LORENTZ** et ils font donc partie intégrante des comportements entre molécules.

IV/A Électronégativité

Le nombre d'électrons de valence ne permet pas de prédire toutes les évolutions des propriétés chimiques que l'on constate expérimentalement. Dans les molécules, les données expérimentales montrent que la **distribution de charge** n'est **pas symétrique** : certains atomes **retiennent plus leurs électrons** de valence que d'autres. Pour mesurer cette propriété, on définit l'électronégativité :

♥ Définition AM2.7 : Électronégativité

On observe une tendance d'électronégativité en fonction de la position dans la classification :

♥ Propriété AM2.4 : Évolution de l'électronégativité

Période

Famille

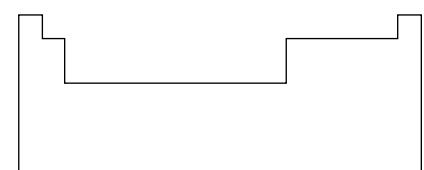


FIGURE AM2.2 – Évolution χ

♥ Démonstration AM2.1 : Évolution de l'électronégativité

- ◇ Au sein d'une même période :
 - ▷ À gauche,
 - ▷ À droite,
- ◇ Au sein d'une même famille :
 - ▷ En haut,
 - ▷ En bas,

Remarque AM2.2 : Électronégativité

- ◇ Évidemment, des exceptions persistent.
- ◇ Il existe différentes échelles d'électronégativité, mais elle vaut généralement entre 3 et 5 (pas d'unité).
- ◇ L'élément le plus électronégatif est le fluor ($\chi = 3,98$ sur l'échelle de PAULING), le francium le moins électronégatif ($\chi = 0,70$).

IV/B Moment dipolaire d'une liaison

Le fait que certains atomes soient plus électronégatifs que d'autres implique que les liaisons covalentes ne répartissent pas équitablement les électrons du doublet liant ; en réalité, les atomes les **plus électronégatifs** s'entourent un peu **plus d'électrons** que les autres.

♥ Définition AM2.8 : Charge partielle et pourcentage d'ionicté

Des éléments **d'électronégativités différentes** attirent plus ou moins à eux les électrons de la liaison, faisant apparaître des **charges partielles**, inférieures à la charge élémentaire.

Les charges partielles sont d'autant plus grandes que les électronégativités sont différentes.

Une charge partielle a pour valeur

avec q la charge partielle, $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$ la charge élémentaire, et δ le **pourcentage d'ionicté**, et se représente avec la notation

δ^-

Ainsi, l'atome le plus électronégatif porte la charge $-\delta e$ et le moins électronégatif la charge $+\delta e$. Pour représenter géométriquement le **champ électrique** créé par cette dissymétrie de charge, on introduit une grandeur vectorielle :

♥ Définition AM2.9 : Moment dipolaire

On appelle **moment dipolaire** $\vec{\mu}$ (parfois \vec{p}) d'une liaison le vecteur :

- ◇
- ◇
- ◇

Unité

Le **C·m** en SI, ou en **Debye D**, tel que

$$1 \text{ D} = \frac{1}{3} \times 10^{-29} \text{ C}\cdot\text{m}$$

Soit pour $\chi_A > \chi_B$:

|

Exemple AM2.10 : Moments dipolaires

- ◇ Liaison O-H : $\|\vec{\mu}\| = 1,51 \text{ D}$
- ◇ Liaison C-H : $\|\vec{\mu}\| = 0,4 \text{ D}$. En effet, $\chi_C \approx \chi_H$: on pourra considérer C-H comme **apolaire** la plupart du temps.

Application AM2.3 : Pourcentage d'ionocité

On donne la longueur de liaison et le moment dipolaire : donner le pourcentage d'ionocité.

TABLEAU AM2.4 – Calcul de δ connaissant ℓ et $\|\vec{\mu}\|$.

Liaison	$\ \vec{\mu}\ $ (D)	ℓ (pm)	δ (%)
H-F	1,82	92	
H-Cl	1,08	127	
H-Br	0,79	142	
H-I	0,38	161	

IV/C Moment dipolaire d'une molécule

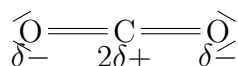
♥ Définition AM2.10 : Moment dipolaire d'une molécule

Dans une molécule, le moment dipolaire total est la **somme vectorielle** des moments dipolaires des liaisons covalentes la constituant :

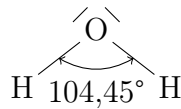
Une molécule est donc dite **polaire** si son moment dipolaire total n'est pas nul, **apolaire** sinon.

♥ Application AM2.4 : Moments dipolaires de molécules

- ◇ Le CO_2 :



- ◇ **L'eau** : à partir de $\mu_{\text{O-H}} = 1,51 \text{ D}$ et connaissant l'angle $(\widehat{\text{HOH}}) = 104,45^\circ$, calculer le moment dipolaire de l'eau



▷ **Méthode 1** : on a

▷ **Méthode 2** :

Important AM2.5 : $\vec{\mu}$ molécule symétrique

Par propriétés géométriques, une molécule à symétrie de rotation a un moment dipolaire nul.

IV/D Polarisabilité : moment dipolaire induit

♥ Interprétation AM2.1 : Moment dipolaire induit

En présence d'un champ électrique extérieur \vec{E}_{ext} , et notamment du moment dipolaire d'une autre molécule, une charge q subit la force de LORENTZ $\vec{F}_e = q\vec{E}_{\text{ext}}$. La répartition des charges d'un édifice électronique va donc changer :

- ◇ Les charges + sont déplacées dans le sens de \vec{E}_{ext} ;
- ◇ Les charges - sont déplacées dans le sens opposé.

Ainsi, même en partant d'un édifice apolaire, l'action d'un champ extérieur vient donner une dissymétrie aux charges.

♥ Définition AM2.11 : Moment dipolaire induit et polarisabilité

Sous l'action d'un champ \vec{E}_{ext} (donc d'un moment dipolaire extérieur), une liaison ou une molécule possède un **moment dipolaire induit** (par le champ), tel que

et on appelle α la **polarisabilité de la liaison** : cette grandeur décrit la **capacité d'un édifice à se déformer avec \vec{E}** .



Important AM2.6 : Polarisabilité



♥ Interprétation AM2.2 : Polarisabilité

En effet, un noyau avec 2 électrons les attire chacun très fortement, et ils sont difficiles à déloger. À l'inverse, un noyau avec 82 électrons autour attire de moins en moins ceux qui sont le plus loin, non seulement par la distance mais aussi par effet d'écrantage des électrons situés sur les couches inférieures.

De plus, même si les liaisons doubles sont plus courtes que les simples, elles sont plus facilement étirables puisqu'il y a plus d'électrons mis en jeu, donc une plus grande force LORENTZ subie.