

Structure des entités chimiques

I Niveaux d'énergie d'un électron dans un atome

A Nombres quantiques et orbitales atomiques

Ces notions seront retravaillées à la fin de l'année en mécanique quantique, et ne font plus partie explicite du programme depuis la réforme ; les questions de khôlles ne sauraient porter sur ces notions précises, mais leur compréhension est un atout pour comprendre plutôt que retenir.

I.A.1 Orbitales atomiques

Les électrons sont des objets intrinsèquement quantiques : ce ne sont pas des points matériels avec une position et une vitesse bien définies, mais sont représentés par une fonction donnant la **probabilité** de les situer dans l'espace. Cette fonction s'appelle **fonction d'onde**.

Orbitale atomique

Une **orbitale atomique** est une **fonction d'onde** pouvant décrire un électron dans un atome. Elle est décrite par trois **nombres quantiques** :

- ◇ $n \in \mathbb{N}^*$ le **nombre quantique principal** ;
- ◇ $\ell \in \mathbb{N}$ le **nombre quantique secondaire**, tel que

$$0 \leq \ell \leq n - 1$$

- ◇ $m_\ell \in \mathbb{Z}$ le **nombre quantique magnétique**, tel que

$$-\ell \leq m_\ell \leq +\ell$$

Par convention et pour des raisons historiques, les valeurs de ℓ sont représentées par une lettre.

Tableau 1.1 – Correspondance valeurs de ℓ et lettre « spectroscopique ».

| ℓ | 0 | 1 | 2 | 3 |
|--------|---|---|---|---|
| lettre | s | p | d | f |

Théoriquement, ces nombres pourraient aller à l'infini, dans la pratique on se limitera à la connaissance des 4 premières (après vient g et la suite de l'alphabet).

I.A.2 Couches et sous-couches

La construction du cortège électronique d'un atome se fait par couches, comme un oignon, lesquelles se découpent en sous-couches.

Définition : couches et sous-couches

Toutes les orbitales de **même n** forment une **couche électronique**.

Toutes les orbitales de **même n et ℓ** forment une **sous-couche électronique**.

Ainsi, on peut déterminer le nombre de sous-couches et d'orbitales atomiques en fonction des nombres quantiques :

- $n = 1 \Rightarrow \ell = 0$ et $m_\ell = 0$: il y a donc une seule sous-couche de nombre quantique principal égal à 1, et c'est la sous-couche $[1s]$. Cette sous-couche n'a qu'une seule OA puisqu'une seule valeur de m_ℓ .
- $n = 2 \Rightarrow \ell = 0$ (donc $m_\ell = 0$) et $\ell = 1$ (donc $m_\ell = -1, 0$ ou 1). Il y a donc deux sous-couches dans la couche de nombre quantique principal égal à 2, la sous-couche $[2s]$ et la sous-couche $[2p]$. La première, comme précédemment, ne peut contenir qu'une OA, la seconde a trois OA possibles (3 valeurs de m_ℓ)
- n quelconque : il y a n sous-couches par couche, et $2\ell + 1$ OA dans une sous-couche (n, ℓ) .

I.A.3 Nombre quantique de spin et exclusion

Un électron se place donc dans une orbitale atomique, mais il est décrit par un dernier nombre quantique qui termine sa caractérisation :

Définition : nombre quantique de spin

Un électron possède une propriété quantique intrinsèque appelée **spin**, et quantifiée par le **nombre quantique de spin** noté m_s , totalement indépendant des autres, tel que

$$m_s = \pm 1/2$$

Ainsi, l'état quantique d'un électron dans un atome est entièrement décrit par la donnée de son **orbitale** et de son **spin**, soit par les quatre nombres quantiques :

$$\underbrace{(n, \ell, m_\ell)}_{\text{OA}}, \underbrace{m_s}_{\text{spin}}$$

À cette description s'ajoute une limitation dans les possibilités de nombres quantiques pour décrire un électron, appelé principe de PAULI :

Principe de PAULI

Deux électrons ne peuvent être dans le même état quantique, c'est-à-dire que **deux électrons ne peuvent avoir le même jeu de nombres quantiques** (n, ℓ, m_ℓ, m_s) .

Ainsi, on peut déterminer le nombre d'électrons et fonction des nombres quantiques :

- $n = 1 \Rightarrow \ell = 0$ et $m_\ell = 0$: une seule sous-couche, $[1s]$ avec une seule OA, donc que **2 électrons** : on note cette configuration $[1s^2]$.
- $n = 2 \Rightarrow \ell = 0$ et $\ell = 1$ donc deux sous-couches, $[2s]$ et $[2p]$. Une OA dans la première donc 2 électrons, 3 OA dans la seconde donc 6 électrons : noté $[2s^2 2p^6]$.
- n quelconque : il y a n sous-couches par couche, $2\ell + 1$ OA dans une sous-couche (n, ℓ) , et donc $4\ell + 2$ électrons dans une sous-couche.

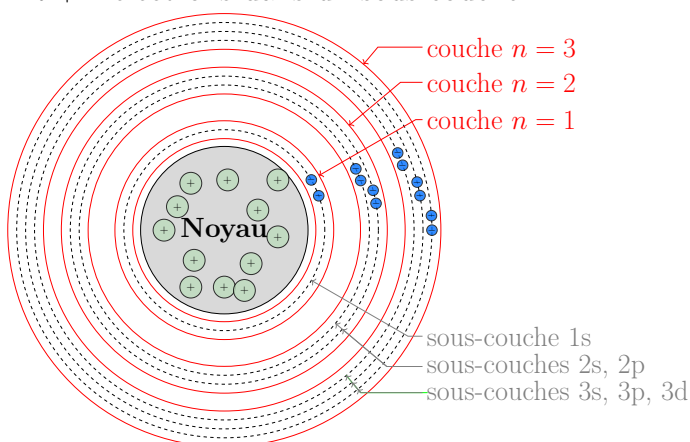


FIGURE 1.1 – Résumé fonctionnement OA.

Tableau 1.2 – Nombre maximal d'électron dans une sous-couche.

| ℓ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|------------|---|---|----|----|----|
| Lettre | s | p | d | f | g |
| Nb. é. max | 2 | 6 | 10 | 14 | 18 |

B Configuration électronique

I.B.1 Niveaux d'énergie

On sait donc où peuvent se placer les électrons dans un atome, et on comprend que plus il y a d'électrons plus on doit utiliser de couches différentes : mais comment se fait ce remplissage ? Est-ce qu'il est aléatoire, commence par la fin... ? Le critère se base sur un autre paramètre, celui du niveau d'énergie :

Règle de remplissage (partie 1)

Le remplissage des électrons dans un atome se fait par **niveau d'énergie croissant**.
Autrement dit, on remplit les plus bas niveaux d'abord.

Il faut donc parler du niveau d'énergie des électrons, et savoir comment ils dépendent des nombres quantiques. On a, par définition,

Niveaux d'énergie dans un atome

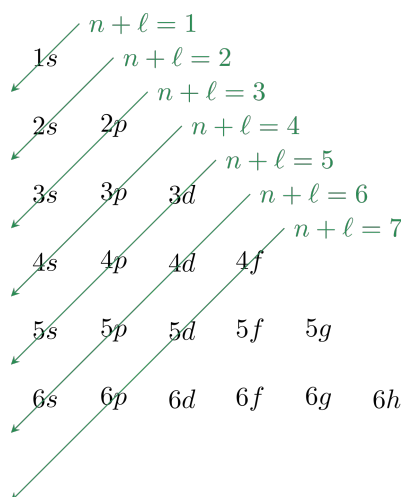
L'énergie d'un électron dans un atome ne dépend **que de n et ℓ** , mais pas de m_ℓ ou m_s , donc **ne dépend que de la sous-couche et pas de l'OA**.

De plus, **l'énergie augmente avec $n + \ell$** .

Ainsi, avec ces définitions et grâce à l'expérimentation, on arrive à une règle empirique de remplissage :

Règle de remplissage de KLECHKOWSKI

Les électrons d'un atome remplissent les différentes sous-couches à $n + \ell$ croissant, et pour deux valeurs égales de $n + \ell$, se fait à n croissant.



On utilise alors une figure appelée le **triangle de KLECHKOWSKI** où on place les sous-couches dans un graphique avec ℓ en abscisse et n en ordonnée : le remplissage suit la ligne verte de haut en bas en diagonale.

Ainsi, on remarque (mais il **faut savoir retrouver** l'ordre de remplissage suivant :

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p ...

FIGURE 1.2 – Triangle de KLECHKOWSKI

Donner la configuration électronique de l'hydrogène ($Z = 1$), du carbone ($Z = 6$), du phosphore ($Z = 15$), du fer ($Z = 26$) et du plomb ($Z = 82$).

Exemple

On place les électrons (au nombre de Z) en remplissant les sous-couches au fur et à mesure dans l'ordre donné par la règle de KLECHKOWSKI :

- ◇ [H] : $1s^1$
- ◇ [C] : $1s^2 2s^2 2p^2$
- ◇ [P] : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

- ◇ [Fe] : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
- ◇ [Pb] : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^2$

I.B.2 Supplément : règle de HUND et cases quantiques

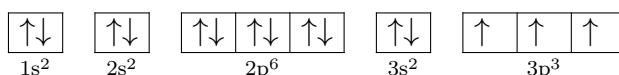
La règle de PAULI, donnant le nombre maximal d'électrons dans une OA, et la règle de KLECH-KOWSKI, indiquant comment se construit le cortège électronique d'un atome, ne permet pas de rendre compte de tous les phénomènes observés. Notamment, si l'énergie individuelle d'un électron ne dépend en effet pas de l'OA, il reste qu'ils peuvent avoir un effet de groupe, ce que traduit la règle de HUND :

Règle de HUND

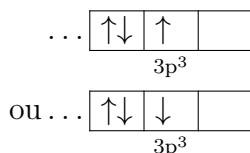
Lors du remplissage des sous-couches, l'état le plus stable est celui où il y a un maximum de spin égaux (parallèles).

Pour représenter le remplissage électronique, on peut symboliser les OA par des cases « quantiques », représentant le nombre d'électrons dans chacune d'elle. Un électron est alors représenté par une flèche, vers le haut (\uparrow) pour $m_s = +1/2$ et vers le bas (\downarrow) sinon. Les sous-couches contenant plusieurs OA sont représentées avec des cases collées les unes aux autres.

Par exemple, pour le phosphore de $Z = 15$ et de configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$:



L'ordre des électrons dans la sous-couche 3p est obtenu par la règle de HUND : on aurait en effet pu avoir



Cependant, $\boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow}$ est tout à fait équivalent à $\boxed{\downarrow} \boxed{\downarrow} \boxed{\downarrow}$: il n'y a pas de discrimination sur la valeur des spins, juste sur leur parallélisme.

Cette configuration détaillée aura un impact sur les interactions entre atomes plus tard dans le chapitre. On note déjà quelques mots de vocabulaire :

Vocabulaire

- ◇ Deux électrons dans une même OA forment un **doublet**, on dit qu'ils sont **appariés**.
- ◇ Un électron seul dans une OA est dit **célibataire**.
- ◇ Une OA vide est dite **vacante**.

La règle de HUND peut parfois générer des exceptions à la règle de KLECHKOWSKI, mais la connaissance de ces exceptions est hors programme.

C Électrons de cœur et de valence

I.C.1 Définition

Les électrons des couches basses en énergie sont stables, très attirés par le noyau et peu influencés par l'environnement de l'atome. Les électrons situés sur l'extérieur sont en revanche moins liés au noyau plus sensibles à l'environnement de l'atome : ce sont eux qui sont à l'origine des propriétés chimiques

de l'atome et susceptibles de former des liaisons chimiques ou former des ions. Leur caractéristique particulière amène à nom particulier :

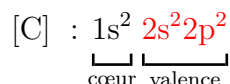
Définition : électrons de cœur et de valence

Les électrons de **valence** sont les **électrons de la dernière couche** occupée, ainsi que les **sous-couches partiellement remplies**. Les électrons de cœur sont tous les autres.

Pour $Z \leq 18$, on retiendra que les électrons de valence sont ceux sur la couche de plus grand n .

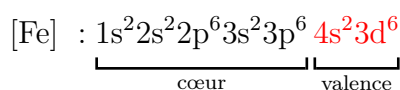
Exemple

◇ Pour le carbone :



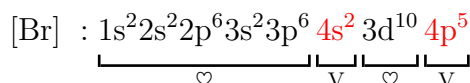
La dernière couche occupée est $n = 2$, donc on compte les sous-couches 2s et 2p. La sous-couche partiellement remplie 2p est déjà comptée dans la plus grande couche. On compte donc $2 + 2 = 4$ électrons de valence.

◇ Pour le fer :



La dernière couche occupée est $n = 4$, on compte donc la sous-couche 4s. La sous-couche partiellement remplie est la 3d. On a donc $2 + 6 = 8$ électrons de valence.

◇ Pour le brome :



La dernière couche occupée est $n = 4$, on compte donc les sous-couches 4s et 4p. La sous-couche 4p partiellement remplie est déjà comptabilisée, la 3d étant pleine. On a donc $2 + 5 = 7$ électrons de valence.

I.C.2 Stabilité et ions

Cette étude des électrons de valence fait alors apparaître un dernier critère de stabilité, semblable à la règle de HUND mais qui n'est qu'empirique :

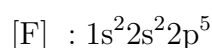
Stabilité

Les édifices les plus stables sont ceux dont la couche de valence se termine par une sous-couche **p totalement remplie**.

On le reverra par la suite, ces éléments sont ceux des gaz rares.

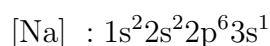
Ainsi, un atome sera susceptible de former un ion qui assure sa stabilité en saturant sa couche de valence.

◇ Fluor :



En rajoutant un électron, la sous-couche 2p sera saturée, et on obtient la configuration électronique du néon. Le fluor sera donc susceptible de facilement former l'ion F^- .

◇ Sodium :



En enlevant l'électron sur 3s, on obtient ici encore la configuration électronique du néon. On formera donc l'ion Na^+ .

Les cas avec des sous-couches 3d sont plus complexes à prévoir.

II Tableau périodique

La première classification a été proposée par Dmitri MENDELEÏEV en 1869. À l'époque, 63 éléments étaient connus et des analogies de propriétés physico-chimiques (réactivité, changement d'état, etc.) avaient été notées. MENDELEÏEV a proposé un classement dans un tableau tel que les éléments y soient ordonnés par masse croissante et surtout que les éléments ayant des propriétés semblables soient rangés les uns au dessus des autres.

Le génie de MENDELEÏEV a été de faire primer les propriétés physico-chimiques sur le classement par masse croissante. Il a ainsi inversé la place de certains éléments pour maintenir l'unité des propriétés parmi les colonnes, et pensé à laisser des places vides. Cela a permis de prédire les propriétés de certains éléments pas encore connus à l'époque... et donc de les découvrir ! À ce jour, 118 éléments sont connus dont 94 sont naturels. Seuls 80 d'entre eux sont stables, les autres se désintègrent spontanément (et plus ou moins rapidement) par radioactivité.

A Construction

La construction du tableau repose sur la configuration électronique :

Construction du tableau

Dans le tableau périodique, les éléments chimiques sont rangés par **numéro atomique Z croissant**, et de telle sorte que les **atomes de même configuration de valence** soient **dans la même colonne**.

Une seule exception : l'hélium, de configuration électronique $1s^2$, est dans la colonne p^6 avec tous les éléments ayant une couche externe complète.

Par conséquent, en passant d'une ligne à une autre on augmente le nombre quantique principal d'une unité ; corollairement les éléments d'une **même ligne** ont le **même nombre quantique principal**.

Un tableau périodique interactif est disponible en ligne ¹.

Exercice

L'azote a pour numéro atomique $Z_N = 7$. Écrire sa configuration électronique. Dans le tableau périodique, il se trouve à droite du carbone, et au-dessus du phosphore. En déduire leur numéro atomique et leur configuration.

- ◇ [N] : $1s^2 2s^2 2p^3$.
- ◇ C à gauche de N $\Rightarrow Z_C = Z_N - 1 = 6$, d'où [C] : $1s^2 2s^2 2p^2$.
- ◇ P en-dessous de N donc on augmente le nombre quantique principal de la configuration externe de N par 1 pour passer de $2s^3$ à $3s^3$. On en déduit la configuration complète en remplissant dans l'ordre : [P] : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ et on compte $Z_P = 15$.

B Blocs

Définition : bloc du tableau

On appelle bloc du tableau périodique l'ensemble des éléments pour lesquels la sous-couche non-complètement remplie a la même valeur de ℓ .

Ils correspondent visuellement aux décrochages dans la structure du tableau, cf page suivante et figure 1.3.

1. <https://ptable.com/>

| Bloc s | | Bloc p | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------|----------|----------|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| ns^1 | | np^6 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| $n = 1$ | 1 H | ns^2 | | | | | | | | | | 2 (He) | | | | | | |
| $n = 2$ | 3 Li | 4 Be | Bloc d | | | | | | | | | | 5 B | 6 C | 7 N | 8 O | 9 F | 10 Ne |
| $n = 3$ | 11 Na | 12 Mg | $(n-1)d^1$ $(n-1)d^3$ $(n-1)d^5$ $(n-1)d^7$ $(n-1)d^9$ $(n-1)d^2$ $(n-1)d^4$ $(n-1)d^6$ $(n-1)d^8$ $(n-1)d^{10}$ | | | | | | | | | | 13 Al | 14 Si | 15 P | 16 S | 17 Cl | 18 Ar |
| $n = 4$ | 19 K | 20 Ca | 21 Sc | 22 Ti | 23 V | 24 Cr | 25 Mn | 26 Fe | 27 Co | 28 Ni | 29 Cu | 30 Zn | 31 Ga | 32 Ge | 33 As | 34 Se | 35 Br | 36 Kr |
| $n = 5$ | 37 Rb | 38 Sr | 39 Y | 40 Zr | 41 Nb | 42 Mo | 43 Tc | 44 Ru | 45 Rh | 46 Pd | 47 Ag | 48 Cd | 49 In | 50 Sn | 51 Sb | 52 Te | 53 I | 54 Xe |
| $n = 6$ | 55 Cs | 56 Ba | 57 à 71 | 72 Hf | 73 Ta | 74 W | 75 Re | 76 Os | 77 Ir | 78 Pt | 79 Au | 80 Hg | 81 Tl | 82 Pb | 83 Bi | 84 Po | 85 At | 86 Rn |
| $n = 7$ | 87 Fr | 88 Ra | 89 à 103 | 104 Rf | 105 Db | 106 Sg | 107 Bh | 108 Hs | 109 Mt | 110 Ds | 111 Rg | 112 Uub | 113 Uut | 114 Uuq | 115 Uup | 116 Uuh | 117 Uus | 118 Uuo |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $n = 6$ | 57 La | 58 Ce | 59 Pr | 60 Nd | 61 Pm | 62 Sm | 63 Eu | 64 Gd | 65 Tb | 66 Dy | 67 Ho | 68 Er | 69 Tm | 70 Yb | 71 Lu |
| $n = 7$ | 89 Ac | 90 Th | 91 Pa | 92 U | 93 Np | 94 Pu | 95 Am | 96 Cm | 97 Bk | 98 Cf | 99 Es | 100 Fm | 101 Md | 102 No | 103 Lr |

| $(n-2)f^1$ $(n-2)f^3$ $(n-2)f^5$ $(n-2)f^7$ $(n-2)f^9$ $(n-2)f^{11}$ $(n-2)f^{13}$ $(n-2)f^2$ $(n-2)f^4$ $(n-2)f^6$ $(n-2)f^8$ $(n-2)f^{10}$ $(n-2)f^{12}$ $(n-2)f^{14}$ | | | | | | | | | | | | | | | Bloc f | | | | |
| Bloc d | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

FIGURE 1.3 – Structure du tableau périodique. La configuration de la sous-couche la plus externe de l'atome est indiquée en tête de chaque colonne ; la valeur maximale de n est donnée à gauche de chaque ligne. Les différentes couleurs de fond sont associées aux différents blocs du tableau.

On considère ainsi le plus souvent que le tableau périodique a **18 colonnes**, puisqu'on a l'habitude de placer le bloc f en-dessous du tableau par souci de place. Ces colonnes sont celles des blocs, on a la correspondance suivante :

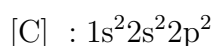
Tableau 1.3 – Correspondance blocs, tableau et valence.

| Bloc s | | | Bloc d | | | | | | | | | | Bloc p | | | | | |
|---------|-------|-------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 2 él. | | | 10 éléments | | | | | | | | | | 6 éléments | | | | | |
| Valence | s^1 | s^2 | d^1 | d^2 | d^3 | d^4 | d^5 | d^6 | d^7 | d^8 | d^9 | d^{10} | p^1 | p^2 | p^3 | p^4 | p^5 | p^6 |
| Colonne | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |

II.B.1 Position dans la classification

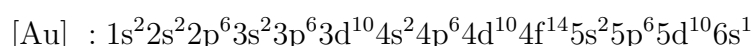
On peut ainsi placer un élément dans le tableau connaissant sa configuration électronique :

– Le carbone a pour configuration



Le plus grand nombre est $n = 2$, il est donc sur la deuxième ligne. Sa configuration termine par $2p^2$: il est sur la 14^e colonne.

– L'or a pour configuration



Le plus grand nombre est $n = 6$, il est donc sur la sixième ligne. Sa configuration se termine par $3d^9$, il est sur la 11^e colonne.

II.B.2 Valence à partir de la position

À l'inverse, on peut retrouver la configuration de valence d'un atome du bloc s ou p à partir de ses coordonnées :

- Le numéro de ligne donne le n de valence ;
- Le numéro de colonne permet d'obtenir le nombre d'électrons de valence.

Si le bloc d rentre en compte, ça se complique.

Tableau 1.4 – Électrons de valence des blocs s et p .

| | Bloc s | | Bloc p | | | | | |
|-----------------|--------|--------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Colonne | 1 | 2 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| Config. valence | ns^1 | ns^2 | ns^2np^2 | ns^2np^2 | ns^2np^3 | ns^2np^4 | ns^2np^5 | ns^2np^6 |
| Nb. é. valence | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |

C Analyse par période

Période = ligne ; même config cœur, valence différente.

Définition

On appelle **période** une **ligne** de la classification périodique. Les éléments d'une **même période** ont la **même** configuration de **cœur**, mais des configurations de **valence différentes**.

Pour avoir le nombre d'éléments par période, on reprend le triangle de KLECHKOWSKI. On a alors :

- **Période 1** : remplissage progressif du niveau $1s$, donc 2 éléments.
- **Périodes 2 et 3** : remplissage des niveaux ns et np , donc $2 + 6 = 8$ éléments.
- **Périodes 4 et 5** : remplissage des niveaux ns , $(n-1)d$ et np , donc $2 + 10 + 6 = 18$ éléments.

Il vous est demandé de connaître l'ordre des éléments des périodes 2 et 3. On pourra pour cela utiliser les phrases mnémotechniques :

- **Première période** : Lithium Béryllium Bore Carbone Azote Oxygène Fluor Néon
Lily Berçait Boris Chez Notre Oncle Florent Nestor
- **Deuxième période** : Sodium Magnésium Aluminium Silicium Phosphore Soufre Chlore Argon
Napoléon Mangea Allègrement Six Panais Sans Claquer d'Artère

D Analyse par famille

Définition

On appelle **famille** une **colonne** de la classification. Tous les éléments d'une **même famille** ont la **même** configuration de **valence**, mais des configurations de **cœur différentes**.

Conformément au mode de construction de MENDELEÏEV, les éléments d'une même famille ont des propriétés chimiques semblables : ces propriétés sont déterminées par la configuration de valence.

II.D.1 Gaz nobles

Il s'agit de la colonne la plus à droite du tableau périodique : hélium, néon, argon, krypton, xénon, radon. Les gaz nobles se caractérisent par une sous-couche externe complètement remplie, ce qui leur confère une très grande stabilité. Ils sont donc quasiment inertes chimiquement : ils ne participent à aucune transformation.

Par échanges d'électrons, les éléments tendent à se **rapprocher de la configuration électronique du gaz noble le plus proche**.

II.D.2 Halogènes

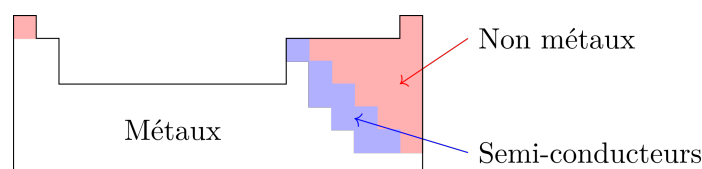
Il s'agit de l'avant-dernière colonne du tableau périodique : fluor, chlore, brome, iode, astate. Leur configuration de valence est en np^5 , il ne leur manque donc qu'un électron pour en avoir le même nombre que le gaz noble qui les suit et saturer leur couche de valence. En particulier, ils ont des facilités à former des **anions** chargés une fois (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), et sont des oxydants forts.

II.D.3 Métaux alcalins

Il s'agit de la colonne la plus à gauche du tableau périodique, dont l'hydrogène est souvent mis à part : lithium, sodium, potassium, rubidium, césium. Leur configuration de valence est en ns^1 , ils ont donc simplement un électron de plus par rapport au gaz noble qui les précède. Ils ont donc des facilités à former des cations chargés une fois (Li^+ , Na^+ , K^+), et sont des réducteurs forts.

II.D.4 Métaux

Ce n'est pas une famille à proprement parler, puisqu'ils ne correspondent pas à une colonne en particulier. Les métaux sont des solides aux conditions usuelles de température et de pression (sauf le mercure), et sont définis par le fait que ce sont de **bons conducteurs électriques**, susceptibles de fournir des électrons à la conduction car retiennent peu leurs électrons. Entre métaux et non-métaux, il y a les semi-conducteurs.



III Structure électronique des molécules

Les atomes peuvent se lier entre eux au sein de molécules ou d'ions polyatomiques. Il existe plusieurs modèles pour décrire ces interactions entre atomes au sein des molécules ; ici nous détaillons le modèle de LEWIS (début XX^e), un modèle très simple mais efficace.

A Représentation de LEWIS des atomes

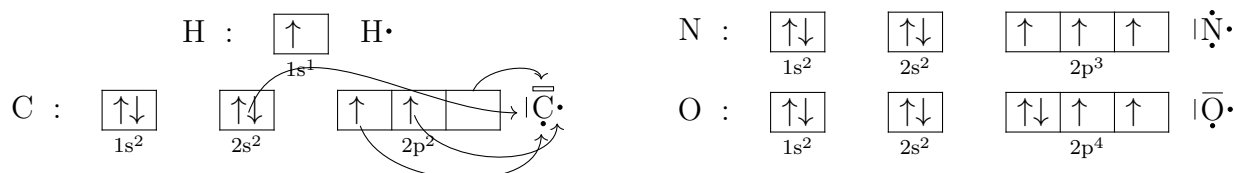
Rappelons encore une fois que les électrons de valence correspondent aux électrons situés dans la dernière couche occupée de l'atome. Ils forment donc sa partie extérieure, et sont ceux qui peuvent interagir avec les atomes voisins.

Représentation de LEWIS

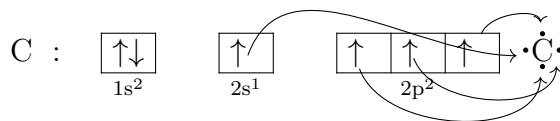
Dans la représentation de LEWIS, on représente les électrons de valence

- Par un tiret pour un doublet d'électrons (OA pleine) ;
- Par un point pour un électron célibataire (OA un seul électron) ;
- Par un rectangle pour une OA vide.

Exemple

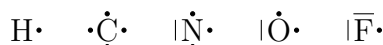


C'est ici que la règle de HUND joue un rôle, puisqu'on voit qu'avec 6 électrons de valence on n'obtient **pas** 6 électrons célibataires. Elle ne suffit cependant pas à tout expliquer ; notamment, le carbone ne se retrouve pas avec une lacune dans sa configuration de LEWIS usuelle, parce qu'on le trouve dans un état plus stable sous la forme suivante :



À retenir

On retiendra les représentations de LEWIS des atomes d'hydrogène, de carbone, d'azote, d'oxygène et de fluor :



Les atomes d'une même famille ont en effet les mêmes représentations de LEWIS (car même configuration de valence).

B Liaison covalente

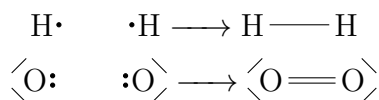
III.B.1 Introduction

Une couche de valence pleine apporte de la stabilité à l'atome ; pour l'atteindre, les métaux ont tendance à perdre des électrons (car leur énergie d'ionisation est faible), et les non-métaux ont plutôt tendance à gagner des électrons : ils peuvent former des anions ou partager des électrons.

Définition : liaison covalente

Une **liaison covalente** ou **doublet liant** est la mise en commun de deux électrons de valence entre deux atomes. Les deux atomes liés sont alors à une plus faible distance que lorsqu'ils étaient séparés, et cette distance est fixe.

Exemple



Le trait symbolise le partage de deux électrons entre deux atomes. Il se peut que le partage ne soit pas équitable, et qu'un atome ait apporté les deux électrons et l'autre aucun. Deux atomes peuvent mettre en commun plus de deux électrons : on a alors une liaison multiple.

III.B.2 Longueur et énergie de la liaison covalente

Lors de cette interaction, il y a à la fois attraction entre les électrons de valence d'un atome et le noyau positif de l'autre, mais aussi répulsion entre les nuages électroniques. Il existe une distance entre les noyaux pour laquelle le système est dans un état d'équilibre stable, ce qui correspond à la longueur d'une liaison covalente. Représentons ci-dessous l'allure du graphique d'énergie potentielle associée à l'interaction entre deux atomes liés :

L'ordre de grandeur de la longueur de la liaison est de **100 pm**, et l'énergie de la liaison de **500 kJ·mol⁻¹** ; elle correspond à l'énergie à fournir pour rompre toutes les liaisons d'une *mole* de la molécule considérée sous forme *gazeuse*. Les liaisons doubles sont plus courtes et plus intenses que les simples.

III.B.3 Règle du duet et de l'octet

Un atome de couche de valence pleine est stable. Lors de la formation de liaisons avec d'autres atomes, ils vont s'associer pour compléter ces couches. On a ainsi :

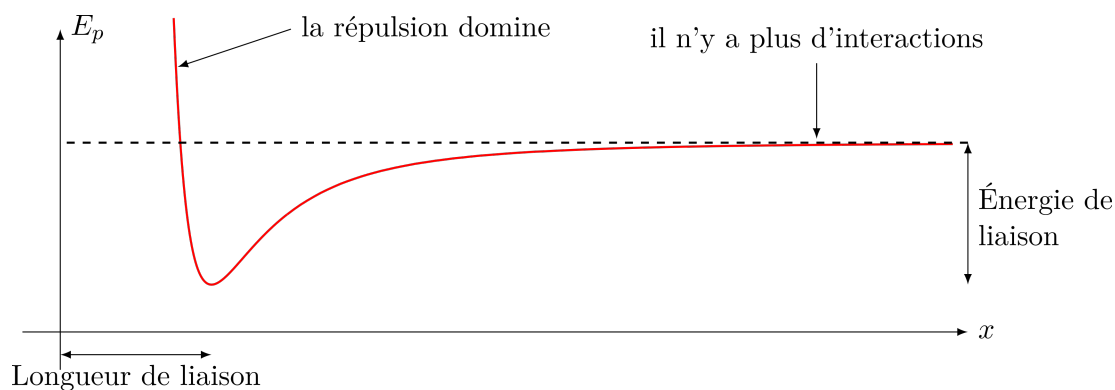


FIGURE 1.4 – Énergie potentielle totale entre un atome considéré fixe à $x = 0$ et un autre atome s'en approchant. On a d'abord une attraction noyau/noyau à grande distance qui les attirent, puis leurs nuages électroniques se repoussent à faible distance. Le puits de potentiel correspond à l'équilibre mécanique de cette interaction, et la hauteur du fond du puits à une absence d'interaction correspond à l'énergie de la liaison, i.e. l'énergie à fournir pour séparer les deux atomes ainsi liés.

Tableau 1.5 – Exemples de liaisons, longueur et énergies.

| Liaison | C–H | C–C | C–N | C–O | C–F | C–Cl | C=C | C=O |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|
| Longueur (pm) | 109 | 154 | 147 | 143 | 135 | 177 | 134 | 120 |
| Énergie ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) | 415 | 347 | 305 | 356 | 439 | 327 | 615 | 743 |

Règle de l'octet et du duet

Les atomes forment des molécules dans lesquelles leur stabilité est accrue, en complétant leur couche de valence. Ainsi, ils sont entourés de :

- 1 doublet (2 électrons) pour l'hydrogène ;
- 4 doublets (8 électrons) pour les autres.

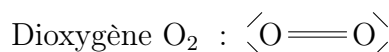
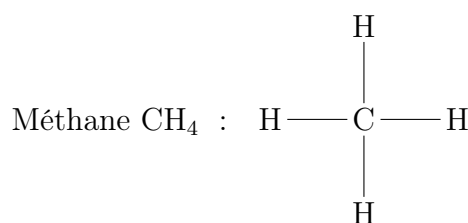
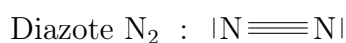
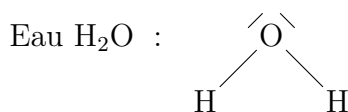
C Notation de LEWIS des molécules

III.C.1 Présentation

Définition

Le schéma de LEWIS d'une molécule ou d'un ion polyatomique représente les atomes de cet édifice à plat les uns par rapport aux autres avec **tous leurs électrons de valence**. Un **tiret** représente un **doublet**, qui peut être **non-liant** si localisé sur un atome, et **liant** s'il est partagé entre deux atomes.

Exemples

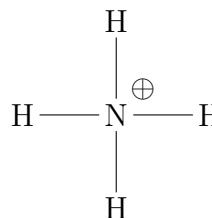
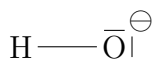


III.C.2 Charge formelle

Lors de la formation de liaisons covalentes, il peut y avoir une perte ou gain d'électrons par rapport à l'atome neutre, représenté par une **charge formelle** localisée sur l'atome en question dans le schéma de LEWIS.

Exemple

Charge formelle \ominus sur l'oxygène dans HO^- : Charge formelle \oplus sur l'azote dans NH_4^+ :



Charge formelle

Pour établir cette charge formelle, on compte le nombre d'électrons qui entourent directement l'atome dans le schéma de LEWIS :

- Les **doublets non-liants** comptent pour **2 électrons** ;
- Les **doublets liants** comptent pour **1 électron** puisqu'il se partage entre les deux atomes.

On en déduit la charge formelle avec la formule

$$c_F = V - L$$

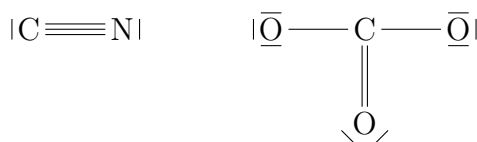
avec c_F la charge formelle, V son nombre d'électrons de valence dans l'état neutre, L le nombre d'électrons qui l'entourent dans la molécule.

Ainsi, dans l'ion HO^- , l'oxygène est entouré de $3 \times 2 + 1 = 7$ électrons contre 6 dans son état isolé, c'est 1 de plus que son état de valence sous forme d'atome neutre : il porte donc une charge \ominus . Pour l'azote c'est l'inverse : il est ici entouré de $4 \times 1 = 4$ électrons, contre 5 dans son état isolé, c'est un de moins que son état de valence sous forme neutre et il porte donc une charge \oplus .

Attention

La règle de l'octet et la charge formelle ne fonctionnent pas de la même manière : pour respecter la règle de l'octet un atome s'entoure de **4 doublets** qui représentent donc 8 électrons, mais dans le décompte des électrons qui gravitent autour de lui on compte les électrons les plus proches, donc un doublet liant est 1 seul électron.

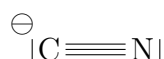
Placer les charges formelles sur les structures suivantes :



Exercice

1) Pour l'ion cyanure CN^- :

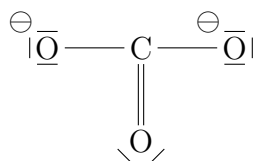
- ◇ L'azote compte 3 DL et 1 DnL, soit $3 \times 1 + 2 = 5$ électrons. Il a normalement 5 électrons de valence, donc $c_F(\text{N}) = 0$.
- ◇ Le carbone a également 3DL et 1DnL, soit 5 électrons. Il a normalement 4 électrons de valence, d'où $c_F(\text{C}) = 4 - 5 = -1$ et il porte une charge \ominus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



2) Pour l'ion carbonate CO_3^{2-} :

- ◇ Le carbone a 4DL donc 4 électrons, donc pas de charge.

- ◇ L'oxygène du bas a 2DnL et 2DL, donc $2 * 2 + 2 * 1 = 6$ électrons, égal à son nombre d'électrons de valence, donc pas de charge.
- ◇ Les oxygènes de gauche et de droite ont 3DnL et 1DL soit $3 * 2 + 1 * 1 = 7$ électrons, d'où $c_F(O) = 6 - 7 = -1$ et ils portent chacun une charge \ominus



III.C.3 Bilan des structures possibles

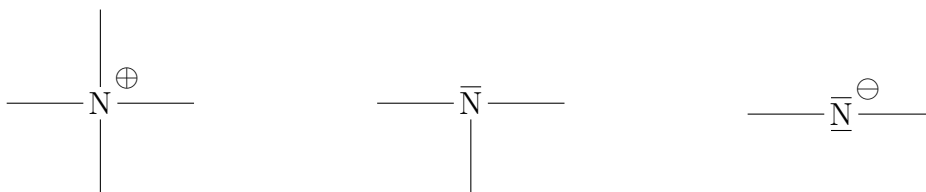
- ◇ Pour l'hydrogène : un seul doublet, nécessairement liant pour une molécule, sinon ion monoatomique H^+ :



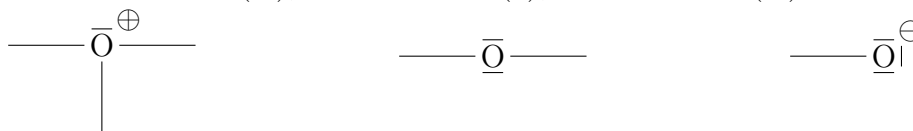
- ◇ Pour le carbone : quatre doublets liants et pas de charge, ou un DnL et trois DL donc une charge \ominus :



- ◇ Pour l'azote : 4DL (\oplus), un DnL et 3 DL (0), 2DnL et 2DL (\ominus) :



- ◇ Pour l'oxygène : 1DnL et 3DL (\oplus), 2DnL et 2DL (0), 3DnL et 1DL (\ominus) :



- ◇ Pour les halogènes : 1DnL et 3DL (0), 4DnL (ion monoatomique \ominus) :



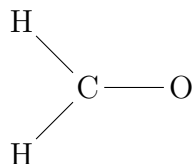
III.C.4 Obtention d'une représentation de LEWIS

Méthode pour déterminer une représentation de LEWIS

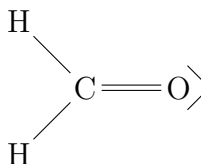
- 1 Compter le nombre total d'électrons de valence **sans oublier les charges formelles**, en déduire le nombre de doublets à placer ;
- 2 Assembler les atomes entre eux, en plaçant de préférence les atomes faisant le plus de liaisons au centre ;
- 3 Placer les doublets de façon à respecter l'octet : on peut commencer par les DL simples et combler le reste avec des DnL, s'il y a trop de DnL on aura une liaison multiple ;
- 4 Déterminer et ajouter les charges formelles ;
- 5 Vérifier que chaque atome est entouré de 4 doublets, qu'il y a le bon nombre de doublet total, et que la charge totale est bonne.

1) Méthanal CH_2O :

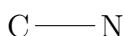
- ▷ Décompte des électrons :
 - $[\text{H}]$: $1s^1$ donc 1 électron de valence
 - $[\text{C}]$: $1s^2 2s^2 2p^2$ donc 4 électrons de valence
 - $[\text{O}]$: $1s^2 2s^2 2p^4$ donc 6 électrons de valence.
 - Total : $2 \times 1 + 4 + 6 = 12$ électrons, 6 doublets.
- ▷ Méthode simple : on suppose le carbone central puisqu'il fait le plus de connexions. On remplit ce squelette avec 3DL :



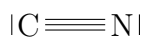
Il reste donc 3 doublets à placer. Les hydrogènes respectent déjà la règle du duet. **Si tous les doublets restant étaient non-liants**, il en faudrait 1 sur le carbone et 3 sur l'oxygène pour qu'ils respectent individuellement l'octet : c'est 1 de trop que de doublets disponibles. Il y a donc une liaison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

2) Ion cyanure CN^- :

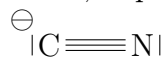
- ▷ Décompte des électrons :
 - $[\text{C}]$: $1s^2 2s^2 2p^2$ donc 4 électrons de valence
 - $[\text{N}]$: $1s^2 2s^2 2p^3$ donc 5 électrons de valence.
 - Une charge moins donc un électron en plus.
 - Total : $4 + 5 + 1 = 10$ électrons, 5 doublets.
- ▷ Méthode simple : le squelette est évident. On remplit ce squelette avec 1DL :



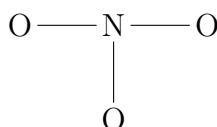
Il reste donc 4 doublets à placer. **Si tous les doublets restant étaient non-liants**, il en faudrait 3 sur le carbone et 3 sur l'azote pour qu'ils respectent individuellement l'octet : c'est 2 de trop que de doublets disponibles. Il y a donc une liaison triple $\text{C}\equiv\text{N}$, et il reste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



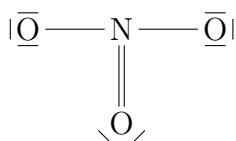
- ▷ Charges formelles : déjà fait plus tôt, C porte une charge \ominus .

3) Ion nitrate NO_3^- :

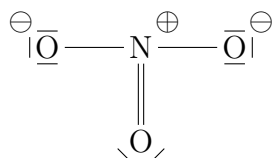
- ▷ Décompte des électrons :
 - $[\text{N}]$: $1s^2 2s^2 2p^3$ donc 5 électrons de valence.
 - $[\text{O}]$: $1s^2 2s^2 2p^4$ donc 6 électrons de valence.
 - Une charge moins donc un électron en plus.
 - Total : $5 + 3 \times 6 + 1 = 24$ électrons, 12 doublets.
- ▷ Méthode simple : on suppose l'azote central puisqu'il fait le plus de connexions. On remplit ce squelette avec 3DL :



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



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



D Écarts à la règle de l'octet

Il faut être capable d'identifier les écarts cités, mais il ne faut pas les connaître par cœur.

III.D.1 Composés électrodéficients

Définition

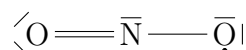
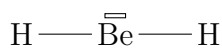
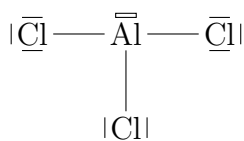
Un atome ne pouvant pas s'entourer d'un doublet d'électrons est dit **électrodéficient**. Deux cas se présentent :

Composés lacunaires

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

Composés radicalux

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

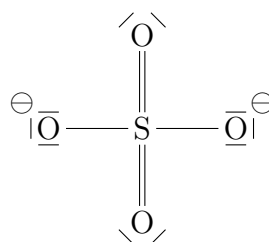
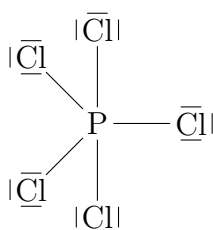


III.D.2 Hypervalents

Définition

Lorsqu'un atome s'entoure de plus de 4 doublets d'électrons, on dit qu'il est **hypervalent**. Cette situation n'est possible qu'à **partir de la 3ème période** (OA d font des liaisons).

Exemples



III.D.3 Bilan

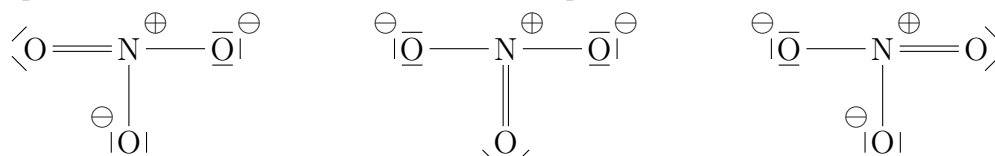
Tableau 1.6 – Possibilités d'interactions covalentes selon la période.

| Caractéristique | 2 ^e période | 3 ^e période |
|-----------------------|------------------------|------------------------|
| Octet : 8 é. | Systématique | Très souvent |
| Lacune : < 8 é. | Rare mais possible | Rare mais possible |
| Hypervalence : > 8 é. | Impossible | Souvent |

E Limite du modèle de LEWIS

- Dans les cristaux, on observe un ordre à longue distance. La cohésion est assurée par différentes interactions dépendant des cristaux (forces intermoléculaires, liaison métallique, liaison ionique). Dans ces cas, le modèle de **Lewis** n'est pas pertinent pour décrire leur structure.
- Le modèle de **Lewis** ne permet pas de connaître la géométrie des molécules, alors que celle-ci a beaucoup d'implications sur la chimie.
- Certaines propriétés, notamment magnétiques, ne peuvent pas être expliquées par ce modèle.
- Il existe également des liaisons intermédiaires entre la liaison double et la liaison simple : la réalité est une « moyenne » entre deux représentations de **Lewis**.

Les trois représentations de LEWIS ci-dessous sont possibles, et coexistent :



et la réalité est une moyenne des trois (notamment, chaque liaison est de longueur égale à la moyenne pondérée des liaisons C–O et C=O). C'est également la cas pour l'ozone :



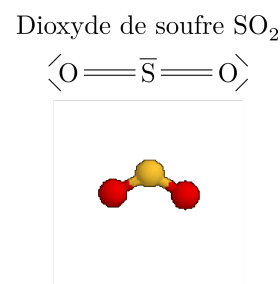
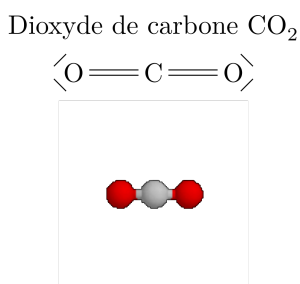
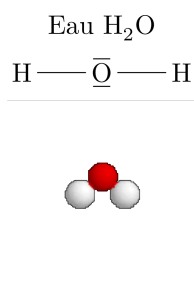
Exemples

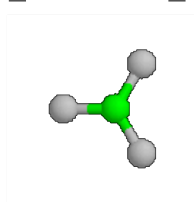
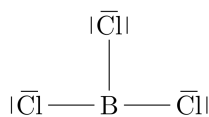
IV Géométrie et polarité des entités chimiques

A Géométrie : modèle VSEPR

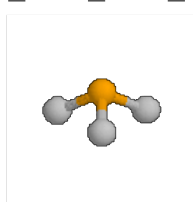
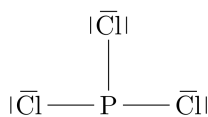
IV.A.1 Introduction

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

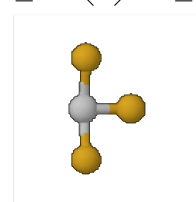
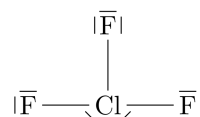


Trichlorure de bore BCl_3 

(molécule plane)

Trichlorure de phosphore PCl_3 

(molécule pyramidale)

Trifluorure de chlore ClF_3 

(molécule plane)

De ces exemples, on peut formuler trois observations :

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

Géométrie d'une molécule

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

La régularité géométrique dans ces édifices est alors décrite par un modèle, le modèle VSEPR pour *Valence Shell Pair Electron Repulsion*²

IV.A.2 Représentation de CRAM

Pour représenter les molécules dans l'espace, on introduit une nouvelle représentation :

Définition

Dans la représentation de CRAM, on représente une liaison simple de 3 manières différentes selon sa disposition dans l'espace :

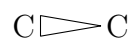
- Une liaison **dans le plan** est encore représentée par un trait simple ;



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



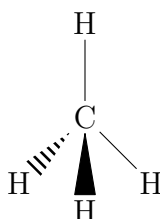
ou



- Une liaison **en arrière** du plan (« rentrant dans le tableau ») est représentée par un **triangle hachuré** dont la base représente l'atome le plus loin :



Le méthane CH_4 organise ses atomes dans l'espace de la manière suivante :



Ici, les deux liaisons C–H identiques sont dans le plan de la feuille, alors que la C–H du bas est

2. Soit « Répulsion des paires d'électrons de valence ».

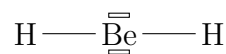
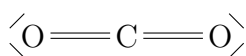
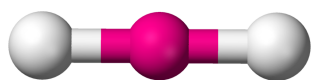
dirigée vers nous et celle de gauche dirigée à l'opposé de nous. Cette structure est celle d'une pyramide à base triangulaire, nous le reverrons.

IV.A.3 Modèle VSEPR

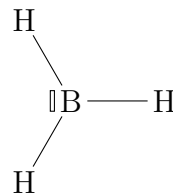
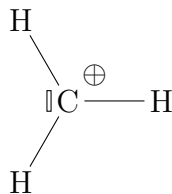
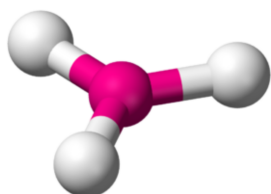
Le modèle VSEPR repose sur l'utilisation des doublets liants **et** non-liants pour déterminer la répartition des liaisons dans l'espace. En effet, par leur localité les **doublets non-liants sont plus répulsifs que les doublets liants**. Ainsi, on étudie précisément la géométrie autour d'un atome A lié à n atomes X et porteur de p doublets non-liants ; on note alors cette géométrie AX_nE_p .

La géométrie sera toujours donnée dans l'énoncé en français ; la signification de l'écrite AX_nE_p n'est **pas à connaître**, mais vous devez connaître leur **nom et leur géométrie**. Quelques exemples pour la culture :

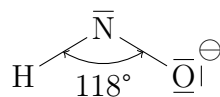
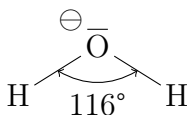
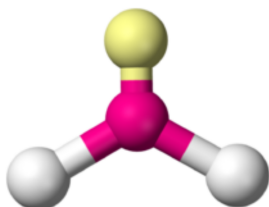
- ◇ **Linéaire** AX_2 : l'atome central a deux voisins et aucun doublet non-liant, comme par exemple le dioxyde de carbone CO_2 ou l'hydruure de béryllium BeH_2 :



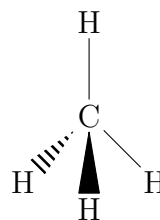
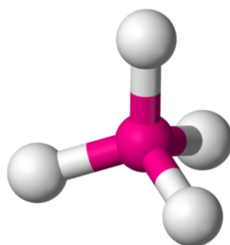
- ◇ **Trigonale plane** AX_3 : l'atome central a trois voisins et aucun doublet non-liant, comme le carbocation CH_3^+ ou l'hydruure de bore BH_3 . L'angle est de 120° entre chaque liaison.



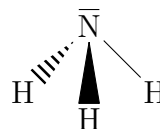
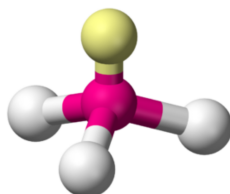
- ◇ **Coudée** AX_2E_1 : 2DL 1DnL. Proche de AX_3 , par exemple ozone O_3 . L'angle est alors **inférieur** à 120° .



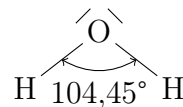
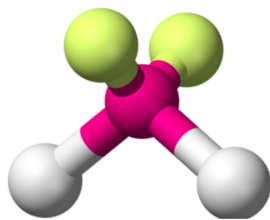
- ◇ **Tétraédrique** AX_4 : 4 voisins. Angle de $\arccos(-1/3) \approx 109,5^\circ$ entre chaque liaison, par exemple le méthane CH_4 .



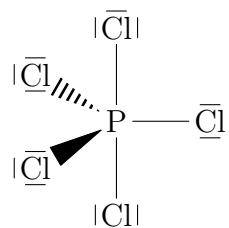
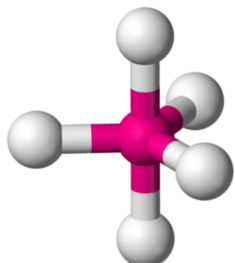
- ◇ **Pyramide trigonale** AX_3E_1 : 3DL, 1DnL. À cause du DnL, l'angle entre les DL est $< 109,5^\circ$ (107° pour l'ammoniac) :



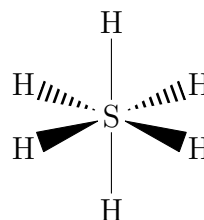
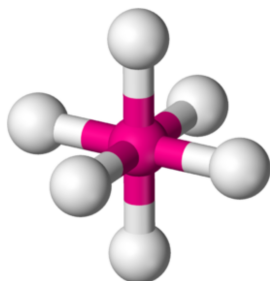
- ◇ **Coudée** AX_2E_2 : 2DL, 2DnL. À cause des 2DnL, l'angle entre les DL est $< 109,5^\circ$ ($104,45^\circ$ pour l'eau).



- ◇ **Bipyramide trigonale** AX_5 : 5DL, par exemple PCl_5 .



- ◇ **Octaédrique** : AX_6 : 6DL, par exemple SF_6 .



B Polarité des liaisons et des molécules

Les édifices moléculaires sont par essence des interactions entre particules électriques. Il existe donc des champs électriques qui vont exercer des forces de LORENTZ et ils font donc partie intégrante des comportements entre molécules.

IV.B.1 Électronégativité

Le nombre d'électrons de valence ne permet pas de prédire toutes les évolutions des propriétés chimiques que l'on constate expérimentalement. Dans les molécules, les données expérimentales montrent que la distribution de charge n'est pas symétrique. Certains atomes retiennent plus leurs électrons de valence que d'autres.

Définition : électronégativité

Pour mesurer cette propriété, on définit l'électronégativité. Cette grandeur sans dimension, notée χ , caractérise la **tendance d'un élément à attirer les électrons d'une liaison chimique**. Plus χ est grand, plus les électrons auront tendance à se rapprocher de l'élément.

On observe cependant une certaine tendance dans les éléments chimiques en fonction de leur position dans la classification :

– Au sein d'une même période :

- À **gauche**, les métaux alcalins ont un électron de plus que le gaz rare qui les précède, et ils ont donc tendance à se **laisser prendre un électron** pour arriver à une configuration stable, ils sont **peu électronégatifs**.
- À **droite**, les halogènes vont chercher à **gagner un électron** pour avoir la configuration du gaz rare qui suit, et ils sont donc **très électronégatifs**.
- D'une manière **générale** on garde cette tendance, et on pourra retenir :

Observation

Au sein d'une période, l'électronégativité augmente de gauche à droite, avec le numéro atomique.

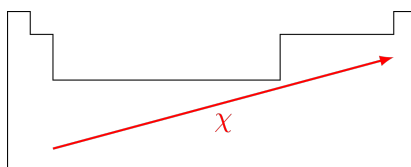
– Au sein d'une même famille :

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

Observation

Au sein d'une famille, l'électronégativité augmente de bas en haut, vers les numéros atomiques décroissants

– Bilan qualitatif :



Remarques

- Évidemment, des subtilités persistent.
- Il existe différentes échelles d'électronégativité, mais elle vaut généralement entre 3 et 5 (pas d'unité).
- L'élément le plus électronégatif est le fluor ($\chi = 3,98$ sur l'échelle de PAULING), le francium le moins électronégatif ($\chi = 0,70$).

IV.B.2 Moment dipolaire d'une liaison

Le fait que certains atomes soient plus électronégatifs que d'autres implique que les liaisons covalentes ne répartissent pas équitablement les électrons du doublet liant ; en réalité, les atomes les plus électronégatifs s'entourent un peu plus d'électrons que les autres. Ainsi, dans une molécule diatomique hétéronucléaire (donc une molécule avec deux atomes différents A et B), si $\chi_A > \chi_B$ alors A porte une **charge partielle négative**, et B porte une **charge partielle positive** de même valeur absolue :



En effet, A attire davantage à lui les électrons de la liaison : on dit que la liaison est **polarisée**. Pour savoir à quel point les deux atomes sont liés par liaison covalente, et non pas juste deux ions l'un à côté de l'autre, on définit alors une grandeur :

Définition : pourcentage d'ionicté

Le **pourcentage d'ionicté** δ d'une liaison est :

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

avec q la charge partielle et $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$ la charge élémentaire.

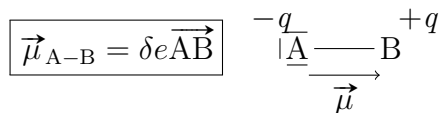
Ainsi, l'atome le plus électronégatif porte la charge $-\delta e$ et le moins électronégatif la charge $+\delta e$. Pour représenter géométriquement le champ électrique créé par cette dissymétrie de charge, on introduit une grandeur vectorielle :

Définition : moment dipolaire

On appelle **moment dipolaire** $\vec{\mu}$ (parfois \vec{p}) d'une liaison le vecteur de caractéristiques suivantes :

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

soit pour $\chi_A > \chi_B$:

**Unité**

Le moment dipolaire s'exprime en **Cm** en SI, ou usuellement en **Debye D**, tel que

$$1 \text{ D} = \frac{1}{3} \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$$

Exemples

- Liaison O–H : $\|\vec{\mu}\| = 1,51 \text{ D}$
- Liaison C–H : $\|\vec{\mu}\| = 0,4 \text{ D}$. En effet, $\chi_C \approx \chi_H$: on pourra considérer C–H comme **apolaire** la plupart du temps.

On donne la longueur de liaison et le moment dipolaire : donner le pourcentage d'ionicté.

Application

Tableau 1.7 – Calcul de δ connaissant ℓ et $\|\vec{\mu}\|$.

| Liaison | Moment dipolaire (D) | Longueur de liaison (pm) | Pourcentage d'ionicté |
|---------|----------------------|--------------------------|-----------------------|
| H–F | 1,82 | 92 | 41 |
| H–Cl | 1,08 | 127 | 18 |
| H–Br | 0,79 | 142 | 12 |
| H–I | 0,38 | 161 | 5 |

IV.B.3 Moment dipolaire d'une molécule**Définition : moment dipolaire d'une molécule**

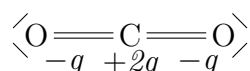
Dans une molécule, le moment dipolaire total est la **somme vectorielle** des moments dipolaires des liaisons covalentes la constituant :

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

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

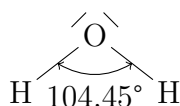
Application

- Le CO_2 :



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

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



Méthode 1 : on a

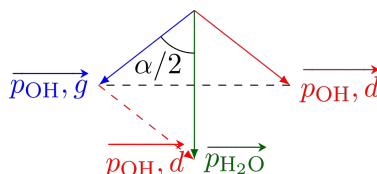
$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_{\text{droite}} + \vec{\mu}_{\text{gauche}}$$

avec $\vec{\mu}_{\text{droite}} = \mu_{\text{OH}} \sin(\alpha/2) \vec{u}_x + \mu_{\text{OH}} \cos(\alpha/2) \vec{u}_y$, et $\vec{\mu}_{\text{gauche}} = -\mu_{\text{OH}} \sin(\alpha/2) \vec{u}_x + \mu_{\text{OH}} \cos(\alpha/2) \vec{u}_y$; ainsi

$$\vec{\mu} = 2\mu_{\text{OH}} \cos(\alpha/2) \vec{u}_y$$

$$\boxed{\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 2\mu_{\text{OH}} \cos(\alpha/2) = 1,85 \text{ D}}$$

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



On a alors directement

$$\cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) = \frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}}/2}{\mu_{\text{OH}}}$$

d'où le résultat.

IV.B.4

Polarisabilité : moment dipolaire induit

En présence d'un champ électrique extérieur \vec{E}_{ext} , une charge q subit la force de LORENTZ $\vec{F}_e = q\vec{E}_{\text{ext}}$. La répartition des charges d'un édifice électronique va donc changer :

- Les charges + sont déplacées dans le sens de \vec{E}_{ext} ;
- Les charges – sont déplacées dans le sens opposé.

Ainsi, même en partant d'un édifice apolaire, l'action d'un champ extérieur vient donner une dissymétrie aux charges.

Définition : moment dipolaire induit

Sous l'action d'un champ \vec{E}_{ext} , une liaison ou une molécule possède un **moment dipolaire induit** (par le champ), tel que

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

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

Polarisabilité

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

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

Explication

En effet, un noyau avec 2 électrons les attire chacun très fortement, et ils sont difficiles à déloger. À l'inverse, un noyau avec 82 électrons autour attire de moins en moins ceux qui sont le plus loin, non seulement par la distance mais aussi par effet d'écrantage des électrons situés sur les couches inférieures.

De plus, même si les liaisons doubles sont plus courtes que les simples, elles sont plus facilement étirables puisqu'il y a plus d'électrons mis en jeu, donc une plus grande force LORENTZ subie.

Tableau périodique des éléments



wiki+forum
chimie physique biologie

18

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|--|--|--|--|---|---|---|---|---|--|---|--|---|--|---|--|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| 1 H Hydrogène 1,008 1s ¹ -1,+1 | 2 He Hélium 4,003 1s ² 0 | 3 Li Lithium 6,94 1s ² 2s ¹ +1 | 4 Be Béryllium 9,012 1s ² 2s ² +2 | 5 B Bore 10,81 1s ² 2s ² 2p ¹ +3 | 6 C Carbone 12,01 1s ² 2s ² 2p ² -4,+2,+4 | 7 N Azote 14,01 1s ² 2s ² 2p ³ -3,-1,-2,-3,-4,-5 | 8 O Oxygène 16,00 1s ² 2s ² 2p ⁴ -2,-1,-2 | 9 F Fluor 19,00 1s ² 2s ² 2p ⁵ -1 | 10 Ne Néon 20,18 1s ² 2s ² 2p ⁶ 0 | 11 Na Sodium 22,99 [Ne]3s ¹ +1 | 12 Mg Magnésium 24,31 [Ne]3s ² +2 | 13 Al Aluminium 26,98 [Ne]3s ² 3p ¹ +3 | 14 Si Silicium 28,09 [Ne]3s ² 3p ² -4,+4 | 15 P Phosphore 30,97 [Ne]3s ² 3p ³ -3,-3,-3,-4,-5 | 16 S Soufre 32,06 [Ne]3s ² 3p ⁴ -2,-2,-2,-4,-6 | 17 Cl Chlore 35,45 [Ne]3s ² 3p ⁵ -1,-1,-1,-3,-5,-7 | 18 Ar Argon 39,95 [Ne]3s ² 3p ⁶ 0 |
| 19 K Potassium 39,10 [Ar]4s ¹ +1 | 20 Ca Calcium 40,08 [Ar]4s ² +2 | 21 Sc Scandium 44,96 [Ar]4s ² 3d ¹ +3 | 22 Ti Titane 47,87 [Ar]4s ² 3d ² +2,-3,-4 | 23 V Vanadium 50,94 [Ar]4s ² 3d ³ +2,-3,-4,+5 | 24 Cr Chrome 52,00 [Ar]4s ¹ 3d ⁵ +2,-3,-6 | 25 Mn Manganèse 54,94 [Ar]4s ² 3d ⁵ +2,-3,-4,-6,-7 | 26 Fe Fer 55,85 [Ar]4s ² 3d ⁶ +2,-3 | 27 Co Cobalt 58,93 [Ar]4s ² 3d ⁷ +2,-3 | 28 Ni Nickel 58,69 [Ar]4s ² 3d ⁸ +2,-3 | 29 Cu Cuivre 63,55 [Ar]4s ¹ 3d ¹⁰ +1,+2 | 30 Zn Zinc 65,38 [Ar]4s ² 3d ¹⁰ +2 | 31 Ga Gallium 69,72 [Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ¹ +1,+2,+3 | 32 Ge Germanium 72,63 [Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ² +2,+4 | 33 As Arsenic 74,92 [Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ³ -3,-3,-3,-5 | 34 Se Sélénium 78,96 [Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴ -2,-2,-4,-6 | 35 Br Brome 79,90 [Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵ -1,-1,-1,-5,-7 | 36 Kr Krypton 83,80 [Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶ 0 |
| 37 Rb Rubidium 85,47 [Kr]5s ¹ +1 | 38 Sr Strontium 87,62 [Kr]5s ² +2 | 39 Y Yttrium 88,91 [Kr]5s ² 4d ¹ +2,+3 | 40 Zr Zirconium 91,22 [Kr]5s ² 4d ² +4 | 41 Nb Niobium 92,91 [Kr]5s ¹ 4d ⁴ +3,+5 | 42 Mo Molybdène 95,96 [Kr]5s ¹ 4d ⁵ +2,-3,-4,-5,-6 | 43 Tc Technétium 98 [Kr]5s ² 4d ⁵ +7 | 44 Ru Ruthénium 101,07 [Kr]5s ¹ 4d ⁷ +2,-3,-4,-6,-8 | 45 Rh Rhodium 102,91 [Kr]5s ¹ 4d ⁸ +2,-3,-4 | 46 Pd Palladium 106,42 [Kr]5s ¹ 4d ⁹ +2,-4 | 47 Ag Argent 107,87 [Kr]5s ¹ 4d ¹⁰ +1 | 48 Cd Cadmium 112,41 [Kr]5s ² 4d ¹⁰ +2 | 49 In Indium 114,82 [Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ¹ +1,+2,+3 | 50 Sn Étain 118,71 [Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ² +2,+4 | 51 Sb Antimoine 121,76 [Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ³ -3,-3,-3,-5 | 52 Te Tellure 127,60 [Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁴ -2,-2,-4,-6 | 53 I Iode 126,90 [Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁵ -1,-1,-1,-3,-5,-7 | 54 Xe Xénon 131,29 [Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁶ 0 |
| 55 Cs Césium 132,91 [Xe]6s ¹ +1 | 56 Ba Baryum 137,33 [Xe]6s ² +2 | 57 à 71 Lanthanides | 72 Hf Hafnium 178,49 [Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ² +4 | 73 Ta Tantale 180,95 [Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ³ +5 | 74 W Tungstène 183,84 [Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁴ +2,-3,-4,-5,-6 | 75 Re Rhenium 186,21 [Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁵ +7 | 76 Os Osmium 190,23 [Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁶ +2,-3,-4,-6,-8 | 77 Ir Iridium 192,22 [Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁷ +2,-3,-4,-6 | 78 Pt Platine 195,08 [Xe]6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ⁹ +2,-4 | 79 Au Or 196,97 [Xe]6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ +1,+3 | 80 Hg Mercure 200,59 [Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ +1,+2 | 81 Tl Thallium 204,38 [Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6p ¹ +1,+3 | 82 Pb Plomb 207,2 [Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ² +2,+5 | 83 Bi Bismuth 208,98 [Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ³ +3,-5 | 84 Po Polonium [209] [Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁴ +2,-4 | 85 At Astate [210] [Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁵ -1,-1,-1,-3,-5,-7 | 86 Rn Radon [222] [Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁶ 0 |
| 87 Fr Francium [223] [Rn]7s ¹ +1 | 88 Ra Radium [226] [Rn]7s ² +2 | 89 à 103 Actinides | 104 Rf Rutherfordium [261] [Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ² +4 | 105 Db Dubnium [268] [Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ³ +5 | 106 Sg Seaborgium [271] [Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁴ +6 | 107 Bh Bohrium [272] [Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁵ +7 | 108 Hs Hassium [277] [Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁶ +8 | 109 Mt Meitnerium [278] [Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁷ +7 | 110 Ds Darmstadtium [281] [Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁸ +8 | 111 Rg Roentgenium [280] [Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁹ +8 | 112 Cn Copernicium [285] [Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ +8 | 113 Nh Nihonium [286] [Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7p ¹ +3 | 114 Fl Flerovium [289] [Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7p ² +4 | 115 Mc Moscovium [288] [Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7p ³ +3,-5 | 116 Lv Livermorium [293] [Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7p ⁴ +4 | 117 Ts Tennessine [294] [Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7p ⁵ -3 | 118 Og Oganesson [294] [Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7p ⁶ 0 |

* Pure Appl. Chem., Vol. 78, No. 11, pp. 2051–2066, 2006. Actualisé en 2016 selon recommandations de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

© 2016, Clovis Darrigan - Anima-Science / www.darrigan.net - www.anima-science.fr

| | | | | | | | | | | | | | | |
|--|--|---|---|---|---|---|--|---|---|---|--|--|---|---|
| 57 La Lanthane 138,91 5f ⁷ 6s ² +3 | 58 Ce Cérium 140,12 5f ¹ 6s ² +3,+4 | 59 Pr Praséodyme 140,91 5f ³ 6s ² +3,+4 | 60 Nd Néodyme 144,24 5f ⁴ 6s ² +3 | 61 Pm Prométhium [145] 5f ⁵ 6s ² +3 | 62 Sm Samarium 150,36 5f ⁶ 6s ² +2,-3 | 63 Eu Europium 151,96 5f ⁷ 6s ² +2,-3 | 64 Gd Gadolinium 157,25 5f ⁷ 6s ² +3 | 65 Tb Terbium 158,93 5f ⁹ 6s ² +3,+4 | 66 Dy Dysprosium 162,50 5f ¹⁰ 6s ² +3 | 67 Ho Holmium 164,93 5f ¹¹ 6s ² +3 | 68 Er Erbium 167,26 5f ¹² 6s ² +3 | 69 Tm Thulium 168,93 5f ¹³ 6s ² +2,-3 | 70 Yb Ytterbium 173,05 5f ¹⁴ 6s ² +2,-3 | 71 Lu Lutétium 174,97 5f ¹⁴ 6s ² +3 |
| 89 Ac Actinium [227] 5f ⁷ 6s ² +3 | 90 Th Thorium 232,04 6d ² 7s ² +2,+4 | 91 Pa Protactinium 231,04 5f ² 6d ¹ 7s ² +3,+4 | 92 U Uranium 238,03 5f ³ 6d ¹ 7s ² +3,-4,-5,-6 | 93 Np Neptunium 237 5f ⁴ 6d ¹ 7s ² +3,-4,-5,-6 | 94 Pu Plutonium 244 5f ⁶ 6d ¹ 7s ² +3,-4,-5,-6 | 95 Am Américium [243] 5f ⁷ 6d ¹ 7s ² +3,-4,-5,-6 | 96 Cm Curium [247] 5f ⁸ 6d ¹ 7s ² +3,-4 | 97 Bk Berkélium [247] 5f ⁹ 6d ¹ 7s ² +3,-4 | 98 Cf Californium [251] 5f ¹⁰ 6d ¹ 7s ² +3 | 99 Es Einsteinium [252] 5f ¹¹ 6d ¹ 7s ² +3 | 100 Fm Fermium [257] 5f ¹² 6d ¹ 7s ² +3 | 101 Md Mendélévium [258] 5f ¹³ 6d ¹ 7s ² +3 | 102 No Nobélium [259] 5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ² +3 | 103 Lr Lawrencium [262] 5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ² +3 |