

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

## I - Propriétés des éléments

### I.1 - Électrons de valence

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

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

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

Propriété :

---

---

---

Exemples :

---

---

---

### I.2 - Propriétés physiques

Définitions :

---

---

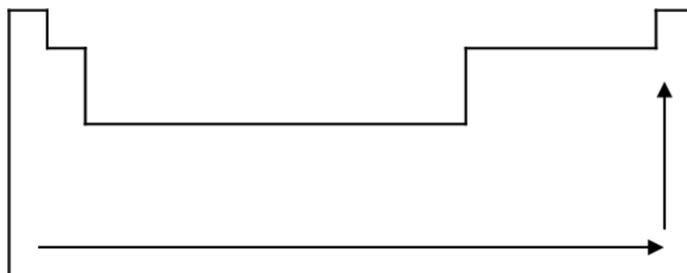
---

---

### Propriétés :

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

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



## I.3 - Charge formelle

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

### Propriété :

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

### Définition :

La charge formelle d'un ion est définie par :

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

### Exemples :

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## II - Modèle de Lewis

---

### II.1 - Schéma de Lewis d'un élément

Idée : représenter les électrons de valences des entités pour expliquer leurs propriétés chimiques.

### Propriétés :

- Une **orbitale électronique** est une région de l'espace dans laquelle il est possible de mettre 0, 1 ou 2 électrons.
- Dans chaque couche, il existe 1 orbitale de type *s* et 3 de type *p*. Exception : la première couche ne possède pas d'orbitale de type *p*.
- La configuration la plus stable est celle où les électrons sont répartis au mieux entre toutes les orbitales d'une même couche.

On en déduit 2 règles fondamentale pour construire la structure de valence d'une entité.

#### Représentation de Lewis d'un élément :

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

Exemples : H, H<sup>+</sup>, He, Al, Na, C, N, N, O, Cl, Cl<sup>-</sup>, Ar, O<sup>2-</sup>, Al<sup>3+</sup>.

## II.2 - Liaison covalente

### a) Représentation schématique

#### Définition :

Une **liaison covalente** entre deux atomes A et B est la mise en commun de deux électrons de valence où, soit chaque atome apporte un électron, soit l'un des deux atomes apporte les deux électrons.

#### Propriétés :

Le doublet d'électron forme alors un **doublet liant**, représenté par un trait. Cette mise en commun d'électrons permet à tous les éléments de l'entité de respecter **au sens strict** la règle du duet / de l'octet, et ainsi gagner en stabilité.

Une liaison covalente peut être simple, double ou triple.

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

Exemples : HCl, H<sub>2</sub>CO, HCN, AlH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>





### III - Géométrie des entités chimiques

---

Propriété :

Dans une molécule, tous les doublets électroniques (**liants** et **non-liants**) se repoussent par **répulsion électrostatique** (attention, pas les lacunes !). Pour déterminer la géométrie d'une entité, il faut trouver la configuration qui minimise son énergie potentielle électrostatique, c'est-à-dire la configuration où les doublets sont « les plus éloignés les uns des autres ».

Exemples :

**Linéaire**

**Coudée (120°)**

**Triangulaire plan**

**Tétraédrique**

**Pyramidale à base triangulaire**

**Coudée (109°)**

**Bipyramide à base triangulaire**

**Octaèdre = bipyramide à base carrée**

### IV - Polarité des entités chimiques

---

#### IV.1 - Liaison covalente polarisée

Problématique : Dans une liaison covalente, le doublet électronique se trouve-t-il « au milieu » des deux atomes ?  
Soit une liaison A-B. On note :  $\Delta\chi = |\chi_A - \chi_B|$  la différence d'électronégativité entre les deux atomes.

Propriété :

---

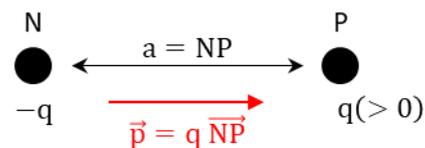
---

---

## IV.2 - Moment dipolaire

### En physique :

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



### En chimie :

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

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

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

## IV.3 - Molécule polarisée

Le moment dipolaire d'une molécule vaut :

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

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

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

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

### Application :

Trouver la direction et le sens des moments dipolaires des molécules suivantes :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ .

## V - Interactions intermoléculaires

---

### V.1 - Interactions de Van der Waals

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

Ordre de grandeur :

#### a) Keesom

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

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

Ordre de grandeur :

Plus les molécules sont **polaires** (grand  $\vec{\mu}_{\text{perm}}$ ), plus les interactions de Keesom sont fortes.

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

#### b) Debye

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

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

Ordre de grandeur :

Plus les deux molécules sont respectivement **polaires** (grand  $\vec{\mu}_{\text{perm}}$ ) et **polarisable** (grand  $\vec{\mu}_{\text{induit}}$ ), plus les interactions de Debye sont fortes.

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

c) London

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

Interprétation physique :

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

Ordre de grandeur :

Cette interaction est toujours présente. Plus les molécules sont **polarisables** ou plus les molécules sont **grandes** (beaucoup d'atomes), plus les interactions de London sont fortes.

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

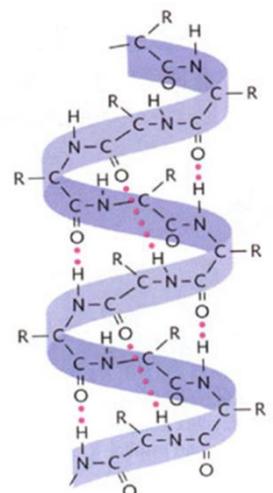
## V.2 - Liaison hydrogène

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

Ordre de grandeur :

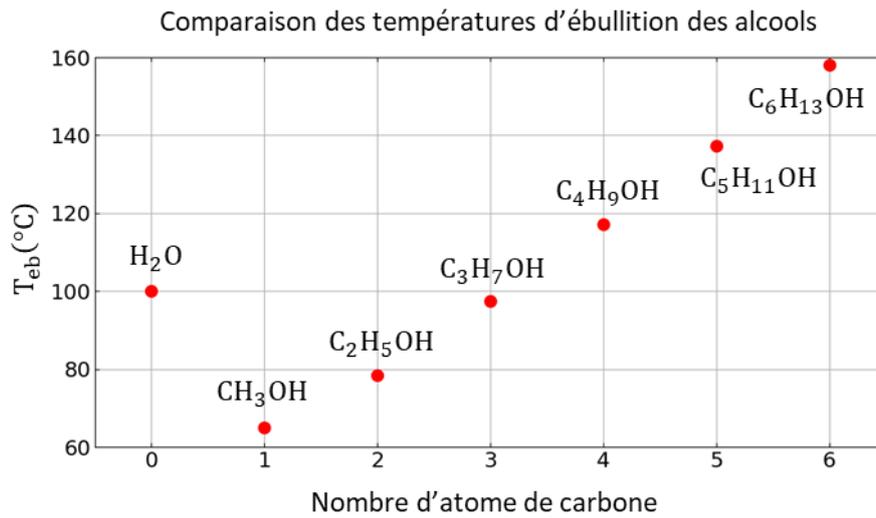
Remarque :

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





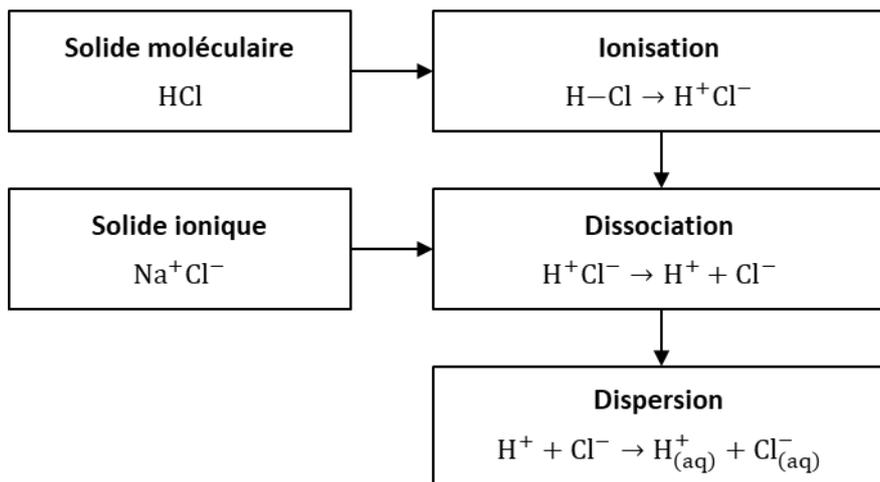
○ Eau vs. Alcools.



VI - Solvants

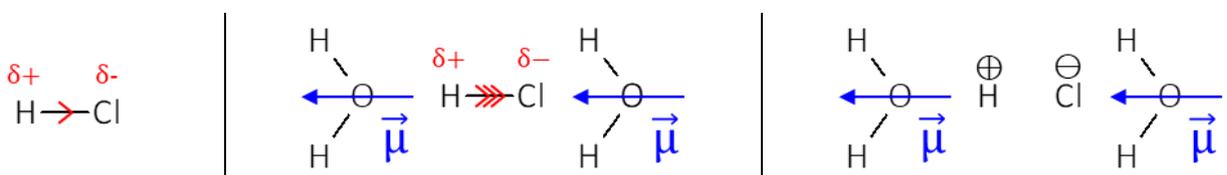
VI.1 - Processus de solvation des ions

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

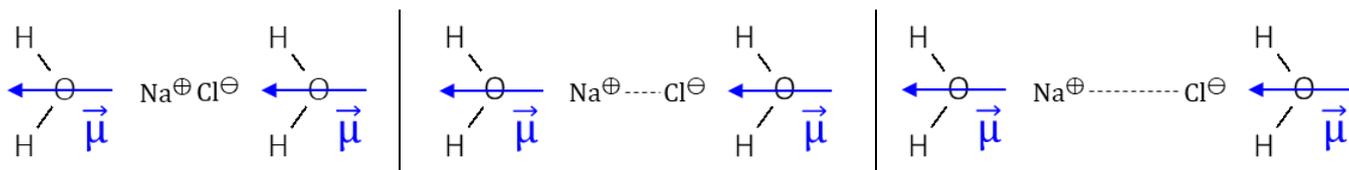


[1] Ionisation

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

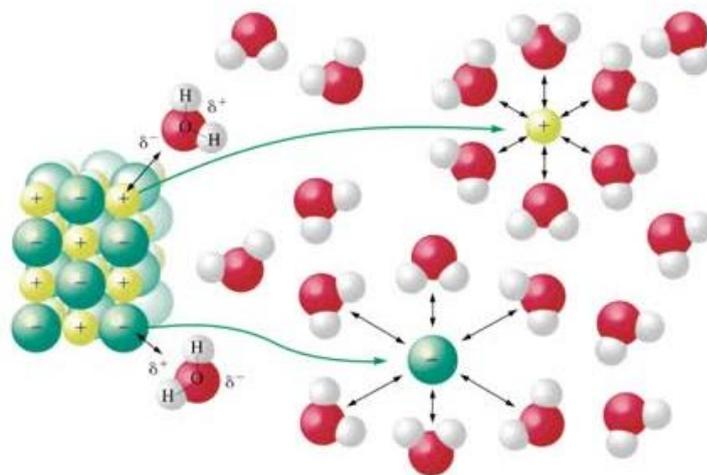


## [2] Dissociation



## [3] Dispersion

Les molécules de solvant viennent entourer intégralement chaque ion. Cations et anions sont dispersés dans le milieu réactionnel.



Définition :

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

Propriété :

La solvataion des ions est d'autant plus facile que le solvant est protique, car le solvant peut engager des liaisons H avec les anions.

Les solvants sont classés en 3 catégories :

	Protique	Aprotique
Polaire		
Apolaire		

Propriété : De manière générale, on retiendra que : « **qui se ressemblent, s'assemblent** ».

Exemples :

---

---

---

---

## VI.2 - Miscibilité entre deux solvants

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

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