



Extrait du programme

Partie : Constitution et transformations de la matière.

Sous-Partie : De la structure des entités aux propriétés physiques de la matière.

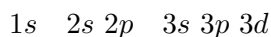
Chapitre : De la structure à la polarité d'une entité.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Schéma de Lewis d'une molécule, d'un ion mono ou polyatomique. Lacune électronique. Géométrie des entités. Électronégativité des atomes, évolution dans le tableau périodique. Polarisation d'une liaison covalente, polarité d'une entité moléculaire.	Établir le schéma de Lewis de molécules et d'ions mono ou polyatomiques, à partir du tableau périodique : O_2 , H_2 , N_2 , H_2O , CO_2 , NH_3 , CH_4 , HCl , H^+ , H_3O^+ , Na^+ , NH_4^+ , Cl^- , OH^- , O^{2-} . Interpréter la géométrie d'une entité à partir de son schéma de Lewis. <i>Utiliser des modèles moléculaires ou des logiciels de représentation moléculaire pour visualiser la géométrie d'une entité.</i> Déterminer le caractère polaire d'une liaison à partir de la donnée de l'électronégativité des atomes. Déterminer le caractère polaire ou apolaire d'une entité moléculaire à partir de sa géométrie et de la polarité de ses liaisons.

1 Schéma de Lewis

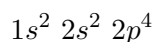
1.1 Rappel 2nde : configuration électronique et schéma de Lewis atomique

Les électrons d'un atome se répartissent sur des **couches et sous-couches électroniques** dans l'ordre suivant :



La sous-couche s peut accepter $2 e^-$, la sous-couche p jusqu'à $6 e^-$, et la sous-couche d jusqu'à $10 e^-$.

Exemple : configuration électronique de l'atome d'oxygène ($Z = 8$) :

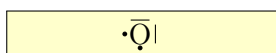


Les e^- de la dernière couche sont les électrons de la **couche de valence** et sont ceux qui jouent un rôle dans la structure des entités chimiques.

Écrire le **schéma de Lewis** d'un atome permet de prévoir les ions ou molécules qu'il sera susceptible de former. Ce schéma de Lewis décrit la façon de disposer les électrons de valence autour de l'atome.

Méthode : on commence par placer les 4 premiers e^- comme des électrons célibataires (représentés par un point) puis les suivants forment des doublets d'électrons avec les précédents (représentés par un tiret).

Exemple : schéma de Lewis de l'atome d'oxygène ($1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^4$) : les $6 e^-$ de valence se répartissent en $2 e^-$ célibataires et 2 doublets d' e^- :



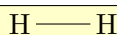
1.2 Schémas de Lewis des molécules

Une **liaison covalente** entre 2 atomes est obtenue par la mise en commun d'un doublet d'électrons provenant d'un électron célibataire de chaque atome : on parle alors de **doublet liant**.



Les doublets qui « restent » sur les atomes sans participer à des liaisons covalentes sont qualifiés de **doublets non liants**.

Exemple : schéma de Lewis de la molécule de dihydrogène ($H : 1s^1$) : chaque atome possède 1 e^- célibataire :



Exemple : schéma de Lewis de la molécule de dioxygène (il y a 2 doublets liants entre les atomes et chaque atome possède 2 doublets non liants) :



1.3 Schémas de Lewis des ions monoatomiques

Pour obtenir le schéma de Lewis d'un ion monoatomique, il suffit de lui ajouter (pour un anion, négatif) ou de lui retirer (pour un cation, positif) le nombre d'électrons correspondant à sa charge et d'appliquer ensuite les même règle que pour un atome.

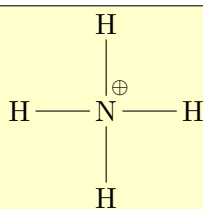
Exemple : schéma de Lewis de l'ion oxygène O^{2-} : il faut ajouter 2 e^- à l'atome ; l'ion possède alors 8 e^- périphériques qui se répartissent en 4 doublets :



1.4 Schémas de Lewis des ions polyatomiques

Pour obtenir le schéma de Lewis d'un ion polyatomique, il faut ajouter ou retirer le nombre d'électrons correspondant à la charge de l'ion à un des atomes (l'atome central en général) puis construire le schéma de Lewis comme pour une molécule. On note alors à côté de chaque atome la charge formelle qu'il possède par rapport à son schéma de Lewis atomique (voir exemple pour comprendre!).

Exemple : schéma de Lewis de l'ion NH_4^+ : on retire 1 e^- à l'atome d'azote :



L'atome d'azote a normalement 5 e^- périphériques :

C'est donc lui qui porte la charge formelle positive (déficit d'1 e^-) dans la structure de l'ion.

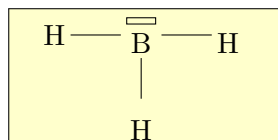
1.5 Règle de l'octet, lacune électronique

On remarquera que dans toutes les structures obtenues, **chaque atome s'entoure de 4 doublets** (liants ou non liants) satisfaisant ainsi à la règle de l'octet (8 e^- périphériques). Ils adoptent ainsi la **même structure que les atomes de gaz rares** qui sont particulièrement stables et inertes chimiquement (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn).

Remarque : les atomes ayant très peu d'électrons (H, Li, Be) adoptent la structure de l'hélium avec seulement 2 e^- périphériques (règle du « duet ») en saturant la sous-couche 1s.

Évidemment, toute bonne règle souffre d'exceptions ! Il existe des cas où un atome présente un déficit de 2 e^- par rapport à la règle de l'octet et on dit qu'il possède alors une **lacune électronique**, ou une case vide, représentée par un rectangle sur le schéma de Lewis.

Exemple : schéma de Lewis de la molécule BH_3 :



Remarque : On retrouve aussi ces lacunes sur l'ion H^+ ou Na^+ .

2 Géométrie des molécules

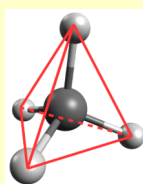
La connaissance du schéma de Lewis permet de comprendre et prévoir la réactivité des entités chimiques, par rupture et formation de doublets liants, et permet aussi de prévoir la géométrie spatiale (en 3D) des molécules.

La géométrie d'une molécule résulte de la répulsion des doublets liants ou non liants qui entourent chaque atome.

Remarque : une double ou triple liaison est comptabilisée comme un seul doublet pour établir la géométrie d'une molécule.

Remarque : des doublets non liants présentent une répulsion un peu plus forte que des doublets liants.

Lorsque 4 doublets entourent un atome, l'atome est le centre d'un tétraèdre dont les 4 sommets sont aux extrémités des doublets.



En fonction du caractère liant ou non liant des 4 doublets, on obtient alors des molécules qui présentent une géométrie **tétraédrique** (4 doublets liants, ex CH_4), ou **pyramidale** (3 doublets liants, ex NH_3), ou **coudée** (2 doublets liants, ex H_2O).

S'il y a seulement 3 doublets à considérer (donc avec une liaison double) la structure obtenue est **plane, triangulaire**.

Enfin, s'il y a seulement 2 doublets à considérer (avec deux liaisons doubles) la structure obtenue est **linéaire** (ex : CO_2).

3 Polarité

3.1 Électronégativité

L'électronégativité (grandeur sans unité) mesure l'aptitude d'un atome à attirer vers lui le doublet d'électrons d'une liaison covalente qu'il forme avec un autre atome.



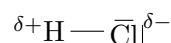
Dans la classification périodique des éléments, on trouve les éléments les plus électronégatifs en haut à droite : en effet **l'électronégativité augmente au sein d'une période et diminue au sein d'une famille**.

3.2 Polarisation d'une liaison covalente

Lorsque deux atomes d'électronégativité différente forment une liaison covalente, on dit que la liaison est **polarisée**, ou qu'elle est polaire.

Chaque atome possède alors une **charge partielle** positive notée δ^+ (pour le moins électronégatif) ou négative notée δ^- (pour le plus électronégatif).

Exemple : liaison H–Cl :



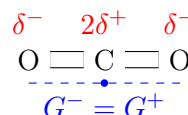
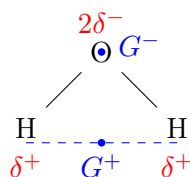
Remarque : un cas particulier important ! la **liaison C–H**, en dépit de la différence d'électronégativité entre C et H, **n'est pas polarisée** !

3.3 Polarité d'une molécule

Lorsqu'une molécule possède des liaisons polarisées, si les barycentres des charges partielles positives et négatives ne coïncident pas, alors la molécule est dite **polaire**.

Exemples :

1. La molécule d'eau H_2O est polaire car chaque liaison O–H est polarisée et la géométrie coudée de la molécule donne un barycentre des charges partielles négatives sur l'atome d'oxygène alors que le barycentre des charges partielles positives se trouve au milieu des atomes d'hydrogène.
2. La molécule de dioxyde de carbone CO_2 est apolaire car, bien que la liaison C=O soit polarisée, la géométrie linéaire de la molécule donne un barycentre des charges partielles négatives et positives sur l'atome de carbone central.



Le caractère polaire d'une molécule lui confère des propriétés particulières. Une molécule polaire sera sensible au champ électrique par exemple.

Des molécules polaires en solution sont miscibles entre elles, alors qu'elles ne le sont pas avec des molécules apolaires (voir chap. suivant).