

Chimie 5 : Structure et polarité des molécules

1 Cortège électronique (Rappels 2^{nde})

1.1 Modèle en couches et sous-couches

Depuis l'avènement de la mécanique quantique, nous savons que le modèle planétaire de l'atome est incorrect. En réalité, les électrons n'occupent pas des orbites telles des planètes, mais des états quantiques délocalisés autour du noyau, c'est-à-dire qu'ils forment un nuage électronique, tel que l'illustre la figure ??.

Dans cette section, nous décrivons l'état quantique d'un électron autour d'un noyau. Pour ceci, introduisons tout d'abord le modèle en couches et sous-couches.

Considérons un atome de numéro atomique Z . La mécanique quantique permet de montrer que ses Z électrons se répartissent sur des états caractérisés par deux nombres entiers n et ℓ . Nous admettrons ce résultat, mais nous retiendrons ceci : n caractérise une couche électronique, ℓ caractérise une sous-couche électronique.

Définition 5.1: Couches, sous-couches

Pour caractériser l'état quantique d'un électron, on doit spécifier une couche et une sous-couche.

- Les couches électroniques sont numérotées $n = 1, 2, 3, \dots$
- Ces couches se divisent en n sous-couches numérotées $0 \leq \ell < n$.

Pour noter ces états, on reprend le nombre n , puis on utilise des lettres : s, p, d, f, \dots , qui représente respectivement $\ell = 0, 1, 2, \dots$. Voir figure 5.1.

REMARQUE :

Ils faut garder à l'esprit que cette notation est une façon commode de classer les différents états électroniques. Les professionnels savent ainsi que quand n augmente, le nuage atomique est de plus en plus étendu autour du noyau, et que quand ℓ augmente, le nuage atomique présente plus de lobes, voir figure 5.2.

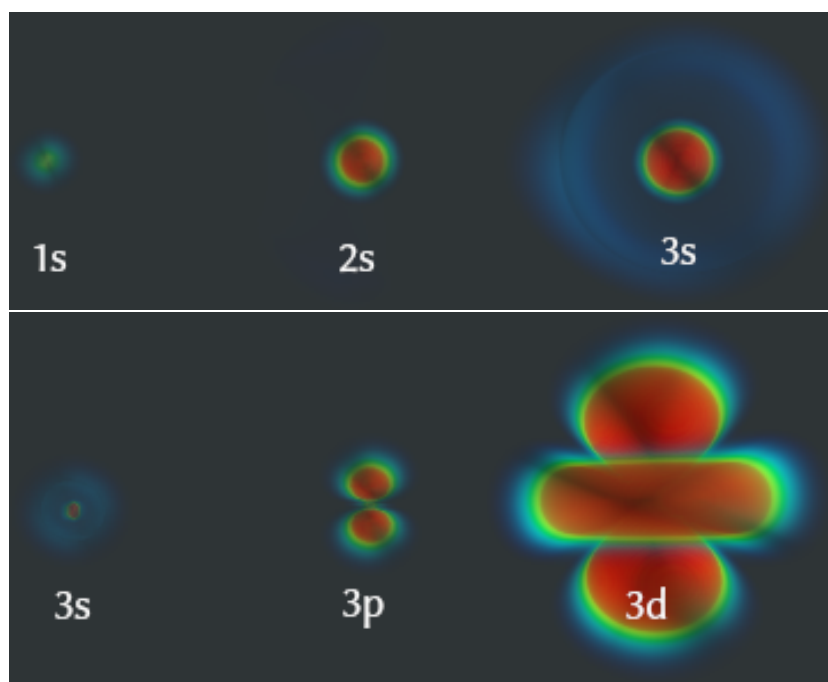


FIGURE 5.2: Représentation de quelques états électroniques : quand n augmente, le nuage électronique est de plus en plus étendu autour du noyau, quand ℓ augmente, le nuage atomique présente plus de lobes.

1.2 État électronique d'un atome

Définition 5.2: Configuration électronique

Un atome X comporte Z électrons. La donnée de l'état de chacun de ces électrons est appelée la configuration électronique de l'atome X . On la note $[X]$.

Dans $[X]$, on spécifie le nombre d'électrons situés dans chaque état par un chiffre en exposant : par exemple si deux électrons sont dans l'état $1s$, on écrit $1s^2$.

L'état de plus faible énergie d'un atome est appelé l'état fondamental : voici la méthode pour déterminer l'état fondamental d'un atome, cette méthode est une version simplifiée, qui ne fonctionne que pour $Z \leq 18$, comme il se doit en classe de seconde.

Méthode 5.1: Écrire la configuration fondamentale (version 2^{nde})

Pour écrire la configuration électronique d'un atome, il faut répartir les Z électrons dans une ordre qui obéit aux règles suivantes,

- Les électrons remplissent les couches dans l'ordre, ils ne commencent à occuper une nouvelle couche qu'après remplissage complet de la précédente.
- Pour remplir une couche électronique, il faut remplir toutes ses sous-couches dans l'ordre s, p, \dots
- Les différentes sous-couches s, p, d, f, \dots peuvent contenir au maximum 2, 6, 10, 14 électrons, comme indiqué sur le tableau suivant :

SOUS-COUCHE	NOMBRE D'ÉLECTRONS MAXIMAL
s	2
p	6
d	10
f	14

2 Schéma de Lewis d'un atome (Rappels 2^{nde})**2.1 Les électrons de valence****Définition 5.3: Électrons de valence**

Les électrons de valence sont les électrons de la dernière couche et éventuellement ceux de la dernière sous-couche en cours de remplissage. Les électrons restants sont appelés électrons de cœur.

EXEMPLES :

- Pour l'hydrogène $[H] = \underbrace{1s^1}_{\text{Électron de valence}}$
- Pour le chlore : $[Cl] = \underbrace{1s^2 2s^2 2p^6}_{\text{Électrons de cœur}} \underbrace{3s^2 3p^5}_{\text{Électrons de valence}}$.

2.2 Le schéma de Lewis

Les électrons de valence peuvent rester célibataires, mais ils peuvent aussi se rassembler par paires, appelées doublets non liants. Le schéma de Lewis est une représentation de cette structure de la couche de valence :

- Les électrons célibataires sont représentés par des points.
- Les doublets non liants par des traits.

EXEMPLES :

- La configuration électronique de l'hydrogène dans son état fondamental $[H] = 1s^1$
- La configuration électronique du carbone ($Z = 6$) est $[C] = 1s^2 2s^2 2p^2$.
- Celle du néon $[Ne] = 1s^2 2s^2 2p^6$.
- Celle de l'ion fluorure F^- , $[F^-] = 1s^2 2s^2 2p^6$, si bien qu'on peut écrire $[F^-] = [Ne]$.
- Celle du sodium Na ($Z = 11$), $[Na] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, qu'on peut aussi écrire $[Na] = [Ne] 3s^1$

REMARQUE :

Les électrons de valence sont particulièrement importants car ils permettent d'expliquer les propriétés chimiques des éléments.

Voici la méthode qui permet d'écrire le schéma de Lewis à partir d'une configuration électronique :

Méthode 5.2: Écrire un schéma de Lewis

- Déterminer le nombre d'électrons de valence.
- Répartir les électrons de valence un par un autour du symbole de l'élément. Au début les électrons restent célibataires, mais le 5^{ème} et les suivants forment des doublets non liants avec les électrons déjà présents.
- L'hélium $Z = 2$ est la seule exception : il possède un doublet non liant et c'est tout.

EXEMPLES :

- Le schéma de Lewis du carbone, qui possède 4 électrons de valence est $\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\cdot$.
- Le schéma de Lewis de l'azote, qui possède 5 électrons de valence est $\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{N}}}\cdot$.

3 Formation d'entités plus stables

3.1 Règles de stabilité

Les gaz nobles sont particulièrement stables, c'est-à-dire qu'ils n'ont pas besoin de former d'édifices polyatomiques ou d'ions, ils existent à l'état monoatomique dans la nature. Cette stabilité est due à leur couche de valence qui est saturée en électrons (en effet, toutes les sous-couches disponibles sont pleines).

Cette observation nous conduit aux règles empiriques¹ suivantes :

Propriété 5.1: Règles du duet et de l'octet

Un élément est stable lorsqu'il est entouré :

- d'un doublet d'électrons (on dit qu'il vérifie la règle du duet).
- de quatre doublets d'électrons (on dit qu'il vérifie la règle de l'octet).

1. Une règle empirique est un règle qui n'est fondée que sur l'expérience, sans fondement théorique.

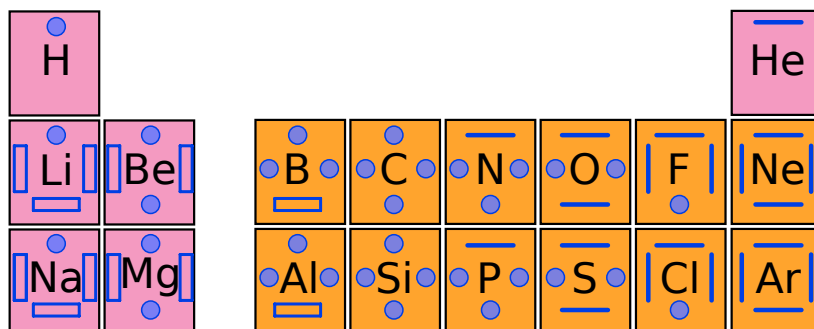


FIGURE 5.3: Schéma de Lewis de tous les éléments sur les trois premières lignes du tableau périodique. Les lacunes électroniques y sont représentées par des cases vides. L'exception dans le schéma de Lewis de l'Helium explique qu'on le place colonne 18 plutôt que colonne 2. Il se retrouve ainsi avec les gaz nobles donc la couche de valence est saturée.

Définition 5.4: Lacune électronique (Nouveauté 1^{Spé})

Lorsqu'il manque des doublets d'électrons à un élément pour respecter les règles de stabilité, on dit qu'il y a une lacune électronique, que l'on représente par une case vide sur le schéma de Lewis, comme illustré figure 5.3.

3.2 Ions monoatomiques**Propriété 5.2: Formation des ions**

Afin de respecter les règles de stabilité, un atome peut former des ions en gagnant ou en perdant des électrons.

EXEMPLES :

- L'ion chlorure Cl^- : $\text{:}\overline{\text{O}}\text{|}^\ominus$
- L'ion sodium Na^+ : $\text{:}\overline{\text{Na}}\text{|}^\oplus$
- L'ion magnésium (II) Mg^{2+} : $\text{:}\overline{\text{Mg}}\text{|}^{2\oplus}$
- Expliquez la formation des ions hydrogène H^+ , sodium Na^+ , potassium K^+ , Calcium (II) Ca^{2+} , magnésium (II) Mg^{2+} , chlorure Cl^- et fluorure F^- .

3.3 Édifices polyatomiques (ions et molécules)**Propriété 5.3: Formation d'édifices polyatomiques**

Afin de respecter les règles de stabilité, deux atomes peuvent mettre des électrons de valence en commun, formant ainsi un doublet liant (liaison covalente). C'est ainsi que se forment les molécules et les ions polyatomiques.

4 Structure et polarité des molécules**4.1 Géométrie des molécules**

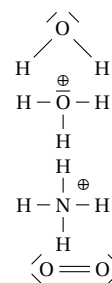
Comme nous l'avons rappelé, les électrons forment des nuages électroniques autour des noyaux atomiques. Sans rentrer dans les détails nous garderons cette idée en mémoire : les doublets liants, de même que les doublets non liants occupent une région de l'espace autour du noyau. Cette région se retrouve chargée négativement, or les charges négatives se repoussent entre elles : on peut ainsi expliquer la géométrie des molécules en appliquant la méthode suivante :

REMARQUE :

Dans le schéma de Lewis d'un ion, on entoure la charge électrique afin de ne pas la confondre avec des doublets d'électrons : on parle de charge formelle.

EXEMPLES :

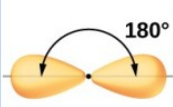
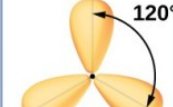
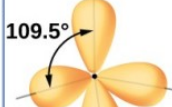
- La molécule d'eau
- L'ion oxonium
- L'ion ammonium
- Le dioxygène O_2



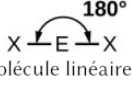
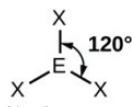
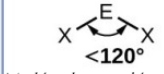
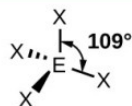

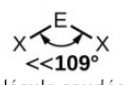
Méthode 5.3: Déterminer la géométrie d'une molécule.

Considérons une molécule, et isolons-y un élément. Pour déterminer l'orientation des liaisons autour de cet élément :

1. On compte le nombre de liaisons m formées avec les atomes voisins. Les liaisons, qu'elles soient simples, doubles ou triples, comptent pour 1.
2. On compte le nombre de doublets non liants n autour de l'élément.
3. On identifie l'orientation des doublets d'électrons grâce au nombre $n + m$:

Valeur de $n+m$	$n+m = 2$	$n+m = 3$	$n+m = 4$
	Géométrie linéaire	Géométrie triangulaire	Géométrie tétraédrique
Orientation des doublets d'électrons			

4. On déduit la géométrie de la molécule en plaçant les atomes sur les branches déterminées :

$n+m = \dots$	Aucun doublet non liant	Un doublet non liant	Deux doublets non liants
2	 Molécule linéaire		
3	 Molécule triangulaire plane	 Molécule coudée	
4	 Molécule tétraédrique	 Molécule pyramidale à base triangulaire	 Molécule coudée

REMARQUE :

Les notations $A \blacktriangleleft B$ et $A \cdots \vdash B$ représentent respectivement des liaisons hors du plan de la feuille, dirigées respectivement vers le lecteur et dos au lecteur.

Cette notation n'est pas explicitement au programme. Pour le lecteur intéressé il s'agit de la représentation de Cram.

EXEMPLES :

Montrez que :

- L'eau H_2O est coudée.
- Le dioxyde de carbone CO_2 est linéaire.
- Le méthane CH_4 est tétraédrique.
- L'ammoniac NH_3 est pyramidal à base triangulaire.

4.2 Électronégativité

Dans cette partie nous montrons qu'en général, les liaisons d'une molécule sont polarisées, c'est-à-dire que la répartition des charges positives et négatives est dissymétrique le long de l'axe de la liaison.

Définition 5.5: Électronégativité

L'électronégativité d'un élément A est la propension de A à attirer un doublet liant à lui. On la note $\chi(A)$, c'est un nombre sans unités. Plus $\chi(A)$ est élevé, plus A attire les doublets liants à lui.

En conséquence de l'électronégativité relative des atomes d'une molécule, les liaisons se polarisent : on trouve un excès de charge négative du côté de l'atome le plus électronégatif et un excès de charge positif du côté de l'atome le moins électronégatif, comme le montre la figure 5.4. On rend compte de cette dissymétrie par l'emploi de charges partielles sur le schéma de la molécule.

Définition 5.6: Charges partielles

On attribue une charge partielle, notée δ^- , à l'atome le plus électronégatif d'une liaison. On attribue une charge δ^+ à l'atome le moins électronégatif.

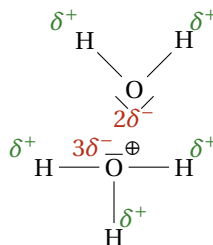
Les charges partielles ne sont qu'un modèle qui rend compte de la polarisation d'une liaison, elles n'ont donc pas à être égales à un multiple entier de la charge élémentaire e .

EXEMPLES :

- La molécule d'eau H_2O

- L'acide chlorhydrique $\overset{\delta^-}{\text{Cl}} - \overset{\delta^+}{\text{H}}$

- L'ion H_3O^+



4.3 Polarité des molécules

La polarité des molécules se répercute sur leurs propriétés physiques² et chimiques³ macroscopiques.

Définition 5.7: Molécule polaire

Une molécule est polaire si son barycentre de charges négatives est différent de son barycentre de charges positives.

REMARQUE : Ce n'est pas parce qu'une molécule possède des liaisons polarisées qu'elle est polaire : sa géométrie joue un rôle majeur dans la

REMARQUE :

En général, on retiendra que l'électronégativité des éléments est plus importante en haut à droite qu'en bas à gauche du tableau périodique.

Ce [tableau périodique interactif](#) permet de comparer différentes propriétés des éléments, dont l'électronégativité afin de le visualiser.

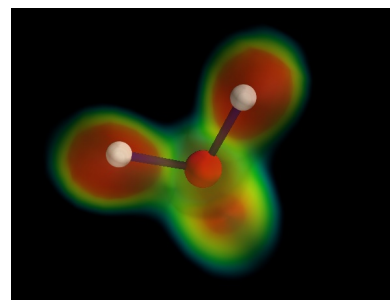


FIGURE 5.4: Représentation des nuages électroniques de H_2O (polaire), les liaisons O-H sont polarisées, en accord avec les électronégativités $\chi(\text{O}) = 3,44$ et $\chi(\text{H}) = 2,2$ de ses constituants.

REMARQUE : Il ne faut pas confondre charge partielle avec charge formelle.

2. voir l'expérience du filet d'eau
3. Par exemple la température d'ébullition ou la miscibilité avec les solvants.

polarité globale!

EXEMPLES :

Montrez que :

- La molécule d'eau H_2O est polaire.
- La molécule de dichlore Cl_2 est apolaire.
- La molécule de dioxygène O_2 est apolaire.
- La molécule de dioxyde de carbone CO_2 est apolaire.
- La molécule de borane BH_3 est apolaire (attention à la lacune électronique).
- La molécule de méthane CH_4 est apolaire.
- La molécule HCCl_3 est polaire .

À la fin de ce chapitre, je sais (extrait du B.O.) :

- Établir le schéma de Lewis de molécules et d'ions mono ou polyatomiques, à partir du tableau périodique : $\text{O}_2, \text{H}_2, \text{N}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{NH}_3, \text{CH}_4, \text{HCl}, \text{H}^+, \text{H}_3\text{O}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+, \text{Cl}^-, \text{OH}^-, \text{O}^{2-}$
- Interpréter la géométrie d'une entité à partir de son schéma de Lewis.
- SAVOIR-FAIRE NUMÉRIQUE/EXPÉRIMENTAL : Utiliser des modèles moléculaires ou des logiciels de représentation moléculaire pour visualiser la géométrie d'une entité.
- 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.