

# Chapitre I

## Constitution de la matière

Connaître de quoi nous sommes faits et de quoi est fait l'Univers est depuis toujours une quête de l'Humanité. Au IV<sup>ème</sup> siècle avant JC, Démocrite est le premier à expliciter la notion de particule indivisible qu'on appelle aujourd'hui **particule élémentaire**. Il faudra attendre plus de deux millénaires pour que cette notion soit acceptée. Aujourd'hui, les atomes ne sont plus indivisibles, ils sont constitués de protons, de neutrons et d'électrons.

### Collège (cycle 4)

- Structure interne d'un noyau atomique (nucléons : protons, neutrons), électrons.
- Les éléments sur Terre et dans l'Univers (hydrogène, hélium, oxygène, carbone...).
- Associer leurs symboles aux éléments à l'aide de la classification périodique.
- Interpréter les **changements d'état** au niveau microscopique.
- Dioxygène, dihydrogène, diazote, eau, dioxyde de carbone, méthane, protoxyde d'azote.

### Seconde

- Numéro atomique, nombre de masse, écriture conventionnelle :  ${}^A_ZX$  ou  ${}^AX$ .
- Masse et charge électrique d'un électron, proton, neutron.
- Charge électrique élémentaire, **neutralité de l'atome**.
- **Configuration électronique** (1s, 2s, 2p, 3s, 3p) d'un atome à l'état fondamental.
- Position dans le tableau périodique (blocs s et p). Électrons de valence. **Familles chimiques**.
- Stabilité chimique des gaz nobles et configurations électroniques associées.
- Ions monoatomiques : nommer les ions  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$ .
- Utiliser le **terme adapté** parmi molécule, atome, anion et cation pour qualifier une entité chimique.
- Modèle de Lewis de la liaison de valence, **schéma de Lewis**, doublets liants et non-liants.


### Première (spé)

- **Électronégativité** des atomes, évolution dans le tableau périodique.
- Polarisation d'une liaison covalente, polarité d'une entité moléculaire.
- Déterminer le **caractère polaire** d'une liaison à partir de la donnée de l'électronégativité des atomes.
- Relation entre masse molaire d'une espèce, masse des entités et constante d'Avogadro.
- Masse molaire d'une espèce à partir des masses molaires atomiques des éléments qui la composent.
- **Schéma de Lewis d'une molécule**, d'un ion mono ou polyatomique.
- Formules brutes et semi-développées. Lien entre le nom et la formule semi-développée.
- Justifier le nom associé à la formule semi-développée de molécules simples. Géométrie des entités.
- Miscibilité de deux liquides.

### Terminale (spé)

- Représenter la **formule semi-développée** d'un acide carboxylique ou d'un ion carboxylate.
- Représenter le schéma de Lewis et la formule semi-développée d'une amine et d'un ion ammonium.

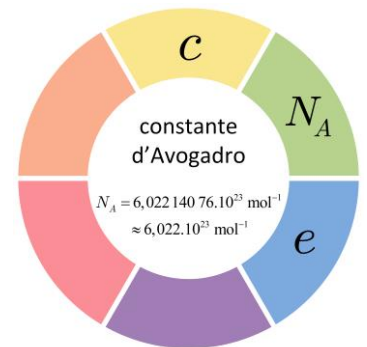
### Grandeurs physiques utiles :

Grandeur physique	Symbole	Unité (Unité du S.I.)	Dimension	Apparition
masse				Cycle 3 (6 <sup>ème</sup> )
quantité de matière				2 <sup>nde</sup>
électronégativité	$\chi$ ("khi")	pas d'unité	1	1 <sup>ère</sup>
moment dipolaire	$\vec{p}, \vec{\mu}$	D (3,33.10 <sup>-30</sup> A.m.s)	$ILT$	

S.I. :  $T$  : temps,  $L$  : longueur,  $M$  : masse,  $I$  : intensité,  $\Theta$  : température,  $N$  : quantité de matière

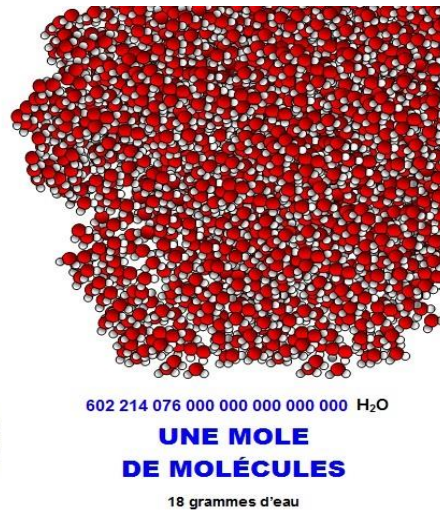
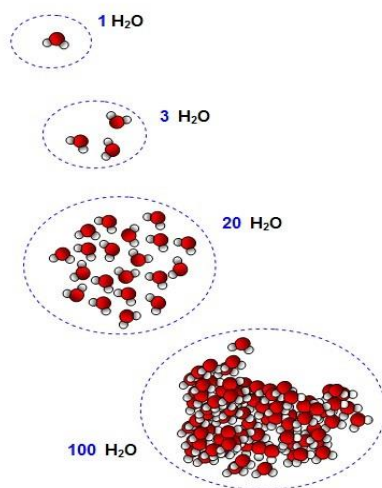
## I. Un point en chimie

Un noyau de carbone 12 pèse environ  $1,9926 \cdot 10^{-26}$  kg, à peu près la masse de l'atome de carbone. Une mole est la quantité d'atomes qu'il y a dans 12 g de  $^{12}_6\text{C}$ . Une mole de carbone contient :



$$N_A = \frac{\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots} \approx \dots\dots\dots \text{ mol}^{-1} \text{ (nombre d'Avogadro } N_A).$$

1 mole d'une **espèce** chimique = ..... **entités** chimiques.



Soit un système à  $N$  entités de masse  $m_e$ , alors la masse totale  $m$  vaut :  $m = \dots \times \dots$

Par définition d'une mole comme paquet de  $N_A$  entités,  $N = \dots \times \dots$   $\Leftrightarrow n = \dots = \dots$

Or la masse molaire, masse d'une mole, vaut  $M = \dots \times \dots$  donc  $n =$

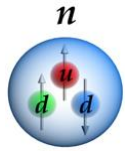
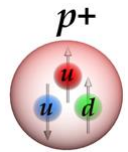
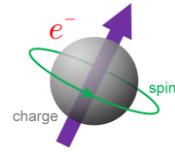
- Les atomes, les ions et les molécules sont des ..... **chimiques** microscopiques. Si le système est une ou plusieurs ..... chimiques, l'échelle d'étude est microscopique.
- Un ensemble macroscopique de ces entités, à partir du  $\text{mm}^3$  environ, une goutte, une poussière, est appelé ..... chimique. C'est un corps pur constitué uniquement d'une ..... chimique et portant le même nom ( eau = ensemble de molécules d'eau). Si le système est une ou plusieurs moles d'..... chimique, l'échelle est macroscopique.

La masse volumique d'un corps est définie par  $\rho = \frac{m}{V}$  donc :  $V = \frac{\dots}{\dots} = \frac{\dots}{\dots}$

espèce	$M$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$V_{1\text{mole}}$ (mL)
Zn	65,409	7,134	
Al	26,982	2,70	
Fe	55,845	7,87	
Cu	63,546	8,96	
H <sub>2</sub> O	18,015	0,997	



## A. Configuration électronique



**Modèle standard de la physique des particules :**

particule	découverte	masse (kg)	charge	rayon
électron	1887	$9,109 \cdot 10^{-31}$		$< 10^{-22}$ m
proton	1919	$1,673 \cdot 10^{-27}$		0,84 fm
neutron	1932	$1,675 \cdot 10^{-27}$		0,84 fm

Les états possibles d'énergie quantifiée que peut prendre l'électron de l'atome d'hydrogène sont démontrés théoriquement à partir de l'équation de Schrödinger en 1925.

Il en résulte plusieurs quantifications par des nombres entiers naturels.

➤  $n$  est le nombre quantique ..... Il caractérise les niveaux d'énergie, les couches électroniques et la ..... *i.e.* la ligne dans le tableau périodique.

➤  $l$  est le nombre quantique ..... Il caractérise les sous-couches électroniques. On dénombre  $n-1$  sous-couche pour chaque couche électronique selon les valeurs de  $n$  :

$$0 \leq l \leq n-1$$

On associe à  $l$  des lettres pour chaque sous-couche possible :

$l$	0	1	2	3	4
sous-couche					
nb d' $e^-$ max					

**Règle de Klechkowski :**

On remplit les sous-couches .....

Puisqu'un élément est caractérisé par son nombre  $Z$  de protons *i.e.* son numéro atomique  $Z$  et qu'un atome a autant de protons que d'électrons, il aura aussi  $Z$  électrons à placer.

**Quelques exemples de configurations :**

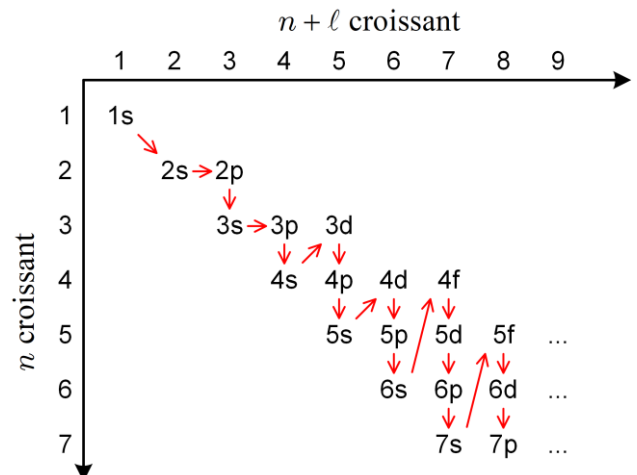
${}^1_1H$  : .....

${}^{12}_6C$  : .....

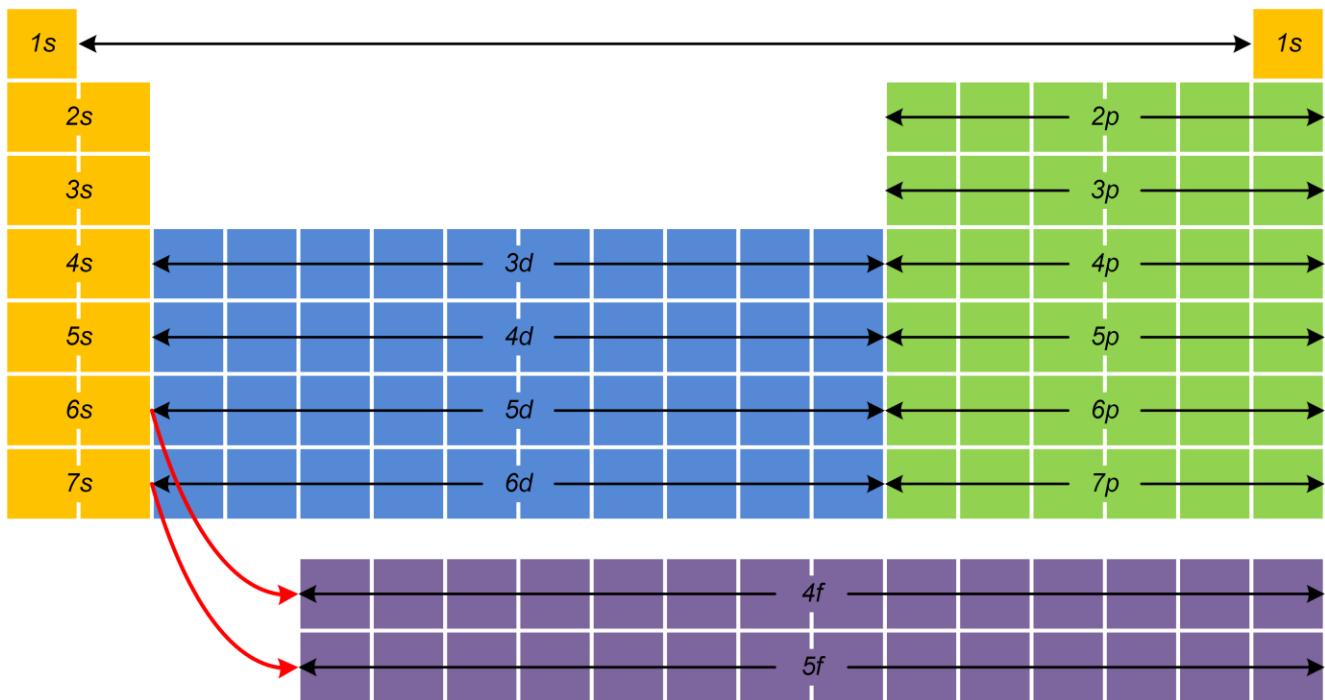
${}^{14}_6C$  : .....

${}^{26}_{26}Fe$  : .....

${}^{47}_{47}Ag$  : .....



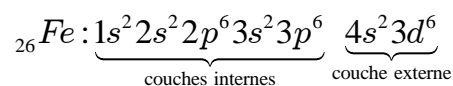
📖 Utiliser le tableau périodique 📖



*Salviati* : Il faut se souvenir que le tableau périodique est sans doute le meilleur système de rangement d'éléments que l'on puisse trouver mais il n'est pas parfait. Il n'existe pas de règle sur les propriétés des éléments qui ne possède une ou plusieurs **exceptions**. C'est valable aussi pour la règle de Klechkowski qui est mise en défaut par certains éléments.

## B. Electrons de valence

La couche externe d'un atome est .....



Les **électrons de valence** sont les électrons de la couche externe ou .....

Le  $n$  le plus grand donne le numéro de la ..... et le nombre d'électrons de valence donne le numéro de la ..... dans le tableau périodique : pour le fer,  $n = \dots$  et  $N_{ev} = \dots$  donc le fer est à la ...<sup>ème</sup> ligne et à la ...<sup>ème</sup> colonne dans le tableau périodique.

Pour les couches 2p et 3p, elles font exception à cette règle puisque pour obtenir le numéro de la colonne, il faut rajouter 10 afin de tenir compte des éléments des couches d :

Pour le carbone,  $n = \dots$  et  $N_{ev} = \dots$ , 2<sup>ème</sup> période mais  $\dots + 10 = \dots$ <sup>ème</sup> colonne (au lieu de ...<sup>ème</sup>)

Tous les atomes cherchent à ..... *i.e.* posséder la configuration électronique du gaz noble le plus proche ce qui permet d'abaisser leur énergie et de stabiliser l'état dans lequel il se trouve. Pour le bloc p, cela s'appelle la règle de *l'octet*.

## II . Liaison covalente

Une **liaison covalence** est un .....  
 Selon le modèle de Lewis (1916), un électron seul se représente par un ..... et 2 électrons appariés qu'on appelle ..... se représentent par un .....

### A . Couche externe s

➤ L'hydrogène est un **non-métal** et .....

L'atome d'hydrogène possède un électron et c'est forcément un électron de valence qui va jouer un rôle dans les transformations chimiques. Dans les molécules, l'hydrogène cherche à obtenir la configuration de l'hélium  ${}_2He : 1s^2$ , c'est la règle du *duet* pour 2 électrons.

Un atome d'hydrogène seul n'existe pas mais on peut le schématiser par .....

En formant une liaison avec un autre atome, on peut le schématiser par .....

➤ Les métaux ..... sont de la forme [gaz noble] $ns^1$  où  $n \in \mathbb{N}^*$ .

Ils possèdent un seul électron de valence comme l'hydrogène et ils cherchent à s'en séparer afin de retrouver une configuration de gaz noble. Exemple avec le sodium qui a tendance à ..... son électron pour retrouver la configuration du néon :  $Na \rightleftharpoons Na^+ + e^-$ .



➤ Les métaux ..... sont de la forme [gaz noble] $ns^2$  où  $n \in \mathbb{N}^*$

Ils possèdent deux électrons de valence et ils cherchent à s'en séparer afin de retrouver une configuration de gaz noble. Exemple avec le calcium qui a tendance à ..... ses deux électrons pour retrouver la configuration de l'argon :  $Ca \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2e^-$ .



Ces éléments sont des métaux car .....  
 contrairement à l'hydrogène et ont tendance à **ne pas** former de molécules.

### B . Couche externe p

➤ Les gaz nobles sont les éléments de la ...<sup>ème</sup> et dernière colonne. Toutes leurs couches étant **saturées**, ils sont ..... *i.e.* ils ne réagissent pas, ils ne forment pas d'ion.

🧐 **Culture scientifique** : Evidemment, il y a des exceptions comme le xénon  $Xe$  qui existe sous plusieurs formes de synthèse :  $XeF_2$ ,  $XeO_3$ , etc...

➤ Les ..... sont de la forme [gaz noble] $ns^2 \dots np^5$  où  $n \in \mathbb{N}^*$  (...<sup>ème</sup> colonne)

Ils cherchent à récupérer l'électron qui leur manque afin de retrouver une configuration de gaz noble. Exemple avec le chlore qui a tendance à ..... un électron pour retrouver la configuration de l'argon :  $Cl + e^- \rightleftharpoons Cl^-$ .

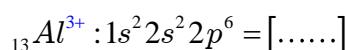


Dans les molécules, les halogènes cherchent à récupérer cet électron qui leur manque, ils vont donc former ..... liaison. Pour le fluor et le chlore qui ont ... électrons de valence, une liaison chimique qu'on appelle ..... leur apporte ..... Les ... autres électrons de valence qui n'interviennent pas dans la liaison se mettent par ..... qu'on appelle ..... autour de l'atome, ce qui en fait ... pour le chlore : atome seul de chlore qui n'existe pas : ....., atome de chlore dans une molécule : .....

➤ Les éléments de la famille du bore sont de la forme [gaz noble] $ns^2 \dots np^1$  où  $n \in \mathbb{N}^*$ .

Ils forment rarement des liaisons chimiques car à part le bore qui est un semi-métal, les autres éléments sont des ..... Exemple avec l'aluminium :  ${}_{13}Al : 1s^2 2s^2 2p^6 \dots$

Il sera plus facile à l'aluminium de perdre ... électrons pour obtenir la configuration du néon  ${}_{10}Ne$  plutôt que de gagner ... électrons pour obtenir la configuration de l'argon  ${}_{18}Ar$  :



➤ Les familles du carbone  $p^2$ , de l'azote  $p^3$  et de l'oxygène  $p^4$  sont les plus importantes puisqu'elles réunissent les non-métaux présents dans la plupart des molécules.

Leur sous-couche externe est de la forme  $p^{6-q}$  avec  $q = \{2, 3, 4\}$ . Ils leur manquent  $q$  électrons pour saturer leur ..... qu'ils vont récupérer en formant  $q$  ..... avec d'autres atomes. Concernant les sous-couches  $2p$  et  $3p$ , avec les 2 électrons de la sous-couche  $s$  et les  $q$  liaisons qui leur apportent  $q$  électrons, ils auront ..... = ... électrons de valence, ils auront alors la configuration du gaz noble le plus proche à savoir le néon ou l'argon, c'est la règle de *l'octet*.

atome	carbone	azote	oxygène
configuration	$1s^2 2s^2 2p^2$	$1s^2 2s^2 2p^3$	$1s^2 2s^2 2p^4$
$N_{ev}$			
doublets liants $q = 8 - N_{ev}$			
doublets non liants $4 - q = N_{ev} - 4$			
schéma de Lewis			

## C. Électronégativité

L'électronégativité est .....

L'échelle de Pauling (1932) proposent des valeurs allant de ... à ...

Famille des alcalins :

atome	<i>Li</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>Fr</i>
électronégativité $\chi$	1,0	0,95	0,8	0,7

Famille des halogènes :

atome	<i>F</i>	<i>Cl</i>	<i>Br</i>	<i>I</i>
électronégativité $\chi$	4,0	3,15	2,95	2,6

Plus on descend dans le tableau périodique, ..... les éléments sont électronégatifs.

H 2,20																	He
Li 0,98	Be 1,57											B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98	Ne
Na 0,93	Mg 1,31											Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16	Ar
K 0,82	Ca 1,00	Sc 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe 1,83	Co 1,88	Ni 1,91	Cu 1,90	Zn 1,65	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,01	Se 2,55	Br 2,96	Kr
Rb 0,82	Sr 0,95	Y 1,22	Zr 1,33	Nb 1,6	Mo 2,16	Tc 2,10	Ru 2,2	Rh 2,28	Pd 2,20	Ag 1,93	Cd 1,69	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05	Te 2,10	I 2,66	Xe 2,60
Cs 0,79	Ba 0,89	La 1,10	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2	Rn
Fr 0,7	Ra 0,9	Ac 1,1															
			Ce 1,12	Pr 1,13	Nd 1,14	Pm	Sm 1,17	Eu	Gd 1,20	Tb	Dy 1,22	Ho 1,23	Er 1,24	Tm 1,25	...		
			Th 1,3	Pa 1,5	U 1,7	Np 1,3	Pu 1,3	...									

- Les **semi-métaux** (ou semi-conducteurs) sont encadrés dans le tableau.
- Les **métaux**, à gauche, sont peu électronégatifs aux exceptions près :  $\chi < 2$ .
- Les **non-métaux**, à droite et en incluant l'hydrogène, sont électronégatifs :  $\chi > 2$ .

Globalement, en se déplaçant du francium vers le fluor, l'électronégativité .....

Ordre de grandeurs des énergies **moyennes** de liaison covalente en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  :

	I	Br	Cl	S	P	Si	F	O	N	C	H
H	298	366	431	354	297	293	570	430	≤ 339	338	436
C	253	318	395	713	508	447	514	1076	750	618	
N	159	281	334	467	617	437	≤ 349	632	945		
O	233	238	267	518	589	800	220	498			
F	≤ 272	280	261	344	≤ 405	576	159				
Si	243	358	417	617	364	310					
P	–	≤ 329	≤ 376	442	489						
S	–	218	242	425							
Cl	211	219	436								
Br	179	194									
I	152										

Energies associées aux liaisons i.e. énergie nécessaire pour briser ces liaisons  
A comparer à l'énergie liée à la fusion de la glace  $6,00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Valeurs Handbook 2010)

Ordre de grandeurs des longueurs **moyennes** de liaison covalente en Å ( $10^{-10}$  m) :

	I	Br	Cl	S	P	Si	F	O	N	C	H
H	1,61	1,41	1,27	1,4	1,42	1,52	0,92	0,97	1,04	1,12	0,74
C	1,97	1,88	1,65	1,53	1,56	1,84	1,27	1,13	1,17	1,24	
N	–	1,79	1,61	1,49	1,49	1,57	1,32	1,15	1,10		
O	1,87	1,72	1,57	1,48	1,48	1,51	1,36	1,21			
F	1,91	1,76	1,63	1,60	1,59	1,60	1,41				
Si	–	2,21	2,06	1,93	–	2,25					
P	–	–	2,01	–	1,89						
S	–	2,24	2,06	1,89							
Cl	2,32	2,14	1,99								
Br	2,47	2,28									
I	2,67										

Longueurs associées aux liaisons (Valeurs Handbook 2010)

A quelques exceptions près, la longueur de liaison augmente avec la taille de l'atome

Le ..... est l'ordre de grandeur classique d'une molécule à une dizaine d'atomes.

L'acide acétique fait 0,7 nm, la chlorophylle fait 2,3 nm.

### III . Entités polyatomiques

**Règle du duet/octet** : Les atomes (éléments de transition **exclus**) ont tendance à adopter la configuration du gaz noble le plus proche soit en formant un ion par gain ou perte d'électrons ( $Li^+$ ,  $S^{2-}$ ), soit en formant une liaison covalente ( $H-$ ,  $-\overline{O}-$ ,  $\overline{Cl}-$ ).

La plupart du temps, on construit les molécules en respectant ces règles.

méthane  
 $CH_4$

ammoniac  
 $NH_3$

acide chlorhydrique  
 $HCl$

acide éthanoïque  
 $CH_3COOH$

#### A . Méthode de la charge formelle

monoxyde de carbone  
 $CO$

acide sulfurique  
 $H_2SO_4$

**Les règles du duet et de l'octet sont-elles respectées pour tous les atomes ?**

Si on compte chaque doublet liant ou non liant comme 2 électrons, le carbone et l'oxygène de la molécule  $CO$  possède ... électrons donc respectent ..... Le soufre de la molécule  $H_2SO_4$  possède ... électrons au lieu de 8, on dit qu'il est en .....



**Objectif :** Trouver un moyen d'obtenir le schéma de Lewis pour n'importe quelle molécule, n'importe quel ion monoatomique ou ion polyatomique.

Les atomes d'une molécule vont mettre en commun leurs électrons de valence.

1) On calcule le ..... d'électrons de valence :

$$N_{ev}(CO) =$$

$$N_{ev}(H_2SO_4) =$$

2) On cherche le nombre de doublets  $N_d$  possibles en divisant ce nombre total par 2 :

$$N_d(CO) = \frac{N_{ev}(CO)}{2} = \dots \text{ et } N_d(H_2SO_4) = \frac{N_{ev}(H_2SO_4)}{2} = \dots$$

On doit construire ... doublets pour  $CO$  et ... pour  $H_2SO_4$ .

3) Ces ..... correspondent à ceux des schémas de Lewis de la page 8.

### 1. Charge formelle

La **charge formelle**  $C_F$  est la ..... dans une entité chimique ..... et telle que  $\boxed{\dots = \dots - \dots}$

Le nombre d'électrons de valence d'un atome **dans un schéma de Lewis** noté  $N_{ev}'$  est a priori différent de celui de l'atome seul noté  $N_{ev}$ .

**Règle de comptage pour  $N_{ev}'$  :**

doublet non liant = ... électrons | doublet liant = ... électron | électron seul = ... électron

4)  $CO$  :  $C_F(O) = N_{ev}(O) - N_{ev}'(O) = \dots$ ,  $C_F(C) =$

5) Le schéma de Lewis final  $CO$  s'écrit :

### 2. Quelques exemples

Soient l'ion nitronium  $NO_2^+$ , la molécule  $NO_2$  et l'ion nitrite  $NO_2^-$ .

➤ *Cas de l'ion nitronium  $NO_2^+$  :*

Pour un ....., il faut tenir compte des électrons en ..... dans le calcul de  $N_{ev}$ .

A chaque électron en ....., il faudra ..... un électron au calcul.

1)  $N_{ev}(NO_2^+) =$

2)  $N_d(NO_2^+) = \frac{\dots}{2} = \dots$

3) Ce cation doit avoir ... doublets. Le schéma peut s'écrire :

4) D'après le schéma, l'azote n'a pas de ..... et fait ... liaisons donc :

$$N_{ev}'(N) = \dots \text{ donc } C_F(N) =$$

**C'est l'azote qui .....**

Chaque oxygène a 2 doublets non liants et fait 2 liaisons donc  $N_{ev}'(O) =$

$$\text{Pour chaque oxygène : } C_F(O) = N_{ev}(O) - N_{ev}'(O) =$$

5) On finalise le schéma de Lewis :

➤ *Cas de l'ion nitrite  $NO_2^-$  :*

Pour un ....., il faut tenir compte des électrons en ..... dans le calcul de  $N_{ev}$ .

A chaque électron en ....., il faudra ..... un électron au calcul.

$$1) N_{ev}(NO_2^-) =$$

$$2) \dots = \frac{N_{ev}(NO_2^-)}{2} = \dots$$

3) Cet anion doit avoir ... doublets. Le schéma peut s'écrire :

$$4) \text{D'après le schéma, } N_{ev}'(N) = \dots \text{ donc } C_F(N) =$$

Pour l'oxygène de gauche,  $N_{ev}'(O) = \dots$  et de droite,  $N_{ev}'(O) = \dots$

$$\text{Pour l'oxygène de gauche : } C_F(O) =$$

$$\text{Pour l'oxygène de droite : } C_F(O) =$$

**C'est l'oxygène de gauche qui .....**

5) Le schéma de Lewis complet est :

➤ *Cas de la molécule  $NO_2$  :*

1)

Lorsque le nombre d'électrons est ....., cela signifie qu'un électron sera .....

2)

Cette molécule doit avoir ... doublets et .....

3) Le schéma peut s'écrire :

**Les électrons seuls sont comptés comme ..... dans le calcul de  $N_{ev}'$ .**

4)

5) Le schéma de Lewis complet est :

### 3. Compléments importants

#### ➤ Méthode de la charge formelle :

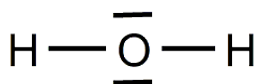
- 1) On calcule le nombre .....  $N_{ev}$ .
- 2) On en déduit le nombre de ..... possibles  $N_d$  en divisant  $N_{ev}$  par 2
- 3) On construit le ..... en respectant ces valeurs
- 4) On calcule le nb d'électrons de valence  $N'_{ev}$  et la ..... de chaque atome  $C_F$
- 5) On rajoute les ..... pour finaliser le .....

#### ➤ Astuces pour le schéma de Lewis :

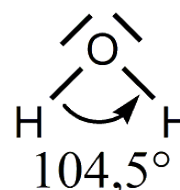
- Plusieurs schémas peuvent correspondre à une même molécule mais ..... de 2+ ou 2-
- Respecter la règle de l'octet (8 électrons autour) pour tous les atomes sauf .....
- Les atomes en ..... sont le soufre, le phosphore et les métaux de transition.
- L'atome le plus électronégatif porte ....., le moins électronégatif .....

## B. Géométrie des molécules

Le modèle de Lewis ne donne **pas d'information sur la géométrie** des molécules. Cependant, on peut étendre le modèle en donnant des angles au schéma de Lewis :



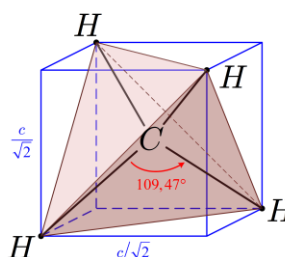
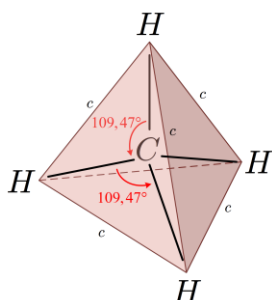
modèle de Lewis



modèle de Lewis étendu

La géométrie d'une molécule doit correspondre à la plus grande stabilité donc à un minimum d'énergie. Les doublets étant des électrons de même signe, ils se repoussent et la géométrie la plus stable correspond à celle où les doublets sont ..... En suivant ce principe, la disposition dans l'espace doit être conforme à cette règle.

Dans la molécule de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , le carbone doit relier un oxygène, un .....  $\text{OH}$  et un .....  $\text{CH}_3$  dans un même plan. La meilleure configuration est .....



Lorsqu'un carbone ne fait que des liaisons ....., la meilleure disposition dans l'espace est un ..... On montre que l'angle d'un tétraèdre est de  $109,47^\circ$  (voir TD). Un **tétraèdre** régulier est une .....

Les molécules d'ammoniac  $NH_3$  et d'eau  $H_2O$  sont basées sur le même schéma géométrique à savoir un tétraèdre que le méthane  $CH_4$  car les doublets **non liants**, ..... pour l'azote, ..... pour l'oxygène interviennent dans la géométrie. Non seulement, ils interviennent mais ils ont un **effet** ..... encore plus important qu'une liaison simple.

Les doublets non liants chargés en électrons ..... contraignant le tétraèdre à ne plus être régulier. Cela permet d'expliquer la comparaison des angles :

...

## C . Polarité des molécules

Tout comme on a schématisé les doublets non liants comme des ballons attachés à l'atome central, on peut considérer que tous les électrons appariés, doublets liants et non liants sont des **nuages électroniques** qui s'étendent autour et entre les noyaux des atomes.

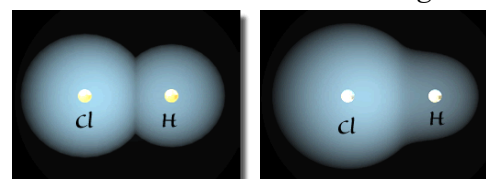
### 1 . Le nuage électronique

Soit l'acide chlorhydrique pour lequel la différence d'électronégativité entre l'hydrogène  $\chi_H = 2,2$  et le chlore  $\chi_{Cl} = 3,15$  est relativement importante :  $\Delta\chi = 0,95$ .

*Salvati* : L'échelle d'électronégativité de Pauling n'a rien d'exact, les chiffres n'ont pas d'importance, on peut choisir 2,1 ou 2,2 pour l'hydrogène et 3 ou 3,2 pour le chlore, ce qui compte est la comparaison entre  $H$  et  $Cl$  ou la comparaison entre  $H-Cl$  et  $H-F$ .

Le chlore plus électronégatif attire à lui les électrons de la liaison déformant le nuage électronique dans sa direction. L'hydrogène perd alors une

partie de son nuage et se charge .....



On attribue à chaque atome une .....

où ..... (Ingold, 1926).  $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$  C

Si l'atome est ....., sa charge vaut  $+\delta e$ , s'il est électronégatif, elle vaut  $-\delta e$ .

➤ Lorsque  $\delta = 0$ , les atomes sont ....., la liaison est parfaitement ....., le nuage est centré entre les deux atomes : c'est le cas pour  $H-H$  ou  $Cl-Cl$ .

➤ Lorsque  $\delta = 1$ , la liaison n'existe plus, elle est ....., le nuage est récupéré par l'atome le plus électronégatif et on a formation d'ions : dans l'eau,  $Cl-Na \rightarrow$

Un calcul de  $\delta$  est donné par  $\delta = \frac{\chi_{Cl} - \chi_H}{\chi_{Cl} + \chi_H} = \frac{3,16 - 2,2}{3,16 + 2,2} \approx \dots$  (liaison à ..... covalente)

*Salvati* : Ne pas confondre la charge  $-e, -\delta e, +\delta e$  avec la charge symbolique  $-1, -\delta, +\delta$ .

## 2. Moment dipolaire

Ordre de grandeurs des liaisons chimiques de **molécules diatomiques** :

liaison covalente	énergie (kJ.mol <sup>-1</sup> )	longueur $\ell$ (pm)
$N \equiv N$	945	110
$O = O$	498	121
$Cl-Cl$	436	199
$Cl-H$	431	127
$Cl-Na$	412	236

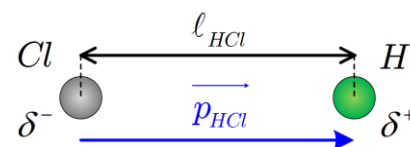
Source Handbook 2010

Le **moment dipolaire** est un **vecteur** tel que :

➤ la direction : .....

➤ le sens : .....

➤ la norme : .....



$$\vec{p} = \boxed{\quad = \dots \times \dots \times \dots \quad} \text{ où } \delta \in [0,1]$$

1) On calcule la charge partielle à partir des électronégativités :  $\delta_{HCl} \approx \dots$

2) On calcule la norme :  $p_{HCl} =$

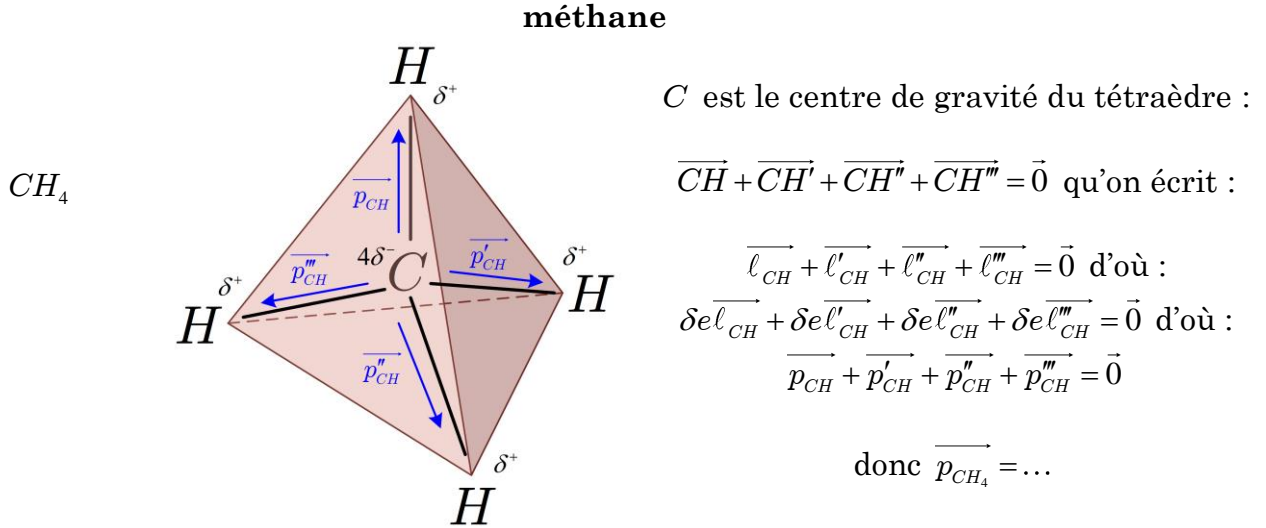
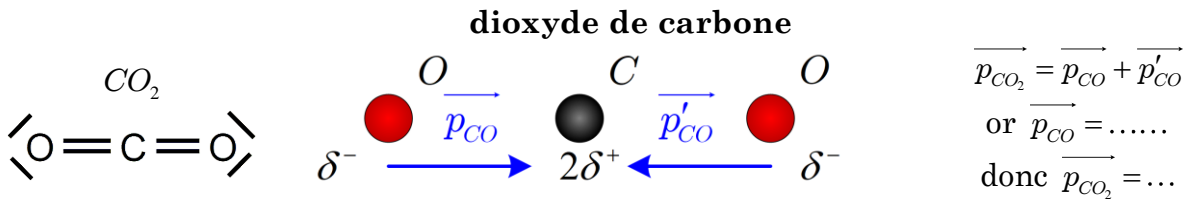
3) On convertit en **D ("Debye")** une unité plus adaptée telle que  $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$  :

$$p_{HCl} \approx \dots$$

## 3. Composition des moments

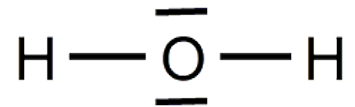
Pour une molécule à plus de 2 atomes, les moments dipolaires s'ajoutent vectoriellement.

$$\chi_H = 2,2, \quad \chi_C = 2,5, \quad \chi_O = 3,5$$



Pour le dioxyde de carbone  $CO_2$  ou le méthane  $CH_4$ , les moments dipolaires .....

Concernant l'eau, son schéma de Lewis ressemble à celui de  $CO_2$  et sa géométrie ressemble à celle du  $CH_4$ . Pourtant, l'eau possède bien un moment dipolaire du fait de sa forme .....



$$\vec{p}_{H_2O} =$$

$$\delta_{OH} = 32,8 \% , \ell_{OH} = 95,8 \text{ pm}$$

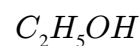
$$\|\vec{p}_{OH}\| =$$

$$p_{OH} =$$

$$p_{H_2O} =$$

**Ordre de grandeurs de moments dipolaires :**

molécule	moment dipolaire $p$ (D)
$CO_2$	0
$CH_4$	0
$NH_3$	1,472
éthanol	1,69
$H_2O$	<b>1,85</b>



Source Handbook 2010

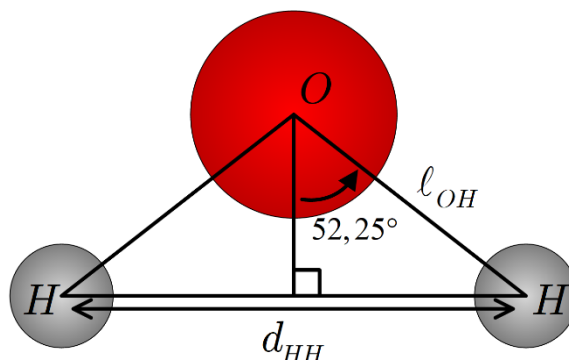
## IV . Milieu intermoléculaire

*Objectif*: En supposant les molécules d'eau réparties de façon homogène, déterminer la distance intermoléculaire entre deux molécules d'eau sachant qu'une mole d'eau occupe 18 mL :

D'abord,  $18 \text{ mL} = 18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ . En divisant par  $N_A$ , on obtient un volume élémentaire dans lequel ne se trouve qu'une seule entité chimique :

$V_e \approx \dots\dots\dots \text{m}^3$ . En supposant que  $V_e$  est un cube, son côté vaut :

$\sqrt[3]{V_e} \approx \dots\dots\dots \text{pm}$  à comparer à la distance  $d_{HH} = \dots\dots\dots$



Si on suppose que chaque cube est identique de volume  $V_e$  comportant une seule molécule alors ce modèle **simpliste** nous dit que la distance entre 2 molécules est de l'ordre de la taille de la molécule : en effet, la différence entre les deux longueurs donne .....

Les phénomènes dans une molécule (réactions nucléaires, réactions chimiques, dissolution, etc...) sont dits ..... et les phénomènes entre molécules (changements d'états, miscibilité, etc...) sont dits .....

### A . Liquides et solvants

[Les molécules d'eau - partie 1.mp4](#) ;

[Les molécules d'eau - partie 2.mp4](#)

Il existe 5 états de la matière (2013) : solide, liquide, gaz, ..... (gaz d'ions), ..... de ..... (rupture de toutes les liaisons y compris dans les protons et neutrons).

Le **liquide** est un état de la matière pour lequel les entités chimiques sont désordonnées de sorte à ce que les interactions intermoléculaires aient une influence plus faible que dans les solides. Par conséquent, le liquide possède .....

Il emprunte la forme du récipient dans lequel il se trouve. Il a tendance à .....

Un ..... est un liquide utilisé pour la dissolution d'une espèce chimique ou lors d'une dilution ou comme milieu favorable à une transformation chimique.

Lorsque l'entité microscopique qui constitue le solvant possède un moment dipolaire, le solvant est ..... sinon il est dit ..... On rappelle que  $p_{\text{eau}} = 1,85 \text{ D}$ .

Pour que 2 solvants soient miscibles, il faut que leurs moments dipolaires soient .....

En général, 2 solvants **polaires** ou 2 solvants **apolaires** sont .....

**Trouver les formules chimiques de chaque molécule :**

solvant	formule	$p$ (en D)	miscibilité avec l'eau
cyclohexane		$\approx 0$	non miscible (0,06 g.L <sup>-1</sup> )
octane (essence)		$\approx 0$	non miscible (0,73 mg.L <sup>-1</sup> )
dichlorométhane		1,60	non miscible (17,6 mg.L <sup>-1</sup> )
éthanol		1,66	<b>miscible</b>
acide acétique		1,70	<b>miscible</b>
acétate de méthyle (huile)	$CH_3COOCH_3$	1,72	peu miscible (325 g.L <sup>-1</sup> )
acétone		2,88	<b>miscible</b>

Source Handbook 2010

 **Culture scientifique :**

Certains solvants **très polaires** comme ..... sont miscibles avec la plupart des solvants polaires ou apolaires (notion de polarisabilité). Souvent, il faut que la structure de la molécule soit ..... (masse molaire proche, mêmes hétéroatomes *i.e.* les atomes autres que *C* et *H*). L'éthanol et l'acide acétique sont des solvants **polaires protiques** dits ..... car ils possèdent des hydroxyles *OH* qui facilitent les liaisons hydrogène et donc la miscibilité avec l'eau. Le ..... et ..... sont des solvants polaires mais **aprotiques** donc ils ne sont pas miscibles avec l'eau malgré leur valeur de moment dipolaire proche de celui de l'eau.

**B. Interactions de Van der Waals**

Les interactions de Van der Waals sont des forces intermoléculaires responsables de l'état dans lequel se trouve l'espèce chimique (solide, liquide, gaz).

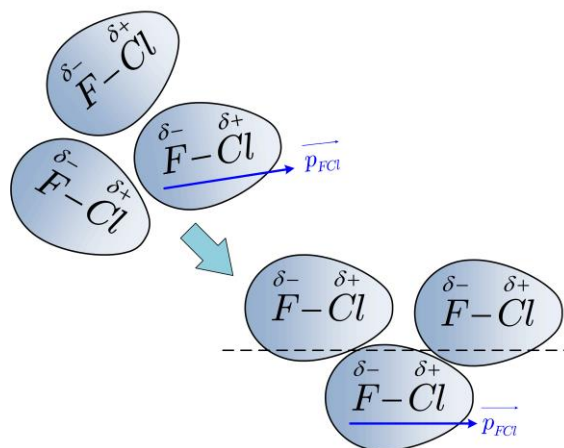
Ces forces d'attraction sont relativement ..... car elles sont proportionnelles à  $\frac{1}{\ell^6}$ .  
où  $\ell$  est la longueur caractéristique de la molécule

Pour une molécule diatomique,  $\ell$  est la longueur de liaison entre 2 atomes.

Il existe 3 types de forces de Van der Waals :

➤ Entre deux molécules **polaires** (eau, ammoniac, *FCl*, etc...), les molécules interagissent entre elles en orientant leur nuage électronique dans le même sens grâce à leur moment dipolaire permanent, cette force est appelée :

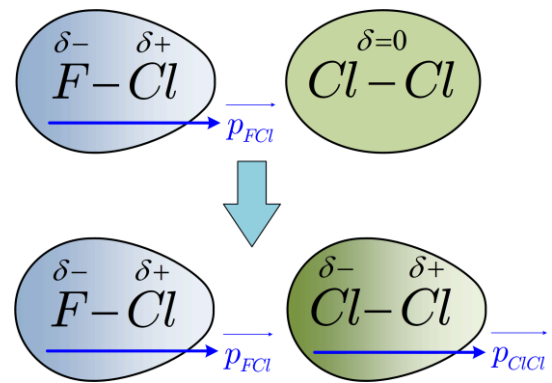
**force de .....** (1912)  
(phénomène permanent d'orientation)





➤ Entre une molécule **polaire** et une molécule **apolaire** dans un mélange d'espèces chimiques par exemple, la molécule polaire impose la molécule apolaire à déformer son nuage pour former un moment dipolaire, cette force est appelée :

**force de ..... (1920)**  
(phénomène instantané d'induction)

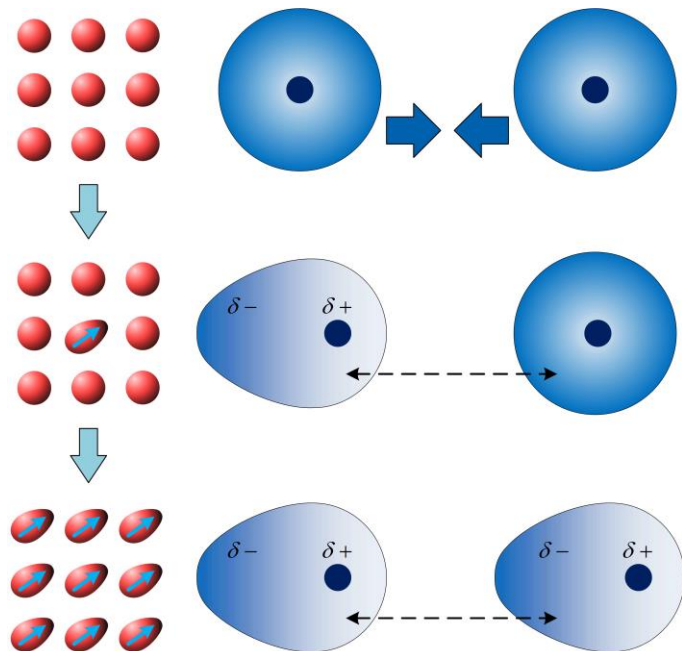


➤ Entre **deux atomes** ou molécules **apolaires** (gaz nobles,  $Cl_2, CO_2, CH_4, \dots$ ), les moments dipolaires sont nuls donc il ne peut y avoir de phénomène d'orientation ou d'induction.

Par contre, les nuages peuvent se déformer pour créer une répartition inhomogène de charges, c'est ce qu'on appelle la **polarisabilité**.

Cette interaction est due au fait que toutes les molécules sont **polarisables**, ce sont :

**force de ..... (1930)**  
(phénomène quantique de dispersion)



Van der Waals introduit ces 3 types de forces sans connaître leurs expressions exactes en 1873 dans le cadre de l'étude des gaz. Aujourd'hui, on résume ces interactions sous la forme de la somme de 3 termes énergétiques :  $\boxed{\phantom{E_{Keesom}} = \phantom{E_{Debye}} + \phantom{E_{London}}}$ .

**Ordre de grandeurs des énergies intermoléculaires :**

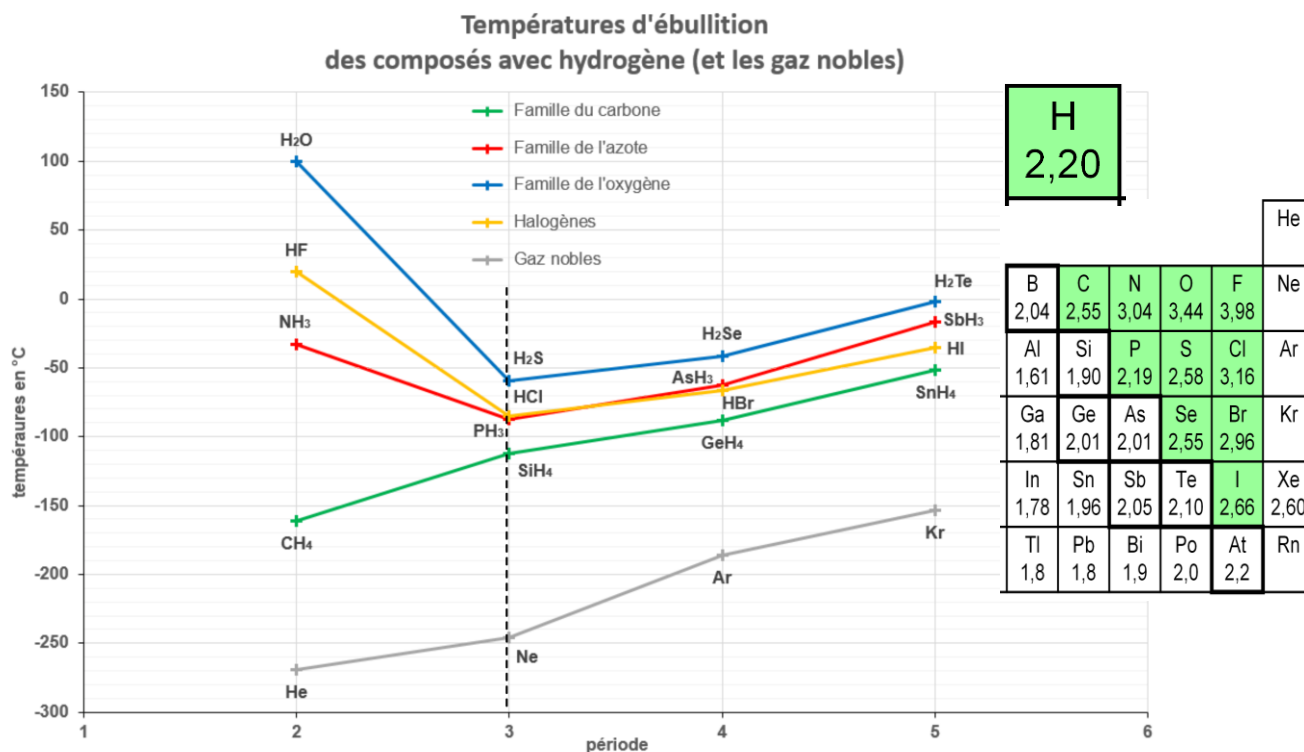
énergies en $\text{kJ.mol}^{-1}$	atomes ou molécules	$E_{Keesom}$	$E_{Debye}$	$E_{London}$
non polaire	$He$	0	0	0,2
	$Ar$	0	0	8,5
	$CH_4$	0	0	17,2
peu polaire	$CO$	0,001	0,01	12,9
	$HI$	0,03	0,11	25,8
polaire	$HCl$	3,3	1,0	16,8
	$NH_3$	13,3	1,5	14,7
très polaire	$H_2O$	36,3	1,9	9,0

*Ce sont ces énergies qu'il faut fournir pour briser les liaisons intermoléculaires et changer d'état physique pour une espèce chimique donnée. Elles sont de l'ordre de 1 à 10  $\text{kJ.mol}^{-1}$  et leur longueur de 300 à 500 pm.*

## C . Liaisons Hydrogène

Il existe d'autres types de liaisons intermoléculaires liées à la particularité de l'atome d'..... On parle aussi de **pont hydrogène** en SVT.

**Quelles espèces semblent des exceptions ? Pourquoi sont-elles des exceptions ?**



Les espèces chimiques qui ne suivent pas le comportement linéaire de leur famille sont :

.....

Les électronégativités du ....., de l'..... et de l'..... sont suffisamment importantes par rapport à l'hydrogène pour créer des déformations importantes du nuage électronique de la molécule. Il se crée alors une .....

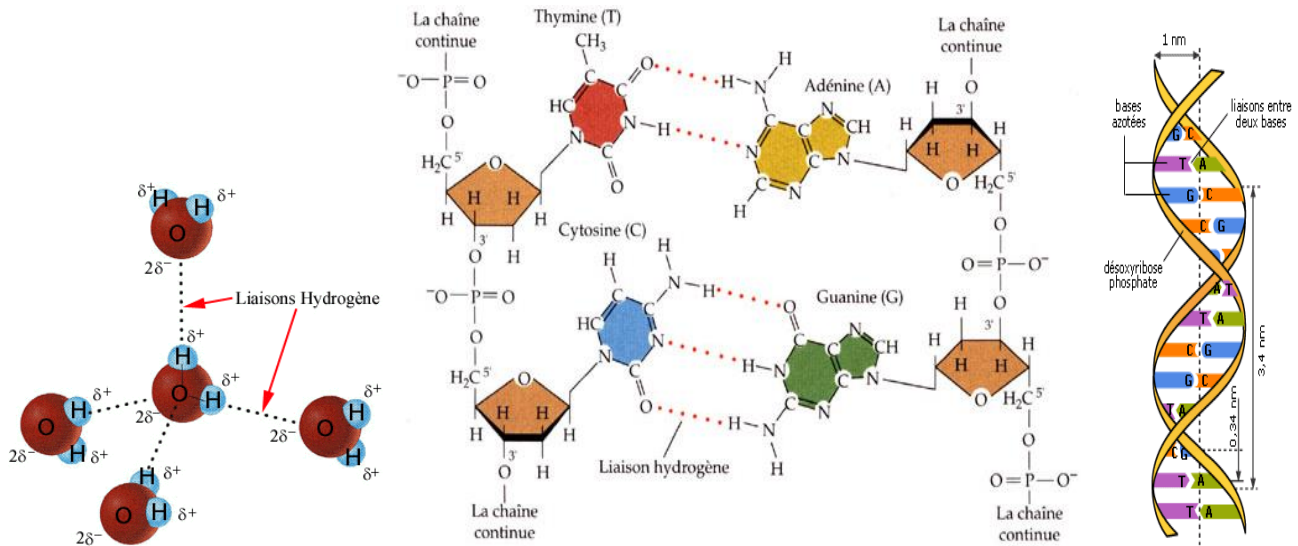
Ce n'est pas le cas des autres molécules car les autres atomes de la famille du fluor, de l'oxygène ou de l'azote ne sont pas assez ..... pour créer ces liaisons hydrogène.

La liaison hydrogène est donc l'interaction attractive entre l'hydrogène d'une molécule et la déformation du nuage dû à un atome très électronégatif d'une autre molécule.



### Culture scientifique :

Sans la liaison hydrogène, l'eau aurait une température d'ébullition d'environ .....°C au lieu de 100°C donc elle serait à l'état ..... sur Terre et la vie n'aurait pas pu apparaître. Les cellules et leurs **noyaux** sont faits de molécules, les molécules sont faites d'atomes, les atomes sont faits d'électrons qui conduisent l'électricité, de protons et de neutrons qui forment les **noyaux** des atomes, et de 99,9% de vide. Attention donc au mot "noyau".



Ces liaisons hydrogène peuvent être intramoléculaires, c'est le cas dans l'ADN (à droite).

Les énergies de liaison hydrogène sont de l'ordre de l'énergie de ..... de 1 à 40  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , celle de l'eau est de 22,5  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  relativement proche en ordre de grandeur des énergies de fusion 6,0  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et de vaporisation 44  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

## Table des matières

I . Un point en chimie .....	2
A . Configuration électronique .....	3
B . Electrons de valence .....	4
II . Liaison covalente .....	5
A . Couche externe s .....	5
B . Couche externe p .....	5
C . Electronégativité .....	7
III . Entités polyatomiques .....	8
A . Méthode de la charge formelle .....	8
1 . Charge formelle .....	9
2 . Quelques exemples .....	9
3 . Compléments importants .....	11
B . Géométrie des molécules .....	11
C . Polarité des molécules .....	12
1 . Le nuage électronique .....	12
2 . Moment dipolaire .....	13
3 . Composition des moments .....	13
IV . Milieu intermoléculaire .....	15
A . Liquides et solvants .....	15
B . Interactions de Van der Waals .....	16
C . Liaisons Hydrogène .....	18
Table des matières .....	20