

# Structure des entités chimiques

## Sommaire

<b>I Liaison covalente</b> . . . . .	<b>3</b>
I/A Introduction . . . . .	3
I/B Longueur et énergie de la liaison covalente . . . . .	3
I/C Règle du duet et de l'octet . . . . .	4
<b>II Notation de LEWIS des molécules</b> . . . . .	<b>4</b>
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
<b>III Géométrie des entités chimiques</b> . . . . .	<b>10</b>
III/A Introduction . . . . .	10
III/B Représentation de CRAM . . . . .	11
III/C Modèle VSEPR . . . . .	11
<b>IV Polarité des liaisons et des molécules</b> . . . . .	<b>12</b>
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"> <li><input type="checkbox"/> Modèle de la liaison covalente : liaison covalente localisée.</li> <li><input type="checkbox"/> Citer les ordres de grandeur de longueurs et d'énergies de liaisons covalentes.</li> <li><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.</li> <li><input type="checkbox"/> Établir un schéma de LEWIS pertinent pour une molécule ou un ion.</li> <li><input type="checkbox"/> Identifier les écarts à la règle de l'octet.</li> <li><input type="checkbox"/> Géométrie et polarité des entités chimiques, électronégativité ; liaison polarisée, moment dipolaire, molécule polaire.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li><input type="checkbox"/> Associer qualitativement la géométrie d'une entité à une minimisation de son énergie.</li> <li><input type="checkbox"/> Comparer les électronégativités de deux atomes à partir de données ou de leurs positions dans le tableau périodique.</li> <li><input type="checkbox"/> Prévoir la polarisation d'une liaison à partir des électronégativités comparées des deux atomes mis en jeu.</li> <li><input type="checkbox"/> Relier l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent à la structure géométrique donnée d'une molécule.</li> <li><input type="checkbox"/> Déterminer direction et sens du vecteur moment dipolaire d'une liaison ou d'une molécule de géométrie donnée.</li> </ul> |
|--|---|

✓ 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 : Polarisation . . . . .	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 : Polarisation . . . . .	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 :

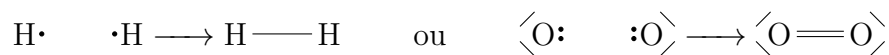
### ♥ Définition AM2.1 : Liaison covalente

Une **liaison covalente** ou **doublet liant** est la mise en commun de deux électrons de valence entre deux atomes. On la représente par un trait liant deux atomes.

### 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 :

- ◇ Attraction noyau/nuage à grande distance ;
- ◇ Répulsion entre nuages électroniques à faible distance ;
- ◇ La position du **puits de potentiel** correspond à l'**équilibre mécanique** de l'interaction et définit la **longueur de liaison** ;
- ◇ La **hauteur** depuis le fond du **puits** jusqu'à l'absence d'interaction correspond à l'**énergie de la liaison**, i.e. l'énergie à fournir pour séparer une mole du gaz correspondant.

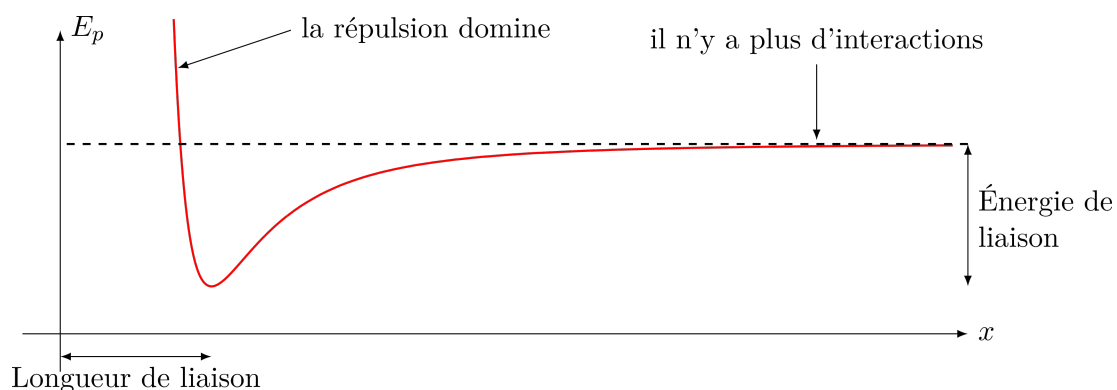


FIGURE AM2.1 – Énergie potentielle entre un atome à  $x = 0$  et un autre atome s'en approchant.

**Longueur de liaison**

$$L_{\text{covalente}} \approx 100 \text{ pm}$$

**Énergie de liaison**

$$\mathcal{E}_{\text{covalente}} \approx 500 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

## 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 <sup>-1</sup> )	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) 1 doublet (2 électrons) pour l'hydrogène ;    b) 4 doublets (8 électrons) pour les autres.

## II Notation de LEWIS des molécules

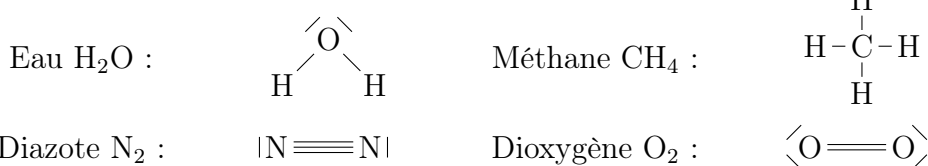
### II/A Présentation

#### ♥ 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



### 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 :

- ◇ Les **doublets non-liants** comptent pour **2 électrons** ;

◇ Les **doublets liants** comptent pour **1 électron** puisqu'il se partage entre les deux atomes.

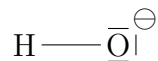
On en déduit la charge formelle avec la formule

$$C = V - E$$

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.

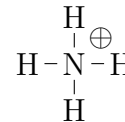
### Exemple AM2.3 : Charge formelle

Charge formelle  $\ominus$  sur l'oxygène dans  $\text{HO}^-$  :



$$V = 6 \quad E = 7 \quad \Rightarrow \quad C = V - E = -1$$

Charge formelle  $\oplus$  sur l'azote dans  $\text{NH}_4^+$  :



$$V = 5 \quad E = 4 \quad \Rightarrow \quad C = V - E = 1$$

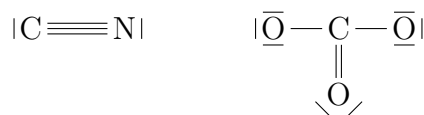
### ♥ Attention AM2.1 : Règle de l'octet vs. charge formelle

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**.

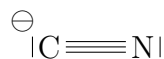
### ♥ Application AM2.1 : Charges formelles

Placer les charges formelles sur les structures suivantes :



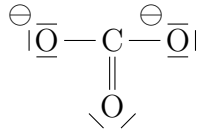
1) Pour l'ion cyanure  $\text{CN}^-$  :

- ◇ L'azote compte 3 DL et 1 DnL, soit  $E = 3 * 1 + 2 = 5$  électrons. Il a normalement  $V = 5$  électrons de valence, donc  $C(\text{N}) = 0$ .
- ◇ Le carbone a également 3DL et 1DnL, soit  $E = 5$  électrons. Il a normalement  $V = 4$  électrons de valence, d'où  $C(\text{C}) = 4 - 5 = -1$  et il porte une charge  $\ominus$ .



2) Pour l'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  :

- ◇ Le carbone a 4DL donc  $E = 4$  électrons =  $V$ , donc pas de charge.
- ◇ L'oxygène du bas a 2DnL et 2DL, donc  $E = 2 * 2 + 2 * 1 = 6$  électrons =  $V$ , donc pas de charge.
- ◇ Les oxygènes de gauche et de droite ont 3DnL et 1DL soit  $E = 3 * 2 + 1 * 1 = 7$  électrons, or  $V = 6$  électrons, d'où  $C(\text{O}) = V - E = -1$  : ils portent chacun une charge  $\ominus$ .



## II/C Bilan des structures possibles

### ♥ Important AM2.2 : Bilan des structures possibles

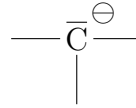
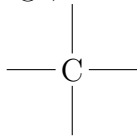
#### Hydrogène

Un seul doublet, nécessairement liant pour une molécule, sinon ion monoatomique  $\text{H}^+$  :



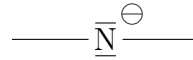
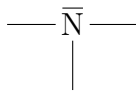
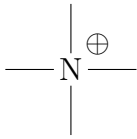
#### Carbone

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



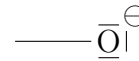
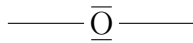
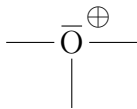
#### Azote

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

- Compter** le nombre total d'électrons de valence **sans oublier les charges formelles**, en déduire le nombre de doublets à placer ;
- 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.

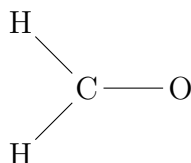
### ♥ Application AM2.2 : Représentations de LEWIS

1) Méthanal  $\text{CH}_2\text{O}$  :

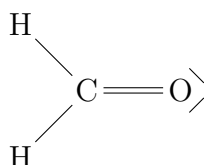
▷ Décompte des électrons :

- [H] :  $1s^1$  donc 1 électron de valence
- [C] :  $1s^2 2s^2 2p^2$  donc 4 électrons de valence
- [O] :  $1s^2 2s^2 2p^4$  donc 6 électrons de valence.
- Total :  $2 * 1 + 4 + 6 = 12$  électrons, 6 doublets.

▷ Méthode simple : on suppose le carbone central puisqu'il fait le plus de connexions. On remplit ce squelette avec 3DL :



Il reste donc 3 doublets à placer. Les hydrogènes respectent déjà la règle du duet. **Si tous les doublets restant étaient non-liants**, il en faudrait 1 sur le carbone et 3 sur l'oxygène pour qu'ils respectent individuellement l'octet : c'est 1 de trop que de doublets disponibles. Il y a donc une liaison double  $\text{C}=\text{O}$ , et il reste 2DnL à placer sur O, d'où :



2) Ion cyanure  $\text{CN}^-$  :

▷ Décompte des électrons :

- [C] :  $1s^2 2s^2 2p^2$  donc 4 électrons de valence
- [N] :  $1s^2 2s^2 2p^3$  donc 5 électrons de valence.
- Une charge moins donc un électron en plus.
- Total :  $4 + 5 + 1 = 10$  électrons, 5 doublets.

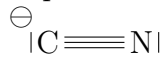
▷ Méthode simple : le squelette est évident. On remplit ce squelette avec 1DL :



Il reste donc 4 doublets à placer. **Si tous les doublets restant étaient non-liants**, il en faudrait 3 sur le carbone et 3 sur l'azote pour qu'ils respectent individuellement l'octet : c'est 2 de trop que de doublets disponibles. Il y a donc une liaison triple  $\text{C}\equiv\text{N}$ , et il reste 2DnL à placer sur C et sur N, d'où :



▷ Charges formelles : déjà fait plus tôt, C porte une charge  $\ominus$ .



### 3) Ion nitrate $\text{NO}_3^-$ :

▷ Décompte des électrons :

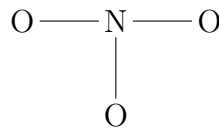
→ [N] :  $1s^2 2s^2 2p^3$  donc 5 électrons de valence.

→ [O] :  $1s^2 2s^2 2p^4$  donc 6 électrons de valence.

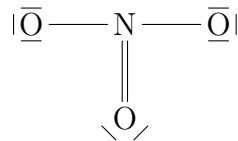
→ Une charge moins donc un électron en plus.

→ Total :  $5 + 3 * 6 + 1 = 24$  électrons, 12 doublets.

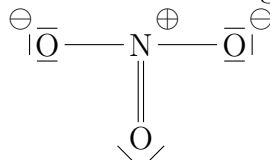
▷ Méthode simple : on suppose l'azote central puisqu'il fait le plus de connexions. On remplit ce squelette avec 3DL :



Il reste donc 9 doublets à placer. **Si tous les doublets restant étaient non-liants**, il en faudrait 1 sur l'azote et 3 sur chaque oxygène pour qu'ils respectent individuellement l'octet : c'est 1 de plus que de doublets disponibles. Il y a donc une liaison double  $\text{N}=\text{O}$ , et il reste 8DnL à placer sur les O restant puisque l'azote vérifie déjà l'octet, d'où :



▷ Charges formelles : cf. plus tôt, N porte une charge  $\oplus$  et les O de gauche et droite portent une charge  $\ominus$ , pour une charge totale effectivement égale à  $-e$ .



## 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 : Électrodéficiencia

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

#### Composés lacunaires

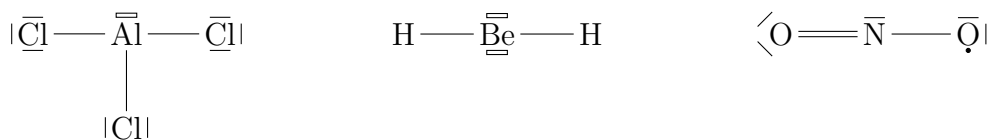
S'il lui en manque un nombre pair, on le représente par une **lacune**, donc une OA vide.

#### Composés radicalux

S'il lui en manque un nombre impair, on le représente par des **électrons célibataires**.



## Exemple AM2.4 : Composés électrodéficients

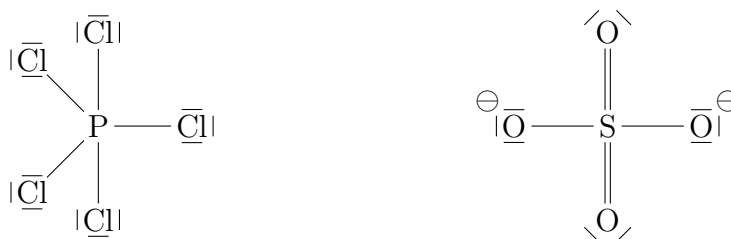


II/E) 2 Hypervalents

## ♥ 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<sup>ème</sup> 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 <sup>e</sup> période	3 <sup>e</sup> période
Octet : 8 é.	Systématique	Très souvent
Lacune : < 8 é.	Rare mais possible	Rare mais possible
Hypervalence : > 8 é.	<b>Impossible</b>	Souvent

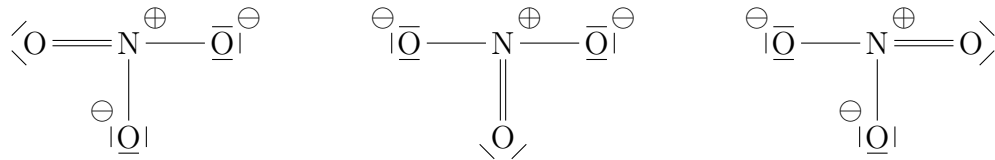
## II/F Limite du modèle de LEWIS

## 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 :



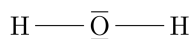
## III Géométrie des entités chimiques

### III/A Introduction

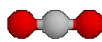
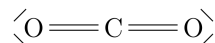
La répartition des atomes d'une molécule dans l'espace est une donnée précieuse. On observe une certaine diversité dans les agencement spatiaux qui fait partie de la diversité des interactions moléculaires :

### Exemple AM2.7 : Géométries de molécules

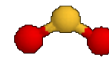
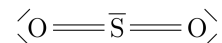
Eau H<sub>2</sub>O



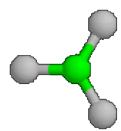
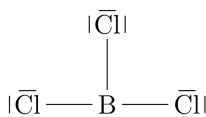
Dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>



Dioxyde de soufre SO<sub>2</sub>

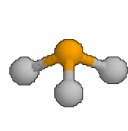
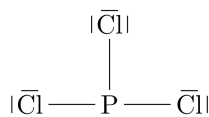


Trichlorure de bore BCl<sub>3</sub>



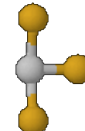
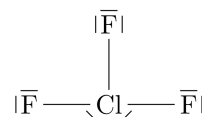
(molécule plane)

Trichlorure de phosphore PCl<sub>3</sub>



(molécule pyramidale)

Trifluorure de chlore ClF<sub>3</sub>



(molécule plane)

### Observation AM2.1 : Géométrie de molécules

De ces exemples, on peut formuler trois observations :

- 1) Le schéma de LEWIS ne donne **aucune information sur la géométrie de la molécule** : des molécules dont les schémas de LEWIS se ressemblent peuvent avoir des géométries différentes.
- 2) Il semble que l'atome central ait un rôle prépondérant par rapport aux atomes latéraux.
- 3) La géométrie semble fortement conditionnée par l'existence de **doublets non liants** autour de l'atome central.

**Important AM2.4 : Géométrie d'une molécule**

La géométrie d'une molécule est celle qui minimise les forces de répulsion entre doublets d'électrons, c'est-à-dire celle pour laquelle les distances entre doublets sont maximales.

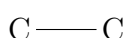
**III/B Représentation de CRAM**

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 ;



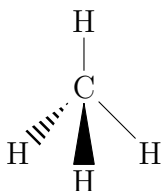
- ◇ Une liaison **en avant** du plan (« sortant du tableau ») est représentée par un **triangle creux (ou plein)** dont la base représente l'atome le plus proche :



ou



- ◇ 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*<sup>1</sup>.

**♥ 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  $\text{AX}_n\text{E}_p$ .

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.
$AX_2$	$AX_3$	$AX_2E_1$	$AX_4$	$AX_3E_1$	$AX_2E_2$	$AX_5$	$AX_6$
$180^\circ$	$120^\circ$	$< 120^\circ$	$109,5$	$< 109,5$	$< 109,5$	–	$90^\circ$

$\langle O=C=O \rangle$	$\begin{array}{c} H \\   \\ H-C^+-H \\   \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} \ominus \\   \\ H-O-H \\   \\ H \end{array} \quad 116^\circ$	$\begin{array}{c} H \\   \\ H-C-H \\   \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} \bar{N} \\   \\ H-N-H \\   \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} \ominus \\   \\ H-O-H \\   \\ H \end{array} \quad H_{104,45}H$	$\begin{array}{c}  \bar{Cl}  \\   \\  \bar{Cl} P- \bar{Cl}  \\   \\  \bar{Cl}  \end{array}$	$\begin{array}{c} H \\   \\ H-S-H \\   \\ H \end{array}$

## 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

L'électronégativité, notée  $\chi$ , caractérise la **tendance d'un élément à attirer les électrons d'une liaison chimique**. Plus  $\chi$  est grand, plus les électrons auront tendance à se rapprocher de l'élément.

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

#### ♥ Propriété AM2.4 : Évolution de l'électronégativité

##### Période

Augmente de **gauche à droite**, sens de  $Z$ .

##### Famille

Augmente de **bas en haut**, sens **opposé** à  $Z$ .

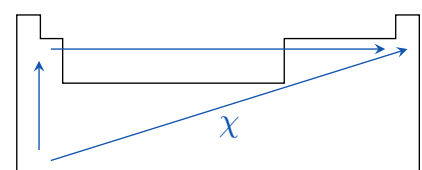


FIGURE AM2.2 – Évolution  $\chi$

### ♥ Démonstration AM2.1 : Évolution de l'électronégativité

#### ◇ Au sein d'une même période :

- ▷ **À gauche**, les métaux alcalins et alcalino-terreux ont un électron de plus que le gaz rare qui les précède, et ils ont donc tendance à se **laisser prendre un électron** pour arriver à une configuration stable, ils sont **peu électronégatifs**.
- ▷ **À droite**, les halogènes vont chercher à **gagner un électron** pour avoir la configuration du gaz rare qui suit, et ils sont donc **très électronégatifs**.

#### ◇ Au sein d'une même famille :

- ▷ **En haut**, les éléments ont de petits nuages électroniques, très reliés au noyau. Ils faut donc plus d'énergie pour leur arracher un électron, ou à l'inverse les électrons sont **très attirés** par les noyaux donc il y a une **grande électronégativité** ;
- ▷ **En bas**, les éléments ont des électrons de valence de plus en plus éloignés du noyau et donc de moins en moins reliés : ces éléments **cèdent facilement** leurs électrons, et ils sont **peu électronégatifs**.

### 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

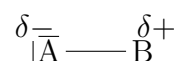
Des éléments **d'électronégativités différentes** attirent plus ou moins à eux les électrons de la liaison, faisant apparaître des **charges partielles**, inférieures à la charge élémentaire.

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

Une charge partielle a pour valeur

$$q = \pm \delta e \Leftrightarrow \delta = \frac{|q|}{e}$$

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



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 :

- ◇ dirigé parallèlement à la liaison ;
- ◇ orienté de  $-\delta e$  à  $+\delta e$  ;
- ◇ de norme  $\ell \delta e$  avec  $\ell$  la longueur de la liaison

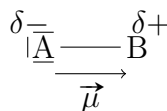
#### Unité

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  $\chi_A > \chi_B$  :

$$\vec{\mu}_{A-B} = q\vec{AB}$$



### 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  $\delta$  connaissant  $\ell$  et  $\|\vec{\mu}\|$ .

Liaison	$\ \vec{\mu}\ $ (D)	$\ell$ (pm)	$\delta$ (%)
H-F	1,82	92	41
H-Cl	1,08	127	18
H-Br	0,79	142	12
H-I	0,38	161	5

## IV/C Moment dipolaire d'une molécule

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

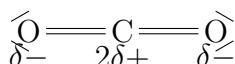
Dans une molécule, le moment dipolaire total est la **somme vectorielle** des moments dipolaires des liaisons covalentes la constituant :

$$\vec{\mu}_{\text{tot}} = \sum_i \vec{\mu}_i$$

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

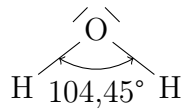
### ♥ Application AM2.4 : Moments dipolaires de molécules

- ◇ Le  $\text{CO}_2$  :



Le moment dipolaire total est nul puisque les deux moments de C=O se compensent.

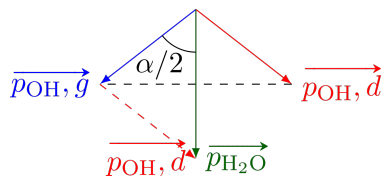
- ◇ **L'eau** : à partir de  $\mu_{\text{O-H}} = 1,51 \text{ D}$  et connaissant l'angle  $(\widehat{\text{HOH}}) = 104,45^\circ$ , calculer le moment dipolaire de l'eau



▷ **Méthode 1** : on a  $\vec{\mu}_{\text{H}_2\text{O}} = \vec{\mu}_{\text{droite}} + \vec{\mu}_{\text{gauche}}$

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{\text{droite}} &= \mu_{\text{OH}} \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \vec{u}_x + \mu_{\text{OH}} \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) \vec{u}_y \\ \vec{\mu}_{\text{gauche}} &= -\mu_{\text{OH}} \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \vec{u}_x + \mu_{\text{OH}} \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) \vec{u}_y \end{aligned} \quad \Leftrightarrow \quad \begin{aligned} \vec{\mu}_{\text{H}_2\text{O}} &= 2\mu_{\text{OH}} \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) \vec{u}_y \\ \mu_{\text{H}_2\text{O}} &= 2\mu_{\text{OH}} \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) = 1,85 \text{ D} \end{aligned}$$

▷ **Méthode 2** : on peut également raisonner dans le triangle isocèle formé par les deux vecteurs issus de O :



On a alors directement

$$\begin{aligned} \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) &= \frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}}/2}{\mu_{\text{OH}}} \\ \Leftrightarrow \mu_{\text{H}_2\text{O}} &= 2\mu_{\text{OH}} \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) = 1,85 \text{ D} \end{aligned}$$

### 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  $\vec{E}_{\text{ext}}$ , 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  $\vec{E}_{\text{ext}}$  ;
- ◇ 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  $\vec{E}_{\text{ext}}$  (donc d'un moment dipolaire extérieur), une liaison ou une molécule possède un **moment dipolaire induit** (par le champ), tel que

$$\vec{\mu}_{\text{ind}} = \alpha \vec{E}_{\text{ext}}$$

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

**Important AM2.6 : Polarisabilité**

La polarisabilité d'une liaison augmente avec la « taille » des atomes liés et avec la multiplicité des liaisons :

$$\alpha_{\text{C-C}} < \alpha_{\text{C-F}} < \alpha_{\text{C-Cl}}$$

et

$$\alpha_{\text{C-C}} < \alpha_{\text{C=C}}$$

**♥ 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.