

# Atomes et molécules

## Plan du cours

<b>I Atomes</b>	<b>2</b>
I.A Électrons, protons et neutrons . . . . .	2
I.B Configuration électronique d'un atome. . . . .	3
I.C Tableau périodique des éléments . . . . .	4
<b>II Structure des molécules</b>	<b>5</b>
II.A Liaison covalente . . . . .	5
II.B Charge formelle . . . . .	6
II.C Règles empiriques de stabilité. . . . .	7
II.D Schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion . . . . .	8
II.E Géométrie des molécules . . . . .	10
<b>III Polarité</b>	<b>11</b>
III.A Électronégativité. . . . .	11
III.B Polarisation d'une liaison . . . . .	11
III.C Moment dipolaire . . . . .	12
III.D Polarisabilité. . . . .	13
<b>IV Interactions intermoléculaires</b>	<b>13</b>
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. . . . .	16

- 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** ( $\approx$  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.

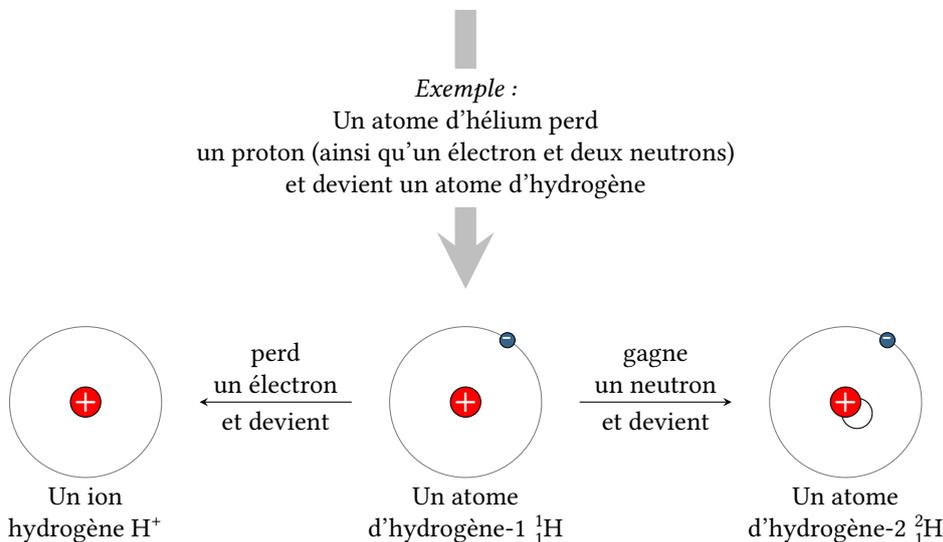
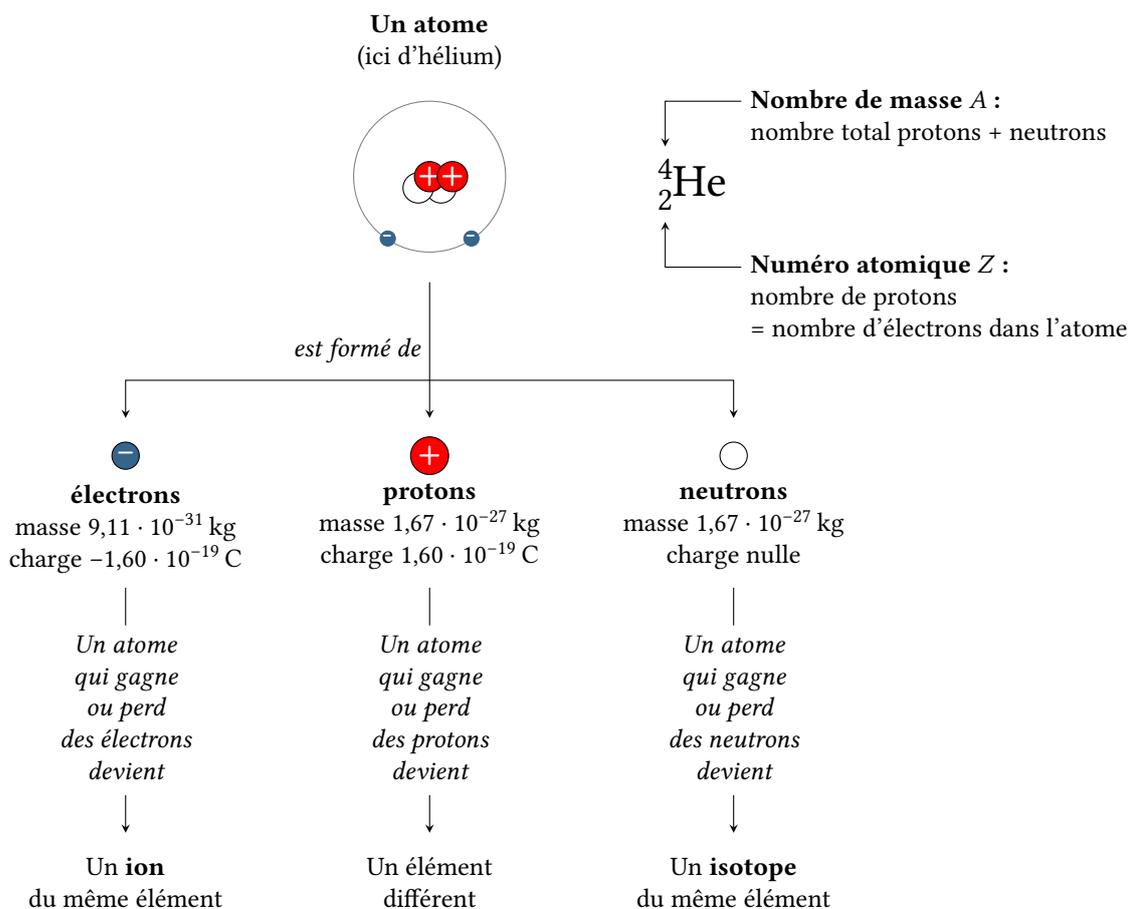
# I - Atomes



*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<sup>e</sup> 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<sup>e</sup> siècle que l'existence des atomes fut définitivement acceptée.*

## I.A - Électrons, protons et neutrons

(R)



**Application 1 : Isotopes ou éléments différents ?**

Indiquer si les noyaux ci-dessous sont des isotopes ou des éléments différents.

1 - ( $Z = 29, A = 65$ ) et ( $Z = 29, A = 63$ )

2 - ( $Z = 29, A = 65$ ) et ( $Z = 30, A = 65$ ).

1 Deux isotopes du cuivre.

2 Un noyau de cuivre et un de zinc.

Espace 1

**I.B - Configuration électronique d'un atome**

Conformément au programme, on se limite aux configurations des éléments des trois premières lignes du tableau périodique.

Ordre de remplissage	Couche et sous-couche	Nombre d'électrons
①	1s	max 2
②	2s	max 2
③	2p	max 6
④	3s	max 2
⑤	3p	max 6
	3d	max 10
	4s	max 2
	...	

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

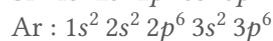
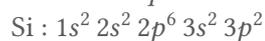
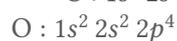
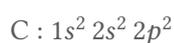
- les couches sont repérées par un entier strictement positif : 1, 2, 3, etc.
- les sous-couches sont repérées par une lettre : dans l'ordre  $s, p, d, f$ , etc.
- la  $n$ -ième couche compte  $n$  sous-couches.

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.

**Application 2 : Configurations électroniques**

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



Espace 2

- **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**.

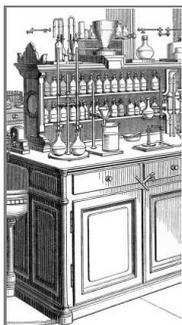


Le nombre d'électrons de valence des atomes des trois premières lignes du tableau périodique, est égal au nombre d'électrons se trouvant dans la couche ayant  $n$  maximal.

**Application 3 : Électrons de valence**

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<sup>e</sup> 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.*

Le tableau périodique complet est donnée en dernière page de ce poly. Ses lignes 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 ménmotechniques :

R

- ▶ 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.

### • Position dans le tableau périodique et configuration électronique

- ▶ Similitude entre les configurations de deux éléments de la même ligne, p.ex. C et O, ou Si et Ar :

même couches remplies et en cours de remplissage mais pas le même nombre d'électrons

Espace 3

- ▶ Similitude entre les configurations de deux éléments de la même colonne, p.ex. C et Si :

même sous-couche en cours de remplissage avec le même nbre d'électrons + même nbre d'électrons de valence

Espace 4

### Généralisation :

R

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.

**Exception :** l'hélium ! Configuration  $1s^2$  et pourtant dans la colonne des configurations  $np^6$ .

Analogie de configuration : couche totalement pleine.

Espace 5

M

### Application 4 : Électrons de valence (bis)

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.

respectivement 5, 2 et 7.

Espace 6



Q La distance  $\ell$  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  $D \sim 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### • Modèle de Lewis de la liaison covalente



*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 et pour avoir introduit le concept de structure de Lewis, qui représente les électrons de valence dans les atomes et les molécules. Lewis a également formulé la théorie des doublets d'électrons et est le premier à introduire le terme de « photon » en 1926. Ses 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.*

C'est en 1916 que Lewis a proposé son modèle de la liaison covalente, 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.

R 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 artificielle, il n'y a aucune différence physique entre les deux types liaisons.

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

Espace 7

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 En pratique, pour déterminer la charge formelle portée par un atome, on considère que les deux électrons du doublet liant passent « 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 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 :



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.

(R)

*Remarque : Tout se passe comme si les deux électrons d'un doublet appartenait aux deux atomes à la fois. 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  $1s^2$ .



### Règle du duet :

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

(R)

**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 8



### 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.

(R)

Un élément de la deuxième période peut éventuellement (rarement) être entouré de moins d'électrons que ce demande la règle de l'octet : il 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 9

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 <sup>e</sup> ligne	3 <sup>e</sup> ligne
Octet : 8 électrons	Systematique	Très souvent
Lacune : < 8 électrons	Rare mais possible	Rare mais possible
Hypervalence : > 8 électrons	Impossible	Assez souvent

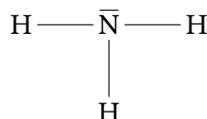
(R)

## 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.

### • Conventions de représentation

**Exemple :** schéma de Lewis de l'ammoniac  $\text{NH}_3$ .



- 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.

### • 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. → très souvent, cette étape intuitive suffit 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.

### ⑤ 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.

### • Exemples de molécules

#### Application 5 : Schémas de Lewis de molécules

Représenter le schéma de Lewis du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ , du tétrafluorure de soufre  $\text{SF}_4$ , du méthanal  $\text{CH}_2\text{O}$ , du chlorure de thionyle  $\text{SOCl}_2$  et du monoxyde de carbone  $\text{CO}$ .

M

### • Exemples d'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.

#### Application 6 : Schémas de Lewis d'ions

Représenter le schéma de Lewis de l'ion nitrate  $\text{NO}_3^-$  et de l'ion hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$ .

M

### • Exemple d'un radical

Un **radical** est une entité chimique contenant 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.

Q

#### Application 7 : Schéma de Lewis d'un radical

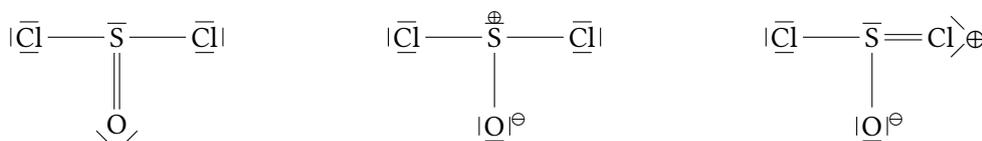
Représenter le schéma de Lewis du monoxyde d'azote  $\text{NO}$ .

R

### • 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 tous ces schémas.

*Exemple : Chlorure de thionyle  $\text{SOCl}_2$*



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 :

Q

- 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.

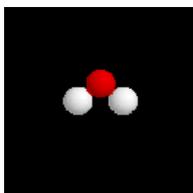
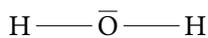
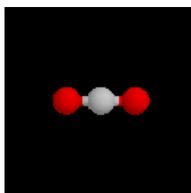
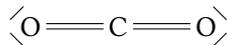
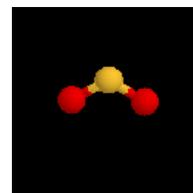
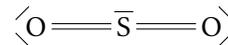
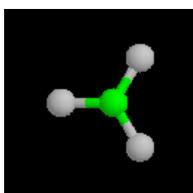
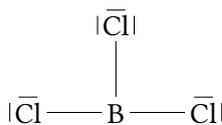
*Exemple :*

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

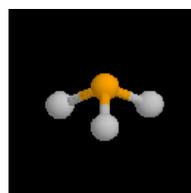
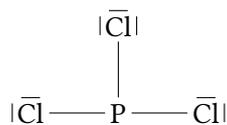
Espace 10

## II.E - Géométrie des molécules

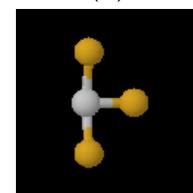
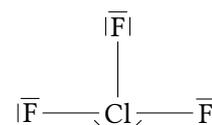
**Exemples :** commençons par observer des exemples, pour identifier les principaux éléments expliquant la géométrie des molécules.

Eau  $\text{H}_2\text{O}$ Dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ Dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$ Trichlorure de bore  $\text{BCl}_3$ 

(molécule plane)

Trichlorure de phosphore  $\text{PCl}_3$ 

(molécule pyramidale)

Trifluorure de chlore  $\text{ClF}_3$ 

(molécule plane)

### Observations :

Le schéma de Lewis ne donne aucune information sur la géométrie de la molécule : des molécules dont les schémas de Lewis se ressemblent peuvent avoir des géométries différentes.

Il semble que l'atome central ait un rôle prépondérant par rapport aux atomes latéraux (comparer  $\text{CO}_2$  et  $\text{SO}_2$ ). La géométrie semble fortement conditionnée par l'existence de doublets non liants autour de l'atome central.

Espace 11

### Généralisation :

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

Les doublets non-liants jouent donc un rôle essentiel.

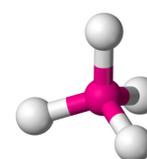
Ces observations ont été formalisées en 1957 par le chimiste canadien Ronald Gillespie, qui a établi des règles empiriques en fonction du nombre de doublets entourant l'atome central et une méthode systématique (mais hors programme en MPSI) permettant de déterminer la géométrie de molécules simples.



Deux liaisons et/ou doublets non liants, p.ex.  $\text{CO}_2$



Trois liaisons et/ou doublets non liants, p.ex.  $\text{SO}_2$



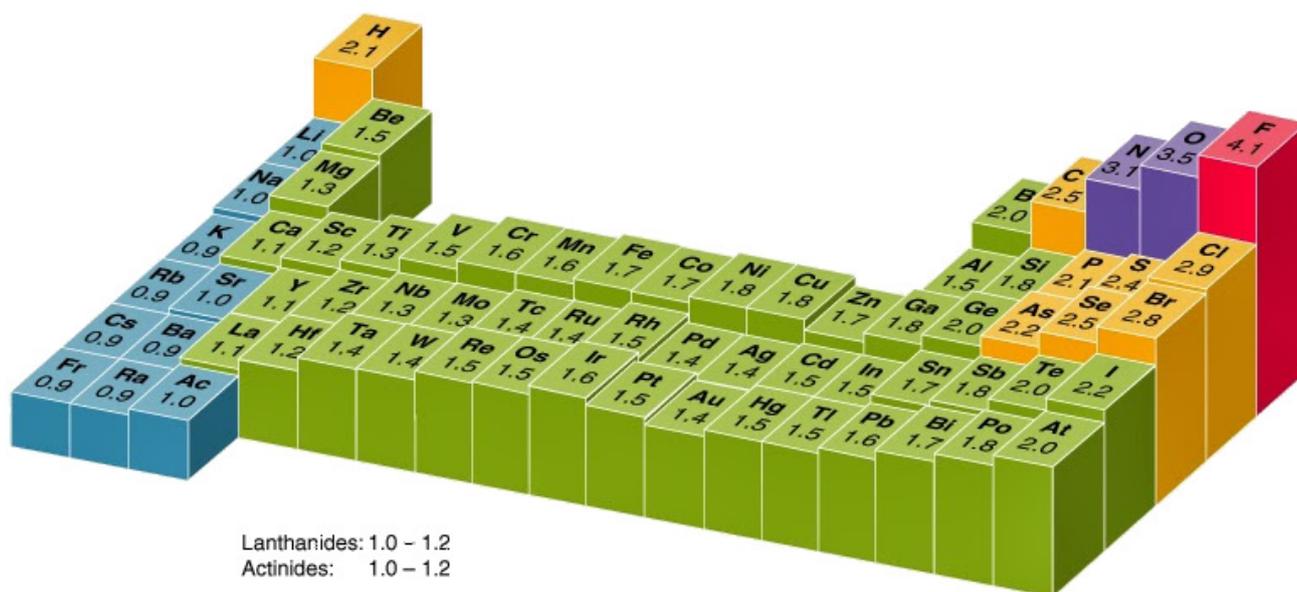
Quatre liaisons et/ou doublets non liants, p.ex.  $\text{H}_2\text{O}$

## III - Polarité

### III.A - Électronégativité

L'**électronégativité**  $\chi$  (« 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.



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

Interprétation :

un atome veut atteindre la configuration d'un gaz noble, pour un alcalin le plus simple est de le faire en perdant un électron, d'où une faible électronégativité, alors que pour un halogène le plus simple est d'en gagner un, d'où une forte électronégativité.

Espace 12

**Remarque culturelle :** plusieurs définitions quantitatives coexistent pour  $\chi$ , qualitativement cohérentes les unes avec les autres.

### III.B - Polarisation d'une liaison

**Un exemple pour comprendre :** Raisonons 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.

R



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  $\delta^-$  et  $\delta^+$ .

**Remarque culturelle :** 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.

### Exemples classiques :

R



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

### • Moment dipolaire d'une liaison

R



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  $\delta$  est le pourcentage ionique de la liaison.



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

M

#### Application 8 : Calcul d'un moment dipolaire

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

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

Espace 13

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

Espace 14

### • 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.



R

#### Application 9 : Moments dipolaires de molécules

Construire graphiquement le moment dipolaire du  $\text{CO}_2$  (molécule linéaire) et de l'eau (molécule coudée).

M

### III.D - Polarisabilité

**Un exemple pour comprendre :** Imaginons qu'une molécule polaire se trouve à proximité d'une molécule apolaire, le nuage électronique de la molécule apolaire se déforme car les électrons sont attirés par la charge  $\delta^+$  et le noyau repoussé, voir figure 3. Un excès de charge négative  $\delta'^-$  se forme ainsi au voisinage de la charge partielle  $\delta^+$  de la molécule polaire.

→ la molécule apolaire acquiert à son tour un moment dipolaire  $\vec{p}_{\text{ind}}$  : on parle de **moment dipolaire induit**, ou dipôle induit.

Bien sûr, ce moment dipolaire induit disparaît dès que la molécule polaire s'éloigne.



Figure 3 – Polarisabilité d'une molécule.

#### Généralisation :

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.

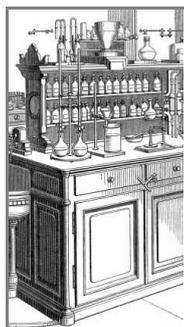


R

## 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.

### • Origine physique

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 4 : qualitativement, une charge positive placée à proximité de la molécule est globalement attirée par l'extrémité chargée  $\delta^-$  et globalement repoussée par l'extrémité chargée  $\delta^+$ , 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**.

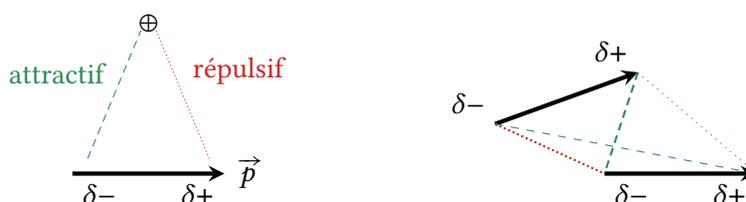


Figure 4 – Origine physique des interactions de van der Waals.

### • Caractéristiques principales

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.

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**.

*Remarque : 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.*

► **Pour approfondir** : 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.

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.

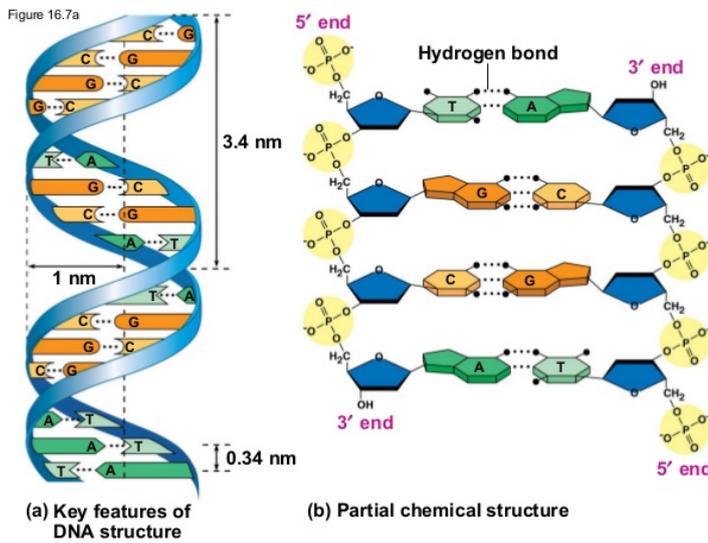
Une espèce protique présente toujours une liaison O–H ou N–H fortement polarisée.

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.

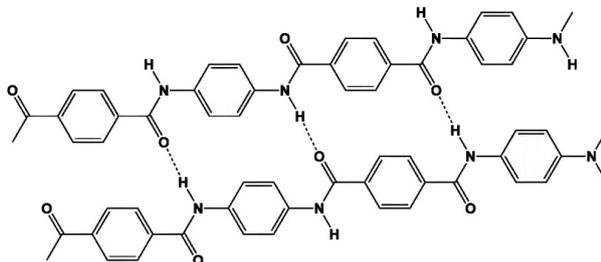
**Notation :** en traits pointillés.



**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 → liquide → 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 10 : Températures d'ébullition de composés hydrogénés sous 1 bar**

Ligne	Colonne 14	Colonne 16
2	CH <sub>4</sub> -161 °C	H <sub>2</sub> O 100 °C
3	SiH <sub>4</sub> -112 °C	H <sub>2</sub> S -60 °C
4	GeH <sub>4</sub> -89 °C	H <sub>2</sub> Se -41 °C
5	SnH <sub>4</sub> -52 °C	H <sub>2</sub> 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<sup>e</sup> ☺)



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 dite **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.

→ 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



## Correction des applications de cours

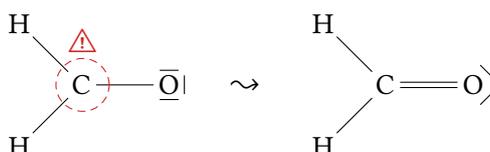
### Application 5 : Schémas de Lewis de molécules

**3 Méthanal  $\text{CH}_2\text{O}$**  : C est l'atome central car premier nommé dans la formule chimique.

- ❶ 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.

❷ À vous de tester votre intuition ☺

❸ 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.



❹ 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.

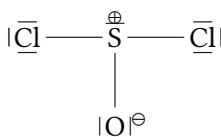
❺ Vérification : c'est tout bon !

**4 Chlorure de thionyle  $\text{SOCl}_2$**  : S est l'atome central car premier nommé.

- ❶ 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.

❷ À vous de tester votre intuition ☺

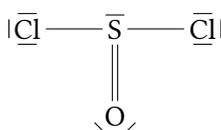
❸ Pas besoin de liaisons doubles à première vue ... mais deux charges formelles apparaissent à l'étape suivante :



❹ 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.

... mais comme le soufre S peut être hypervalent, on peut faire disparaître les charges formelles grâce à une liaison double supplémentaire :



❺ Vérification : c'est tout bon !

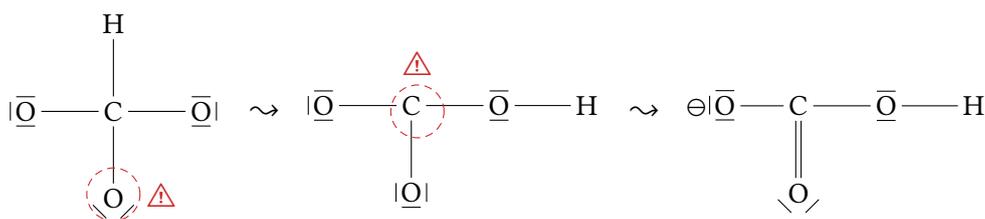
## Application 6 : Schémas de Lewis d'ions

2 Ion hydrogencarbonate  $\text{HCO}_3^-$  : 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 10 : Températures d'ébullition

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

Date et salle :

Critères de miscibilité :

- Hotte si nécessaire pour le cyclohexane ?
- Sulfate de cuivre solide + spatule ;
- Diode solide + spatule ;
- Eau distillée ;
- Cyclohexane + bécher ;
- Dix tubes à essais + support.

Merci ☺