

Atomes et molécules

Plan du cours

I Atomes	2
I.A Électrons, protons et neutrons	2
I.B Configuration électronique d'un atome.	3
I.C Tableau périodique des éléments	3
II Structure des molécules	5
II.A Liaison covalente	5
II.B Charge formelle	6
II.C Règles empiriques de stabilité.	6
II.D Schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion	7
II.E Géométrie des molécules	9
III Polarité	10
III.A Électronégativité.	10
III.B Polarisation d'une liaison	11
III.C Moment dipolaire	12
III.D Polarisabilité.	12
IV Interactions intermoléculaires	13
IV.A Liaisons de van der Waals.	13
IV.B Liaisons hydrogène	14
IV.C Conséquences sur les températures de changement d'état.	15
IV.D Conséquences sur la solubilité et la miscibilité	15

(R) Résultat à connaître par cœur.

(M) Méthode à retenir, mais pas le résultat.

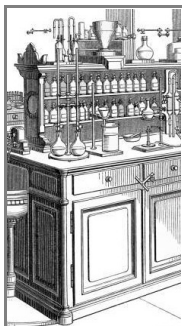
(D) Démonstration à savoir refaire.

(Q) Aspect qualitatif uniquement.

Les paragraphes sans mention en marge sont là pour faciliter votre compréhension ou pour votre culture mais n'ont pas forcément besoin d'être appris en tant que tel.

À l'échelle **macroscopique** ($\simeq$ échelle humaine), la matière est décrite par des **espèces chimiques** possédant des propriétés physico-chimiques caractéristiques : températures de changement d'état, masse volumique, réactivité, etc. À l'échelle **microscopique**, on la décrit par des « assemblages » d'**entités chimiques** (atomes, molécules, ions), dont la structure microscopique permet de rationaliser (c'est-à-dire interpréter et prédire) les propriétés macroscopiques observées. Ce chapitre d'introduction à la chimie a pour but de revoir et approfondir ce que vous connaissez déjà sur ce sujet.

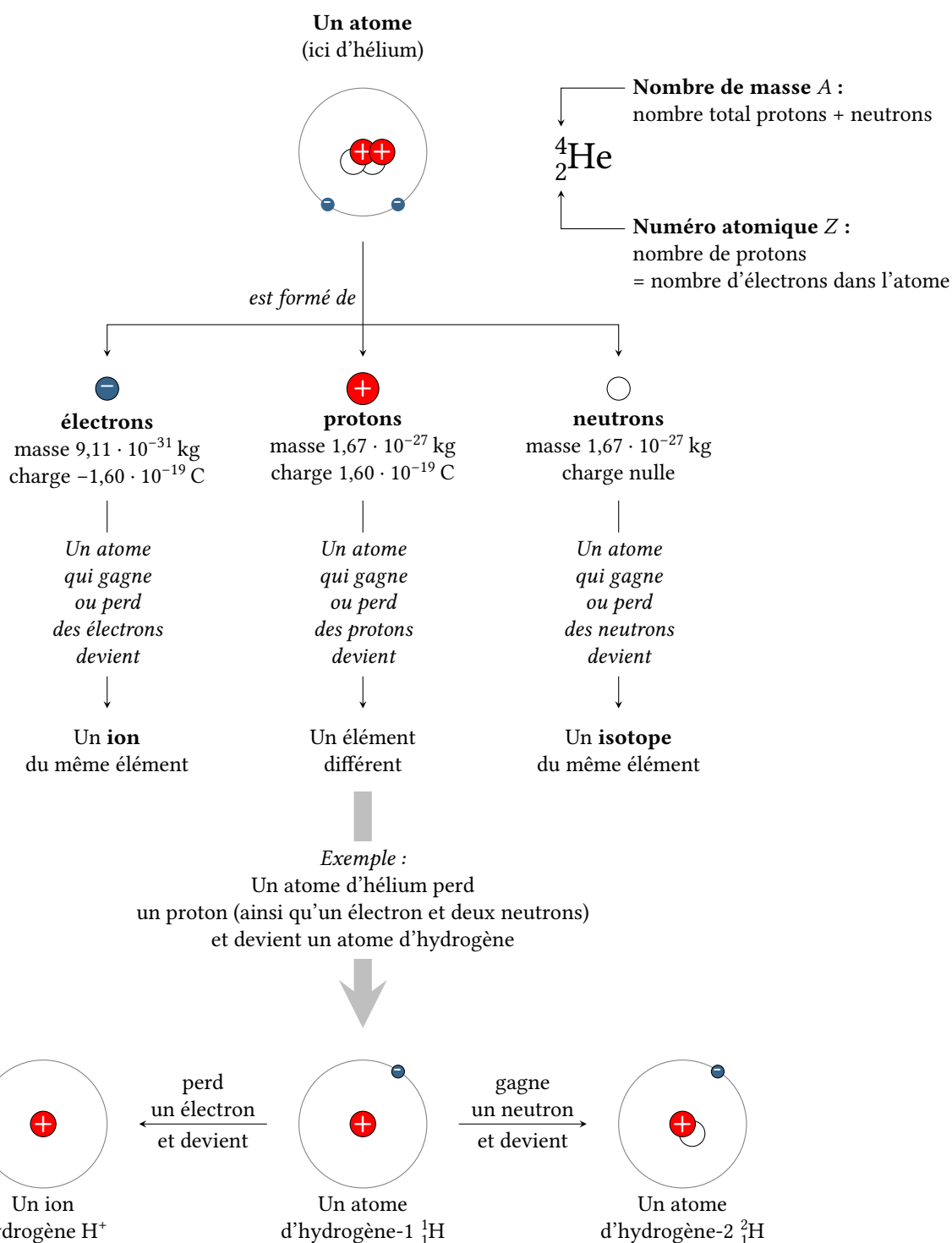
I - Atomes



Un peu d'histoire : Les Grecs de l'Antiquité, comme Démocrite, ont imaginé l'atome comme une particule indivisible constituant toute matière. Cette idée resta néanmoins une spéculation philosophique pendant des siècles. La validation scientifique de cette intuition ne survint qu'au début du XIX^e siècle avec John Dalton. Ses travaux sur les proportions chimiques établirent la théorie atomique moderne, posant les atomes comme éléments de base des substances chimiques. Cependant, cette théorie fut longtemps controversée, et ce n'est qu'avec les découvertes en physique nucléaire et les travaux d'Albert Einstein et Jean Perrin sur le mouvement brownien au début du XX^e siècle que l'existence des atomes fut définitivement acceptée.

I.A - Électrons, protons et neutrons

R



Application 1 : Isotopes ou éléments différents ?

corrigé p. 17

Les noyaux ci-dessous sont-ils des isotopes ou des éléments différents ?

1 - ($Z = 29, A = 65$) et ($Z = 29, A = 63$)2 - ($Z = 29, A = 65$) et ($Z = 30, A = 65$).**I.B - Configuration électronique d'un atome**

Ordre de remplissage	Couche et sous-couche	Nombre d'électrons
❶	1s	max 2
❷	2s	max 2
❸	2p	max 6
❹	3s	max 2
❺	3p	max 6
❼	3d	max 10
❻	4s	max 2
	...	

Les électrons se répartissent en **couches** et **sous-couches**.

- les couches sont repérées par un entier strictement positif : 1, 2, 3, etc.
- les sous-couches sont repérées par une lettre : dans l'ordre s, p, d, f, etc.
- la n -ième couche compte n sous-couches.

La **configuration électronique** d'un atome donne la répartition de ses électrons dans les différentes couches et sous-couches.

⚠⚠⚠ **Attention !** Ne pas chercher à généraliser l'ordre de remplissage des sous-couches, qui devient plus complexe ensuite : p.ex. la sous-couche 4s est remplie *avant* la sous-couche 3d. Seule la configuration des éléments des trois premières lignes du tableau périodique figure au programme de MPSI.

Application 2 : Configurations électroniques

corrigé p. 17

Donner la configuration électronique des atomes suivants : carbone C ($Z = 6$), oxygène O ($Z = 8$), silicium Si ($Z = 14$), argon Ar ($Z = 18$).

Électrons de cœur et de valence : Seuls certains des électrons d'un atome sont susceptibles d'être impliqués dans la formation d'ions et/ou de liaisons chimiques : on les appelle les **électrons de valence**. Les autres électrons sont appelés **électrons de cœur**.

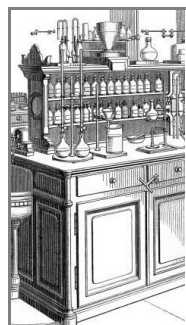


Le nombre d'électrons de valence des atomes des trois premières lignes du tableau périodique, est égal au nombre d'électrons se trouvant dans la couche ayant n maximal.

Application 3 : Électrons de valence

corrigé p. 17

Identifier les électrons de valence sur les exemples de l'application précédente.

I.C - Tableau périodique des éléments

Un peu d'histoire : Le tableau périodique des éléments a été créé en 1869 par Dmitri Mendeleïev, chimiste russe né en 1834 et décédé en 1907. Il y a organisé les éléments selon leur masse atomique et leurs propriétés chimiques. Mendeleïev a eu l'intuition remarquable de laisser des espaces vides pour des éléments encore inconnus, prédisant leurs propriétés. Avec le temps, la découverte de ces nouveaux éléments a confirmé ses prédictions. Au XX^e siècle, le tableau périodique a été révisé pour refléter la structure électronique des atomes, progressivement comprise dans les années 1920. Il s'appuie désormais sur le numéro atomique plutôt que la masse, et compte aujourd'hui 118 éléments. Les éléments les plus lourds, souvent instables, ont été produits artificiellement et observés indirectement par leur désintégration radioactive.

Les lignes du tableau périodique sont parfois appelées **périodes** et ses colonnes **familles**. Bien que pas directement exigible, il est souhaitable que vous en connaissiez les trois premières lignes, en utilisant par exemples des phrases mnémotechniques :

- deuxième ligne : « Lili Berçait Boris Chez Notre Oncle Florent Nestor »
- troisième ligne : « Napoléon Mangeait Allègrement Six Poulets Sans Claquer d'Argent ».

Attention dans la deuxième phrase, le dernier élément de la ligne est bien l'argon, pas l'argent.

I.C.1 - Position dans le tableau périodique et configuration électronique

Observations :

- ▷ similitude entre les configurations de deux éléments de la même ligne, p.ex. C et O, ou Si et Ar ;
- ▷ similitude entre les configurations de deux éléments de la même colonne, p.ex. C et Si.

⇒ Généralisation :

Tous les éléments d'une même ligne ont la même couche n en cours de remplissage.

Tous les éléments d'une même colonne ont une sous-couche de même type en cours de remplissage, et celle-ci compte le même nombre d'électrons.

Le tableau périodique se décompose en **blocs**, selon le type de sous-couche en cours de remplissage.

Tous les éléments d'une même colonne comptent le même nombre d'électrons de valence, égal au numéro de la colonne sans tenir compte du bloc d .

Les frontières entre blocs correspondent aux décrochements dans le tableau périodique.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Bloc s
 Bloc d
 Bloc p
 Bloc f

Figure 1 – Décomposition en blocs du tableau périodique. La configuration de tous les éléments p.ex. du bloc p se termine par une sous-couche de type p en cours de remplissage.

Exception : l'hélium! Configuration $1s^2$ et pourtant dans la colonne des configurations np^6 .
Analogie de configuration : couche totalement pleine.

Espace 1

Application 4 : Électrons de valence (bis)

corrigé p. 17

En s'appuyant exclusivement sur le tableau périodique, déterminer le nombre d'électrons de valence de l'azote N, du calcium Ca et de l'iode I.

I.C.2 - Familles chimiques

Une colonne du tableau périodique forme une **famille chimique**. Tous les éléments d'une même famille ont le même nombre d'électrons de valence, et (donc) des propriétés chimiques semblables. La plupart portent un nom, souvent d'origine historique, dont il serait souhaitable que vous connaissiez les **gaz nobles** (dernière colonne), les **halogènes** (avant-dernière colonne) et les **alcalins** (première colonne).

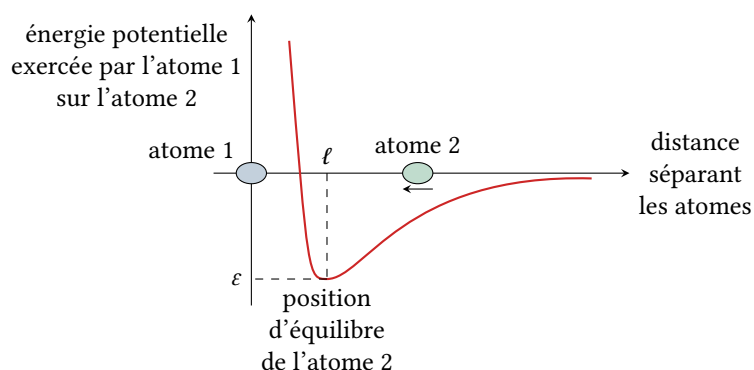
II - Structure des molécules

II.A - Liaison covalente

II.A.1 - Origine physique

D'un point de vue mécanique, si deux atomes s'approchent et se lient pour former une liaison, c'est qu'il existe une force entre eux. À grande distance, cette force est attractive (les atomes s'approchent), mais elle devient répulsive à courte distance (les atomes ne fusionnent pas l'un avec l'autre). Cette force résulte d'une part des forces électromagnétiques de Coulomb entre noyaux et électrons, et d'autre part de phénomènes quantiques.

► **Pour approfondir** : On peut qualitativement associer un profil d'énergie potentielle à cette interaction entre atomes. Nous expliquerons plus tard dans l'année qu'un tel profil d'énergie potentielle s'interprète comme un profil d'altitude sur lequel se déplace une bille : l'atome 2 y « glisse » et peut se stabiliser au fond du puits. La longueur de liaison ℓ et l'énergie de liaison $D = N_A |\epsilon|$ s'identifient à partir de la position du minimum du puits de potentiel.



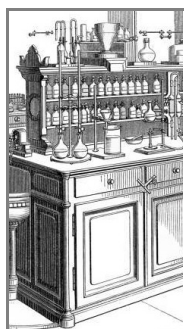
Cependant, cette image purement classique et sans mécanique quantique n'est qu'une image, et ne dit pas quelle expression de l'énergie potentielle est pertinente pour une molécule donnée !

La distance ℓ séparant les deux atomes dans leur position d'équilibre est appelée **longueur de liaison**. Pour briser la liaison et séparer les deux atomes, il est nécessaire d'apporter une certaine quantité d'énergie, quantifiée par l'**énergie de liaison** D , qui correspond à l'énergie à fournir pour rompre $6 \cdot 10^{23}$ liaisons (1 mole).

Ordre de grandeur : $\ell \sim 100 \text{ pm} = 10^{-10} \text{ m}$ et $D \sim \text{qq } 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

II.A.2 - Modèle de Lewis de la liaison covalente

Le modèle de la liaison covalente a été introduit par Lewis en 1916 pour rationaliser les propriétés de réactivité des molécules, à une époque où la mécanique quantique était encore balbutiante. Il s'agit donc d'un modèle purement phénoménologique, c'est-à-dire permettant de décrire des phénomènes mais sans s'appuyer sur une théorie fondamentale sous-jacente.



Un peu d'histoire : Gilbert Newton Lewis, né en 1875 et décédé en 1946, est un chimiste américain célèbre pour ses contributions fondamentales à la chimie moderne. Il est surtout connu pour son travail sur la théorie de la liaison covalente, en particulier le rôle des doublets d'électrons. Il proposa par la suite que les atomes s'associent en partageant des paires d'électrons afin d'atteindre une configuration électronique stable, ce qui l'a conduit au concept de structure de Lewis, qui représente les électrons de valence dans les atomes et les molécules. Ces travaux ont jeté les bases de la compréhension moderne des liaisons chimiques et de la structure moléculaire. Lewis a par ailleurs contribué à formaliser la thermodynamique chimique en introduisant le concept d'activité chimique, et il est le premier à introduire le terme de « photon » en 1926.

Une liaison covalente est la mise en commun de deux électrons de valence, ce qui forme un **doublet liant** partagé entre deux atomes.

Du point de vue des configurations, tout se passe comme si les deux électrons appartenaient *aux deux atomes* à la fois.

Remarque : 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 pouvant ensuite se lier l'un à l'autre grâce à la force coulombienne. On parle alors de liaison ionique, nous en dirons un peu plus au paragraphe III.B. Pour une telle liaison, l'approche en termes d'énergie potentielle mécanique est plus parlante.

II.B - Charge formelle

Pour former un doublet, ou bien chaque atome apporte un électron, on parle parfois de liaison covalente ordinaire, ou bien un atome apporte seul les deux électrons, ce que l'on nomme liaison covalente de coordination (vocabulaire hors programme). La distinction est un peu artificielle, il n'y a aucune différence physique entre les deux types liaisons une fois formées.

Faire les deux schémas $A + B \longrightarrow AB$ avec les doublets et les flèches courbes + ajouter charge formelle

Espace 2

Les électrons d'un doublet liant peuvent être vus comme partagés entre les deux atomes. Dans le cas d'une liaison covalente de coordination, la densité de charge augmente au voisinage de l'atome qui a reçu les électrons et diminue au voisinage de celui qui les donne. On le traduit dans les schémas de Lewis par une **charge formelle**.

(M)

Méthode pour déterminer la charge formelle :

- ▶ Raisonner comme si les deux électrons du doublet liant passaient « la moitié du temps » autour de l'atome A et « la moitié du temps » autour de l'atome B.
- ▶ Du point de vue de la charge, tout se passe donc comme si l'un des électrons du doublet était « rattaché » à l'atome A et l'autre à l'atome B.
- ▶ Si le nombre apparent d'électrons entourant l'atome au sein de la molécule est différent de celui qu'il a lorsqu'il est seul, alors il acquiert une charge formelle.

⚡⚡⚡ **Attention !** Comme son nom l'indique, cette charge est formelle : les atomes gardent leur statut d'atome et ne deviennent pas des ions.

II.C - Règles empiriques de stabilité

On constate empiriquement que les gaz nobles sont chimiquement inertes, c'est-à-dire qu'ils n'apparaissent dans aucune molécule ni aucune réaction. Fort de ce constat, Lewis a alors proposé le principe suivant :

(R)



Lors de la formation de molécules, chaque atome tend à former des liaisons pour se rapprocher de la configuration électronique du gaz noble qui le suit.

⚡⚡⚡ **Attention !** Ne pas confondre le point de vue de la configuration et celui de la charge. Du point de vue de la configuration, tout se passe comme si les deux électrons d'un doublet appartenaient aux deux atomes à la fois.

Remarque : Il n'est donc pas possible de perdre des électrons par formation d'une liaison covalente, et donc de prendre la configuration du gaz noble précédent.

Conséquence pour la première période : le gaz noble de la période est l'hélium, de configuration $1s^2$.

(R)



Règle du duet :

L'hydrogène s'entoure de deux électrons, soit un seul doublet.

Conséquence pour la deuxième période : le gaz noble de la période est le néon.

Configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^6$. Souligner et compter les électrons de valence.

Espace 3

(R)



Règle de l'octet :

En plus des électrons de cœur, les éléments de la deuxième période tendent à s'entourer de huit électrons de valence, soit quatre doublets.

Un élément de la deuxième période peut éventuellement (rarement) être entouré de moins d'électrons que ce demande la règle de l'octet : il est alors dit **lacunaire**. Par contre, il n'existe aucun édifice chimique dans lequel un tel atome est entouré par plus de huit électrons.

Conséquence pour la troisième période : le gaz noble de la période est l'argon.

Configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Souligner et compter les électrons de valence.

Espace 4

Il y a bien une stabilité particulière lorsque l'atome est entouré de huit électrons, mais des subtilités apparaissent car la couche $n = 3$ compte aussi une sous-couche de type d qui peut intervenir dans la formation de liaisons. Ainsi, cette condition d'octet n'est pas contraignante. Lorsque l'atome est entouré de plus de huit électrons, il est dit **hypervalent**.

Q

→ on touche ici les limites des règles de stabilité, qui ne sont que phénoménologiques.



En plus des électrons de cœur, le nombre d'électrons de valence entourant les atomes de la troisième période au sein d'une molécule est souvent égal à 8 mais peut parfois être plus élevé.

R

Bilan :

	2 ^e ligne	3 ^e ligne
Octet : 8 électrons	Systématique	Très souvent
Lacune : < 8 électrons	Rare mais possible	Rare mais possible
Hypervalence : > 8 électrons	Impossible	Assez souvent

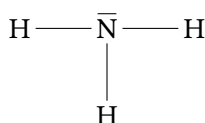
R

II.D - Schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion

Un schéma de Lewis est une représentation à deux dimensions de la répartition des électrons au sein d'une molécule ou d'un ion. Il ne donne aucune information sur la géométrie de l'édifice en question.

II.D.1 - Conventions de représentation

Exemple : schéma de Lewis de l'ammoniac NH_3 .



- Le noyau et les électrons de cœur sont représentés par le symbole chimique de l'élément ;
- Les deux électrons impliqués dans un doublet liant sont représentés par un trait entre les symboles chimiques ;
- Les électrons de valence qui ne sont pas impliqués dans les liaisons sont représentés sous forme de **doublet non-liant**, c'est-à-dire que deux de ces électrons sont représentés par un trait directement au dessus du symbole chimique de l'élément.

II.D.2 - Une méthode de construction des schémas de Lewis

Donner une méthode unique et infaillible de construction des schémas de Lewis me semble difficilement faisable : l'intuition suffit souvent, et quand ce n'est pas le cas il est souvent nécessaire de procéder par essai-erreur. Ainsi, l'étape la plus importante de la trame énoncée ci-dessous est la dernière : la vérification ! Sur une copie, seul doit apparaître le décompte du nombre de doublets et le schéma final : le reste se passe au brouillon.

Dans la grande majorité des cas que vous rencontrerez, la structure de la molécule s'organise « en étoile » autour d'un atome central, qui est souvent le premier nommé dans la formule chimique, auquel sont reliés des atomes périphériques. Les atomes d'hydrogène sont souvent des atomes dits « de rang 2 », c'est-à-dire qu'ils sont reliés à un atome périphérique mais pas à l'atome central. En revanche, les molécules cycliques sont rares : ne jamais partir dans cette direction si l'énoncé ne le suggère pas.

❶ Décomptes préalables :

- (a) Compter le nombre d'électrons de valence de chaque atome présent dans la molécule ;
- (b) En déduire le nombre total de doublets présents dans la molécule ou l'ion, sans oublier de prendre en compte la charge excédentaire s'il s'agit d'un ion.
→ ce nombre est presque toujours entier, vérifiez vos calculs si vous trouvez un demi-entier !

❷ Tenter l'intuition ! Chercher un schéma de la molécule avec doublets liants et non-liants permettant à tous les atomes périphériques d'être reliés à l'atome central et à chacun d'entre eux d'être entouré de quatre doublets.
→ cette étape intuitive suffit souvent et il n'est pas nécessaire de pousser la réflexion plus loin.**❸ Si l'intuition ne suffit pas ...**

- (a) Représenter le squelette de la molécule, c'est-à-dire les atomes périphériques liés à l'atome central par une liaison simple.
→ si l'atome central vérifie déjà la règle de l'octet, lier les atomes d'hydrogène aux atomes périphériques, sinon les lier en première approche à l'atome central.
- (b) Compléter le schéma en plaçant provisoirement les doublets restants en tant que doublets non-liants, d'abord sur les atomes périphériques puis s'il en reste sur l'atome central.
→ s'il manque des doublets pour que les atomes périphériques vérifient la règle de l'octet, déplacer un hydrogène « en rang 2 » en le liant à un atome périphérique plutôt que l'atome central.
- (c) Si l'atome central ne compte pas assez de doublets pour respecter la règle de l'octet, former une liaison double en « transformant » un doublet non-liant d'un atome périphérique en doublet liant avec l'atome central (attention, c'est un doublet *liant* qu'il faut former pour préserver l'octet de l'atome périphérique).

❹ Compter les charges formelles de chaque atome, différence entre le nombre d'électrons de valence de l'atome et le nombre d'électrons dont il voit la charge dans la molécule (2 pour un doublet non-liant, 1 pour un doublet liant).

→ si votre structure fait apparaître plusieurs charges formelles, vérifier s'il est possible de la modifier pour diminuer ce nombre, notamment en déplaçant des atomes d'hydrogène ou en formant davantage de liaisons multiples, surtout si l'atome central est de la troisième période et peut être hypervalent.

❺ L'étape la plus importante : TOUT VÉRIFIER !

- 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, ceux de la troisième période peuvent être hypervalents ;
- Il ne doit en général pas rester d'électron non-apparié dans la molécule, et au maximum un seul ;
- La somme des charges formelles doit être égale à la charge totale.

II.D.3 - Exemples**Molécules :****(M)****Application 5 : Schémas de Lewis de molécules***corrigé p. 17*

Représenter le schéma de Lewis du dioxyde de carbone CO_2 , du tétrafluorure de soufre SF_4 , du méthanal CH_2O , du chlorure de thionyle SOCl_2 et du monoxyde de carbone CO .

Ions : la charge de l'ion est due à la présence d'un électron en plus ou en moins par rapport à ceux apportés par les atomes, ce qu'il faut prendre en compte dans le décompte du nombre d'électrons.

(M)**Application 6 : Schémas de Lewis d'ions***corrigé p. 18*

Représenter le schéma de Lewis de l'ion nitrate NO_3^- et de l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- .

Radical : Un **radical** est une entité chimique comptant un nombre impair d'électrons. L'un d'eux ne peut donc pas s'associer au sein d'un doublet et reste seul : on parle d'**électron célibataire**. Cela confère à la molécule une très forte réactivité, si bien qu'il n'y a jamais plus d'un seul électron célibataire par molécule.



Application 7 : Schéma de Lewis d'un radical

corrigé p. 19

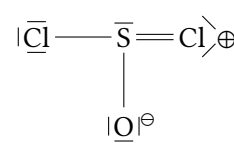
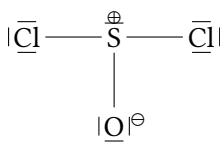
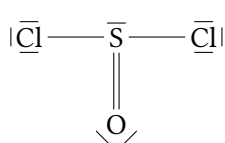


Représenter le schéma de Lewis du monoxyde d'azote NO.

II.D.4 - Comment choisir si plusieurs schémas de Lewis conviennent ?

Il peut arriver qu'une molécule soit représentable par plusieurs schémas de Lewis différents, évidemment tous compatibles avec les règles de base (octet, etc.). Dans un tel cas, la structure réelle de la molécule est un hybride entre toutes ces formes, que l'on nomme formes mésomères de la molécule (le nom n'est pas à retenir).

Exemple : Chlorure de thionyle SOCl_2



Cela ne veut pas dire pour autant que tous les schémas sont de pertinence équivalente pour décrire la structure réelle de la molécule. Pour savoir quel schéma de Lewis est le plus représentatif, on retiendra les principes suivants :

- ▶ moins la structure compte de charges formelles, plus elle est représentative ;
- ▶ la structure est d'autant plus représentative que les charges formelles sont réparties en accord avec l'électronégativité ;
- ▶ les lacunes électroniques sont rares.



Exemple :

En termes de représentativité, $1 > 2 > 3$

Espace 5

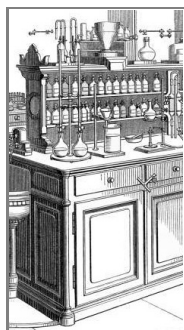
II.E - Géométrie des molécules

La géométrie autour d'un atome est contrainte par les forces répulsives entre les doublets (liants et non-liants) : ils se placent le plus loin possible les uns des autres.

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

La prévoir demande de prendre en considération aussi bien les doublets liants que non-liants.

→ la **méthode VSEPR** (Valence Shell Electron Pair Repulsion) donne une procédure systématique permettant de prévoir cette géométrie.

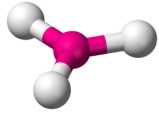
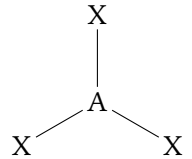
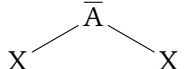
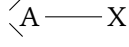
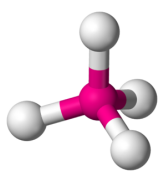
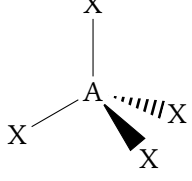
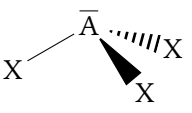
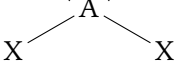


Un peu d'histoire : La géométrie des molécules commence à être étudiée au XIX^e siècle. En 1874, Jacobus Henricus van't Hoff et Joseph Achille Le Bel proposent indépendamment que les quatre liaisons du carbone soient orientées vers les sommets d'un tétraèdre, afin d'expliquer l'isomérisation des composés organiques. Au début du XX^e siècle, les travaux sur la structure électronique des atomes conduisent à relier la géométrie moléculaire à la répartition des électrons. En 1940, Nevil Sidgwick et Herbert Powell proposent que les paires électroniques autour d'un atome central s'organisent en minimisant leurs répulsions. C'est en 1957 que Ronald Gillespie et Ronald Nyholm développent cette idée en une théorie générale, connue sous le nom de VSEPR.

Notation conventionnelle : La géométrie autour d'un atome central A est noté AX_nE_p , avec

- ▷ n le nombre d'atomes directement liés à A (= nombre de liaisons, sans tenir compte de leur multiplicité);
- ▷ p le nombre de doublets non-liants entourant l'atome A .

Principales structures : on se limite aux cas les plus fréquents $n + p \leq 4$, mais la théorie se prolonge au-delà.

	$p = 0$	$p = 1$	$p = 2$
$n + p = 2$ 	AX_2 géométrie linéaire $X - A - X$	AXE géométrie linéaire $ A - X$	
$n + p = 3$ 	AX_3 géométrie trigonale plane 	AX_2E géométrie coudée 	AXE_2 géométrie linéaire 
$n + p = 4$ 	AX_4 géométrie tétrahédrique 	AX_3E géométrie pyramidale à base triangulaire 	AX_2E_2 géométrie coudée 

Application 8 : Application de la méthode VSEPR

corrigé p. 19

Déterminer la géométrie autour de l'atome central des espèces étudiées dans les applications 5 et 6 pour lesquelles $n + p \leq 4$. Proposer une hypothèse raisonnable dans les autres cas.

III - Polarité

III.A - Électronégativité

L'**électronégativité** χ (« khi ») est une grandeur sans dimension qui caractérise la capacité d'un élément chimique à attirer à lui les électrons.

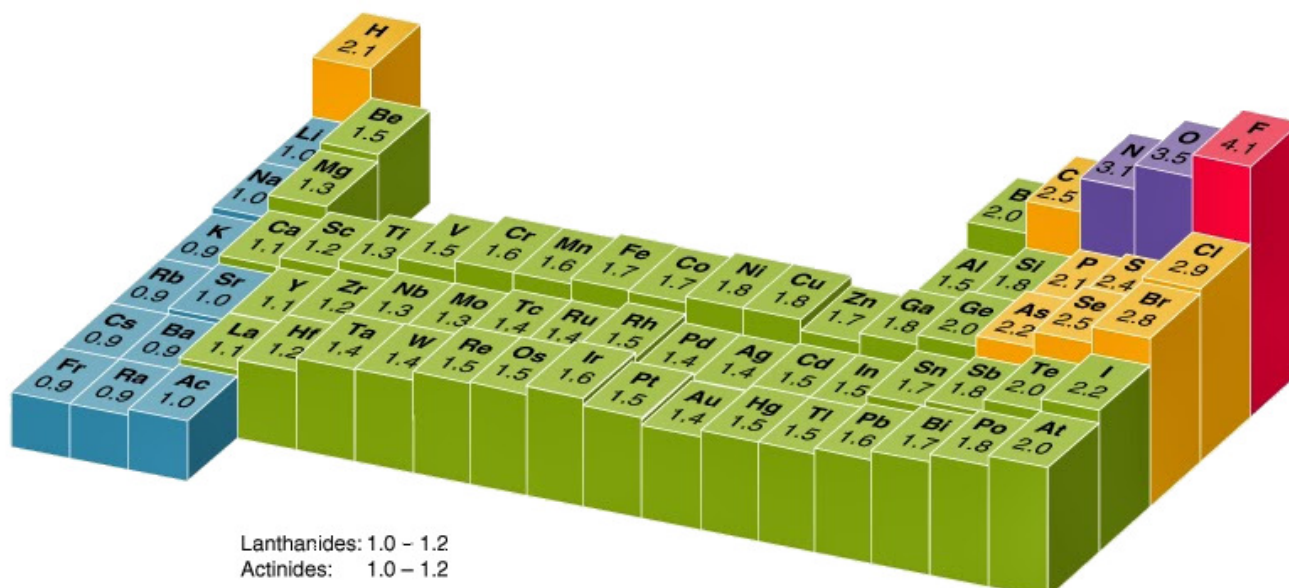
De manière générale, l'électronégativité augmente lorsque l'on se déplace de gauche à droite et de bas en haut du tableau périodique.

Interprétation : un atome est plus stable s'il atteint la configuration d'un gaz noble.

Alcalin : le plus simple est de le faire en perdant un électron, d'où une faible électronégativité;
Halogène le plus simple est d'en gagner un, d'où une forte électronégativité.

Espace 6

Remarque culturelle : plusieurs définitions quantitatives coexistent pour χ , qualitativement cohérentes les unes avec les autres.



Copyright 2000 John Wiley and Sons, Inc.

Figure 2 – Électronégativité des différents éléments. Les gaz nobles ne sont pas représentés sur ce diagramme : comme ils ne forment pas de molécules, leur électronégativité n'est pas calculable (nulle par convention).

III.B - Polarisation d'une liaison

Un exemple pour comprendre : Raisonnons sur une molécule diatomique de chlorure d'hydrogène,



- Du point de vue de la *configuration électronique*, le doublet liant est considéré comme complètement partagé, et tout se passe donc comme si l'atome d'hydrogène et l'atome de chlore avaient une couche externe pleine ;
- Du point de vue de la *charge électrique*, nous avons dit que les deux électrons du doublet liant sont considérés comme passant « autant de temps » autour de chaque atome, ou autrement dit comme si chaque atome possédait un électron en propre : il n'y a donc pas lieu de faire apparaître de charge formelle.

Ce deuxième aspect doit en réalité être un peu nuancé : comme le chlore est plus électronégatif que l'hydrogène ($\chi_{\text{Cl}} = 2,9 > \chi_{\text{H}} = 2,1$), alors les électrons du doublet liant ont tendance à passer « un peu plus de temps » autour de l'atome de chlore qu'autour de l'atome d'hydrogène. Le chlore apparaît donc un peu plus chargé dans la molécule qu'au niveau atomique et l'hydrogène un peu moins.



Si les électronégativités sont suffisamment différentes, tout se passe comme si chaque atome d'une liaison portait une **charge partielle**, inférieure à la charge d'un électron.

La liaison est alors dite **polarisée**.



Une charge partielle se note $\pm\delta e$ où $0 \leq \delta \leq 1$ est appelé **pourcentage ionique de la liaison**. Sur un schéma de molécule, on la symbolise par les notations δ^- et δ^+ . La notion de pourcentage ionique d'une liaison permet de comprendre qu'une liaison purement covalente ($\delta = 0$) ou une liaison purement ionique ($\delta = 1$) ne sont que des cas limites, et qu'il existe en réalité une continuité entre ces deux modèles. Usuellement, on considère que

- si $\Delta\chi \lesssim 0,4$ alors la liaison est purement covalente, non polarisée ;
- si $\Delta\chi \gtrsim 1,7$ alors la liaison est purement ionique ;
- dans les cas intermédiaires, la liaison est covalente polarisée.



Dans les molécules « usuelles »,

- une liaison impliquant un halogène ou un oxygène est presque toujours polarisée ;
- une liaison impliquant un azote est souvent polarisée mais pas toujours ;
- une liaison C–H n'est jamais polarisée ;



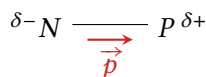
III.C - Moment dipolaire

III.C.1 - Moment dipolaire d'une liaison

On appelle **moment dipolaire** d'une liaison le vecteur

$$\vec{p} = \delta e \overrightarrow{NP}$$

où N désigne l'atome chargé négativement, P celui chargé positivement et δ est le pourcentage ionique de la liaison.



Dimensionnellement $[p] = \text{C} \cdot \text{m}$, mais on utilise souvent l'unité dédiée Debye : $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$.

Application 9 : Calcul d'un moment dipolaire

corrigé p. 19

Représenter et estimer l'ordre de grandeur du moment dipolaire de la liaison H–Cl, de longueur $\ell \simeq 125 \text{ pm}$ et de pourcentage ionique $\delta \simeq 20 \%$.

→ intérêt de l'unité Debye : adaptée à l'échelle atomique

Espace 7

III.C.2 - Moment dipolaire d'une molécule

Le **moment dipolaire** d'une molécule est la somme vectorielle des moments dipolaires de ses liaisons. Il est dirigé du barycentre des charges partielles négatives vers celui des charges partielles positives.

Une molécule possédant un moment dipolaire permanent non-nul est dite **polaire**, et **apolaire** si elle n'en possède pas.

Application 10 : Moments dipolaires de molécules

corrigé p. 19

Construire graphiquement le moment dipolaire du CO_2 et de l'eau.

III.D - Polarisabilité

Le nuage électronique d'une molécule n'est pas rigide et peut se déformer, à la fois par agitation thermique mais aussi par interaction avec les molécules voisines. Sous l'effet de cette déformation, une molécule même apolaire peut acquérir un moment dipolaire fluctuant dans le temps, appelé **moment dipolaire induit**.

► **Pour approfondir** : Pour comprendre qualitativement, imaginons qu'une molécule polaire se trouve à proximité d'une molécule apolaire.



Les électrons de la molécule apolaire sont attirés par la charge δ^+ et les noyaux repoussés, si bien que le nuage électronique de la molécule apolaire se déforme. Un excès de charge négative δ'^- se forme ainsi au voisinage de la charge partielle δ^+ de la molécule polaire. La molécule apolaire acquiert donc à son tour un moment dipolaire, qui disparaît dès que la molécule polaire s'éloigne. ■

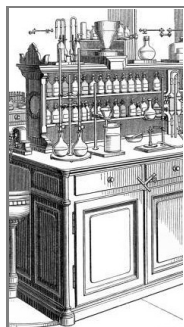
La capacité qu'a le nuage électronique d'une molécule de se déformer pour former un moment dipolaire induit est appelée **polarisabilité**.

En général, une molécule est d'autant plus polarisable qu'elle est « volumineuse », ce qui est souvent équivalent à dire que sa masse molaire est élevée.

IV - Interactions intermoléculaires

Les interactions entre molécules expliquent la cohésion de la matière : s'il existe des liquides et des solides, c'est parce que leurs molécules s'attirent suffisamment pour rester groupées et compenser l'agitation thermique.

IV.A - Liaisons de van der Waals



Un peu d'histoire : Johannes Diderik van der Waals, né en 1837 à Leyde aux Pays-Bas et décédé en 1923, est un physicien célèbre pour ses travaux sur les interactions entre molécules. C'est lui qui introduisit le concept de forces intermoléculaires, connues aujourd'hui sous le nom de forces de van der Waals, qui jouent un rôle crucial dans la cohésion des liquides et des solides. Van der Waals a également proposé de modifier la loi des gaz parfaits pour tenir compte du volume des molécules et de ces forces intermoléculaires, aboutissant à l'équation d'état qui porte désormais son nom. Ses découvertes ont été fondamentales pour la thermodynamique et la chimie physique, lui valant le prix Nobel de physique en 1910.

Physiquement, un moment dipolaire traduit une dissymétrie de charges entre deux « extrémités » d'une molécule. Cette dissymétrie rend la molécule capable d'interagir avec d'autres charges, voir figure 3 : qualitativement, une charge positive placée à proximité de la molécule est globalement attirée par l'extrémité chargée δ^- et globalement repoussée par l'extrémité chargée δ^+ , et réciproquement.

→ on comprend ainsi qu'il existe des forces entre moments dipolaires (permanents ou induits), et donc entre molécules, appelées **forces de van der Waals**.

Deux molécules maintenues à proximité l'une de l'autre par les forces de van der Waals sont dites liées par une **liaison de van der Waals**.

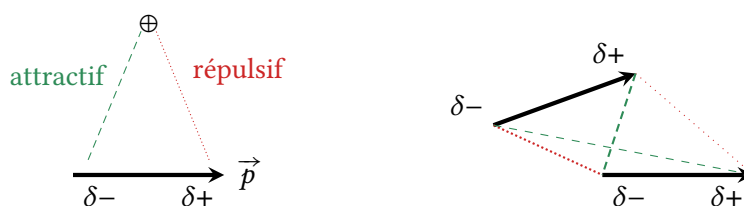


Figure 3 – Origine physique des interactions de van der Waals.

Les forces de van der Waals sont toujours attractives, mais elles diminuent rapidement avec la distance.

Ces forces sont d'autant plus intenses que les molécules sont polaires et polarisables.

Comme toutes les molécules sont polarisables, toutes sont soumises aux interactions de van der Waals.

Les forces entre dipôles induits sont plus intenses que celles entre dipôles permanents.

L'énergie d'une liaison de van der Waals est de l'ordre de quelques $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, soit cent fois moins qu'une liaison covalente : on les qualifie de **liaisons faibles**.

► **Pour approfondir** : Les forces de van der Waals sont compensées à courte distance par des forces répulsives, liées au fait que les nuages électroniques des atomes ne peuvent pas s'interpénétrer ... et sans lesquelles les molécules s'entasseraient les unes sur les autres.

Il peut sembler paradoxal que les interactions entre dipôles induits soient plus intenses que celles entre dipôles permanents. Cela peut s'interpréter en considérant que les dipôles induits sont dus aux déformations de la molécule, qui se font « toujours dans le bon sens » pour que les interactions soient attractives. À l'inverse, la position relative des dipôles permanents fluctue à cause de l'agitation thermique, et ils ne sont pas toujours positionnés dans la configuration la plus favorable.

Les forces de van der Waals diminuent avec la distance d entre molécules par une loi en $1/d^7$. La décroissance quand la distance augmente est donc beaucoup plus rapide que pour la force de Coulomb, qui ne diminue « que » en $1/d^2$. Il est tout à fait possible de comprendre l'origine des liaisons de van der Waals par une approche en énergie potentielle, comme expliqué pour la formation des liaisons covalentes dans le complément p.5. L'énergie potentielle à considérer n'est cependant pas la même, puisque les forces sont de nature différente. ■

IV.B - Liaisons hydrogène

Il s'agit d'un cas particulier d'une interaction de van der Waals particulièrement forte entre un dipôle permanent et un dipôle induit. :

- le dipôle permanent est constitué d'un atome d'hydrogène lié à un atome fortement électronégatif (azote ou oxygène, dans certains cas soufre), c'est-à-dire d'une liaison très polaire;
- le dipôle induit est constitué du doublet non-liant d'un atome très petit, et pouvant donc s'approcher très près de l'hydrogène : oxygène, fluor ou azote.

(R)

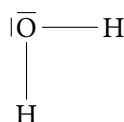
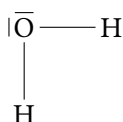


Une **liaison hydrogène** ou **pont hydrogène** est une liaison faible, notablement plus forte qu'une liaison de van der Waals classique.

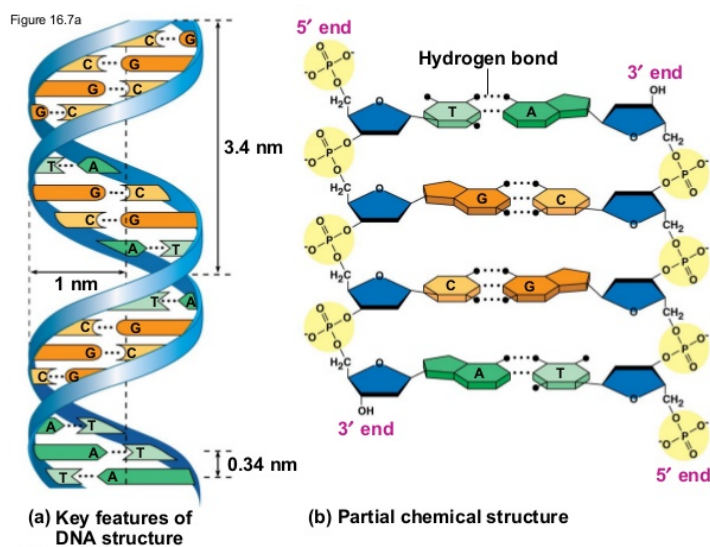
Une espèce est qualifiée de **protique** ou **protogène** si elle possède un atome d'hydrogène pouvant s'engager dans une liaison hydrogène, et d'**aprotique** dans le cas contraire. Une espèce protique présente toujours une liaison O–H ou N–H fortement polarisée.

L'énergie d'une liaison hydrogène est de l'ordre de quelques dizaines de $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, soit dix fois plus qu'une liaison de van der Waals typique et dix fois moins qu'une liaison covalente.

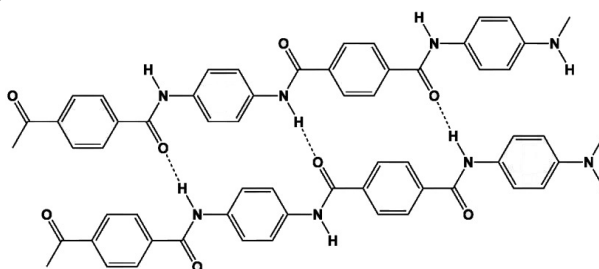
Notation : en traits pointillés.



Remarque culturelle : La structure en double hélice de l'ADN s'explique entre autres par des liaisons hydrogène entre les acides aminés des deux brins.



Le kevlar est une molécule polymère, dont les chaînes sont fortement liées les unes avec les autres par de multiples liaisons hydrogène.



IV.C - Conséquences sur les températures de changement d'état

Les changements d'état solide $\rightarrow$ liquide $\rightarrow$ gaz d'un corps pur nécessitent de briser des liaisons entre ses molécules.



Plus les molécules d'un corps pur sont fortement liées entre elles, plus ses températures de changement d'état sont élevées.

Application 11 : Températures d'ébullition de composés hydrogénés sous 1 bar

corrigé p. 19

Ligne	Colonne 14	Colonne 16
2	CH ₄ -161 °C	H ₂ O 100 °C
3	SiH ₄ -112 °C	H ₂ S -60 °C
4	GeH ₄ -89 °C	H ₂ Se -41 °C
5	SnH ₄ -52 °C	H ₂ Te -1 °C

Le tableau ci-contre indique l'évolution de la température d'ébullition T_{eb} de plusieurs molécules sous 1 bar. Ces molécules comptent un atome central entouré uniquement d'atomes d'hydrogène, et sont classées en fonction de la place de l'atome central dans le tableau périodique.

1 - Interpréter l'évolution de T_{eb} au sein de la colonne 14.

2 - Interpréter l'évolution de T_{eb} au sein de la colonne 16, en particulier l'anomalie de l'eau.

3 - Interpréter la différence entre la colonne 14 et la colonne 16.

IV.D - Conséquences sur la solubilité et la miscibilité

Rappel de vocabulaire : (programme de 6^e ☺)



L'opération consistant à regrouper en une même phase deux espèces chimiques initialement dans deux phases différentes est appelée

- **dissolution** si les deux phases sont d'états physiques différents (p.ex. liquide et solide);
- **mélange** si les deux phases sont de même état physique (p.ex. deux liquides).

On appelle **solution** le résultat d'une dissolution ou d'un mélange dans lequel l'un des constituants, appelé **solvant**, est en très large excès par rapport à tous les autres, appelés **solutés**.

Dans le cas d'une dissolution, les espèces sont dites **solubles** (ou insolubles), dans le cas d'un mélange elles sont dites **miscibles** (ou non-miscibles).

• Origine physique

Plaçons nous dans le cas de la préparation d'une solution du point de vue du soluté. Comme il est très minoritaire, après dissolution une molécule de soluté est entourée presque seulement de molécules de solvant. Ainsi, les interactions entre molécules de soluté sont remplacées par des interactions soluté-solvant.

$\leadsto$ pour que la mise en solution ait lieu, il faut (qualitativement) que les interactions soluté-solvant soient au moins aussi fortes que les interactions soluté-soluté.



Qualitativement, un mélange ou une dissolution se fait efficacement lorsque le solvant et le soluté ont les mêmes propriétés à l'échelle moléculaire.

Finalement, « qui se ressemble s'assemble ».

Remarque : Le raisonnement est à peu près équivalent du point de vue du solvant, mais il est moins critique car même après dissolution une molécule de solvant est entourée presque seulement de molécules de solvant. Ainsi, une mise en solution est possible même si les interactions soluté-solvant sont moins favorables que solvant-solvant mais plus favorables que soluté-soluté.

- Critère de solubilité ou miscibilité

	Soluté apolaire	Soluté polaire aprotique	Soluté polaire protique	Soluté ionique
Solvant apolaire	Soluble	Peu ou pas soluble	Peu ou pas soluble	Insoluble
Solvant polaire aprotique	Peu ou pas soluble	Soluble	Plutôt soluble	Soluble
Solvant polaire protique	Peu ou pas soluble	Plutôt soluble	Soluble	Soluble

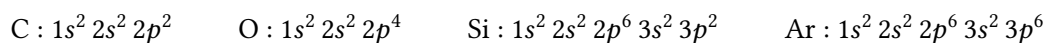
Éléments de correction des applications de cours

*Ces corrections sont parfois incomplètes, et presque toujours moins détaillées que ce qui est présenté en classe.
Vos notes de cours sont donc l'outil à privilégier pour les travailler, davantage que le présent document.*

Application 1 : Isotopes ou éléments différents ? énoncé p. 3

- 1 Deux isotopes du cuivre.
- 2 Un noyau de cuivre et un de zinc.

Application 2 : Configurations électroniques énoncé p. 3



Application 3 : Électrons de valence énoncé p. 3

Les électrons de valence sont soulignés ci-dessus.

Application 4 : Électrons de valence (bis) énoncé p. 4

Il suffit de compter le numéro de la colonne où se trouve l'élément, bloc *d* exclu : l'azote compte cinq électrons de valence, le calcium deux et l'iode sept.

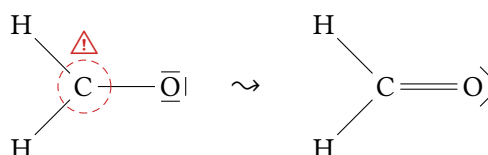
Application 5 : Schémas de Lewis de molécules énoncé p. 8

- 3 **Méthanal CH_2O** : C est l'atome central car premier nommé dans la formule chimique.

- 1 Décomptes des électrons de valence et des doublets :
 - C : quatrième colonne donc 4 électrons de valence ;
 - H : première colonne donc 1 électron de valence ;
 - O : sixième colonne donc 6 électrons de valence ;
 - Total : $4 + 2 \times 1 + 6 = 12$ électrons soit 6 doublets au total.

- 2 À vous de tester votre intuition ☺

3 La première répartition ne permet pas au carbone de vérifier la règle de l'octet, on en déduit qu'il faut former une liaison double.



- 4 Charges formelles :
 - C : 4 électrons de valence, voit la charge de $4 \times 1 = 4$ électrons dans la molécule, donc pas de charge formelle ;
 - O : 6 électrons de valence, voit la charge de $2 \times 2 + 2 \times 1 = 6$ électrons dans la molécule, donc pas de charge formelle.
- 5 Vérification : c'est tout bon !

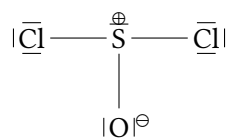
- 4 **Chlorure de thionyle SOCl_2** : S est l'atome central car premier nommé.

- 1 Décomptes des électrons de valence et des doublets :
 - S : sixième colonne donc 6 électrons de valence, potentiellement hypervalent car troisième ligne ;
 - O : sixième colonne donc 6 électrons de valence ;

- Cl : septième colonne donc 7 électrons de valence, potentiellement hypervalent car troisième ligne ;
- Total : $6 + 6 + 2 \times 7 = 26$ électrons soit 13 doublets au total.

② À vous de tester votre intuition ☺

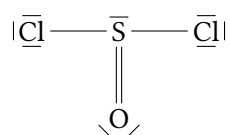
③ Pas besoin de liaisons doubles à première vue ... mais deux charges formelles apparaissent à l'étape suivante :



④ Charges formelles :

- S : 6 électrons de valence, voit la charge de $2 + 3 \times 1 = 5$ électrons dans la molécule, donc charge $6 - 5 = +1$;
- O : 6 électrons de valence, voit la charge de $3 \times 2 + 1 = 7$ électrons dans la molécule, donc charge $6 - 7 = -1$;
- Cl : 7 électrons de valence, voient la charge de $3 \times 2 + 1 = 7$ électrons dans la molécule, donc pas de charge formelle.

Comme le soufre S peut être hypervalent, on peut faire disparaître les charges formelles grâce à une liaison double supplémentaire, ce qui est largement préférable :



⑤ Vérification : c'est tout bon !

Application 6 : Schémas de Lewis d'ions énoncé p. 8

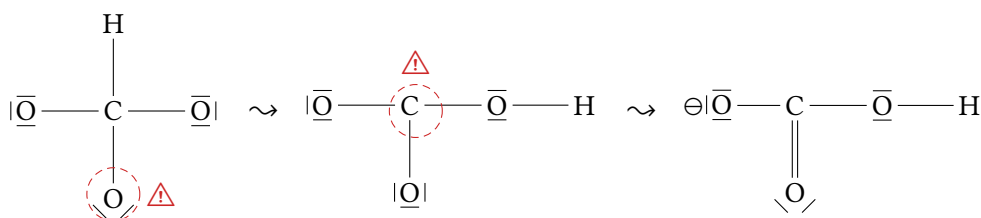
2 Ion hydrogénocarbonate HCO_3^- : H ne pouvant être l'atome central il s'agit donc de C.

① Décomptes des électrons de valence et des doublets :

- H : première colonne donc un électron de valence ;
- C : quatrième colonne donc 4 électrons de valence ;
- O : sixième colonne donc 6 électrons de valence ;
- un électron supplémentaire car il s'agit d'un anion
- Total : $1 + 4 + 3 \times 6 + 1 = 24$ électrons soit 12 doublets au total.

② À vous de tester votre intuition ☺

③ Une première répartition reliant H à C laisse un O déficitaire pour vérifier la règle de l'octet : c'est donc que H est en rang 2. La deuxième répartition ne permet plus au carbone central de vérifier l'octet, c'est donc que la molécule compte une liaison double.



④ Charges formelles :

- C : 4 électrons de valence, voit la charge de $4 \times 1 = 4$ électrons dans la molécule, donc pas de charge formelle ;
- O avec deux doublets liants : 6 électrons de valence, voit la charge de $2 \times 2 + 2 \times 1 = 6$ électrons dans la molécule, donc pas de charge formelle ;
- O avec un seul doublet liant : 6 électrons de valence, voit la charge de $3 \times 2 + 1 = 7$ électrons dans la molécule, donc charge $6 - 7 = -1$.

⑤ Vérification : c'est tout bon !

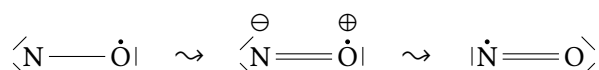
Application 7 : Schéma de Lewis d'un radical énoncé p. 9

Monoxyde d'azote NO :

- ① Décompte des électrons de valence et des doublets :
 - ▷ N : cinquième colonne donc 5 électrons de valence ;
 - ▷ O : sixième colonne donc 6 électrons de valence ;
 - ▷ Total : $6 + 5 = 11$ électrons soit 5 doublets et un électron célibataire au total.

② À vous de tester votre intuition ☺

③ La première répartition ne permet à aucun des deux atomes de vérifier la règle de l'octet, on en déduit qu'il faut former une liaison double. La meilleure solution est celle qui permet de n'avoir aucune charge formelle dans la molécule.



- ④ Charges formelles : p.ex. pour le schéma du haut,
 - ▷ N : 5 électrons de valence, voit la charge de $2 \times 2 + 2 \times 1 = 6$ électrons dans la molécule, donc charge $5 - 6 = -1$;
 - ▷ O : 6 électrons de valence, voit la charge de $2 + 2 \times 1 + 1 = 5$ électrons dans la molécule, donc charge $6 - 5 = +1$.

... ce qui n'est pas satisfaisant, et conduit à envisager le second schéma.

⑤ Vérification : c'est tout bon !

Application 8 : Application de la méthode VSEPR énoncé p. 10

- ▷ CO_2 de type AX_2 donc géométrie linéaire ;
- ▷ SF_4 de type AX_4E donc ... hors cadre, en réalité géométrie type bipyramidale à base triangulaire (balançoire) ;
- ▷ CH_2O de type AX_3 donc géométrie trigonale plane ;
- ▷ SOCl_2 de type AX_3E donc géométrie pyramidale à base triangulaire ;
- ▷ CO de type AX_1E donc géométrie linéaire.
- ▷ NO_3^- de type AX_3 donc géométrie trigonale plane ;
- ▷ HCO_3^- de type AX_3 autour du carbone, donc trigonale plane, et AX_2E_2 autour de l'oxygène, donc coudée.

Application 9 : Calcul d'un moment dipolaire énoncé p. 12

$$||\vec{p}|| = 0,2 \times 1,6 \cdot 10^{-19} \times 125 \cdot 10^{-12} = 4 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} = 1,2 \text{ D}$$

Application 10 : Moments dipolaires de molécules énoncé p. 12

- ① Le CO_2 a une géométrie de type AX_2 , donc linéaire. Les deux liaisons sont polarisées, mais de moment dipolaire rigoureusement opposé. La molécule est donc apolaire.
- ② L'eau a une géométrie de type AX_2E_2 , donc coudée. Les deux liaisons sont polarisées avec un moment dipolaire orienté vers l'hydrogène, d'où on déduit le moment dipolaire total de la molécule, inclus dans le plan médiateur de la molécule (prévisible par symétrie).

Application 11 : Températures d'ébullition de composés hydrogénés sous 1 bar .. énoncé p. 15

- ① Molécules symétriques donc apolaires, pas de liaisons H car seuls N, O et F sont concernés : seules des interactions de van der Waals entre dipôles induits interviennent. Or ces interactions sont d'autant plus fortes que la polarisabilité est importante, donc que la masse molaire est importante, donc que le numéro de ligne est élevé.

↪ la température d'ébullition est d'autant plus élevée que l'on descend dans la colonne du tableau périodique.

2 Molécules coudées donc polaires, seule l'eau peut former des liaisons H. La tendance générale est la même que précédemment. L'anomalie de l'eau s'explique par des liaisons supplémentaires : les liaisons hydrogène.

3 Comme les molécules de la colonne 16 sont polaires, il y a davantage d'interactions entre elles qu'entre celles de la colonne 14, ce qui explique l'évolution.

Expériences de cours envisageables

Une belle liste ne vaut pas engagement à tout faire tous les ans ☺

Illustration des critères de miscibilité

- ☐ Sulfate de cuivre solide + spatule ;
- ☐ Diiode solide + spatule ;
- ☐ Eau distillée ;
- ☐ Cyclohexane + bécher ;
- ☐ Dix tubes à essais + support.