

# Chapitre STR 01

## Structure d'une entité chimique

### Sommaire

---

#### **I. Modèle de Lewis**

- I.1. Configuration électronique et classification périodique
- I.2. Electrons de coeur et de valence
- I.3. Schéma de Lewis

#### **II. Modèle de la mésomérie**

- II.1. Longueurs et énergies de liaisons
- II.2. Une entité = Un schéma de Lewis ?
- II.3. Mésomérie et réactivité

#### **III. Géométrie autour d'un atome**

- III.1. Modèle VSEPR
- III.2. Représentation de Cram
- III.3. Entités et représentations

#### **IV. Géométrie globale : Conformations**

- IV.1. Géométrie de l'éthane
- IV.2. Géométrie du butane
- IV.3. Diagramme d'énergie potentielle

#### **V. Polarité**

- V.1. Electronegativité
  - V.2. Polarisation d'une liaison
  - V.3. Polarité d'une molécule
-

# I. Modèle de Lewis

## I.1. Configuration électronique et classification périodique

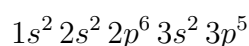
Chaque élément est caractérisé par son numéro atomique  $Z$ , qui correspond au nombre de protons contenus dans son noyau. Ce nombre est égal au nombre d'électrons pour l'atome correspondant, du fait de son électroneutralité.

### Remarque

*Rappel : Le nombre de neutrons peut varier, ce qui conduit à la notion d'isotopes.*

Les électrons d'un atome ne sont pas tous équivalents, leur répartition est définie par la configuration électronique. L'état de plus basse énergie pour les électrons est appelé état fondamental. Pour l'obtenir on place les électrons dans des sous-couches notées  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$ , ... Les sous-couches de type  $s$  contiennent jusqu'à 2 électrons, les sous-couches de type  $p$  jusqu'à 6 électrons, les sous-couches de type  $d$  jusqu'à 10 électrons. L'ordre de remplissage des sous-couches est :  $1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p$  et peut se retrouver à l'aide d'un schéma.

Par exemple pour l'élément de numéro atomique  $Z = 17$  (il s'agit du chlore), la configuration électronique à l'état fondamental est :



**Application 1** Quelle est la configuration électronique à l'état fondamental pour l'élément tel que  $Z = 23$  ?

A partir de la configuration électronique il est possible de connaître la position dans la classification périodique des éléments (CPE) :

- Pour connaître le numéro de ligne on recherche la sous-couche dont le chiffre est le plus grand. Par exemple le chlore appartient à la troisième ligne car les sous-couches de plus grand chiffre sont  $3s$  et  $3p$ .
- Pour connaître le numéro de colonne on compte le nombre d'électrons placés dans la dernière sous-couche. Cela fournit le numéro de colonne dans le bloc correspondant. Le bloc  $s$  commence à la première colonne, le bloc  $p$  à la treizième, le bloc  $d$  à la troisième. Ainsi le chlore, dont la configuration termine en  $3p^5$ , appartient à la cinquième colonne du bloc  $p$ , soit la dix-septième colonne.

**Application 2** Quelle est la position dans la CPE de l'élément tel que  $Z = 23$  ?


 **Attention !**

| Le numéro de colonne dans le bloc n'est pas le numéro de colonne global !

 **Attention !**

| Un élément n'est pas correctement placé selon cette logique :

Il est également possible de déterminer le numéro atomique de l'élément à partir de sa position dans la classification périodique. Pour cela il suffit d'effectuer le raisonnement inverse au précédent pour retrouver la configuration électronique à l'état fondamental.

 **Remarque**

*Il est possible d'utiliser le fait de connaître qu'il y a 2 éléments dans la première période, et 10 dans les deux suivantes, à condition de ne pas se tromper !*


**Application 3** Quelle sont les numéros atomiques des éléments dont les positions sont les suivantes :

- Deuxième ligne, deuxième colonne.
- Troisième ligne, quatorzième colonne.
- Quatrième ligne, sixième colonne.

Le nom, le symbole et le numéro atomique de chacun des éléments des trois périodes doivent être connus. Des phrases mnémotechniques connues sont "Lili Berce Bébé Chez Notre Oncle Ferdinand-Nestor." et "Napoléon Mangea Allègrement Six Poulets Sans Claquer d'Arrhes."

## I.2. Electrons de coeur et de valence

La configuration électronique permet de connaître la couche (chiffre) et la sous-couche (chiffre+lettre) pour chaque électron. Par exemple les 5 électrons de la partie  $3p^5$  de la configuration électronique à l'état fondamental du chlore appartient à la couche 3, et à la sous-couche  $3p$ .

 **A retenir**

Les électrons peuvent être répartis en deux groupes :

- ceux de la couche occupée possédant le plus grand nombre, et ceux de la sous-couche en cours de remplissage si elle n'appartient pas à la couche précédente, sont appelés électrons de valence,
- les autres sont appelés électrons de coeur.

Par exemple pour le chlore, les électrons des sous-couches  $1s$ ,  $2s$  et  $2p$  sont de coeur, ceux des sous-couches  $3s$  et  $3p$  sont des électrons de valence.

**Application 4** Combien d'électrons de valence possèdent les éléments de configurations électroniques suivantes :

- $1s^2 2s^2 2p^5$
- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$
- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$

Ce sont les électrons de valence qui intéressent le chimiste, car ce sont eux qui conditionnent la réactivité.

Il existe un lien fort entre position dans la classification périodique et le nombre d'électrons de valence, d'après les configurations électroniques. Par exemple pour les éléments du bloc  $p$  le nombre d'électrons de valence est le numéro de la colonne auquel on retranche 10.

**Application 5** Quelle relation existe-t-il entre numéro de colonne et nombre d'électrons de valence pour le bloc  $d$  ?

### Remarque

*Ce lien fort explique la forme du tableau périodique : les éléments appartenant à la même colonne ont des électrons de valence analogues, donc présentent des caractéristiques chimiques communes (ex : caractère réducteur des métaux de la première colonne), d'où leur placement les uns en-dessous des autres.*

## I.3. Schéma de Lewis

Les atomes s'assemblent pour conduire à des molécules. Le schéma de Lewis symbolise cet assemblage. Pour chaque atome, le noyau et les électrons de coeur sont représentés par le symbole de l'élément, et les électrons de valence par des points ou des doublets (quand ils forment une paire). Les doublets peuvent être entre deux atomes, c'est-à-dire liants, ou sur un atome, c'est-à-dire non liants. Il peut y avoir plusieurs doublets entre deux atomes (liaisons doubles et liaisons triples).

Pour obtenir un schéma de Lewis la méthode à suivre est la suivante (que nous illustrons sur les exemples de  $\text{NH}_3$  et  $\text{NO}_2^-$ ) :

1. Calculer le nombre total d'électrons de valence de l'édifice. Si l'ensemble est chargé, chaque charge positive retire un électron au total et chaque charge négative ajoute un électron au total.
2. Si ce nombre est pair, le diviser par 2 pour obtenir le nombre de doublets. Sinon, soustraire 1 avant de diviser par deux, il faudra alors ajouter un électron célibataire ensuite.

3. Positionner les atomes. Si aucune indication n'est fournie :
  - La structure possède régulièrement une certaine symétrie.
  - L'atome central est souvent le moins électronégatif.
  - H et F ne sont jamais centraux (toujours monovalents).
  - Éviter au maximum les liaisons oxygène-oxygène.
  - Les cycles à 3 atomes sont très rares.
4. Créer des liaisons simples entre l'atome central et les atomes terminaux.
5. Compléter jusqu'à respecter la règle de l'octet pour les atomes terminaux en rajoutant des doublets non-liants.

### A retenir

La règle de l'octet indique que chaque atome est entouré de huit électrons, chaque doublet - liant ou non-liant - comptant pour deux électrons. Les éléments de la seconde période ne peuvent pas dépasser ce nombre. Ceux de la troisième peuvent, ils sont alors dits hypervalents.

### Remarque

*Pour l'hydrogène la règle est adaptée en règle du duet : deux électrons au lieu de huit.*

6. Utiliser les derniers doublets pour l'atome central.
7. S'il n'y a plus suffisamment de doublets pour respecter la règle de l'octet sur l'atome central, déplacer des doublets non liants depuis les atomes terminaux pour former des liaisons multiples.
8. Attribuer à chaque atome sa charge formelle. Pour cela, compter le nombre d'électrons "en propre", c'est-à-dire un par doublet liant, deux par doublet non-liant, un par électron célibataire, et le comparer au nombre d'électrons de valence de l'atome isolé : un électron en plus = une charge moins, un électron en moins = une charge plus.

### Attention !

| Ce décompte électronique est différent de celui de la règle de l'octet !

9. Pour chaque atome qui en déficit d'électrons par rapport à la règle de l'octet, faire figurer par un rectangle une lacune électronique pour chaque paire d'électrons manquante.
10. **VERIFIER !**
  - Le nombre d'électrons doit correspondre au nombre calculé initialement.
  - Les éléments de la seconde période (C, N, O, ...) ne peuvent JAMAIS dépasser l'octet, ils sont entourés de quatre doublets AU MAXIMUM chacun.
  - La somme des charges formelles doit valoir la charge globale.

Si plusieurs formules de Lewis sont possibles (pour un même enchaînement d'atomes), la plus probable est celle qui privilégie (dans l'ordre) :

- Les formules pour lesquelles C, N, O et F vérifient la règle de l'octet,
- Les formules présentant le moins de charges formelles (à partir de la troisième période, privilégier l'hypervalence des atomes plutôt que l'apparition de charges formelles),
- Les formules où les charges formelles négatives sont réparties sur les atomes les plus électronégatifs.

**Application 6** Représenter un schéma de Lewis pour chacune des entités suivantes :  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

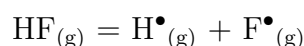
### Travaux dirigés

Vous pouvez traiter les entraînements 1 à 3 du TD.

## II. Modèle de la mésomérie

### II.1. Longueurs et énergies de liaisons

Les longueurs des liaisons covalentes peuvent être mesurées expérimentalement<sup>1</sup>, ainsi que l'énergie nécessaire pour séparer deux atomes, appelée énergie de liaison<sup>2</sup>, par exemple pour H-F :



**QCM 1** Lors du passage d'une liaison simple à une liaison double, la longueur de liaison ... et l'énergie de liaison ... .

- a) augmente ... augmente                      b) augmente ... diminue  
c) diminue ... augmente                        d) diminue ... diminue

Molécule	Ethane	Propane	Butane	
Longueur C-C (pm)	153,6	152,6	153,1	
Molécule	Ethène	Propène	But-1-ène	But-2-ène
Longueur C=C (pm)	133,9	135,3	134,2	134,6
Molécule	Ethyne	Propyne	But-1-yne	But-2-yne
Longueur C≡C (pm)	120,3	120,7	121,7	121,4

La longueur d'une liaison de multiplicité donnée (simple, double ou triple) varie peu d'une molécule à une autre.

1. <https://cccbdb.nist.gov/expbondlengths2x.asp>

2. [https://www.wiredchemist.com/chemistry/data/bond\\_energies\\_lengths.html](https://www.wiredchemist.com/chemistry/data/bond_energies_lengths.html)

**♥ A retenir**

Lorsque la multiplicité d'une liaison augmente (passage de simple à double et de double à triple), la longueur de liaison diminue. Les longueurs de liaison sont de l'ordre de la centaine de picomètres.

Liaison	C-C	C=C	C≡C
Energie (kJ·mol <sup>-1</sup> )	346	602	835

**💡 Complément**

*Ce sont nécessairement des valeurs moyennées sur plusieurs entités.*

Il est nécessaire de fournir plus d'énergie pour rompre une liaison double qu'une liaison simple, mais moins du double de celle-ci. Les deux doublets liants entre les atomes de carbone ne sont pas équivalents. Le coût énergétique pour rompre un troisième doublet est plus faible que pour le deuxième (233 kJ·mol<sup>-1</sup> vs 256 kJ·mol<sup>-1</sup>).

**♥ A retenir**

Lorsque la multiplicité d'une liaison augmente (passage de simple à double et de double à triple), l'énergie nécessaire pour rompre la liaison augmente. Ces énergies sont de l'ordre de quelques centaines de kJ·mol<sup>-1</sup>.

**II.2. Une entité = Un schéma de Lewis ?**

Les mesures sur le buta-1,3-diène montrent une longueur de liaison simple égale à 147,6 pm, inférieure aux longueurs dans les alcanes, comme si la liaison n'était pas vraiment simple. Ceci peut être interprété par la structure de Lewis suivante :

Le buta-1,3-diène peut alors être décrit comme la moyenne pondérée (c'est-à-dire avec des coefficients) de 3 structures de Lewis, représentées entre crochets. Il est possible de passer d'une structure à une autre en déplaçant un ou plusieurs doublets à l'aide de flèches courbes.

La forme avec les deux doubles liaisons possède le poids le plus important (estimé à 91 %<sup>3</sup>), de manière cohérente avec les règles énoncées pour les structures de Lewis. Elle est dite "la plus contributive".

3. <http://m.hulis.free.fr/hulis.html>

### Remarque

*Les deux formes chargées sont distinctes, et à représenter, car il est envisageable de pouvoir distinguer les différents atomes de carbone (marquage isotopique par exemple). Leur équivalence par symétrie indique simplement qu'elles auront le même poids.*

Aucune des trois formes ne décrit intégralement le buta-1,3-diène, il est nécessaire de recourir à plusieurs structures de Lewis. Cela provient du fait que dans le modèle de Lewis les liaisons covalentes sont localisées, c'est-à-dire situées entre deux atomes.

### A retenir

Dans certains cas la vision localisée des liaisons covalentes n'est pas cohérente avec les données expérimentales, il est alors nécessaire de décrire l'entité comme une moyenne pondérée de structures de Lewis. Cette construction est appelée mésomérie. Deux formes limites (structures de Lewis dans la combinaison) équivalentes par symétrie possèdent le même poids.

### Complément

*Certains auteurs utilisent des pointillés pour décrire une liaison intermédiaire entre simple et double, et représentent alors directement une structure moyenne, appelée "hybride de résonance".*

### A retenir

L'écriture de formes mésomères est nécessaire en présence d'un système alterné, ou conjugué :

- double liaison - simple liaison - double liaison
  
- double liaison - simple liaison - doublet non liant
  
- double liaison - simple liaison - lacune électronique



 **Attention !**

| Seuls les électrons sont déplacés d'une forme mésomère à une autre, les noyaux sont fixes !

**Application 7** Représenter les formes mésomères pour les entités suivantes : ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$ , éthènamine  $\text{H}_2\text{CCHNH}_2$ , prop-2-éнал  $\text{H}_2\text{CCHCHO}$ ,  $\text{H}_3\text{CCHCH}_2^+$

 **Travaux dirigés**

Vous pouvez traiter l'entraînement 4 du TD.

### II.3. Mésonérie et réactivité

*Ce paragraphe peut demander plus de temps pour être assimilé.*

Les réactions possibles pour une molécule donnée sont conditionnées par la répartition des électrons. L'existence d'une délocalisation (écriture de formes mésomères) modifie donc la réactivité. Par exemple, la molécule d'éthène réagit usuellement par le deuxième doublet de la double liaison carbone-carbone (appelé doublet  $\pi$ , le premier doublet est appelé  $\sigma$ ). On retrouve ici que le deuxième doublet possède une énergie de rupture plus faible que le premier.

La molécule d'éthène réagit en "donnant" ce doublet, c'est-à-dire en fournissant les électrons pour la réaction, elle est dite nucléophile. Sa symétrie impose qu'il n'y a pas de différence entre les deux atomes de carbone. La flèche réactionnelle typique sera :

L'analyse des formes mésomères pour l'éthènamine met en évidence deux points :

- les deux atomes de carbone n'ont plus des rôles symétriques, l'atome terminal dispose de "plus d'électrons", il sera un site nucléophile privilégié,
- la densité électronique sur les deux atomes de carbone est augmentée (dans la forme chargée : 3 électrons sur les 4 délocalisés). Le groupe  $-\text{NH}_2$  exerce alors un effet mésomère donneur (+M).

Dans le cas du prop-2-éнал, un atome de carbone est appauvri en électrons du fait de la double liaison  $\text{C}=\text{O}$  voisine, qui exerce alors un effet mésomère attracteur (-M).

**Application 8** Indiquer le(s) site(s) nucléophile(s) de l'éthénolate  $\text{H}_2\text{CCHO}^-$ .

### III. Géométrie autour d'un atome

#### III.1. Modèle VSEPR


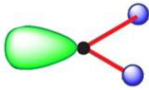

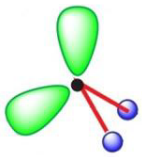
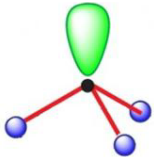
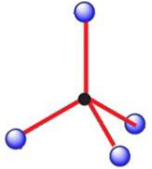
**QCM 2** Deux électrons sont ..., ils ... mutuellement.

- a) de même charge ... s'attirent                      b) de même charge ... se repoussent  
 c) de charges opposées ... s'attirent                      d) de charges opposées ... se repoussent

La répulsion électronique entre électrons de valence est à la base d'une théorie de prévision de la géométrie autour d'un atome, appelée VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) ou théorie de Gillespie<sup>4</sup>. Il s'agit de dénombrer le nombre  $p$  d'atomes liés à celui étudié, et le nombre  $q$  de doublets non-liants ou d'électrons célibataires qu'il porte. Le type  $AX_pE_q$  obtenu détermine la géométrie autour de cet atome.

Par exemple pour l'atome de carbone dans le dioxyde de carbone  $CO_2$ , la minimisation de la répulsion électronique entre les doublets, donc la minimisation de l'énergie de la molécule, s'obtient lorsque les 3 atomes sont alignés. L'atome de carbone central est de type  $AX_2$ , la géométrie est dite linéaire.

Si  $p + q \geq 3$ , il faut différencier la figure de répulsion, c'est-à-dire la géométrie définie par la répulsion électronique, de la géométrie de la molécule, qui ne concerne que les atomes (pas les doublets non liants ni les électrons célibataires).

Figure de répulsion	$p = 2$	$p = 3$	$p = 4$
Segment	$AX_2$  Géométrie linéaire $\alpha = 180^\circ$		
Triangle ( $p + q = 3$ )	$AX_2E_1$  Géométrie coudée	$AX_3$  Géométrie trigonale plane $\alpha = 120^\circ$	
Tétraèdre ( $p + q = 4$ )	$AX_2E_2$  Géométrie coudée	$AX_3E_1$  Géométrie pyramidale à base triangulaire	$AX_4$  Géométrie tétraédrique $\alpha = 109,5^\circ$

**Application 9** Prévoir la géométrie de la molécule d'ammoniac  $NH_3$ .

4. Ronald J. Gillespie, chimiste britannique, 1924-2021

L'angle  $\widehat{\text{H}\text{N}\text{H}}$  dans la molécule d'ammoniac vaut  $106,7^{\circ 5}$ , ce qui est inférieur à  $109,5^{\circ}$ . Cela peut d'interpréter par le fait qu'un doublet non liant est plus répulsif qu'un doublet liant du fait de la localisation plus proche des électrons.

### ♥ A retenir

La géométrie autour d'un atome d'une molécule peut être prédite par la théorie VSEPR, qui consiste à minimiser la répulsion électrostatique entre paires d'électrons de valence. Les angles peuvent être prédits par la figure de répulsion, les doublets non liants sont plus répulsifs que les doublets liants.

## III.2. Représentation de Cram

Les molécules ne sont généralement pas planes, du fait des géométries prises par les atomes. En particulier les atomes de carbone sont souvent de type  $\text{AX}_4\text{E}_0$  donc de géométrie tétraédrique. La disposition des atomes dans l'espace doit donc être précisée, ce qui n'est pas le cas en formule topologique simple.

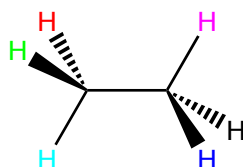
### ♥ A retenir

La représentation de Cram<sup>a</sup> permet de fournir une information tridimensionnelle, en utilisant trois tracés différents :

- les traits classiques sont des liaisons dans le plan de représentation ;
- les triangles pleins ou vides sont en avant ;
- les triangles hachurés sont en arrière.

a. Donald J. Cram, chimiste américain, Nobel 1987, 1919-2001.

Dans la représentation suivante de l'éthane, les atomes d'hydrogène entourés sont en avant, ceux encadrés en arrière.



### ⚠ Attention !

Les angles entre liaisons doivent être respectés ! En particulier les groupements vers l'avant et l'arrière ne sont pas représentés entre les deux liaisons dans le plan.

5. <https://cccbdb.nist.gov/expgeom2x.asp?casno=7664417&charge=0>

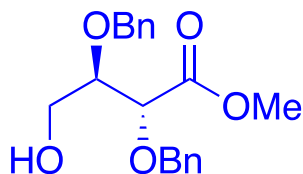
### ♥ A retenir

La représentation de Cram des atomes de géométrie tétraédrique est de la forme :

### ⚠ Attention !

En chimie organique il sera souvent nécessaire de préciser la géométrie d'atomes de carbone qui portent 4 substituants différents, dont un atome d'hydrogène. Dans ce cas un abus de notation est parfois effectué, avec l'omission d'un groupement. Il faut alors reconstruire mentalement la géométrie correcte.

**Application 10** La figure suivante est extraite du sujet CCINP PC 2021. La reproduire sans abus de notation. (Bn est un groupement d'atomes.)



Les notations Bn et Me sur la figure précédente sont dites "superatome" : on note par commodité un groupe d'atomes comme un atome unique.

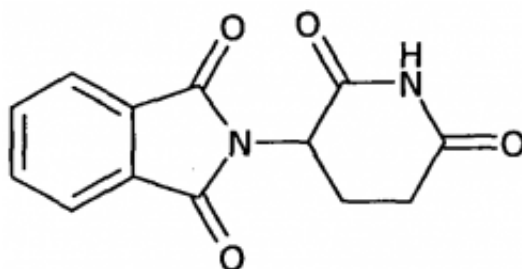
### ♥ A retenir

Quelques notations "superatomes" très classiques sont à retenir : Me, Et, *i*Pr, Ph, Ac.

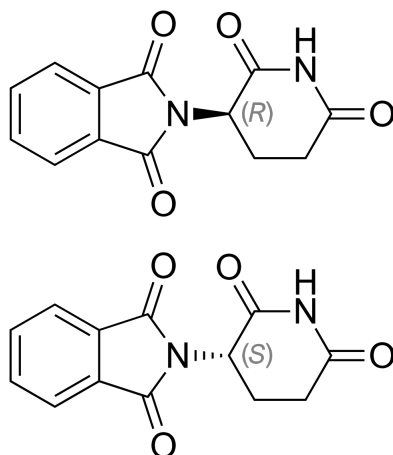
## III.3. Entités et représentations

Le choix de la représentation est un enjeu pour ne pas perdre d'information sur la molécule étudiée, en particulier la disposition relative des groupements dans l'espace.

Exemple : la thalidomide, représentée ci-dessous.



Cette représentation ne permet pas de distinguer deux molécules différentes, représentées ci-dessous.



Celle du bas calme les nausées, celle du haut provoque des malformations sur les foetus. Et c'est bien le mélange des deux qui a été administré à des femmes enceintes pendant plusieurs années au début des années 1960, provoquant un désastre.

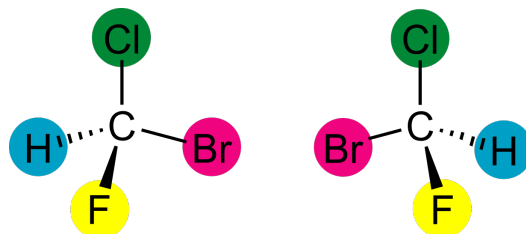
### 💡 Complément

La lettre (*R*) ou (*S*) indiquée sur le schéma sert justement à les distinguer, ceci sera revu dans un chapitre ultérieur.

### ⚠ Attention !

Réflexe à avoir : toujours se demander s'il s'agit de deux représentations différentes de la même molécule, ou deux molécules différentes.

**Application 11** Ces deux représentations sont-elles de la même molécule ou de molécules différentes ?



Adapté de Wikipedia  
Calvero. — Selfmade with ChemDraw., Domaine public,  
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1299969>

### 📖 Travaux dirigés

Vous pouvez traiter les entraînements 5 à 7 du TD.

## IV. Géométrie globale : Conformations

### IV.1. Géométrie de l'éthane

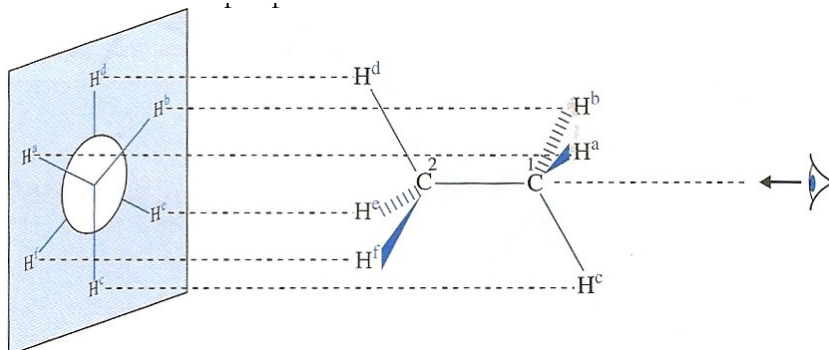
Une molécule donnée peut se présenter sous différentes géométries. En effet la méthode VSEPR précise la géométrie autour de chacun des atomes, mais n'établit pas de lien entre elles. Par exemple pour l'éthane, les deux géométries suivantes respectent bien la théorie VSEPR, et sont pourtant différentes.

La forme de gauche est appelée conformation décalée, celle de droite est dite éclipsée.

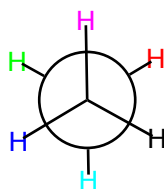
#### ♥ A retenir

Il est possible de passer d'une géométrie à l'autre par rotation autour de liaison simple (ici la liaison carbone-carbone), les structures obtenues sont alors des stéréoisomères de conformation.

Une autre représentation est régulièrement utilisée pour étudier ces conformations, il s'agit de la représentation de Newman, qui consiste à projeter en regardant la molécule dans l'axe de la liaison autour de laquelle se produit la rotation étudiée.



Le résultat pour la géométrie décalée précédente de l'éthane est le suivant :



**Application 12** Dessiner la représentation de Newman pour la conformation éclipsée.

**QCM 3** Quelle conformation possède l'énergie la plus faible / est la plus stable ?

a) Décalée

b) Eclipsée

**♥ A retenir**

La conformation décalée est plus stable que la conformation éclipsée. Cela peut s'interpréter par une moindre gêne stérique (gêne spatiale entre groupements).

**IV.2. Géométrie du butane**

**Application 13** Représenter les différentes conformations remarquables, appelées conformères, obtenues par rotation autour de la liaison carbone-carbone centrale du butane (en Cram et en Newman)

**QCM 4** A combien d'énergies différentes correspondent ces 6 conformations ?

- a) 2                      b) 3                      c) 4                      d) 6

**QCM 5** Quelle conformation possède l'énergie la plus faible / est la plus stable ?

- a) Décalée gauche      b) Décalée anti      c) Eclipsée

**♥ A retenir**

Trois conformations sont remarquables pour le butane :

- décalée anti
- décalée gauche
- éclipsée

dans l'ordre croissant de leurs énergies.

**IV.3. Diagramme d'énergie potentielle**

L'étude des différentes conformations est appelée analyse conformationnelle. Elle conduit au tracé d'un graphique appelé diagramme d'énergie potentielle (DEP). L'abscisse est l'angle entre deux liaisons, dit angle dièdre. L'ordonnée quantifie l'énergie de la molécule, notée  $E_p$  (énergie potentielle).

**♥ A retenir**

La barrière énergétique à franchir pour passer d'une conformation à une autre, appelée barrière conformationnelle, est de l'ordre de la dizaine de  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Elle peut être franchie à température ambiante, il y a donc rotation à température ambiante.

**Application 14** Quelle est la géométrie de plus basse énergie de l'hexane ?

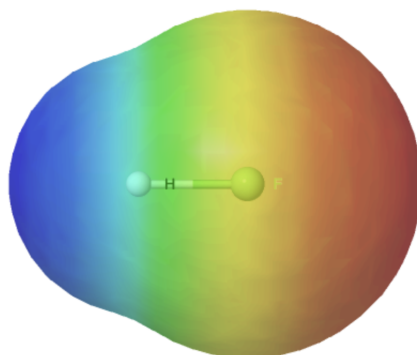
La conformation décalée anti étant la plus stable, la majorité des liaisons carbone-carbone adopte cette géométrie dans un alcane à température ambiante, ce qui explique la représentation de chaîne en zig-zag sur les formules topologiques.

**💡 Complément**

Toutefois lorsque les chaînes sont très longues, comme dans les polymères, certaines liaisons sont en conformation décalée gauche, ce qui entraîne un repliement de la chaîne en pelote.

**V. Polarité****V.1. Électronégativité**

Dans la molécule de dihydrogène, la répartition des électrons est symétrique. Dans la molécule de fluorure d'hydrogène HF, les électrons sont plutôt du côté du fluor<sup>6</sup>.



Cette capacité de l'atome de fluor à attirer les électrons à lui est appelée électronégativité, quantifiée par une valeur, notée  $\chi$  ("ki"). Il existe différentes échelles, les plus connues étant celle de Pauling et celle de Mulliken.

**♥ A retenir**

L'électronégativité augmente de gauche à droite dans une période (ligne), et de bas en haut dans une famille (colonne) de la classification périodique.

6. 2012 OrbiMol, P. Chaquin et F. Fuster, Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Chimie Théorique (LCT), F. 75005 Paris (France).



 **Complément**

*Cette évolution peut être mise en relation avec le fait que la charge des noyaux augmente de gauche à droite dans une période, donc leur faculté d'attraction également. Toutefois les électrons de coeur et les autres électrons de valence ont aussi un rôle, ce qui complique l'analyse (modèle de Slater).*

**Application 15** Classer ces éléments par ordre croissant d'électronégativité : azote, carbone, fluor, oxygène.

## V.2. Polarisation d'une liaison

La répartition dissymétrique des électrons d'une liaison est appelée polarisation.

 **A retenir**

Plus la différence d'électronégativité entre les deux éléments est élevée, plus une liaison est dite polarisée.

Cette polarisation est représentée de deux manières :

- Une flèche directement sur la liaison, orientée vers l'atome le plus électronégatif,
- Un vecteur orienté de l'atome le plus électronégatif vers l'atome le moins électronégatif.

Ce vecteur est appelé moment dipolaire permanent. Son unité est le Coulomb·mètre (C·m) ou le Debye (D) ( $1 \text{ D} = 3,33 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ ).

Le formalisme de la mésomérie est parfois utilisé abusivement pour mettre en évidence la polarisation d'une liaison double.

 **Attention !**

| Il s'agit d'un abus, il n'y a pas de système alterné ici !

Dans cette idée, le poids relatif des deux formes permettrait de quantifier la polarisation de la liaison (plus la forme chargée possède un poids important, plus la liaison est polarisée). Un outil plus adapté pour cela est le pourcentage d'ionicté.

Si une liaison est totalement non polarisée (atomes identiques), le pourcentage d'ionicté vaut 0. Si les deux atomes sont en fait des ions de charges opposés (ex :  $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ ), le pourcentage d'ionicté vaut 1 (100%). Toutes les situations intermédiaires sont possibles. Il est alors fait appel au concept de charge partielle, notée  $\delta^+$  ou  $\delta^-$ , qui représente une fraction de la charge élémentaire. Par exemple pour HF une simulation conduit à une charge 0,3+ sur l'hydrogène et 0,3- sur le fluor. En pratique les valeurs importent généralement peu, il est simplement indiqué  $\delta^+$  ou  $\delta^-$  sur la structure.



### Attention !

Ce concept de charge partielle ne doit pas être confondu avec le concept de charge formelle introduit sur les structures de Lewis !

**Application 16** Préciser parmi ces liaisons lesquelles sont polarisées : F-F, H-F, H-H, O-H, O-O.



### Remarque

*La différence d'électronégativité n'est pas le seul critère pour le calcul du moment dipolaire, la longueur de liaison intervient également.*



### Complément

*La présence d'un atome très électronégatif peut aussi entraîner une polarisation de la liaison voisine, même si elle est constituée par deux atomes identiques.*

La présence d'atomes électronégatifs peut modifier la réactivité d'une fonction voisine, c'est l'effet inductif. Par exemple l'acide trifluoroacétique est un acide beaucoup plus fort que l'acide acétique du fait de l'effet inductif attracteur (-I) des atomes de fluor ( $\text{p}K_{\text{A}} = 0,3$  vs  $\text{p}K_{\text{A}} = 4,8$ ).

### V.3. Polarité d'une molécule

**QCM 6** La molécule d'eau est polaire alors que celle de dioxyde de carbone, également triatomique, est apolaire. Pourquoi ?

- a) Car  $H_2O$  est liquide à température ambiante alors que  $CO_2$  est gazeux.
- b) Car la différence d'électronégativité entre O et H est plus grande qu'entre C et O.
- c) Car les deux sont produites par la respiration.
- d) Car elles n'ont pas la même géométrie.



#### A retenir

Pour déterminer le moment dipolaire permanent d'une molécule, il faut sommer les moments dipolaires des liaisons (c'est-à-dire mettre bout à bout les vecteurs représentatifs) en tenant compte de la géométrie.



#### Remarque

Les liaisons pour lesquels la différence d'électronégativité est faible seront habituellement considérées comme apolaires. C'est en particulier le cas pour les liaisons C-H.

**Application 17** Représenter le moment dipolaire permanent des molécules suivantes, ou préciser si elles sont apolaires :  $O_2$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ , butane.



#### Activité expérimentale

Les mélanges suivants sont effectués dans des tubes à essais.

- 1 mL  $H_2O$  + 1 mL EtOH
- 1 mL huile + 1 mL  $H_2O$
- 1 mL huile + 1 mL EtOH
- 1 mL huile + 1 mL  $H_2O$  + 1 mL EtOH



#### Travaux dirigés

Vous pouvez traiter les entraînements 8 à 12 du TD.

## Corrections

**Application 1**  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$

**Application 2** La sous-couche de plus grand chiffre est la 4s donc cet élément appartient à la quatrième ligne (ou période). La dernière sous-couche utilisée est la 3d, avec 3 électrons. Cet élément est donc à la troisième colonne du bloc d, soit la cinquième colonne.

**Application 3** Dans l'ordre :  $Z = 4$ ;  $Z = 14$ ;  $Z = 24$ .

**Application 4** Dans l'ordre : 7; 1; 8; 7; 5.

**Application 5** Nombre d'électrons de valence = numéro de la colonne

**Application 6** Au tableau :-)

**Application 7** Au tableau :-)

**Application 8** Oxygène et carbone terminal

**Application 9** L'atome d'azote est entouré de 3 doublets liants et un doublet non-liant, il est de type  $AX_3E_1$  donc la molécule est de géométrie pyramidale à base triangulaire.

**Application 10** A la main!

**Application 11** Différentes

**Application 12** Au tableau :-)

**Application 13** Rotation de  $60^\circ$  sens horaire avec vision depuis la droite.

Représ. de Cram	Newman	Cram	Newman

**Application 14** Avec la chaîne carbonée en zig-zag (chaque liaison C–C en décalée anti).

**Application 15** Carbone, azote, oxygène, fluor

**Application 16** H–F et O–H

**Application 17** Au tableau :-)