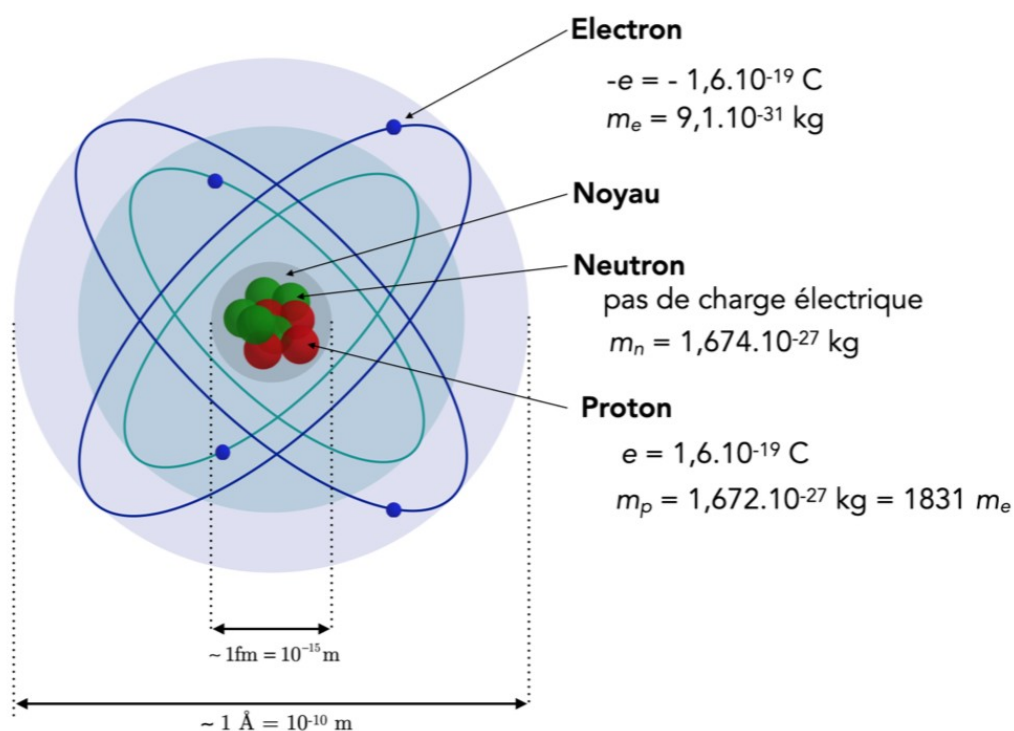


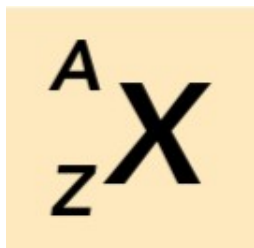
C1: Molécules, ions

Molécules, ions et cristaux	
<p>Modèle de la liaison covalente</p> <p>Liaison covalente localisée. Schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion polyatomique. Règle de l'octet.</p>	<p>Établir un ou des schémas de Lewis pertinent(s) pour une molécule ou un ion constitué des éléments C, H, O et N.</p>
<p>Géométrie et polarité des entités chimiques</p> <p>Électronégativité : liaison polarisée, moment dipolaire, molécule polaire.</p>	<p>Associer qualitativement la géométrie d'une entité à une minimisation de son énergie.</p> <p>Comparer les électronégativités de deux atomes à partir de données ou de leurs positions dans le tableau périodique.</p> <p>Prévoir la polarisation d'une liaison à partir des électronégativités comparées des deux atomes mis en jeu.</p> <p>Relier l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent à la structure géométrique donnée d'une molécule.</p> <p>Déterminer direction et sens du vecteur moment dipolaire d'une liaison ou d'une molécule de géométrie donnée.</p>

Modèle planétaire de l'atome



La matière est constituée d'atomes. La plupart du temps (excepté les gaz rares), ces atomes ne restent pas à l'état isolé. Ils se transforment en ions, se combinent les uns avec les autres pour former des molécules ou des ions polyatomiques.



La neutralité électrique de l'atome impose qu'il y ait autant de protons dans le noyau que d'électrons se déplaçant autour de lui.

On note Z ce nombre et on l'appelle nombre de charge ou **numéro atomique**. Ainsi un atome possédera $A - Z$ neutrons au sein de son noyau.

La masse des électrons étant négligeable devant celle des nucléons, on pourra considérer que la masse approchée de l'atome est celle de son noyau que l'on peut estimer à partir de la masse des nucléons : $m_{\text{atome}} \approx Zm_p + (A - Z)m_n \approx Am_p$ si on considère $m_n \approx m_p$. A est appelé **nombre de masse**.

Dans le modèle quantique, les électrons sont répartis en sous-couches électroniques désignés par les lettres : s, p, d, f, g.

Les électrons qui appartiennent à la dernière couche non vide sont les électrons de valence. Ils sont responsables de la réactivité des atomes.

Les éléments de la colonne 18 (He, Ne, Ar, Kr et Xe) ont un comportement particulier. Leur couche électronique de valence est pleine (on dit qu'elle est **saturée**) ce qui leur procure une grande stabilité. Ces éléments, appelés **gaz nobles ou rares**, sont inertes chimiquement et sont les seuls à pouvoir être rencontrés sous forme d'atomes isolés dans la nature.

Les atomes gagnent ou perdent des électrons pour former un ion plus stable que l'atome.

L'atome de chlore Cl peut former l'ion chlorure Cl^- ; l'atome de fer peut former les ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} .

Les atomes se lient à d'autres atomes pour former une molécule.

L'atome de chlore Cl peut se lier à un atome d'hydrogène, pour former une molécule de chlorure d'hydrogène HCl ou bien à un autre atome de chlore, pour former une molécule de dichlore Cl_2 .

Les éléments appartenant à une **même famille chimique** se trouvent dans la **même colonne** du tableau périodique. Ils ont le même nombre d'électrons de valence, ce qui leur donne des **propriétés chimiques communes**.

I STRUCTURE DES IONS ET MOLECULES

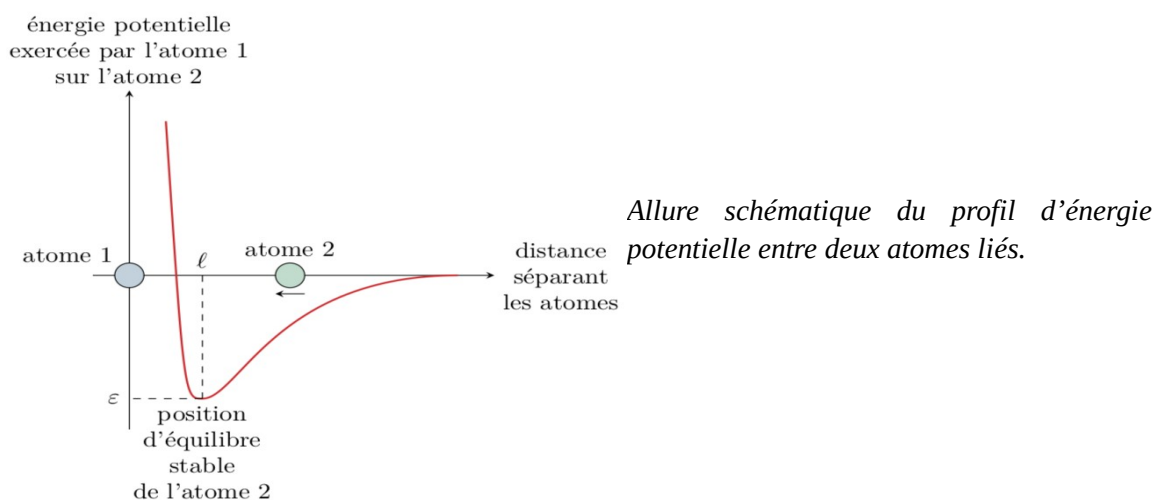
I.1 Le modèle de la liaison covalente

Premier point de vue : énergie potentielle d'interaction

Si on raisonne d'un point de vue mécanique, pour que deux atomes puissent se lier au sein d'une molécule, il faut qu'il existe des **interactions attractives** entre eux. Cependant, à cette échelle microscopique, les effets quantiques sont essentiels et une vision purement mécanique est rapidement limitée voire fautive.

On admet qu'une liaison chimique résulte de l'équilibre entre une interaction attractive d'origine quantique et une interaction répulsive (à courte distance au moins) d'origine électrostatique.

Au niveau microscopique, toutes les interactions sont conservatives, et on peut donc qualitativement associer un profil d'énergie potentielle à cette interaction entre atomes, représenté sur la figure ci-dessous. Ce profil a une allure en puits, la position stable des atomes correspondant à son minimum, (voir le cours de mécanique). La distance l séparant les atomes est appelée **longueur de liaison**. La profondeur du puits ϵ est souvent donnée sous forme de l'**énergie de liaison** $D = N_A |\epsilon|$, qui correspond à l'énergie à fournir à un système pour rompre $6 \cdot 10^{23}$ liaisons (1 mole).



Deuxième point de vue : partage d'électrons

En complément de cette vision mécanique, Gilbert Lewis a proposé en 1916, soit 10 ans avant la théorie quantique et la notion d'orbitale, un autre modèle de la liaison entre deux atomes au sein d'une molécule. C'est le modèle de la liaison covalente qui donne de bons résultats essentiellement pour les éléments des blocs s et p (début de la classification périodique).

Dans ce modèle, lorsqu'un électron est impliqué dans un doublet liant, il ne « gravite » plus librement autour de son atome : il est **localisé** entre les deux atomes.

Une liaison chimique résulte des interactions électriques entre deux atomes. Elle met en jeu les électrons de valence, ceux-ci étant les plus externes à l'atome.

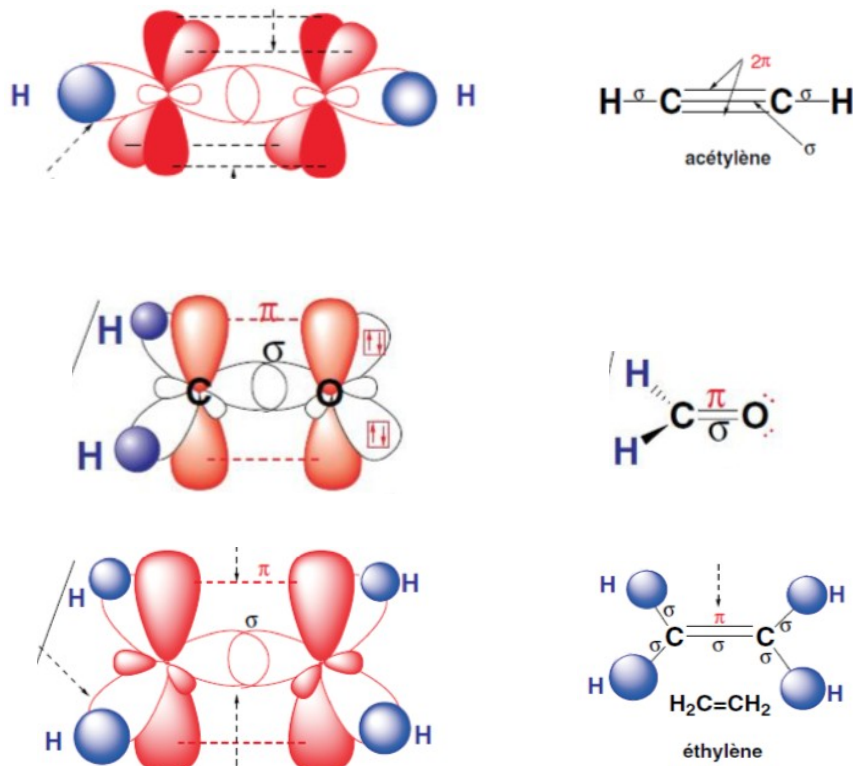
La liaison covalente entre deux atomes résulte de la mise en commun d'une paire d'électrons. Cette paire d'électrons est appelée doublet liant.

Deux atomes peuvent mettre en commun plus de 2 électrons : on a alors une liaison multiple.

Les atomes gardent leur statut d'atome et ne deviennent pas des ions. Il ne s'agit pas d'une liaison ionique.

En effet, toutes les liaisons entre atomes ne sont pas covalentes. Il est parfois plus favorable pour un atome de céder complètement un électron à son partenaire pour former un cation et un anion, ces deux ions restant ensuite liés l'un à l'autre grâce à la force coulombienne. On parle alors de liaison ionique. Pour une telle liaison, l'approche en termes d'énergie potentielle mécanique est plus parlante. (voir cours sur les solides cristallins).

Le modèle quantique des molécules interprète la liaison inter-atomique en terme d'interaction entre certaines orbitales atomiques (recouvrement d'orbitales atomiques).



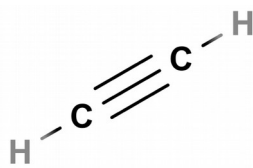
I.2 Le schéma de Lewis

Le modèle de Lewis est un modèle parmi d'autres.

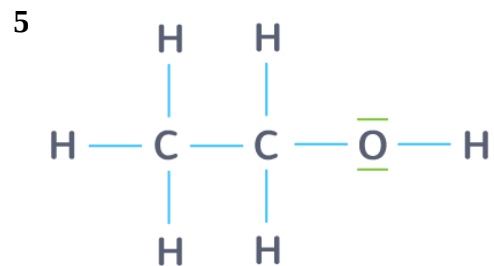
La structure de Lewis consiste **répartir les électrons de valence des atomes mis en jeu dans la molécule.**

Elle est le schéma représentant **l'ensemble des doublets électroniques au sein d'une molécule.** Les électrons de valence qui ne participent pas aux liaisons covalentes sont regroupés en **doublets non liants** ou libres, localisés sur les atomes.

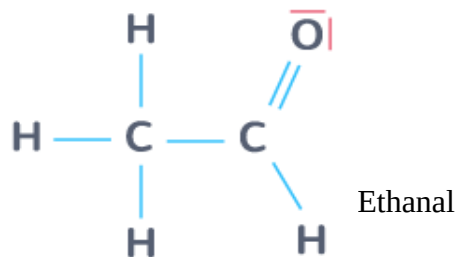
Dans le modèle de Lewis, les électrons sont localisés entre les atomes ou sur les atomes.



Ethyne ou acétylène



Ethanol



Ethanal

I.3 Valence d'un élément chimique

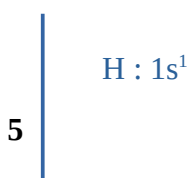
On appelle **valence v** d'un élément chimique, le **nombre de liaisons que peut former cet élément.**

En général, la valence v d'un élément est égal au nombre d'électron(s) nécessaire pour saturer la couche de valence de cet élément (voir règles de stabilité). La valence peut changer (états excités).

Carbone C : $1s^2 2s^2 2p^2$, $v = 4$. ($6 - 2 = 4$ places restantes sur les O.A. p). Ainsi, le carbone forme le plus souvent quatre liaisons covalentes (carbone tétravalent).

Oxygène O : $1s^2 2s^2 2p^4$, $v = 2$. ($6 - 4 = 2$ places restantes sur les O.A. p). Ainsi, l'oxygène forme le plus souvent deux liaisons covalentes.

Déterminer la valence de l'élément chlore Cl ($Z = 17$) et de l'élément hydrogène H ($Z = 1$).





I.4 Rôle des électrons de valence

Seuls les électrons de valence des atomes interviennent dans la formation des liaisons covalentes. Les électrons de cœur sont fermement liés aux noyaux atomiques et ne peuvent donc pas être partagés pour former des liaisons : nous les ignorerons donc par la suite.

I.5 Règles de stabilité

La stabilité, et donc l'inertie chimique, des gaz nobles conduit à la règle de stabilité suivante. Les atomes s'ionisent ou forment des liaisons covalentes de façon à saturer leur couche de valence. **Leurs configurations électroniques tendent alors vers la configuration électronique du gaz noble le plus proche dans la classification périodique.**

L'ion stable formé par l'atome d'oxygène est l'ion O^{2-} . En effet O: $1s^2 2s^2 2p^4$. L'atome d'oxygène doit capter deux électrons pour saturer sa couche de valence il forme $O^{2-} : 1s^2 2s^2 2p^6$ (comme Ne).

Déterminer les ions correspondant à ${}_3\text{Li}$; ${}_9\text{F}$; ${}_{12}\text{Mg}$; ${}_{13}\text{Al}$

Cette règle est la règle de l'octet (et la règle du duet). L'hydrogène cherche à s'entourer de deux électrons (duet d'électrons) et en général, les atomes des blocs s et p cherchent à s'entourer de quatre doublets électroniques c'est-à-dire d'un octet d'électrons.

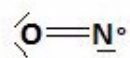
la règle de l'octet et la règle du duet.

Chaque atome tend vers la configuration électronique la plus stable : en s'associant, ils tendent vers la configuration électronique du gaz rare le plus proche dans la classification périodique. Dans une molécule ou un ion, les atomes s'associent de façon à ce que chacun d'eux soit entouré de huit électrons. L'atome d'hydrogène obéit à la règle du duet en s'entourant de 2 électrons au maximum.

Exceptions à la règle de l'octet :

– électron célibataire : Lorsqu'il y reste un électron non apparié (\bullet). Les composés correspondant sont appelés **radicaux**.

Exemple :

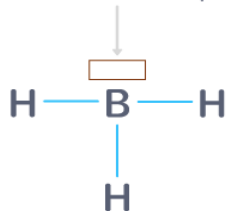


monoxyde d'azote

7 électrons autour de N au lieu de 8.

– Déficience d'électrons par rapport à l'octet : Lorsqu'il manque un doublet pour satisfaire l'octet, on représente ce déficit par une **lacune électronique** (\square).

Lacune électronique

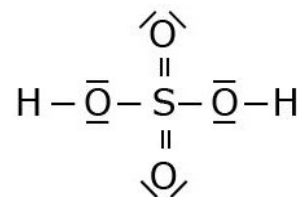


6 électrons autour de B au lieu de 8.

borane

7

– Extension de l'octet : à **partir de la 3ème période de la classification périodique**, les atomes peuvent s'entourer de plus de huit électrons : les composés sont dits **hypervalents**. (intervention des sous-couches d et f).



6 doublets (12 électrons) au lieu de 4 doublets (8 électrons) pour S.

acide sulfurique H_2SO_4 .

II METHODES

Dans ce paragraphe, on indique deux méthodes pour déterminer le schéma de Lewis d'une molécule à partir de sa formule brute. Ces méthodes ne garantissent pas un résultat systématiquement correct.

II-1 Méthode simple

Compléter le tableau (électrons de valence)

H								He
Li	Be	B	C	N	O	F		Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl		Ar

Sur **la ligne 1**, on trouve les éléments chimiques : **H, He**.

Voici un exemple de phrase mnémotechnique pouvant aider à mieux retenir les éléments chimiques de la ligne 1 : « **Ho Hé !** »

Sur **la ligne 2**, on trouve les éléments chimiques : **Li, Be, B, C, N, O, F, Ne**.
Voici un exemple de phrase mnémotechnique pouvant aider à mieux retenir les éléments chimiques de la ligne 2 : « **Lili Berça Bébé Chez Notre Oncle François Nestor** »

Sur **la ligne 3**, on trouve les éléments chimiques : Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar.
Voici un exemple de phrase mnémotechnique pouvant aider à mieux retenir les éléments chimiques de la ligne 3 : « **Napoléon Mangea Allègrement Six Poulets Sans Claquer des Articulations (ou d'Argent)** »

Étape 1 : squelette.

Représenter sur la feuille les atomes en dessinant leur configuration de valence. Chaque électron de valence de l'atome est représenté par un point, qui a vocation à rejoindre un autre point d'un autre atome pour former un doublet liant. Pour les atomes de la deuxième période (et seulement eux), qui doivent absolument respecter la règle de l'octet, le nombre de doublets liants formés par l'atome ne peut pas être supérieur à 4. Si l'atome compte plus que 4 électrons de valence, il formera d'autant moins de doublets liants et d'autant plus de doublets non liants. On représente alors directement les points qui ne se lieront pas sous forme de doublets non liants.

Étape 2 : liaisons.

En respectant le squelette de la molécule, appairer les électrons (les points) des différents atomes pour dessiner les doublets liants (les liaisons).

Étape 3 : charges formelles.

Compter le nombre effectif d'électrons de chaque atome au sein de la molécule en considérant que les deux électrons du doublet liant passent la moitié du temps « sur » chaque atome, ou de façon équivalente qu'un électron parmi les deux du doublet est « rattaché » à chaque atome ; un doublet non liant ou un électron célibataire appartient à l'atome sur lequel il est localisé.

Étape 4, vérification :

- ◁ Il doit y avoir au moins une liaison entre chaque atome de la molécule.
- ◁ Le nombre total de doublets dans la molécule doit être égal à celui calculé initialement.
- ◁ L'hydrogène doit respecter la règle du duet, les atomes de la deuxième période celle de l'octet.
- ◁ Il ne doit pas rester d'électron non-apparié dans la molécule (excepté, un radical: au plus un seul électron) .

Dans le cas où ces vérifications (et d'éventuelles corrections) ne seraient pas concluantes, passer à la méthode générale. *Une des raisons pour lesquelles cette méthode rapide peut ne pas conduire au résultat est qu'elle présuppose que chaque atome apporte un électron dans chaque liaison ... mais ce n'est pas le cas dans les liaisons de coordination ou un atome peut fournir un doublet pour combler une lacune électronique.*

Déterminer par cette méthode les structures de Lewis des :

- gaz naturels : CH_4 (méthane), C_2H_6 (éthane), C_3H_8 (propane), C_4H_{10} (butane)
- alcools (présence du groupe $-\text{OH}$) : CH_4O (méthanol), $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (éthanol)
- acides carboxyliques (présence du groupe $-\text{COOH}$): HCOOH (acide méthanoïque), CH_3COOH (acide éthanoïque)
- alcènes et alcynes : C_2H_4 (éthène), C_3H_6 (propène), C_2H_2 (éthyne)
- autres gaz et solvants : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ (éther diéthylique), CH_3COCH_3 (acétone)
- amines primaires (formule : R-NH_2) : CH_3NH_2 (méthanamine), $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ (éthanamine), $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ (propanamine)

II-2 Autre méthode

Molécules

À partir de la position des atomes dans le tableau périodique, on détermine le nombre de liaisons covalentes à établir pour acquérir la structure stable du gaz noble le plus proche. Celles-ci sont établies en mettant en commun certains des électrons de valence. Les électrons de valence restants éventuellement, s'associent en doublets non liants.

Ions monoatomiques

À partir de la position des atomes dans le tableau périodique, on détermine le nombre d'électrons à gagner ou à perdre pour atteindre la structure stable du gaz noble le plus proche. On comptabilise les électrons de valence et on répartit les doublets non liants ou les lacunes électroniques le cas échéant. La charge de l'ion est inscrite, cerclée, à côté du symbole de l'élément.

Ions polyatomiques

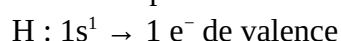
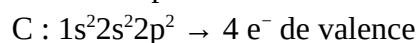
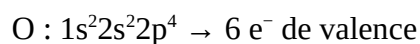
On raisonne de la même manière que pour les molécules, puis on répartit les liaisons covalentes nécessaires pour former l'entité. On répartit ensuite les doublets non liants éventuels. On compare au nombre de doublets liants et non liants établis par l'atome quand il est neutre, et on détermine ainsi la charge éventuelle de l'élément dans la structure.

Obtention de la représentation de Lewis d'une molécule

1. Décompter le nombre total N_e d'électrons de valence mis en commun par les atomes constituant la molécule :
2. En déduire le nombre de doublets (ou paires) électroniques à répartir : $D = N_e/2$ si N_v est pair sinon $(N_e - 1)/2$ doublets et 1 électron célibataire.
3. Placer au centre de l'entité l'(ou les) atome(s) de valence la plus élevée. Les atomes monovalents se trouvent nécessairement aux extrémités de la molécule.
4. Former des liaisons simples entre les atomes centraux et leurs voisins. A ce stade, la règle du duet est vérifiée pour les atomes d'hydrogène (nécessairement terminaux).
5. Compléter l'octet des atomes terminaux monovalents par des doublets non liants.
6. Utiliser les doublets restants (et l'électron célibataire quand N_e est impair) sur les atomes centraux en commençant par ceux de plus petite valence : ces doublets peuvent être non liants ou servir à envisager une (ou plusieurs) liaison(s) multiple(s) pour que chaque atome respecte au mieux sa valence.
7. Compléter au mieux l'octet des atomes terminaux non monovalents. Le respect de la règle de l'octet est prioritaire sur celui de la valence : on pourra être amené à transformer un doublet non liant sur un atome central en liaison multiple.
8. Attribuer à chaque atome sa charge formelle éventuelle.

Exemple CH_3O^-

1. Calculer le nombre d'électrons de valence N_e



D'où :

$$N_e = 1 \times 4 + 1 \times 6 + 3 \times 1 + 1 = 14 e^-$$

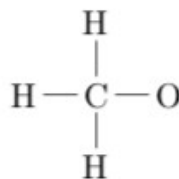
2. En déduire le nombre de doublets à répartir. *Dans le cas d'un ion, il ne faut pas oublier de soustraire ou d'ajouter le nombre de charges de l'ion.* Si N_v est pair : on doit répartir $N_v/2$ doublets sinon $(N_v - 1)/2$ doublets et 1 électron célibataire.

$$14/2 = 7 \text{ doublets disponibles.}$$

3. Faire une hypothèse sur l'enchaînement des atomes (on veillera à mettre H en bout de chaîne et les atomes les moins électronégatifs au centre). Il y a toujours un atome central dans la molécule ou l'ion étudié (dans le programme de TSI). Les autres atomes sont les atomes externes. Il faut alors faire un schéma où l'atome central est au milieu et les atomes externes autour. Dans le cas où l'édifice étudié est un acide, l'hydrogène doit être lié à un oxygène si O est présent, sinon (cas d'absence de O), l'hydrogène doit être lié à l'atome central. On forme ensuite des liaisons simples entre les atomes en utilisant les doublets disponibles.

CH_3O^- n'est pas un acide \Rightarrow les hydrogènes sont directement liés à l'atome central (qui est ici le carbone C) et pas à l'oxygène.

On obtient :

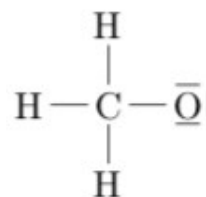


4. On complète ensuite l'octet de chaque atome externe en lui ajoutant le nombre de doublets non liants nécessaires, puisés dans le stock des doublets disponibles.

Pour notre exemple, cela donne :

2 électrons pour les H et 8 électrons pour O.

(7 doublets répartis).



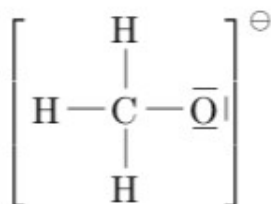
5. On reporte ensuite tous les doublets disponibles restant et éventuellement l'électron célibataire si N_e est impair sur l'atome central et on examine s'il satisfait la règle de l'octet.

Avec CH_3O^- : il n'y a plus rien à faire ici car tous les doublets disponibles ont été utilisés (7 sur 7). On remarque que l'octet de C est complet.

6. Dans le cas où l'octet de l'atome central ne serait pas complet, on envisage une ou plusieurs liaisons multiples en se servant des doublets non liants sur les atomes externes pour compléter cet octet.

Avec CH_3O^- : rien à faire car c'est fini depuis le point 4.

On termine la représentation de Lewis en entourant l'édifice avec deux crochets et en indiquant sa charge électrique globale.



Exemple L'acide formique : HCOOH (on précise que la molécule contient une liaison $\text{O} - \text{H}$ et qu'elle ne présente pas de charges formelles)

Exemple Le monoxyde d'azote : NO (pas de charges formelles)

Remarque :

On calcule, de manière théorique (donc formelle), le nombre N_a d'électrons de valence attribués à chaque atome dans la molécule selon les règles suivantes :

Chaque paire d'électrons liante est partagée équitablement entre les deux atomes qu'elle relie.

Les électrons d'un doublet non liant appartiennent en propre à l'atome sur lequel il se situe.

On définit alors le nombre de charge formelle z_f de chaque atome :

$z_f = N_v - N_a$ où N_v est le nombre réel d'électrons de valence de l'atome.

Si $z_f > 0$, l'atome porte z_f charges positives. Si $z_f < 0$, l'atome porte $|z_f|$ charges négatives.

Dans une molécule, la somme des charges formelle doit être nulle.

III PROPRIETES PHYSIQUES DES LIAISONS COVALENTES

III-1 Longueur de liaison

La longueur de liaison covalente A-B est égale à la distance d_{AB} entre le noyau de l'atome A et le noyau de l'atome B liés par liaison covalente.

La longueur de liaison dépend principalement de deux paramètres :

- la multiplicité de la liaison : la liaison simple est toujours plus longue que la liaison double, elle même plus longue d'une liaison triple.

- la taille des atomes : plus les atomes sont grands, plus la longueur de liaison est grande.

Exemple :

$d(\text{C}-\text{C}) = 154 \text{ pm}$ $d(\text{C}=\text{C}) = 134 \text{ pm}$ $d(\text{C}\equiv\text{C}) = 120 \text{ pm}$

$d(\text{C}-\text{O}) = 143 \text{ pm}$ $d(\text{C}=\text{O}) = 120 \text{ pm}$ $d(\text{C}\equiv\text{O}) = 113 \text{ pm}$

On donne ci-dessous les longueurs des liaisons simples les plus communes. Il s'agit de valeurs moyennes compte tenu de l'influence que peut avoir l'environnement moléculaire sur une liaison particulière.

liaison	C - H	N - H	O - H	C - F	C - Cl	C - C	C - N	C - O
Longueur (Angström)	1,07	1,01	0,96	1,35	1,77	1,54	1,47	1,43

Liaison	C=C	C=N	C=O	N=O
Longueur (Angström)	1,34	1,30	1,22	1,21

liaison	C ≡ C	C ≡ N
Longueur (Angström)	1,20	1,16

III-2 Energie de la liaison

L'énergie de la liaison covalente A-B est l'énergie qu'il faut fournir pour dissocier une molécule A-B à l'état gazeux à l'état gazeux en atomes neutres A et B à l'état gazeux.

Exemples :

$$E(\text{C-C}) = 345 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$E(\text{C=C}) = 605 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$E(\text{C-O}) = 355 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$E(\text{C=O}) = 745 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$E(\text{C}\equiv\text{C}) = 815 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$E(\text{C}\equiv\text{O}) = 1080 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

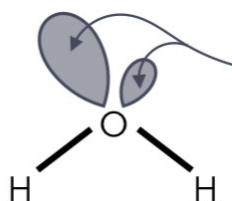
III-3 Orientation des liaisons

La représentation de Lewis permet d'identifier le nombre et la position des doublets liants et non liants dans une molécule mais ne donne aucune indication sur la géométrie de celle-ci.

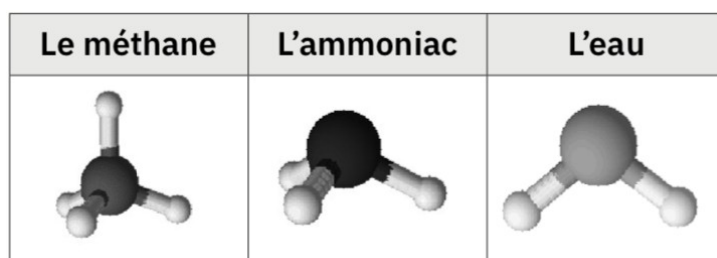
La minimisation des forces de répulsion des doublets au sein d'une molécule, entraîne une situation d'équilibre qui confère une géométrie spatiale particulière à cette molécule.

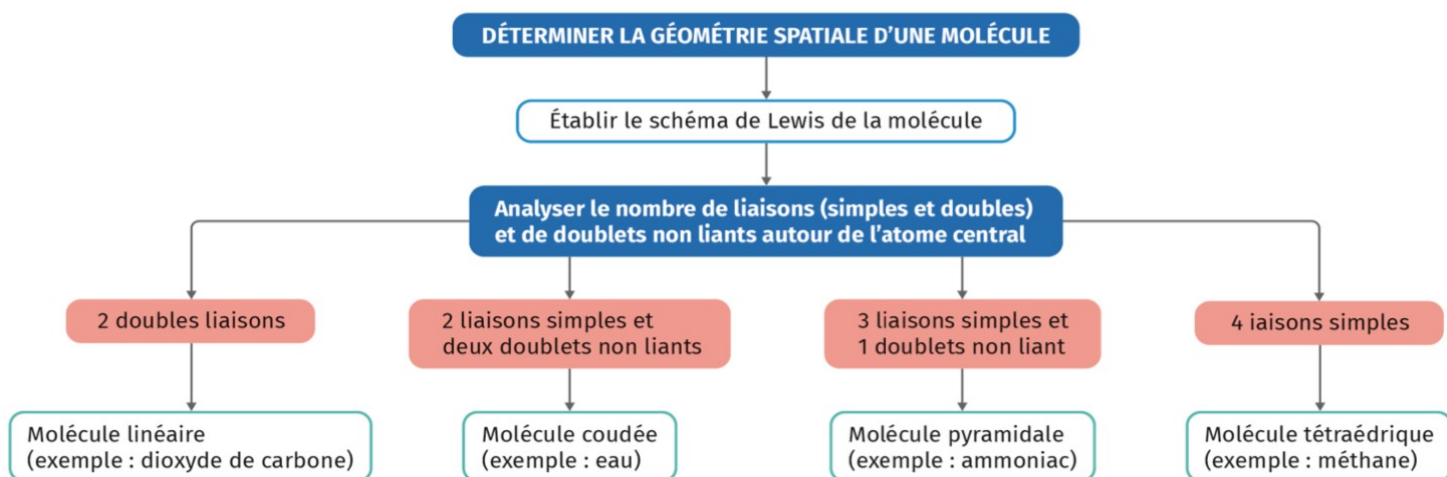
La loi de Coulomb précise la loi de répulsion (attraction) électrique entre entités chargées de même signe (de signes contraires). Or, les doublets d'électrons sont tous chargés négativement. Il y a donc répulsion électrique entre tous les doublets d'une molécule. Ils se repoussent au maximum pour trouver leur place.

On peut en déduire la répartition spatiale des doublets d'électrons dans une molécule possédant un atome central entouré de quatre doublets, liants ou non liants. Les quatre doublets d'électrons s'orientent vers les sommets d'un tétraèdre dont l'atome central occupe le centre. Ainsi, la molécule de méthane a une forme tétraédrique. De même, on en déduit que la molécule d'ammoniac est pyramidale et la molécule d'eau, coudée.



Encombrement spatial des doublets non liants.





IV MOLECULE POLAIRE OU APOLAIRE

IV-1 Électronégativité des atomes

<https://youtu.be/WU7Ah0fhth4>

L'électronégativité d'un élément est la tendance d'un élément à attirer le doublet d'une liaison covalente dans laquelle il est engagé.

- L'électronégativité des éléments augmente lorsque l'on se déplace de gauche à droite dans une période (ligne) du tableau périodique des éléments.
- Et l'électronégativité des éléments augmente lorsqu'on se déplace de bas en haut dans une famille (colonne) du tableau périodique des éléments.

La figure suivante représente le tableau périodique avec les nombres correspondant à l'électronégativité dans l'échelle de Pauling. Il est important de noter qu'il n'y a pas de données pour certains éléments des gaz nobles et pour plusieurs des éléments les plus récemment découverts. Les données ne sont disponibles pour aucun des trois atomes de gaz noble les plus légers, et il n'y a pas non plus de données pour les éléments les plus lourds et les moins stables qui forment la ligne du bas dans le tableau périodique. Le francium et le césium se trouvent dans le coin inférieur gauche du tableau périodique, et ils ont les valeurs d'électronégativité les plus basses de tous les éléments chimiques. Le fluor se trouve près du coin supérieur droit du tableau périodique et, actuellement, il a la valeur d'électronégativité de Pauling mesurée la plus élevée.

- Laquelle des molécules diatomiques suivantes est susceptible d'avoir la plus grande différence d'électronégativité entre ses atomes ?

a) HBr , b) O₂, c) CO, d) CsF et e) HF.

Données :

Elément	Électronégativité de Pauling
F	3,98
O	3,44
Br	2,96
C	2,55
H	2,20
Cs	0,79

IV-2 Liaison polarisée

Une molécule est un assemblage d'atomes liés entre eux par des liaisons de covalence. X et Y sont deux atomes liés dans la molécule. Si X et Y ont des électronégativités différentes, l'élément le plus électronégatif attire à lui les électrons de la liaison covalente. **Cette liaison est polarisée** et constitue un **dipôle électrostatique**.

La liaison sera considérée comme polaire si la différence entre les électronégativités des deux atomes liés est supérieure à 0,4. Le nuage électronique de la liaison covalente est alors délocalisé vers l'atome le plus électronégatif. L'atome le plus électronégatif porte une charge partielle négative notée δ^- , et l'autre porte une charge partielle δ^+ . Ces charges partielles sont représentées sur le schéma de la liaison covalente, à côté des atomes concernés.

Type de liaison	Différence d'électronégativité	Exemples de molécules
Covalente pure	0	Dihydrogène gazeux (H ₂)
Covalente non polaire	Inférieure à 0,4	Méthane (CH ₄)
Covalente polaire	Entre 0,4 et 1,7	Fluorure d'hydrogène (HF)
Ionique	Supérieure à 1,7	Fluorure de sodium (NaF)

Prévoir la polarisation d'une liaison à partir des électronégativités comparées des deux atomes mis en jeu.

Exercices :

Calculer la différence d'électronégativité entre les différents atomes pour les liaisons C—H ; C—Cl ; C—O ; O—H . Comment qualifier chacune de ces liaisons? Justifier.

Indiquer les charges partielles éventuelles sur les liaisons précédentes.

En vous aidant des modèles moléculaires, que dire, le cas échéant, de la position des barycentres des charges partielles positives et négatives dans les molécules de formule CH₄, CO₂, CCl₄, CH₂Cl₂, CH₂O et H₂O ?

On constate que les molécules constituées uniquement de liaisons apolaires, ou dont les barycentres des charges partielles positives et négatives coïncident, sont apolaires (molécules de formule CH₄, CO₂ et CCl₄).

Les molécules dont les barycentres des charges partielles positives et négatives ne coïncident pas sont polaires (molécules de formule CH₂Cl₂, CH₂O et H₂O).

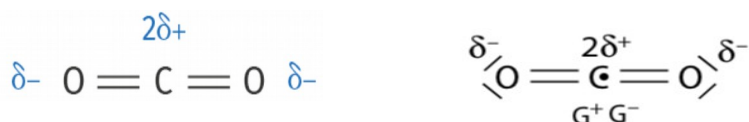
Une molécule est donc polaire si elle est constituée de liaisons polaires (mettant en jeu des atomes d'électronégativités suffisamment différentes) et si le barycentre des charges partielles négatives ne coïncide pas avec le barycentre des charges partielles positives.

Si la molécule est constituée de liaisons toutes apolaires ou si la forme de la molécule est telle que le barycentre des charges partielles positives coïncide avec le barycentre des charges partielles négatives, alors la molécule est apolaire.

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.

l'électronégativité de l'atome d'hydrogène vaut 2,20 sur l'échelle de Pauling, celle de l'atome d'oxygène vaut 3,44. L'atome d'oxygène est plus électronégatif que l'atome d'hydrogène, les électrons seront davantage attirés par l'atome d'oxygène.

La différence de polarité des molécules d'eau et de dioxyde de carbone s'explique par la géométrie de leur molécule, respectivement coudée et linéaire. La forme coudée implique que le centre des charges partielles négatives ne sera pas superposé au centre des charges partielles positives. La géométrie d'une molécule permet de comprendre ses propriétés.

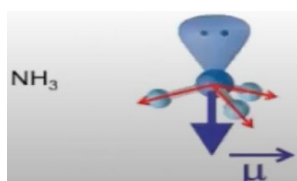


Les deux barycentres étant confondus, la molécule CO_2 est apolaire.



Dans la molécule H_2O , le barycentre des charges partielles négatives se situe au niveau de l'atome O, et le barycentre des charges partielles positives se trouve à équidistance des deux atomes d'hydrogène

<https://youtu.be/bjIVCedAtvE>



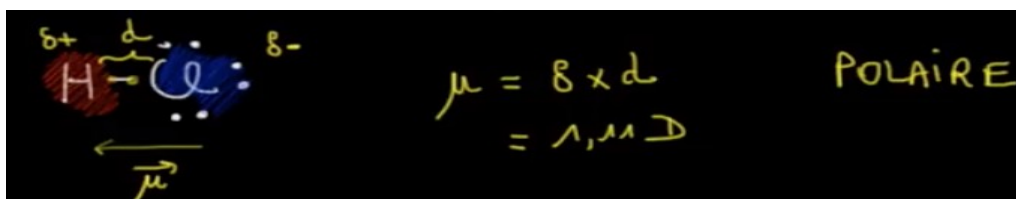
Exemples:

la molécule de chlorure d'hydrogène HCl est constituée d'un atome d'hydrogène lié à un atome de chlore par une liaison covalente. Or, l'atome de chlore est beaucoup plus électronégatif que l'hydrogène. Il attire vers lui le doublet de la liaison : on dit que la liaison H – Cl est polarisée.

Cette polarisation fait apparaître :

- un excédent de charge négative sur l'atome de chlore (représente une charge partielle) ;
- un excédent de charge positive sur l'atome d'hydrogène.

Molécule plane qui correspond à un dipôle:



La molécule de chlorure d'hydrogène a un caractère dipolaire : elle constitue un **dipôle électrique**. Un dipôle électrique est l'ensemble constitué par 2 charges électriques opposées et séparées par la distance d .

Ce **moment dipolaire** est représenté par un vecteur \vec{p} (ou μ) colinéaire à la liaison et **orienté du pôle – vers le pôle +** du dipôle. Le moment dipolaire s'exprime en Debye (symbole D).

Pour la molécule de chlorure d'hydrogène : $p(\text{H} - \text{Cl}) = 1,1 \text{ D}$.

Définition :

Une liaison covalente est polarisée lorsque les deux atomes liés ont des **électronégativités différentes**.

Comment détermine-t-on la polarité des molécules ?

Une molécule, entre eux atomes A et B, est polarisée si ces deux atomes ont des électronégativités différentes. Plus la différence d'électronégativité est importante, plus la liaison est polarisée, et plus le moment dipolaire $p(\text{A} - \text{B})$ est grand. Une molécule diatomique constituée de deux atomes identiques est **apolaire**. Une molécule diatomique constituée de deux atomes différents est généralement **polaire**.

Cas de la molécule d'eau H₂O

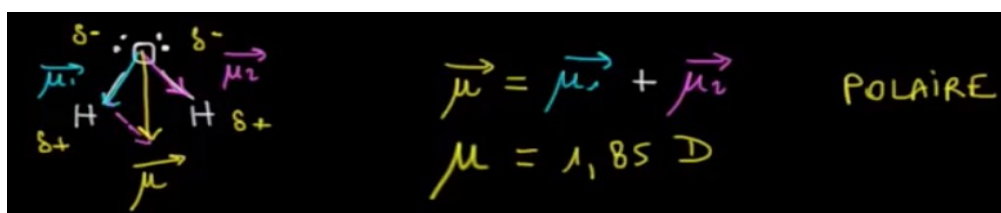
L'oxygène est plus électronégatif que l'hydrogène. Les deux liaisons covalentes O –H d'une molécule d'eau sont polarisées. Le moment dipolaire de la liaison O –H est tel que $p(\text{H-O}) = 1,5 \text{ D}$. Les électrons symbolisés par les flèches rouges sont attirés vers l'atome le plus électronégatif, ici l'atome d'oxygène.

Le moment dipolaire résultant est égal à la somme vectorielle des moments dipolaires des deux liaisons O – H.

Comme la molécule d'eau est coudée, le moment dipolaire résultant n'est pas nul : le barycentre (le milieu) des charges positives **n'est pas confondu** avec le barycentre des charges négatives.

Remarque : la molécule d'eau a un moment dipolaire $p(\text{H}_2\text{O}) \approx 1,8 \text{ D}$.

La molécule présente un caractère dipolaire : c'est une molécule **polaire**.



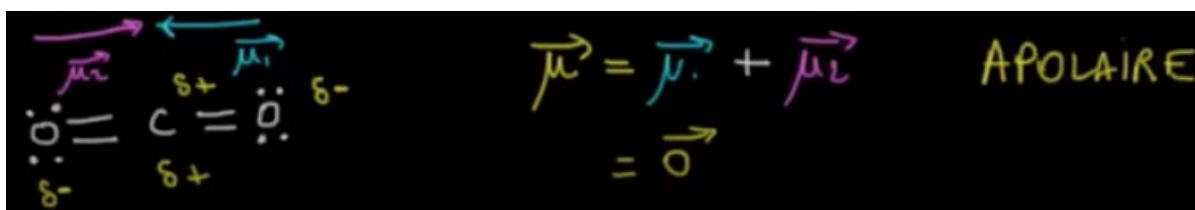
Cas de la molécule de dioxyde de carbone CO₂

L'oxygène est plus électronégatif que le carbone. Les deux liaisons covalentes O =C d'une molécule de dioxyde de carbone sont polarisées.

Il en résulte l'apparition de charges partielles sur chaque atome d'oxygène et d'une charge partielle 2 sur l'atome de carbone.

Comme la molécule de dioxyde de carbone est linéaire, le moment dipolaire résultant est nul : le barycentre (le milieu) des charges positives **est confondu** avec le barycentre des charges négatives.

La molécule de dioxyde de carbone est une molécule **apolaire**.



La différence de polarité des molécules d'eau et de dioxyde de carbone s'explique par la géométrie de leur molécule, respectivement coudée et linéaire. La forme coudée implique que le centre des charges partielles négatives ne sera pas superposé au centre des charges partielles positives. La géométrie d'une molécule permet de comprendre ses propriétés.

PLAN

I STRUCTURE DES IONS ET MOLECULES

I.1 Le modèle de la liaison covalente

I.2 Le schéma de Lewis

I.3 Valence d'un élément chimique

I.4 Rôle des électrons de valence

I.5 Règles de stabilité

II METHODE

II-1 Méthode simple

II-2 Autre méthode

III PROPRIETES PHYSIQUES DES LIAISONS COVALENTES

III-1 Longueur de liaison

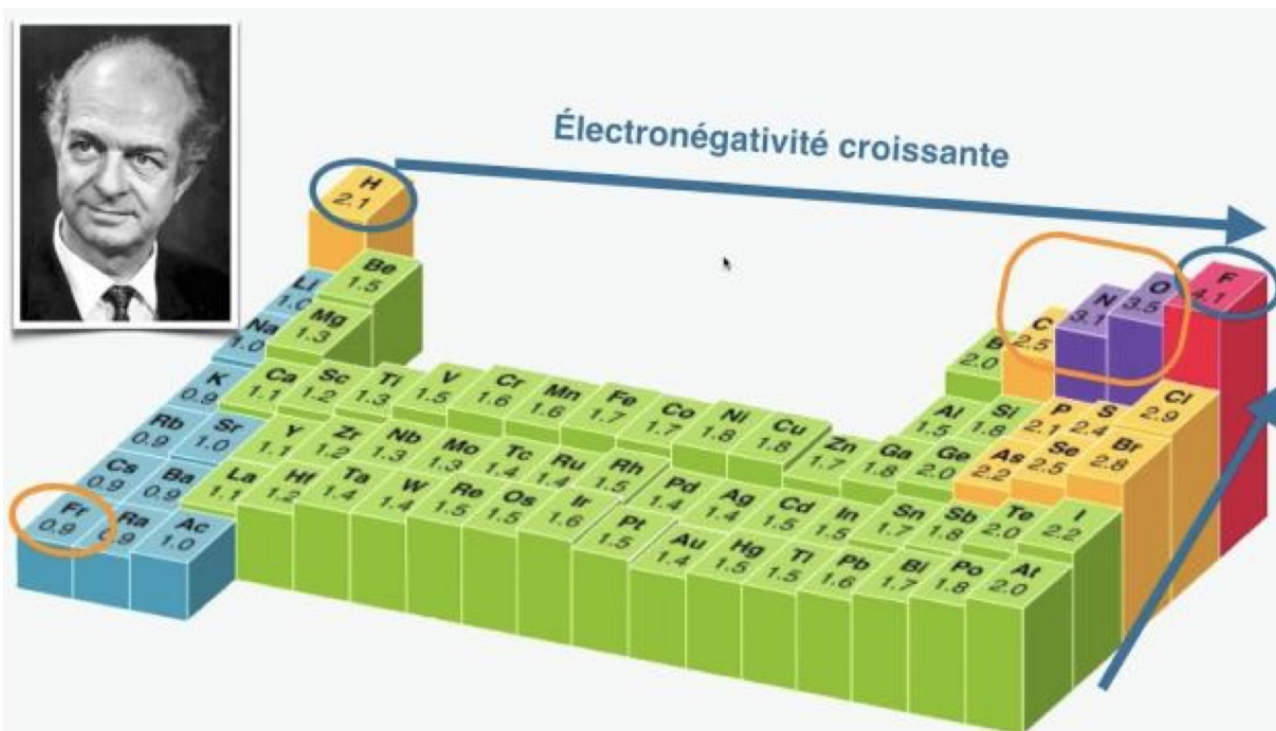
III-2 Energie de la liaison

III-3 Orientation des liaisons

IV MOLECULE POLAIRE OU APOLAIRE

IV-1 Électronégativité des atomes

IV-2 Liaison polarisée



- Echelle de Pauling d'électronégativité des éléments en 3D