

Chapitre STR 01 (Cours)

Structure d'une entité chimique

Sommaire

I. Configuration électronique à l'état fondamental

- I.1. Configuration électronique à l'état fondamental d'un atome
- I.2. CEEF d'un anion atomique
- I.3. CEEF d'un cation atomique

II. Classification périodique des éléments

- II.1. Construction de Mendeleïev
- II.2. Lien avec les configurations électroniques
- II.3. Electrons de valence

III. Modèle de Lewis et mésomérie

- III.1. Schéma de Lewis - liaison covalente localisée
- III.2. Energie et longueur de liaison covalente
- III.3. Théorie de la mésomérie - liaison covalente délocalisée

IV. Géométrie et polarité

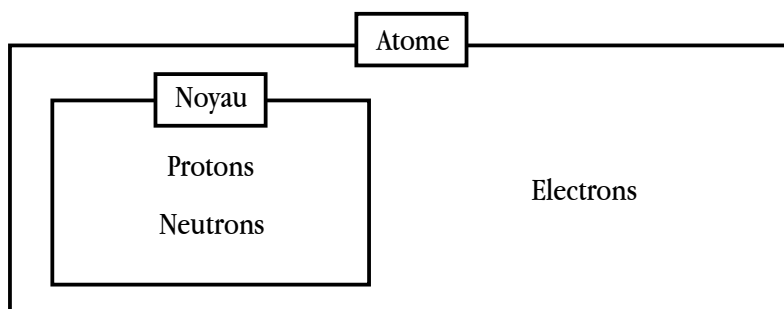
- IV.1. Modèle VSEPR
- IV.2. Electronégativité
- IV.3. Polarisation de liaison et polarité de molécule

V. Conformations

- V.1. Projection de Newman
 - V.2. Conformations autour d'une liaison
 - V.3. Diagramme d'énergie potentielle
-

I. Configuration électronique à l'état fondamental

Rappel : Un atome est constitué d'un noyau et d'un ensemble d'électrons. Le noyau est lui-même constitué de protons et de neutrons.



L'atome étant neutre, il contient globalement autant de protons, chargés positivement, que d'électrons, chargés négativement. Ce nombre commun est appelé numéro atomique, noté Z . Il caractérise un élément chimique. Dans la notation ${}^{238}_{92}\text{U}$, $Z = 92$, c'est le nombre du bas.

Dans cette même notation, 238 représente le nombre de masse, noté A . C'est le nombre de nucléons, c'est-à-dire le nombre de particules dans le noyau. C'est la somme du nombre de neutrons et du nombre de protons. "nucl" est le préfixe correspondant à "noyau", comme "électr" celui associé à "électron" (voir "énergie nucléaire", "courant électrique").

Ainsi ${}^{238}_{92}\text{U}$ possède 92 électrons, 92 protons, et $238 - 92 = 146$ neutrons, alors que ${}^{235}_{92}\text{U}$ possède 92 électrons, 92 protons, et $235 - 92 = 143$ neutrons. Les deux correspondent à des atomes d'uranium, appelés isotopes.

L'enjeu pour le chimiste est de décrire plus précisément les électrons d'un atome. En effet, au cours d'une réaction chimique, les noyaux ne sont pas modifiés, seuls certains électrons sont impactés.

I.1. Configuration électronique à l'état fondamental d'un atome

Des résultats de mécanique quantique, détaillés en deuxième année PC, permettent de classer les électrons d'un atome. Les électrons sont décrits par des structures appelées **sous-couches**. Chaque sous-couche est notée à l'aide d'un chiffre et d'une lettre, selon des règles précises. Par exemple, $1s$ est la notation d'une sous-couche.

💡 Complément

Les sous-couches sont elles-mêmes subdivisées en des structures appelées orbitales atomiques, en écho au modèle de Bohr^a. Ce point est approfondi en deuxième année PC.

^a. Niels Bohr, physicien danois, 1885-1962, Prix Nobel de physique 1922.

Pour décrire les électrons d'un atome, on indique leur répartition dans les sous-couches. Cette répartition est appelée **configuration électronique**. Dans la suite on écrira la configuration électronique de plus basse énergie, elle est appelée configuration électronique à l'état **fondamental**.

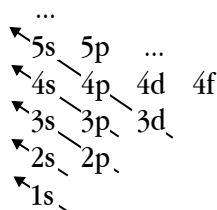
♥ A retenir

La première règle de construction de la CEEF est appelée **règle de Klechkowski^a**. Elle indique l'ordre dans lequel les sous-couches sont à considérer. Cet ordre est :



^a. Vsevolod Klechkowski, chimiste soviétique, 1900-1972.

Pour le retenir on utilise souvent un moyen graphique.



♥ A retenir

La deuxième règle de construction est appelée **principe de Pauli^a**. Elle permet de connaître le nombre d'électrons à placer dans une sous-couche : 2 pour une sous-couche *s*, 6 pour une sous-couche *p*, 10 pour une sous-couche *d*.

^a. Wolfgang Pauli, physicien autrichien, 1900-1958, Prix Nobel de physique 1945.

Lorsque des électrons sont décrits par une sous-couche, on dit que cette sous-couche est peuplée.

✳ 1 Ecrire la configuration électronique à l'état fondamental d'un atome

1. Rechercher le numéro atomique Z de l'élément.
2. Peupler les sous-couches dans l'ordre $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6$, en s'arrêtant lorsque la somme des exposants est le numéro atomique.



Exemple : "Ecrire la configuration électronique à l'état fondamental du fer ($Z = 26$)".

Entraînement : Configuration électronique du soufre ($Z = 16$).

I.2. CEEF d'un anion atomique

La méthode précédente fonctionne pour des atomes neutres. Pour les anions atomiques, espèces chargées négativement comme S^{2-} , la méthode est légèrement adaptée.

✳️ 2 Ecrire la configuration électronique à l'état fondamental d'un anion

1. Rechercher le numéro atomique Z de l'élément.
2. Ajouter le nombre d'électrons correspondant à la charge.
3. Peupler les sous-couches dans l'ordre $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$, en s'arrêtant lorsque la somme des exposants est le total précédent.



Exemple : "Ecrire la configuration électronique à l'état fondamental de l'ion sulfure S^{2-} ($Z(S) = 16$)".

Entraînement : Configuration électronique de l'ion fluorure F^- ($Z(F) = 9$).

I.3. CEEF d'un cation atomique

Pour les cations, espèces chargées positivement, la méthode est encore adaptée.

✳️ 3 Ecrire la configuration électronique à l'état fondamental d'un cation

1. Rechercher le numéro atomique Z de l'élément.
2. Ecrire la configuration électronique de l'atome neutre.
3. Retirer le nombre d'électrons correspondant à la charge, en commençant par les derniers ajoutés. Exception : si les derniers électrons sont dans une sous-couche de type d , retirer d'abord les électrons de la sous-couche de type s précédente.



Exemple : "Ecrire la configuration électronique à l'état fondamental de l'ion Fe^{2+} ($Z(Fe) = 26$)".

Entraînement : Configuration électronique à l'état fondamental de l'ion Ca^{2+} ($Z(Ca) = 20$).



Mise en œuvre 1

Ecrire les configurations électroniques à l'état fondamental des entités suivantes :

N , Cl^- , Na^+ , Al^{3+} , Mn^{2+} , H^-

Données : $Z(H) = 1$, $Z(N) = 7$, $Z(Na) = 11$, $Z(Al) = 13$, $Z(Cl) = 17$, $Z(Mn) = 25$

II. Classification périodique des éléments

II.1. Construction de Mendeleïev

Les premiers regroupements d'éléments ont été effectués sur la base de leurs masses atomiques, et non des numéros atomiques comme actuellement.

Ainsi Johann-Wolfgang Döbereiner¹ remarque en 1817 et 1829 l'existence de "triades" : la masse atomique du strontium ($88 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) est la moyenne arithmétique de celles du calcium

1. Johann-Wolfgang Döbereiner, chimiste allemand, 1780-1849.

($40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et du baryum ($137 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), qui ont des propriétés chimiques analogues. De même pour le brome ($80 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), le chlore ($35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et l'iode ($127 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), ou encore le sodium ($23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), le lithium ($7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et le potassium ($39 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

💡 Complément

Plus de détails sur la partie "Histoire" de la page Wikipedia "Tableau périodique des éléments", très complète.

En 1869 Dmitri Mendeleïev² propose à son tour une classification qui présente deux forces :

- Il effectue des adaptations par rapport aux masses molaires connues (position du tellure par exemple) ;
- Il prévoit l'existence d'éléments non encore découverts, et prédit certaines de leurs propriétés.

Il prévoit par exemple l'existence d'un élément qu'il appelle eka-aluminium, qui sera le gallium découvert en 1875 par Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran³. De même pour l'eka-bore / le scandium et l'eka-silicium / le germanium.

La construction de Mendeleïev, appelée **classification périodique des éléments** (CPE) ou **tableau périodique des éléments** est empirique, et se base sur les propriétés chimiques, comme les formules des oxydes : N_2O_5 et P_2O_5 , mais CO_2 et SiO_2 , pas C_2O_5 ni Si_2O_5 .

II.2. Lien avec les configurations électroniques

Ecrivons maintenant les configurations électroniques des éléments de la deuxième et de la troisième lignes, en les plaçant dans la classification périodique.

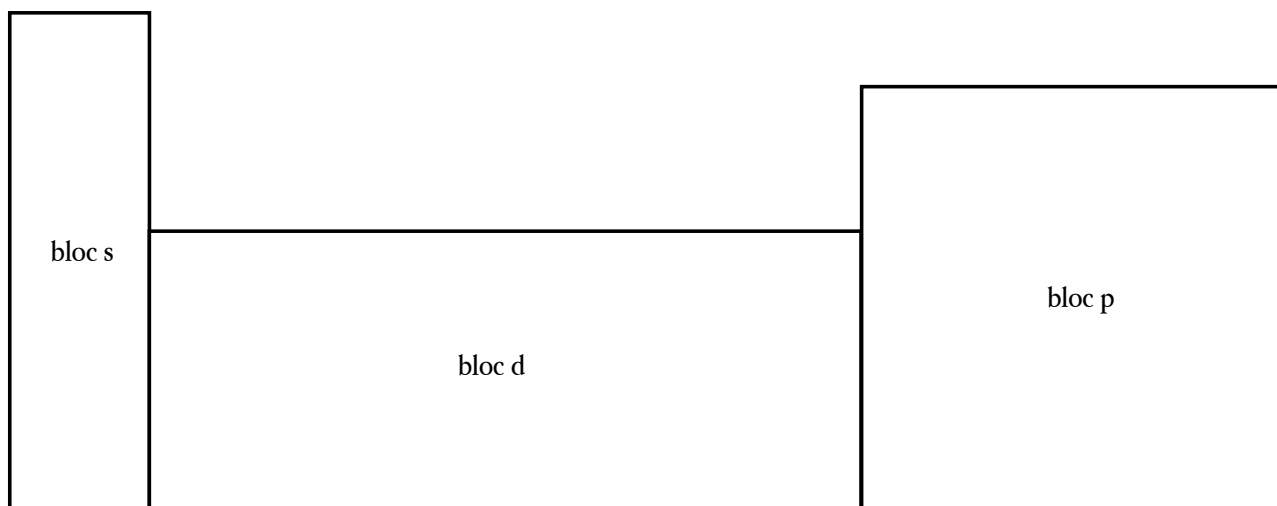
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$
$2s^1$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$
		$2p^1$	$2p^2$	$2p^3$	$2p^4$	$2p^5$	$2p^6$
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$
$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$
$2p^6$	$2p^6$	$2p^6$	$2p^6$	$2p^6$	$2p^6$	$2p^6$	$2p^6$
$3s^1$	$3s^2$	$3s^2$	$3s^2$	$3s^2$	$3s^2$	$3s^2$	$3s^2$
		$3p^1$	$3p^2$	$3p^3$	$3p^4$	$3p^5$	$3p^6$

On remarque qu'il existe des analogies entre configurations électroniques pour deux éléments l'un en-dessous de l'autre : si l'aluminium est en-dessous du bore, dont la configuration termine en $2s^2 2p^1$, alors sa propre configuration termine en $3s^2 3p^1$. Il existe donc un lien entre configuration électronique à l'état fondamental et position dans la classification périodique.

On découpe usuellement par commodité la classification périodique des éléments en différents blocs, selon le type de la sous-couche en cours de remplissage.

2. Dmitri Mendeleïev, chimiste russe, 1834-1907.

3. Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran, chimiste français, 1838-1912

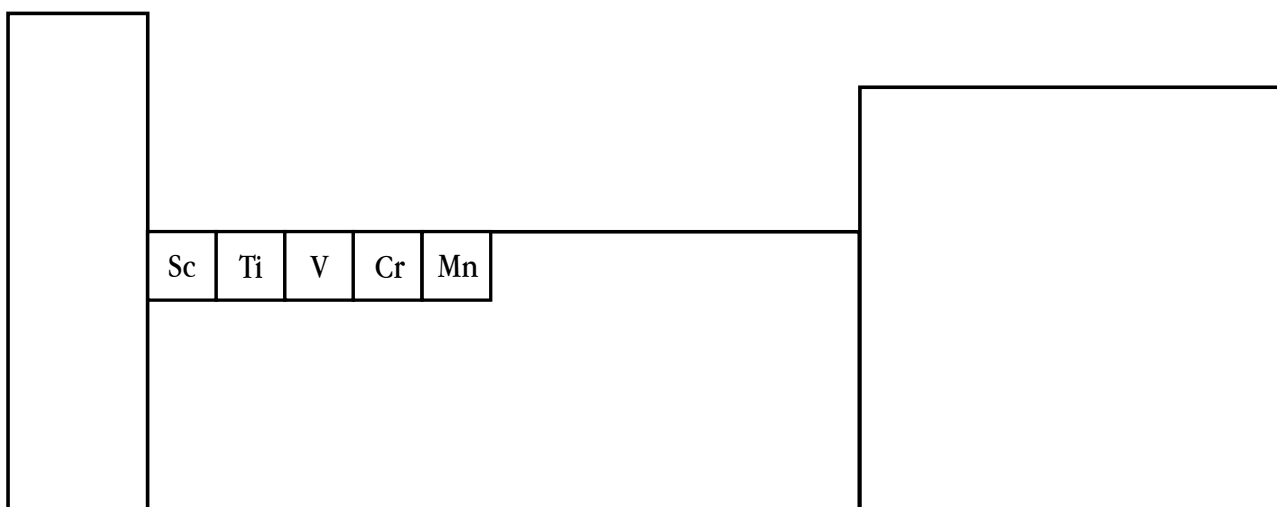


4 Ecrire la configuration électronique à partir de la position dans la CPE

1. Identifier dans quel bloc est l'élément. Cela indique le type de la dernière sous-couche peuplée.
2. Identifier le numéro de la colonne dans le bloc. C'est le nombre d'électrons dans la dernière sous-couche.
3. Identifier le numéro global de la ligne. C'est le chiffre descriptif de la dernière sous-couche de type *s* peuplée.
4. Connaissant la fin de la configuration, écrire le début selon les règles usuelles.



Exemple : "Ecrire la configuration électronique du manganèse".



La démarche peut également être effectuée dans le sens inverse : prévoir la position à partir de la configuration électronique.

**5 Prévoir la position dans la CPE à partir de la configuration électronique**

1. Identifier le chiffre descriptif de la dernière sous-couche de type s peuplée. C'est le numéro global de la ligne.
2. Identifier la dernière sous-couche peuplée. Son type (s, p, d) indique dans quel bloc se situe l'élément, et le nombre d'électrons dans la sous-couche le numéro de la colonne dans le bloc.



Exemple : "Prévoir la position dans la CPE de l'élément de configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$."

Il existe des exceptions à ce principe de correspondance :

- L'hélium est dans la dix-huitième colonne, alors qu'il devrait être dans le deuxième, du fait de sa configuration électronique en $1s^2$. Cela vient de ses propriétés chimiques de gaz noble (couche complète).
- Un certain nombre d'éléments ont des configurations qui dérogent à la règle de Klechkowski. Ainsi :
 - ☐ Cr a pour configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ au lieu de $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$,
 - ☐ Cu a pour configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$ au lieu de $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$.

Cela provient de règles plus complexes, dans lesquelles interviennent le fait que des sous-couches soient peuplées à moitié (point approfondi en deuxième année PC).

Il existe donc un lien entre classification périodique et réactivité chimique d'une part (la construction de Mendeleïev), et classification périodique et configuration électronique d'autre part (ce paragraphe). Il doit donc exister un lien entre configuration électronique et réactivité chimique. C'est la notion d'électron de valence.

II.3. Electrons de valence

Seule une partie des électrons contribue à la réactivité d'un atome. Il s'agit des électrons qui interagissent le moins avec le noyau, c'est-à-dire les électrons les plus éloignés du noyau, dans la représentation de Bohr.

**A retenir**

On distingue deux catégories de sous-couches, parmi les sous-couches peuplées :

- la sous-couche en cours de remplissage, ainsi que les sous-couches possédant le plus grand nombre caractéristique (1, 2, 3, ...) si différentes. Elles sont appelées **sous-couches de valence**
- les autres, appelées **sous-couches de cœur**.

Les électrons qui peuplent les sous-couches de valence sont logiquement appelés **électrons de valence**, les autres **électrons de cœur**.

💡 Complément

Ce nombre caractéristique (1, 2, 3, ...) est appelé nombre quantique principal, ce point est abordé dans le programme de deuxième année PC.

✳️ 6 Déterminer les électrons de valence à partir de la config. électronique

1. Identifier la sous-couche en cours de remplissage.
2. Identifier les sous-couches avec le plus grand nombre caractéristique.
3. Les électrons de valence sont ceux décrits par ces sous-couches.



Exemple : "Préciser les électrons de valence pour la configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$."

🔍 Remarque

Pour les ions, on considère les sous-couches de valence de l'atome neutre. Par exemple pour l'ion Mn^{2+} , de configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^5$, on compte seulement les électrons $3d^5$, pas les $3s^2$ ni $3p^6$.

Il existe un fort lien entre configuration électronique et position dans la classification périodique. Il doit donc exister un lien entre électrons de valence et position dans la classification périodique. Reprenons le tableau du paragraphe II.2. en mettant en évidence les électrons de valence.

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$
$2s^1$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$
		$2p^1$	$2p^2$	$2p^3$	$2p^4$	$2p^5$	$2p^6$
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$
$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$	$2s^2$
$2p^6$	$2p^6$	$2p^6$	$2p^6$	$2p^6$	$2p^6$	$2p^6$	$2p^6$
$3s^1$	$3s^2$	$3s^2$	$3s^2$	$3s^2$	$3s^2$	$3s^2$	$3s^2$
		$3p^1$	$3p^2$	$3p^3$	$3p^4$	$3p^5$	$3p^6$

Deux éléments situés l'un en-dessous de l'autre ont des **configurations électroniques de valence**, c'est-à-dire celles limitées aux électrons de valence, analogues. Par exemple la configuration électronique de valence du bore est $2s^2 2p^1$ quand celle de l'aluminium, situé juste en-dessous est $3s^2 3p^1$. Les deux éléments ont donc une configuration électronique de valence de type $ns^2 np^1$ avec n un entier. De même le gallium (Ga), situé en-dessous de l'aluminium, a pour configuration électronique de valence $4s^2 4p^1$.

Les propriétés chimiques étant liées aux électrons réactifs, c'est-à-dire aux électrons de valence, deux éléments ayant des configurations électroniques de valence analogues ont des propriétés chimiques analogues. C'est ceci qui a permis à Mendeleïev de construire la classification périodique sans notion de configuration électronique.

- 

H																He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr

Des phrases mnémotechniques existent pour la deuxième et le troisième période, par exemple :

"Lili Berce Bébé Chez Notre Oncle Ferdinand-Nestor."

(Lithium / Béryllium / Bore / Carbone / Azote / Oxygène / Néon)

"Napoléon Mangea Allègrement Six Poulets Sans Claquer d'Arrhes."

(Sodium / Magnésium / Aluminium / Silicium / Phosphore / Soufre / Argon)



Mise en œuvre 2

Compléter le tableau suivant (sans s'aider de la figure précédente) :

Num. ligne	Num. col.	Config. val.	NEV	Elément	Z
2	16				
		$3s^1$			
3			6		
				F	
					13

La suite de ce chapitre nécessite les rappels du chapitre ORG 00 sur les formules topologiques.

III. Modèle de Lewis et mésomérie

Les électrons de valence sont ceux associés à la réactivité chimique des atomes. Mais la construction des molécules à partir des atomes n'est pas si triviale. Considérons l'atome d'oxygène par exemple. Il dispose de 6 électrons de valence. Mais il va se lier à un seul atome d'hydrogène pour former HO^- , deux pour former H_2O ou encore trois pour obtenir H_3O^+ . Il n'y a donc pas de lien simple entre nombre d'électrons de valence sur les atomes et nombre de liaisons covalentes effectuées. Néanmoins il existe un modèle simple pour décrire les molécules.

III.1. Schéma de Lewis - liaison covalente localisée

Lewis⁴ a proposé en 1916 un modèle simple pour décrire les électrons d'intérêt dans les molécules :

- le noyau et les électrons de coeur sont symbolisés par la lettre de l'élément ;
- les électrons de valence des atomes sont symbolisés par des points, et quand ils forment une paire par un trait, appelé **doublet**.

Ce doublet peut relier entre eux deux atomes, il est appelé **doublet liant**, ou être en périphérie d'un seul atome, appelé **doublet non liant** (dnl).



Attention !

A l'oral, ne pas confondre "doublet" et "liaison".

Même s'il n'existe pas de lien entre nombre d'électrons de valence et nombre de liaisons effectuées, il y a tout de même une règle qui régit le nombre de doublets, liants ou non liants, autour d'un atome, lorsque celui-ci appartient aux deux, voire trois, premières périodes.

4. Gilbert Newton Lewis, chimiste américain, 1875-1946

 A retenir

Règle de l'octet : Chaque atome est entouré au plus de huit électrons, chaque doublet - liant ou non-liant - comptant pour deux électrons.

 8 Dénombrer les électrons pour la règle de l'octet

1. Sélectionner l'atome pour lequel le décompte doit être effectué dans la molécule.
2. Compter les doublets, liants et non liants, autour de cet atome.
3. Multiplier la valeur par 2.
4. Ajouter éventuellement l'électron célibataire (= qui ne forme pas de paire).
5. Ce total est égal à 8 (7 si électron célibataire). C'est la règle de l'octet.



Exemple : "Vérifier le respect de la règle de l'octet sur les schémas de Lewis de HO^- , H_2O et H_3O^+ ."

 Remarque

Le lien avec les configurations électroniques n'est pas si simple qu'il en a l'air, celles-ci n'étant plus valides pour un atome dans une molécule.

 Complément

Cette valeur de 8 a initialement inspiré à Lewis une théorie de l'atome cubique, 8 étant le nombre de sommets d'un cube.

Pour l'hydrogène et l'hélium, la règle est adaptée : ils doivent être entourés de 2 électrons, c'est la **règle du duet**. Les éléments de la seconde période vérifient la règle de l'octet, ils ne sont jamais entourés de plus de 8 électrons. Certains éléments de la troisième période peuvent dépasser la règle de l'octet, ils sont alors qualifiés d'**hypervalents**. C'est notamment le cas du phosphore P et du soufre S.

Certaines espèces sont chargées. La notation de la formule brute ne précise pas sur quel atome la charge est située. Par exemple pour l'ion ammonium NH_4^+ , la notation ne précise pas si la charge positive est portée par l'atome d'azote ou par un des atomes d'hydrogène. La charge portée par un atome sur un schéma de Lewis est appelée **charge formelle**.

 Complément

Il peut y avoir plusieurs atomes qui portent une charge formelle. Il est même possible d'avoir une molécule globalement neutre qui possède des atomes avec des charges formelles, voir "zwitterion".

9 Attribuer une charge formelle sur un atome

1. Sélectionner l'atome pour lequel le décompte doit être effectué dans la molécule.
2. Compter deux électrons pour chaque doublet non liant, un électron par électron célibataire, et un électron par doublet liant. Ce total est appelé nombre d'électrons en propre de l'atome.
3. Comparer ce total 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 !

Exemple : "Vérifier l'attribution des charges formelles sur les schémas de Lewis de HO^- , H_2O et H_3O^+ ."

10 Etablir un schéma de Lewis

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 (voir IV.2.).
 - 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 (duet pour l'hydrogène) en rajoutant des doublets non-liants.
6. Utiliser les derniers doublets ou électrons célibataires 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.



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.

Exemple : "Etablir les schémas de Lewis des espèces suivantes : NH_3 , NH_4^+ et NO_2^- (azote central)".

Remarque

Dans cette méthode il n'est jamais fait usage de "schéma de Lewis d'atome".

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

- Les schémas pour lesquels C, N, O et F vérifient la règle de l'octet,
- Les schémas 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 schémas où les charges formelles négatives sont réparties sur les atomes les plus électronégatifs.

III.2. Energie et longueur de liaison covalente

Les schémas de Lewis peuvent faire apparaître des liaisons multipliées : liaisons doubles ou liaisons triples. Cette représentation symbolique correspond à une réalité physique. Il est possible de mesurer les distances entre atomes dans les molécules, appelées **longueurs de liaisons** et on constate ainsi plusieurs valeurs caractéristiques⁵.

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

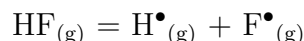
On constate que la longueur d'une liaison de multiplicité donnée (simple, double ou triple) varie peu d'une molécule à une autre. L'ordre de grandeur caractéristique est la **centaine de picomètres**. Les liaisons triples sont plus courtes que les liaisons doubles, elles-mêmes plus courtes que les liaisons simples.

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

♥ 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.

Il est également possible de mesurer l'énergie nécessaire pour séparer deux atomes, appelée **énergie de liaison** ⁶, par exemple pour H–F :



Au cours de la réaction précédente la liaison entre H et F est rompue de manière homolytique, c'est-à-dire en séparant les électrons de manière symétrique. Les espèces sont en phase gazeuse pour ne pas tenir compte des phénomènes de solvation. Une démarche analogue a été effectuée pour les liaisons carbone-carbone, en moyennant les résultats sur plusieurs entités.

Liaison	C–C	C=C	C≡C
Energie (kJ·mol ⁻¹)	346	602	835

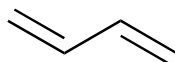
L'ordre de grandeur caractéristique est **plusieurs centaines de kiloJoules par mole**. Il est nécessaire de fournir plus d'énergie pour rompre une liaison double qu'une liaison simple, mais moins du double de celle-ci. Les deux doublets liants entre les atomes de carbone ne sont donc pas équivalents. Le coût énergétique pour rompre un troisième doublet est plus faible que pour le deuxième (233 kJ·mol⁻¹ vs 256 kJ·mol⁻¹). La "troisième" liaison est donc plus faible que la "deuxième" (doublet π), elle-même plus faible que la "première" (doublet σ).

♥ 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. Une liaison double est moins forte que deux liaisons simples entre les mêmes éléments. Ces énergies sont de l'ordre de quelques centaines de kJ·mol⁻¹.

III.3. Théorie de la mésomérie - liaison covalente délocalisée

Considérons la molécule de buta-1,3-diène (souvent simplement appelée butadiène).



Les mesures sur le buta-1,3-diène montrent une longueur de liaison simple égale à 147,6 pm. Cette valeur est plus petite que pour les liaisons simples carbone-carbone usuelles, mais plus grande que pour les liaisons doubles. Cet écart provient de la faiblesse majeure de la représentation de Lewis : l'hypothèse que les électrons sont localisés.

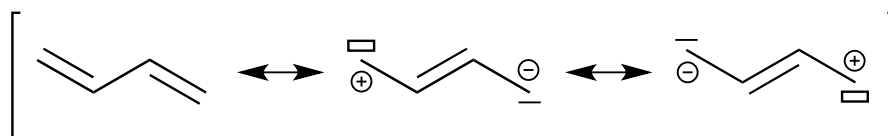
En effet, par construction du modèle de Lewis, les électrons sont :

- soit localisés sur un atome, c'est le doublet non liant.
- soit localisés entre deux atomes, c'est le doublet liant (liaison covalente).

6. https://www.wiredchemist.com/chemistry/data/bond_energies_lengths.html

Il n'est pas envisagé que les électrons puissent ne pas être localisés aussi précisément. Or les fondements de la mécanique quantique, dont les électrons suivent les lois, indiquent qu'il n'est pas possible d'avoir une vision aussi précise de la localisation des électrons. On parle de **délocalisation électronique**.

Dans un certain nombre de cas la délocalisation des électrons est faible, et la description par un seul schéma de Lewis convient. Mais pour certaines structures la délocalisation est importante, et il n'est pas possible de se limiter à un seul schéma de Lewis. Pour tenir compte de la délocalisation électronique on décide de décrire l'entité par une moyenne de schémas de Lewis. Soit pour le cas du buta-1,3-diène :



Les deux formes de droite montrent le renforcement de la densité électronique entre les atomes de carbone 2 et 3, puisque la liaison entre ces deux atomes est double sur ces deux formes.

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



Attention !

Aucune des trois formes ne décrit intégralement le buta-1,3-diène.

La forme avec les deux doubles liaisons possède le poids le plus important (estimé à 91 %⁷), de manière cohérente avec les règles énoncées pour les structures de Lewis. Elle est dite "la plus contributive".



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 ont le même coefficient dans la moyenne.



Complément

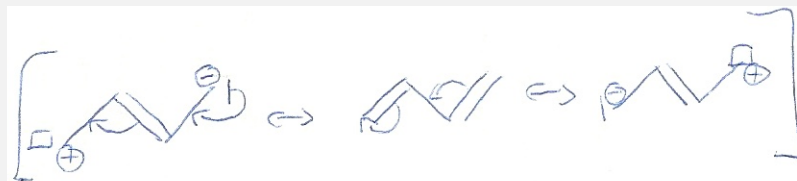
Certains auteurs utilisent des pointillés pour décrire une liaison intermédiaire entre simple et double, et représentent alors une structure moyenne, appelée "hybride de résonance".

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

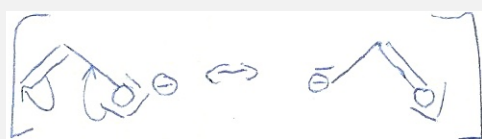
♥ A retenir

L'écriture de formes mésomères est pertinente en présence d'un enchaînement appelé **système alterné** ou **système conjugué** :

- double liaison - simple liaison - double liaison



- double liaison - simple liaison - doublet non liant



- double liaison - simple liaison - lacune électronique



✱ 11 Représenter des formes mésomères

1. Repérer l'enchaînement caractéristique qui conduit à l'écriture de formes mésomères (liaison double - liaison simple - liaison double ou doublet non liant ou lacune électronique).
2. Compter les atomes d'hydrogène sur chaque atome impliqué.
3. Déplacer les électrons à l'aide de flèches courbes comme indiqué dans le cadre précédent.
4. Analyser ensuite si d'autres formes peuvent être envisagées à partir de celles qui viennent d'être représentées.
5. Eliminer les formes très peu contributives.



Attention !

Seuls les électrons sont déplacés d'une forme mésomère à une autre, les noyaux sont fixes !
En particulier les atomes d'hydrogène ne sont pas déplacés !

Exemple : "Représenter les formes mésomères pour le prop-2-énal H_2CCHCHO ."

Attention !

Vigilance sur le respect de la règle de l'octet ! Comme les atomes d'hydrogène ne sont pas explicitement représentés en formule topologique, déplacer des doublets peut facilement conduire à des dépassements.

Mise en œuvre 3

Représenter la structure de Lewis, et les formes mésomères le cas échéant, pour les entités suivantes : méthylpropène C_4H_8 , ion carbonate CO_3^{2-} , éthénamine H_2CCHNH_2 .

IV. Géométrie et polarité

IV.1. Modèle VSEPR

Le modèle VSEPR, proposé par Gillespie⁸ en 1957, est une théorie qui permet de prévoir la géométrie locale, autour d'un atome, dans une molécule. Elle se base sur l'idée que les doublets se repoussent mutuellement, étant constitués d'électrons de même charge. Attention, dans ce modèle les électrons au sein d'un doublet sont considérés comme un ensemble unique, ils ne se repoussent pas mutuellement. VSEPR signifie Valence Shell Electron Pair Repulsion.

La théorie se base sur la détermination d'un type AX_pE_q pour l'atome considéré, qui va correspondre à une figure de répulsion et à une géométrie. La figure de répulsion décrit la disposition de tous les doublets, liants et non liants, alors que la géométrie décrit la position des atomes liés. Il faut appliquer la théorie à chaque atome dont on souhaite déterminer la géométrie.

Attention !

La théorie VSEPR se base sur la répulsion entre doublets d'électrons, pas entre atomes !

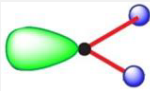
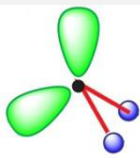
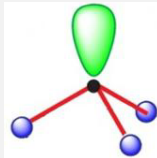
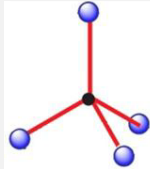
12 Déterminer la géométrie autour d'un atome

1. Repérer l'atome dont on souhaite déterminer la géométrie.
2. Compter les atomes auquel il est lié. C'est le nombre p . Cela correspond au nombre de doublets liants s'il n'y a que des liaisons simples.
3. Compter les doublets non liants et les électrons célibataires autour de l'atome étudié. C'est le nombre q .
4. Conclure à l'aide du tableau des types VSEPR.



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

♥ A retenir

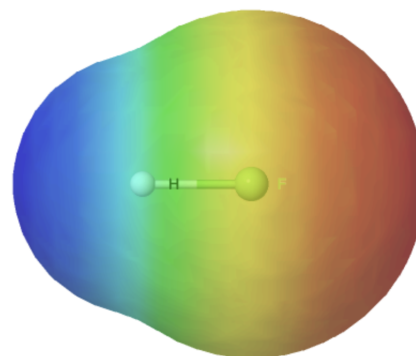
Figure de répulsion	$p = 2$	$p = 3$	$p = 4$
Segment	AX_2  Géométrie linéaire $\alpha = 180^\circ$		
Triangle ($p + q = 3$)	AX_2E_1  Géométrie coudée	AX_3  Géométrie trigonale plane $\alpha = 120^\circ$	
Tétraèdre ($p + q = 4$)	AX_2E_2  Géométrie coudée	AX_3E_1  Géométrie pyramidale à base triangulaire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

Exemple : "Prévoir la géométrie de la molécule d'eau."

L'angle $\widehat{H\text{N}H}$ dans la molécule d'ammoniac vaut $106,7^\circ$ ⁹, ce qui est inférieur à $109,5^\circ$. Cela peut s'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. De même les liaisons doubles sont plus répulsives que les liaisons simples.

IV.2. Electronégativité

Lors de la formation de la molécule de dihydrogène, les électrons mis en commun par les atomes d'hydrogène sont ensuite répartis symétriquement dans la liaison covalente, du fait de la symétrie de la molécule. Lors de la formation de la molécule de fluorure d'hydrogène HF, l'hydrogène fournit un électron, le fluor un électron, mais une fois la liaison formée ces deux électrons ne sont pas répartis de manière symétrique^a.



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

Cette capacité de l'atome de fluor à attirer les électrons à lui est appelée **électronégativité**, quantifiée par une valeur, notée χ ("ki"). Il existe différentes échelles, les plus connues étant celle de **Pauling**¹⁰ et celle de **Mulliken**¹¹.

💡 Complément

Historiquement il s'agit de deux visions très différentes, Pauling se basant sur les propriétés des liaisons, en particulier les énergies de dissociation de liaisons, alors que l'échelle de Mulliken utilise les énergies pour arracher ou ajouter un électron à l'atome isolé.

♥ A retenir

L'électronégativité d'un élément traduit sa capacité à attirer à lui les électrons d'une liaison covalente. Elle augmente de gauche à droite dans une période (ligne), et de bas en haut dans une famille (colonne) de la classification périodique.

💡 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).

✳ 13 Comparer les électronégativités de deux atomes

1. Identifier la position des deux éléments dans la CPE.
2. Déterminer lequel est à la fois le plus à gauche et le plus bas. Cet atome est le moins électronégatif.



Exemple : "Classer si possible ces atomes du moins au plus électronégatif : Si, S, C, O."

IV.3. Polarisation de liaison et polarité de molécule

Une liaison entre deux atomes d'électronégativité assez différentes (un critère peut être de considérer un écart d'électronégativités supérieur à 0,4) est dite **polarisée**. Cela indique une répartition dissymétrique des électrons dans la liaison covalente.

Soit la molécule de dihydrogène H_2 . Les deux atomes d'hydrogène ont la même électronégativité, la liaison n'est pas polarisée. Les deux atomes sont exactement entourés de un électron. Soit maintenant la molécule de fluorure d'hydrogène HF citée précédemment. L'atome de fluor est plus électronégatif ($\chi(F) = 4,0 > \chi(H) = 2,2$), la liaison est polarisée. Cela signifie que l'atome d'hydrogène est en fait entouré de plus de sept électrons, et l'hydrogène de moins de un électron. Il existe donc une fraction de charge élémentaire, appelée **charge partielle** sur chaque atome. Par exemple pour HF, le fluor possède une charge $-0,28$ et l'hydrogène $+0,28$.

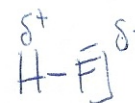
10. Linus Pauling, chimiste américain, 1901-1994, Prix Nobel de Chimie 1954, Prix Nobel de la Paix 1962

11. Robert Mulliken, chimiste américain, 1896-1986, Prix Nobel de Chimie 1966

⚠ Attention !

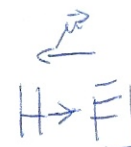
! Ce n'est pas la même notion que la charge formelle abordée avec les schémas de Lewis.

La valeur de la charge partielle n'est généralement pas utile en elle-même. Par contre il est utile de savoir quel atome est **électrodéficitaire** et quel atome est **électroexcédentaire** du fait de la **polarisation** de la liaison. Ceci est symbolisé par δ^+ ("delta plus") à côté de l'atome qui possède la charge partielle positive et δ^- à côté de celui qui possède la charge partielle négative.



Si la différence d'électronégativité était très élevée, la valeur δ^+ tendrait vers une charge 1,00+, et de même pour δ^- . C'est le cas pour le chlorure de sodium ($\chi(\text{Cl}) = 3,2 > \chi(\text{Na}) = 0,9$). Il s'agit alors de deux ions, Na^+ et Cl^- . Les situations intermédiaires, quand δ^+ n'est ni nulle ni égale à 1, caractérisent les **liaisons ionocovalentes**. Cela peut se quantifier avec une grandeur appelée **pourcentage d'ionité**.

Du fait de l'existence de ces deux charges partielles, la molécule de fluorure d'hydrogène peut physiquement être décrite comme un dipôle. On associe alors un vecteur, appelé **moment dipolaire**, orienté du pôle négatif vers le pôle positif, noté $\vec{\mu}$. La polarisation de la liaison peut également être mise en évidence avec une flèche sur le doublet liant.



La norme du vecteur moment dipolaire se calcule en effectuant le produit de la charge partielle et de la distance entre atomes. Son unité est le Coulomb·mètre ($\text{C}\cdot\text{m}$) ou le Debye (D) ($1 \text{ D} = 3,33 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$). L'ordre de grandeur des moments dipolaires associés aux liaisons chimiques est de un Debye (1 D).

✳ 14 Prévoir la polarisation d'une liaison

1. Identifier parmi les deux reliés quel atome est le plus électronégatif.
Il s'agit du pôle δ^- , l'autre est le δ^+ .
2. Représenter les charges partielles et le moment dipolaire associés.



✳ 15 Prévoir le moment dipolaire d'une molécule

1. Représenter les moments dipolaires associés à chaque liaison, en négligeant ceux pour lesquels l'écart d'électronégativité est faible (en particulier les liaisons C-H).
2. Sommer vectoriellement ces moments dipolaires, en tenant compte des géométries des atomes.
3. Si la somme est le vecteur nul la molécule est apolaire, sinon elle est polaire, avec le moment dipolaire associé.



Exemple : "Prévoir si la molécule de dioxyde de carbone est polaire."

**Attention !**

| Une liaison est polarisée ou non, une molécule est polaire ou non.

**Mise en œuvre 4**

Prévoir si les molécules suivantes sont polaires ou non : ammoniac NH_3 , dichlorométhane CH_2Cl_2 , dioxyde de carbone CO_2 .

Données : $\chi(\text{H}) = 2,20$; $\chi(\text{C}) = 2,55$; $\chi(\text{N}) = 3,04$; $\chi(\text{O}) = 3,44$; $\chi(\text{Cl}) = 3,16$

**A retenir**

La présence de liaisons polarisées, du fait de la différence d'électronégativité entre éléments, peut ou non entraîner l'existence d'un moment dipolaire global, donc une polarité de la molécule, selon la géométrie.

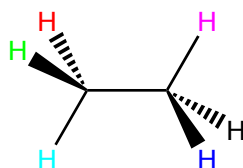
Le chapitre STR 02 établira des liens entre la polarité des molécules et les propriétés physico-chimiques (solubilité, changement d'état).

V. Conformations

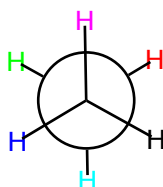
Les parties précédentes fournissent une vision statique des molécules. Or en pratique il y a à température ambiante rotation permanente autour des liaisons simples. Cela conduit à la notion de **conformations** d'une molécule, c'est-à-dire les différentes géométries d'ensemble remarquables. Pour mieux les visualiser, une représentation en projection est souvent utilisée.

V.1. Projection de Newman

Soit la représentation suivante de la molécule d'éthane, utilisant la notation de Cram.



Pour envisager l'effet de rotations autour de la liaison simple carbone-carbone, il est plus aisé d'utiliser une représentation en projection, dite projection de Newman¹². L'usage est de projeter en plaçant l'oeil à droite de la représentation de Cram. On obtient pour la représentation précédente :



12. Melvin Spencer Newman, chimiste américain, 1908-1993

Les liaisons allant jusqu'au centre du cercle sont celles associées au premier atome de carbone rencontré à la projection, celles qui s'arrêtent à la périphérie sont associées à celui de derrière. Les angles entre liaisons en projection doivent être respectés. Pour un tétraèdre régulier, la projection conduit à des angles entre liaisons égaux à 120° . Les angles relatifs entre liaisons du carbone "devant" et du carbone "derrière" doivent également être respectés.



16 Passer de la représentat. de Cram à celle de Newman, et réciproquement

1. Si ce n'est pas le cas, représenter la molécule avec la liaison qui sert de direction de projection à l'horizontale.
2. Choisir un substituant sur l'atome de carbone de droite. Identifier s'il est en haut, en bas, ou avec un autre angle vers l'avant ou l'arrière, en regardant le dessin depuis la droite. Le placer sur la projection de Newman en fonction.
3. Faire de même pour les deux autres substituants portés par cet atome. Ces trois liaisons se rejoignent au centre du cercle de projection.
4. Faire de même pour les trois substituants portés par l'atome de derrière. Les trois liaisons rejoignent le contour du cercle de projection, mais ne se rejoignent pas entre elles.



V.2. Conformations autour d'une liaison

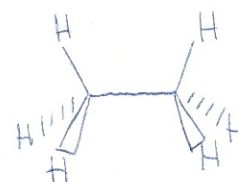
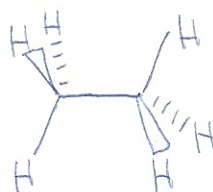
Par rotation autour de la liaison simple carbone-carbone plusieurs géométries globales sont possibles pour la molécule d'éthane. Elles sont appelées **conformations**.



Attention !

Les différentes conformations correspondent à une seule molécule, ce ne sont pas des molécules différentes (à ne pas confondre avec les configurations, voir STR 03). La géométrie locale de chacun des atomes de carbone de l'éthane est bien tétraédrique, par ailleurs.

Les deux conformations de l'éthane représentées ci-contre n'ont pas la même énergie. Dans celle de droite les atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone voisins sont plus proches les uns des autres, ce qui conduit à une énergie plus élevée. C'est le phénomène de **gêne stérique**. La conformation de gauche est dite **décalée**, celles de droite est appelée **éclipsée**.



A retenir

Les conformations éclipsées sont toujours d'énergies potentielles supérieures aux conformations décalées. La différence d'énergie est de l'ordre de la dizaine de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exemple : "Représenter la conformation éclipsée en projection de Newman."

17 Comparer la stabilité de deux conformations

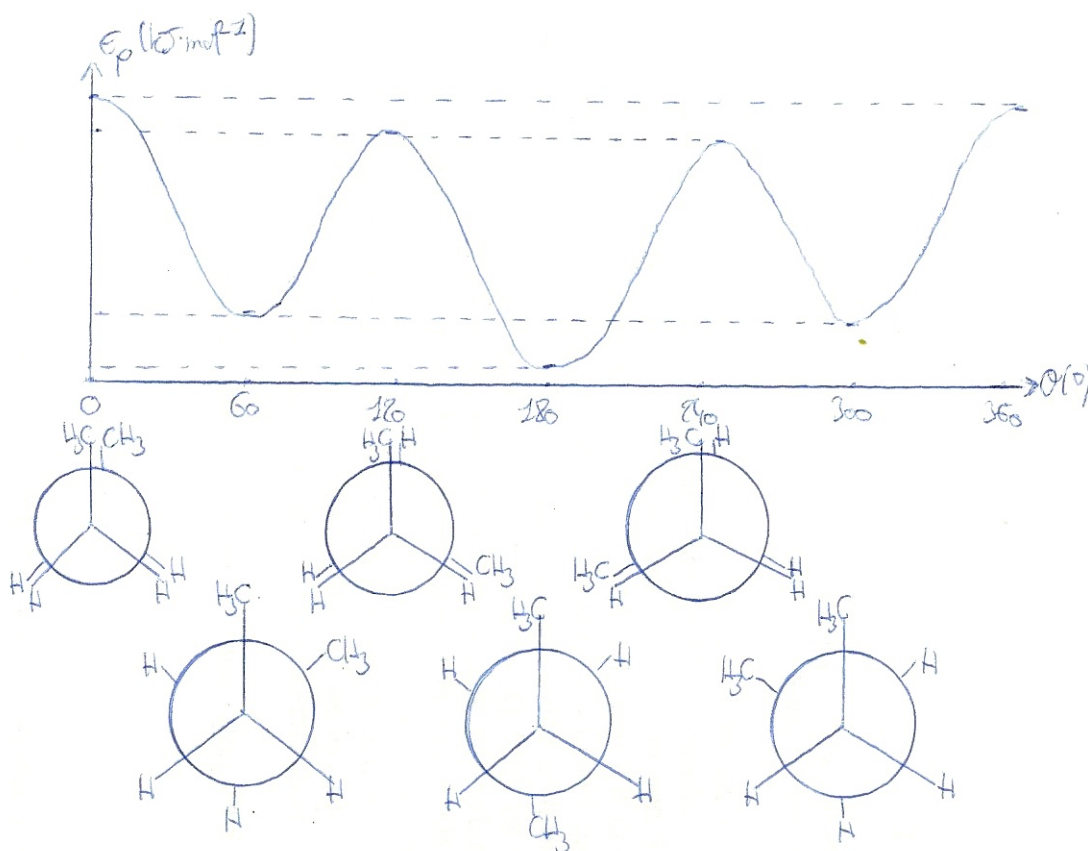
1. Identifier si les deux conformations à comparer sont éclipsées ou décalées. Si une est décalée et l'autre éclipsée, la plus stable est la décalée.
2. Pour comparer entre elles deux conformations décalées ou éclipsées, compter les interactions entre substituants. Plus ils sont volumineux plus la gêne stérique augmente.
3. Deux groupements volumineux proches entraînent donc une haute énergie.



Les conformations les plus stables sont appelées **conformères**.

V.3. Diagramme d'énergie potentielle

Le diagramme qui représente l'énergie potentielle des conformations en fonction d'un angle caractéristique entre liaisons est appelé **diagramme d'énergie potentielle** ou **analyse conformationnelle**. Les conformations décalées sont des minima sur ces diagrammes, les conformations éclipsées des maxima. L'angle caractéristique est l'angle qui apparaît entre liaisons sur la projection de Newman, appelé **angle dièdre**.



Le diagramme du butane, ci-dessus, met en évidence deux types de conformations décalées : celle où les deux substituants CH_3 sont opposés, appelée conformation **décalée anti**, et celles où les deux substituants CH_3 présentent un angle dièdre de 60° , appelée conformation **décalée gauche**.

 Remarque

Les deux conformations sont appelées décalées gauches, il n'y a pas de décalée droite.

 Remarque

Il existe deux types de conformations éclipsées, mais elles ne sont usuellement pas distinguées.

**18 Représenter le diagramme d'énergie potentielle conformationnelle**

1. Représenter les différentes conformations obtenues par rotations successives de 60° .
2. Effectuer la comparaison d'énergie selon la méthode précédente.
3. Placer les énergies remarquables sur le diagramme. L'écart entre conformations décalées ou conformations éclipsées est toujours inférieur à l'écart entre conformations décalées d'une part et conformations éclipsées d'autre part.



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.

Exemple : "Représenter le diagramme d'énergie potentielle de l'éthane."

**Mise en œuvre 5**

- 1 Représenter le diagramme d'énergie potentielle du 2,3-diméthylbutane.