

Dans ce chapitre, nous allons apprendre à décrire les entités chimiques (atome, molécule, ions). Nous verrons comment les propriétés physico-chimiques des éléments influence la structure microscopique des molécules, et comment cette structure microscopique est relié aux propriétés physiques macroscopiques que l'on observe : miscibilité, température de changement d'état, etc.

I - Propriétés des éléments

I.1 - Électrons de valence

Dans un cortège électronique, les électrons sont répartis dans différentes **couches électronique**. On appelle :

- **Électrons de valence**, les électrons de la dernière couche électronique. Ce sont uniquement ces électrons qui sont responsables des propriétés chimiques de l'élément.
- **Électrons de cœur**, les électrons des couches inférieures.

Le tableau périodique se divise en 4 **blocs** : s, p, d et f. Une ligne s'appelle une **période**. Une colonne s'appelle une **famille**.

Propriété :

Pour les blocs s et p, on admet que :

- Le numéro de la ligne désigne le **numéro de la couche de valence**.
- Le numéro de la colonne (en omettant le bloc d) désigne le **nombre d'électrons de valence**.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H					s	d											He
2	Li	Be				p	f						B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
6			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		
7			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No		

Exemple :

- Soufre (S) : 6 électrons de valence dans la couche n°3.
- Sodium (Na) : 1 électron de valence dans la couche n°3.
- Xénon (Xe) : 8 électrons de valence dans la couche n°5.

I.2 - Propriétés physiques

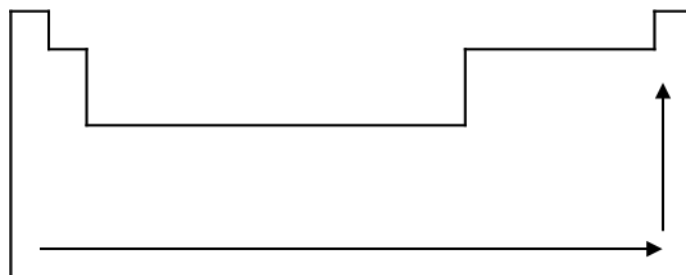
Définitions :

- L'**électronégativité** χ est une grandeur sans dimension qui traduit la capacité d'un atome à attirer à lui les électrons.
- La **polarisabilité** traduit la capacité du nuage électronique à se déformer sous l'action d'un champ électrique (proportionnelle à la taille du nuage électronique).

Propriétés :

Dans le tableau périodique, de gauche à droite et de bas en haut, on a :

- L'**électronégativité** augmente (exception : les gaz nobles, dernière colonne, qui ne sont pas électronégatifs). L'électronégativité varie de $\sim 0,7$ (Francium) à 4 (Fluor).
- Le rayon atomique et donc la **polarisabilité** diminue.



I.3 - Charge formelle

Un ion monoatomique est un atome qui a gagné (**anion**) ou perdu (**cation**) des électrons.

Propriété :

Pour gagner en stabilité, un élément cherche à vider ou à remplir entièrement sa couche de valence (selon ce qui est le plus simple), afin d'avoir la même structure électronique que le gaz noble le plus proche dans le tableau périodique.

Définition :

La charge formelle d'un ion est définie par :

$$q = \frac{Q_{tot}}{e} = \text{nombre d'électrons de valence de l'élément} - \text{nombre d'électrons de valence de l'ion}$$

Exemple :

- Un atome de chlore Cl (7 électrons de valence) cherche à capturer 1 électron pour devenir l'ion chlorure Cl^- (8 électrons de valence) : $q = 7 - 8 = -1$
- Un atome de sodium Na (1 électron de valence) cherche à céder 1 électron pour devenir l'ion sodium Na^+ (0 électrons de valence) : $q = 1 - 0 = +1$
- Un atome de magnésium Mg (2 électrons de valence) cherche à céder 2 électrons pour devenir l'ion magnésium Mg^{2+} (0 électrons de valence) : $q = 2 - 0 = +2$

II - Modèle de Lewis

II.1 - Schéma de Lewis d'un élément

Idee : représenter les électrons de valences des entités (atome, ion, molécule) pour expliquer leurs propriétés chimiques.

Propriétés :

- Une **orbitale électronique** est une région de l'espace dans laquelle il est possible de mettre 0, 1 ou 2 électrons.
- La première couche électronique possède 1 orbitale. Les autres couches possèdent 4 orbitales.
- La configuration la plus stable est celle où les électrons sont répartis au mieux entre toutes les orbitales d'une même couche.

On en déduit 2 règles.

Règle du duet :

Les éléments de la première ligne (H et He) possèdent au plus 2 électrons de valence.

Règle de l'octet :

Les éléments des autres lignes (des blocs s et p) possèdent au plus 8 électrons de valence.

Représentation de Lewis d'un élément :

- Une orbitale vide s'appelle une **lacune électronique** et se représente par un rectangle.
- Un électron seul dans une orbitale est appelé **électron non-apparié** (ou électron célibataire) et se représente par un point.
- Une orbitale contenant 2 électrons est appelé **doublet non-liant** et se représente par un trait.

Exemples : H, H⁺, He, Al, Na, C, N, N, O, Cl, Cl⁻, Ar, O²⁻, Al³⁺.

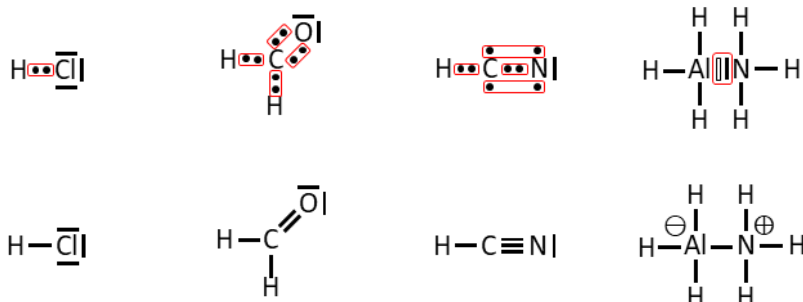
II.2 - Liaison covalente

a) Représentation schématique

Définition :

Une **liaison covalente** entre deux atomes A et B est la mise en commun de deux électrons de valence où, soit chaque atome apporte un électron, soit l'un des deux atomes apporte les deux électrons. Le doublet d'électron forme alors un **doublet liant**, représenté par un trait.

Une liaison covalente peut être simple, double ou triple.



Propriété :

Cette mise en commun d'électrons permet à tous les éléments de respecter **strictement** la règle du duet ou de l'octet, et ainsi gagner en stabilité.

Remarque :

Pour déterminer la charge formelle de chaque atome, on coupe toutes les liaisons covalentes en deux et on attribue 1 électron à chaque atome. Le calcul se fait ensuite comme au I.3.

Exemple : AlH₃NH₃

b) Interprétation énergétique

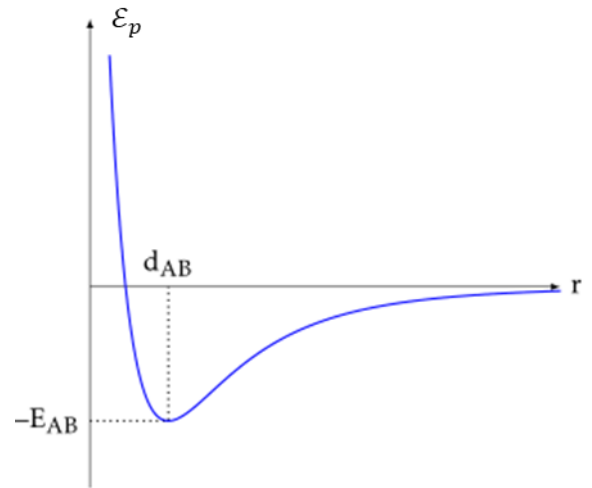
Notons \mathcal{E}_p l'énergie potentielle du système { atome A + atome B } et r la distance entre A et B. Le profil énergétique est le suivant :

Ordres de grandeur à connaître :

- Energie de liaison : $\mathcal{E}_p \sim 100$ à $500 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Longueur de liaison : $d_{AB} \sim 100 \text{ pm}$

Interprétation physique :

Une liaison covalente représente un gain d'énergie pour le système {A + B}. L'énergie de liaison est l'énergie nécessaire pour rompre la liaison, c'est-à-dire pour éloigner les deux atomes à l'infini l'un de l'autre.



c) Hypervalence

Propriété :

À partir de la troisième période, les éléments peuvent transgresser la règle de l'octet. On parle alors d'**hypervalence**.

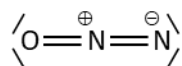
Exemple : Formule de Lewis de SO_3 de deux manières :

- (1) en respectant strictement l'octet
- (2) en exploitant l'hypervalence pour minimiser l'apparition de charge.

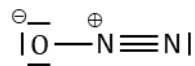
II.3 - Mésonérie

Pour une même entité chimique, il peut exister plusieurs représentations de Lewis. Ces formes s'appellent des **formes mésomères**.

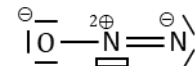
Exemple : formule de Lewis de N_2O



1



2

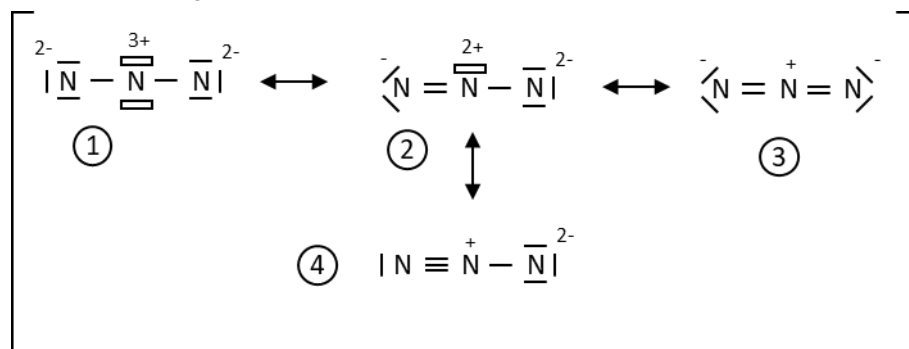


3

On représentera toujours la forme mésomère la plus stable. Il s'agit de celle qui, par ordre de priorité :

- respecte **au sens strict** la règle du duet et de l'octet (ici, 1 et 2).
- dont les charges formelles respectent le sens de l'électronégativité (ici, 2 car $\chi_{\text{O}} > \chi_{\text{N}}$);
- minimise le nombre de charges et éloigne les charges de même signe le plus possible les unes des autres.

Application : formule de Lewis de N_3^-



- Octet : 3 et 4
- Électronégativité : \emptyset
- Minimisation et séparation des charges : 3.

II.4 - Méthode pour trouver un schéma de Lewis

Méthode :

(1) Compter le **nombre de doublets** à placer :

$$N_{\text{doublet}} = \frac{1}{2} \sum_{\text{élément}} (\text{nombre d'électrons de valence}) - (\text{charge de l'entité})$$

(2) Déterminer l'atome central. Par ordre de priorité :

- Donné par l'énoncé ;
- L'atome possédant le plus d'électrons célibataire ;
- L'atome le moins électronégatif.

(3) Lier les atomes par des liaisons covalentes. Placer les doublets non liants.

(4) Ajouter les lacunes électroniques et les charges formelles.

→ À ce stade, on a obtenu une forme mésomère (pas nécessairement la bonne).

(5) Déplacer les doublets non liants pour trouver la meilleure forme mésomère.

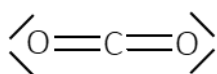
Exemples : N_3^- , N_2O , NO_2^+ , I_3^- .

III - Géométrie des entités chimiques

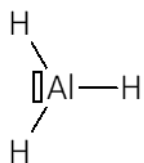
Propriété :

Dans une molécule, tous les doublets électroniques (liants et non-liants) se repoussent par **répulsion électrostatique**. Pour trouver la géométrie d'une entité, il faut donc trouver la configuration qui **minimise son énergie potentielle (électrostatique)** ⇒ la configuration où les doublets sont les plus éloignés les uns des autres.

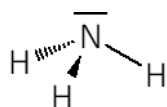
Exemples :



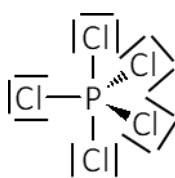
Structure linéaire



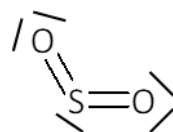
Structure triangulaire plan



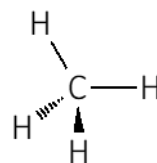
Structure pyramidale à base triangulaire



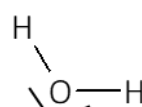
Bipyramide à base triangulaire



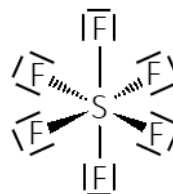
Structure coudée



Structure tétraédrique



Structure coudée



Octaèdre = bipyramide à base carrée

IV - Polarité des entités chimiques

IV.1 - Liaison covalente polarisée

Pour rappel, l'**électronégativité** χ est une grandeur sans dimension ni unité qui traduit la capacité d'un atome à attirer à lui les électrons d'une liaison.

Question : Dans une liaison covalente, le doublet électronique se trouve-t-il « au milieu » des deux atomes ?

Soit une liaison A-B. On note :

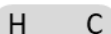
$$\Delta\chi = |\chi_A - \chi_B|$$

la différence d'électronégativité entre les deux atomes.

On distingue alors 3 cas.

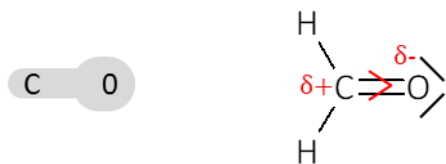
- Si $\Delta\chi < 0,4$, A et B sont reliés par une **liaison covalente non-polarisée** \Rightarrow les électrons sont équitablement répartis entre les deux atomes.

Exemple : $\chi(\text{H}) = 2,2$ et $\chi(\text{C}) = 2,55$. La liaison CH n'est donc pas polarisée.



- Si $0,4 < \Delta\chi < 1,7$, A et B sont reliés par une **liaison covalente polarisée** \Rightarrow les électrons de la liaison sont préférentiellement localisés autour de l'atome de plus électronégatif. Pour indiquer cette localisation, on indique sur la formule de Lewis une **charge partielle**, notée $\delta \in [0, 1]$. On note $\delta+$ une **charge partielle positive** (déficit d'électrons) et $\delta-$ une **charge partielle négative** (excès d'électrons).

Exemple : $\chi(\text{C}) = 2,55$ et $\chi(\text{O}) = 3,44$. Les liaisons CO sont donc polarisées.



- Si $1,7 < \Delta\chi$, alors l'atome le plus électronégatif **ionise** totalement l'atome le moins électronégatif \Rightarrow la liaison n'est plus covalente, on parle de **liaison ionique**.

Exemple : $\chi(\text{Na}) = 0,93$ et $\chi(\text{Cl}) = 3,16$.

Dans un cristal de sel, la liaison NaCl est totalement ionisée : $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$.

IV.2 - Moment dipolaire

En physique :

Lorsque deux charges de signe opposé sont séparées par une longueur a , il se forme **dipôle électrostatique** caractérisé par son **moment dipolaire** \vec{p} , défini par :

$$\vec{p} = q \vec{NP} = q a \vec{u}_{NP}$$

Unité SI : $\text{C} \cdot \text{m}$.

En chimie :

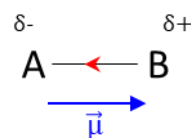
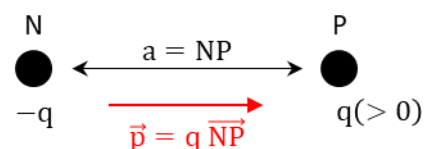
Le moment dipolaire se note $\vec{\mu}$ et s'exprime en Debye.

$$1 \text{ D} = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

Cette unité plus adaptée pour décrire le moment dipolaire d'une liaison covalente.

Soit une liaison covalente AB polarisée, avec $\chi_A > \chi_B$. Le moment dipolaire associée à cette liaison vaut :

$$\vec{\mu} = \delta e d_{AB} \vec{u}_{AB}$$



IV.3 - Molécule polarisée

Le moment dipolaire d'une molécule vaut :

$$\vec{\mu}_{\text{tot}} = \sum_{i \in \text{liaisons}} \vec{\mu}_i$$

Une molécule est dite **polaire** lorsque $\vec{\mu}_{\text{tot}} \neq \vec{0}$.

Il est possible de trouver la direction du moment dipolaire sans faire de calcul, simplement en analysant les symétries de la molécule.

- Si \mathcal{P} est un plan de symétrie de la molécule, alors $\vec{\mu}_{\text{tot}} \in \mathcal{P}$.
- Si \mathcal{D} est une droite de symétrie, alors $\vec{\mu}_{\text{tot}} \in \mathcal{D}$.
- S'il existe un centre de symétrie, alors $\vec{\mu}_{\text{tot}} = \vec{0}$.

Puis on détermine le sens de $\vec{\mu}_{\text{tot}}$ à l'aide des électronégativités.

Application :

Trouver la direction et le sens des moments dipolaires des molécules suivantes : CO_2 , H_2O , CH_4 , NH_3 .

V - Interactions intermoléculaires

V.1 - Interactions de Van der Waals

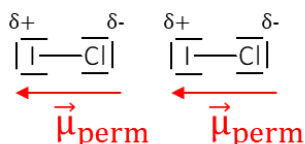
Les interactions de Van der Waals sont des interactions entre deux dipôles électrostatiques. Les interactions sont moins énergétiques qu'une liaison covalente.

$$\epsilon_{\text{vdW}} \sim 1 \text{ à } 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

a) Keesom

Définition : L'interaction de Keesom est une interaction attractive entre **deux dipôles permanents**.

Interprétation physique : Les charges de même signe s'éloignent \Leftrightarrow les moments dipolaires s'alignent.



Énergie d'interaction :

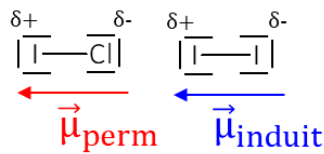
Plus les molécules sont polaires, plus les interactions de Keesom sont fortes.

$$\epsilon_{\text{Keesom}} \sim 0 \text{ à } 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

b) Debye

Définition : L'interaction de Debye est une interaction attractive entre un **dipôle permanent** et un **dipôle induit**.

Interprétation physique : Lorsqu'une molécule polaire se trouve à proximité d'une molécule **polarisable**, le nuage électronique de cette dernière se déforme, créant ainsi un **dipôle induit** qui tend à s'aligner avec le dipôle permanent.



Énergie d'interaction :

Plus les deux molécules sont respectivement polaires et polarisable, plus les interactions de Debye sont fortes.

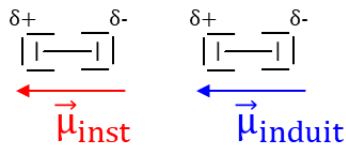
$$\mathcal{E}_{\text{Debye}} \sim 0 \text{ à } 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

c) London

Définition : L'interaction de London est une interaction attractive entre un **dipôle instantané** et un **dipôle induit**.

Interprétation physique :

Du fait des fluctuations thermiques, une molécule polarisable peut acquérir momentanément un moment dipolaire, que l'on appelle **dipôle instantané**. Ce dipôle instantané peut alors polariser une deuxième molécule.



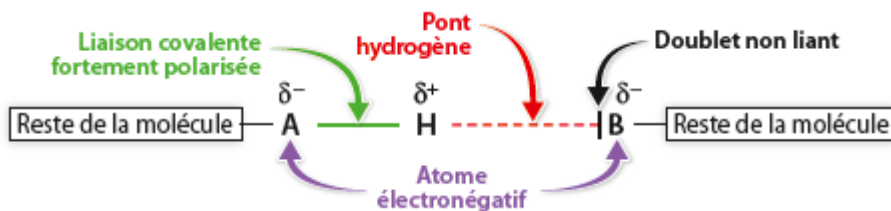
Énergie d'interaction :

Cette interaction est toujours présente. Plus les molécules sont **polarisables** ou plus les molécules sont **larges**, plus les interactions de London sont fortes.

$$\mathcal{E}_{\text{Debye}} \sim 1 \text{ à } 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

V.2 - Liaison hydrogène

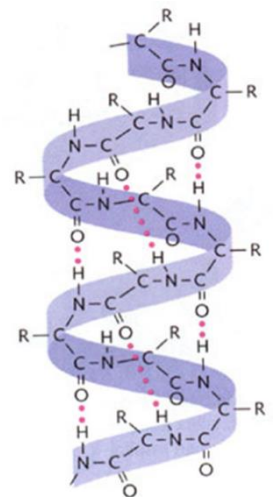
On appelle **liaison hydrogène** (ou **liaison H**) l'interaction attractive existante entre l'hydrogène d'une espèce A-H et le doublet non liant d'un atome B. Les atomes A et B doivent être des atomes fortement électronégatifs (O, N, halogènes), et les atomes A, H et B doivent être alignés.



Énergie d'interaction : $\mathcal{E}_H \sim 10 \text{ à } 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Remarque :

Les liaisons H jouent un rôle capital dans le monde vivant. Elles sont par exemple responsables de la structure en hélice de l'ADN ou de la structure 3D des protéines.



V.3 - Lien avec les températures de changement d'état

On note $\mathcal{E}_{\text{inter}}$ la somme des énergies d'interaction intermoléculaire.

$$\mathcal{E}_{\text{inter}} = \mathcal{E}_{\text{Keesom}} + \mathcal{E}_{\text{Debye}} + \mathcal{E}_{\text{London}} + \mathcal{E}_H$$

Ces interactions, toutes attractives, tendent à induire un **ordre structurel à grande distance** de la matière.

On note \mathcal{E}_{th} l'énergie thermique, c'est-à-dire l'énergie typique reçue par une molécule lors d'un choc dû à l'agitation thermique. On admet que : $\mathcal{E}_{\text{th}} \sim RT$. Avec R la constante des gaz parfaits. Ces chocs tendent à **briser tout ordre structurel**.

On peut en déduire que :

- Si $\epsilon_{th} \gg \epsilon_{inter}$, alors il n'existe aucun ordre structural : le composé est gazeux ;
- Si $\epsilon_{th} \ll \epsilon_{inter}$, alors il existe un ordre à grande échelle : le composé est solide.
- Si $\epsilon_{th} \sim \epsilon_{inter}$, alors il existe un ordre structural local mais pas à grande échelle : le composé est liquide ;

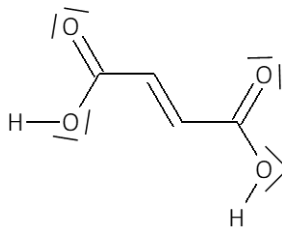
Conclusion :

La température à laquelle un composé est liquide, et par conséquent **les températures de changement d'état** de ce composé, sont directement reliées à la valeur de ϵ_{inter} . Plus ϵ_{inter} est élevée, plus les températures de changement d'état sont élevées.

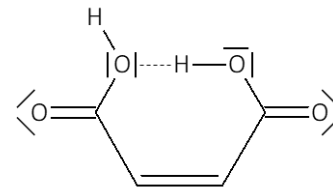
$$T_{\text{changement d'état}} \sim \frac{\epsilon_{inter}}{R}$$

Application :

○ **Acide fumarique vs. Acide maléique**



Acide fumarique ($T_{fus} = 226 \text{ °C}$)

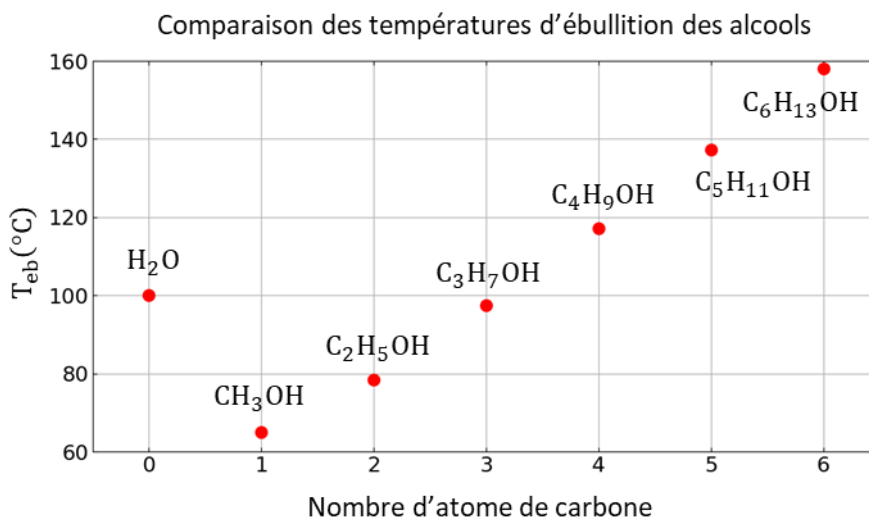


Acide maléique ($T_{fus} = 130 \text{ °C}$)

- L'acide fumarique est bloqué dans une conformation où les groupements COOH n'ont aucune interaction intramoléculaire. Les deux atomes d'hydrogène peuvent donc faire chacun une liaison H intermoléculaire (soit 2 liaisons H inter par molécule).
- L'acide maléique est bloqué dans une conformation où les groupements COOH sont en contact direct, formant alors une liaison H intramoléculaire. Seul un atome d'hydrogène est donc disponible pour faire une liaison H intermoléculaire (soit 1 liaisons H inter par molécule).

On en déduit que $\epsilon_{inter}(\text{maléique}) < \epsilon_{inter}(\text{fumarique})$. Cela est cohérent avec les températures de fusion observées expérimentalement.

○ **Eau vs. Alcools.**



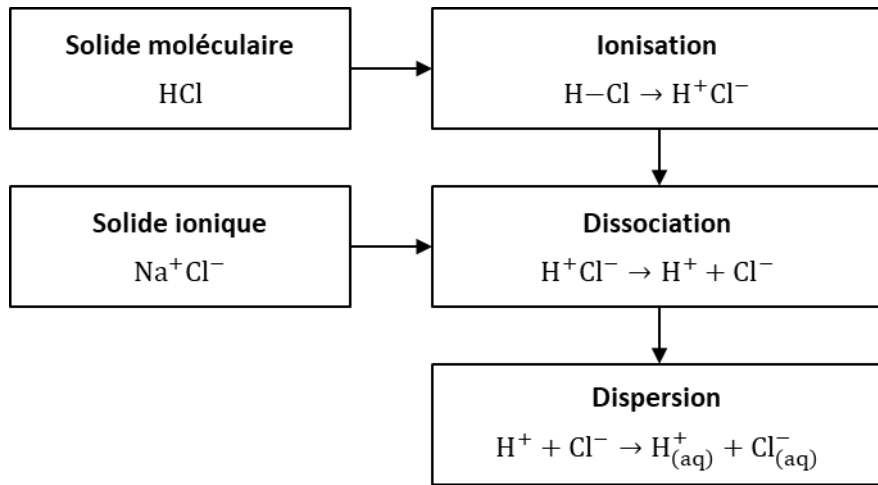
Lorsque la chaîne carbonée d'un alcool augmente, les interactions de London augmentent entre les chaînes, ce qui augmente ϵ_{inter} et donc leur température d'ébullition.

L'eau peut développer deux liaisons H par molécule, contrairement méthanol, ce qui augmente ϵ_{inter} et lui confère donc une grande température d'ébullition.

VI - Solvants

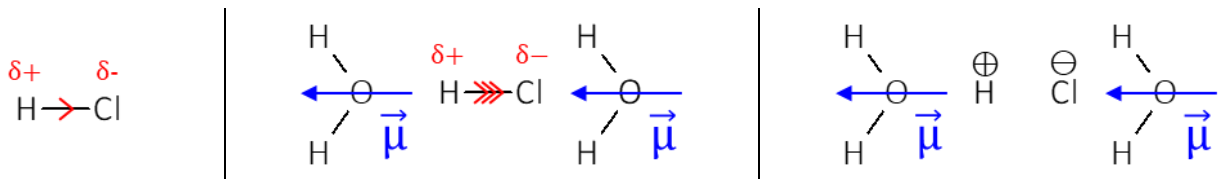
VI.1 - Processus de solvation

Le processus de solvation est composé de plusieurs étapes qui se passent très rapidement.

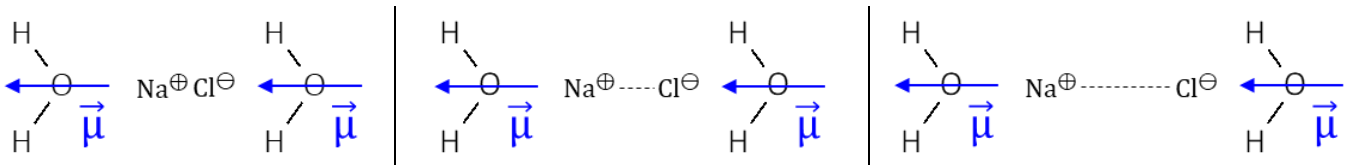


[1] Ionisation

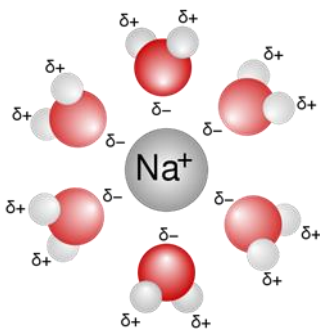
Un solvant avec un grand moment dipolaire tend à polariser d'avantage la liaison H – Cl, jusqu'à ionisation complète de la liaison.



[2] Dissociation



[3] Dispersion



Définition :

Un solvant est dit **protique** (ou **protogène**) s'il peut engager un atome d'hydrogène dans une liaison H. Sinon, il est dit **aprotique**.

Propriété :

La solvation des ions est d'autant plus facile que le solvant est protique.

Les solvants sont classés en 3 catégories :

	Protique	Aprotique
Polaire	Eau, éthanol	Acétone, éther
Apolaire		Cyclohexane

Propriété : **Qui se ressemblent, s'assemblent.**

Exemples :

Les sels ioniques ($\text{NaCl}_{(s)} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$, $\text{MgCl}_2_{(s)} = \text{Mg}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$, etc.) sont très solubles dans les solvants polaires protiques.

Les molécules apolaires aprotiques (I_2 , CO_2) sont très solubles dans les solvants apolaires aprotiques.

VI.2 - Miscibilité entre deux solvants

Propriété : **Qui se ressemblent, s'assemblent.**

Plus les solvants ont des propriétés communes, plus ils sont **miscibles**.