

STRUCTURE ET POLARITÉ DES ENTITÉS CHIMIQUES

Capacités exigibles du chapitre :

(seconde) : *Modèle en couche et sous couche de l'atome, analyse de configuration électronique, modèle de la liaison chimique.*

Établir le schéma de Lewis de molécules et d'ions mono ou polyatomiques, à partir du tableau périodique.

Interpréter la géométrie d'une entité à partir de son schéma de Lewis.

Déterminer le caractère polaire d'une liaison à partir de la donnée de l'électronégativité des atomes.

Déterminer le caractère polaire ou apolaire d'une molécule à partir de sa géométrie et de la polarité de ses liaisons

I. Rappels de seconde : Modèle en couches et règle de l'octet

1 Activité : des électrons bien ordonnés

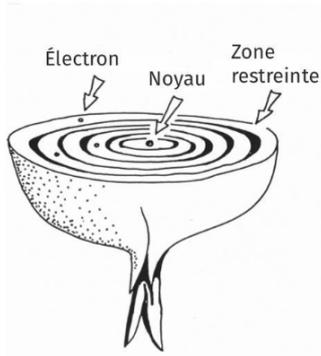
Doc. 1 Modèle de Bohr et mécanique quantique

Les électrons ne se disposent pas au hasard autour du noyau. En 1913, Niels Bohr suppose qu'ils se situent à des distances particulières. Les zones dans lesquelles on peut trouver les électrons se nomment couches et sous-couches. On les repère à l'aide de chiffres et de lettres.

Les couches sont représentées par un entier positif n . La première couche correspond à $n = 1$, la deuxième à $n = 2$, etc. Chaque couche possède une ou plusieurs sous-couches représentées par la lettre l à laquelle sont associées une valeur puis une autre lettre. La première sous-couche se note s ($l = 0$), la deuxième p ($l = 1$) et la troisième ($l = 2$) se note d .

Par exemple, si $n = 3$ et $l = 2$ on parle de la sous-couche $3d$.

Sur une orbite donnée, les électrons ont une énergie donnée. On parle donc de niveau d'énergie pour chaque sous-couche.



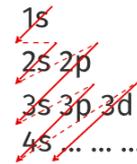
Doc. 2 Nombre d'électrons maximum

La couche n peut contenir $2n^2$ électrons. Ces électrons se répartissent sur n sous-couches.

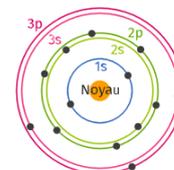
La sous-couche l peut contenir $2l + 1$ paires d'électrons c'est-à-dire $2(2l + 1)$ électrons.

Par exemple, la sous-couche $3s$ ($n = 3$ et $l = 0$) peut contenir $2(2 \times 0 + 1) = 2$ électrons au maximum.

Doc. 3 Remplir les couches et les sous-couches



Le remplissage des couches et sous-couches se fait par ordre d'énergie croissante. Il suffit de suivre les flèches rouges de l'image ci-contre. Cette règle de remplissage est appelée règle de Klechkowski.



Ci-contre le modèle de Bohr de l'atome d'aluminium. La configuration électronique de l'aluminium ($Z = 13$) s'écrit : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$.

1.1 **Doc. 1 et 2** Combien d'électrons peut contenir la couche $n=1$? la couche $n=2$?

1.2 **Doc. 1 et 2** Combien d'électrons peuvent contenir les sous-couches $1s$, $2s$ et $2p$?

1.3 **Doc. 3** À l'aide de l'exemple de l'aluminium, écrire la configuration électronique du bore ${}_5\text{B}$, du carbone ${}_6\text{C}$ et du silicium ${}_{14}\text{Si}$.

A retenir :

Les électrons sont répartis dans des **couches électroniques** qui peuvent se découper en **sous-couches**.

Chaque couche est caractérisée par un nombre entier $n > 0$ et chaque sous-couche est caractérisée par un nombre entier l tel que $0 \leq l < n$.

Pour $l = 0$, on parle de la sous-couche s et pour $l = 1$ de la sous-couche p.

Exemple : la couche caractérisée par $n = 3$ et $l = 0$ sera la couche 3s.

➤ Les électrons se répartissent sur les différentes couches et sous-couches suivant des règles précises et chaque sous-couche peut contenir un nombre d'électrons maximum qui lui est propre.

Une couche n peut contenir $2n^2$ électrons.

Une sous-couche de type s ($l = 0$) peut contenir deux électrons et une sous-couche de type p ($l = 1$) peut contenir jusqu'à six électrons.

La répartition des électrons en sous-couches se nomme la **configuration électronique de l'atome**.

La configuration électronique peut parfois être appelée structure électronique.

Jusqu'à 18 électrons, les sous-couches se remplissent selon l'ordre suivant : $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p$.

Au-delà de 18 électrons, il faut suivre la règle de Klechkowski (**doc. 2**).

Exemple : le carbone ${}_6\text{C}$ possède six électrons. Il a pour configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^2$. Il a donc deux électrons dans chacune de ces sous-couches.

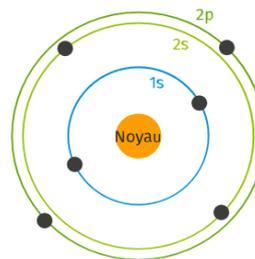
La dernière couche de la configuration électronique qui contient des électrons est appelée **couche externe**. Elle contient les électrons de **valence** de l'atome.

Les autres couches sont appelées **couches internes** et contiennent les électrons de **cœur** des atomes.

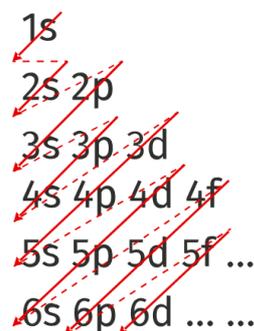
Exemple : le carbone ${}_6\text{C}$ a pour configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^2$. Il possède deux électrons de cœur et quatre électrons de valence ($2 + 2 = 4$).



Doc. 1 Modèle de l'atome de carbone



Doc. 2 Règle de Klechkowski



Vocabulaire

- **Couche externe** : dernière couche qui contient au moins un électron. Elle peut être composée de plusieurs sous-couches (voir *Exemple*).
- **Électron de valence** : électron présent dans la couche externe de la structure électronique (ces électrons sont ceux qui permettent de créer des liaisons chimiques).

2 La règle de l'octet (duet)

Donner la configuration électronique des atomes de gaz noble d'hélium ${}_2\text{He}$ et néon ${}_{10}\text{Ne}$.

Quelle est la propriété chimique commune à cette famille de gaz ?

Enoncé de la Règle de l'octet

Les atomes ($Z \geq 5$) d'un édifice chimique partagent, gagnent ou perdent autant d'électrons qu'il est nécessaire pour acquérir au total c'est à dire un il s'agit de la configuration électronique d'un atome

de gaz noble dont les électrons de valence sont en $ns^2 np^6$ ce qui est très chimiquement.

Si $Z \leq 4$ on applique la règle du duet.

Les ions sont des atomes ayant gagné ou perdu

exemple : ion sodium issu de l'atome ${}_{11}\text{Na}$:

Les molécules sont des associations d'. Les atomes ($Z \geq 5$) engagés dans des liaisons moléculaires sont entourés de 8 électrons c'est à dire 4 doublets qui peuvent être liants :

ou non liants : doublet appartenant en propre à l'atome et ne participant pas à la liaison chimique.

Exemple : le dihydrogène H_2

Le dioxygène : O_2 :

II. Etablir un schéma de Lewis

1 La liaison covalente

Une liaison covalente simple est une mise en commun de électrons par atomes A et B. Ces électrons proviennent des électrons de valence de ces atomes. Cette liaison est représentée par un simple trait qui symbolise les deux électrons (doublet liant) : A B

Deux atomes peuvent mettre en commun plus de 2 électrons mais la mise en commun se fait toujours par paires d'électrons : on pourra donc avoir des liaisons covalentes multiples : doubles ou triples

A B mise en commun de 4 électrons

Liaison double

A B mise en commun de 6 électrons

Liaison triple

2 Représentation de Lewis

C'est un schéma plan qui permet de visualiser les atomes d'une molécule ou d'un ion ainsi que les doublets liants ou non. Afin de l'établir, il est conseillé de suivre la démarche systématique présentée ci-dessous. Pour rendre cela plus concret, on prendra l'exemple de l'ion ammonium NH_4^+

Protocole de construction du schéma de Lewis :

2.1 Déterminer le nombre total N_e d'électrons de valence de l'édifice chimique.

Il se calcule en utilisant : $N_e = \sum_{\text{atomes}} N_v(\text{atomes}) + z$ où la somme porte sur tous les atomes de l'édifice chimique,

$N_v(\text{atomes})$ représente le nombre d'électrons de valence d'un atome et z représente le nombre d'électrons supplémentaires ou en défaut dans le cas d'un ion : $z > 0$ si anion Ex : CO_3^{2-} $z = +2$ (car +2 électrons)

$$z < 0 \text{ si cation Ex : } NH_4^+ \quad z = -1$$

On en déduit le nombre de doublets disponibles : $N_D = \frac{N_e}{2}$

Exemple : . L'ion ammonium : NH_4^+

$N_v(N) = 4$ car la configuration de l'atome d'azote est :

$N_v(H) =$ car

On en déduit : $N_e = 5 + 4 \times 1 - 1 = 8$. Il y a donc doublets disponibles.

2.2 Former les liaisons simples

Il y a souvent un atome central dans la molécule ou l'ion étudié, les autres atomes sont les atomes externes. Il faut alors faire un schéma où l'atome central est au milieu et les atomes externes autour. Les hydrogènes sont toujours externes à cause de la règle du duet.

On forme des liaisons simples entre les atomes en utilisant les doublets disponibles.

Exemple de l'ion ammonium :

2.3 On complète ensuite l'octet de chaque atome externe en lui ajoutant le nombre de doublets non liants nécessaires puisés dans le stock des doublets disponibles. (sauf pour H car règle du duet)

Application à l'ion ammonium :

2.4 On reporte ensuite tous les doublets disponibles restant sur l'atome central et on teste s'il vérifie la règle de l'octet.

Exemple avec NH_4^+ : il n'y a plus rien à rajouter car

2.5 Dans le cas où l'octet de l'atome central ne serait pas complet, on envisage une ou plusieurs liaisons multiples en se servant des doublets non liants de réserve. Ici il n'y a rien à faire puisque tous les doublets ont été épuisés.

On termine la représentation de Lewis en entourant l'édifice avec des crochets et en indiquant sa charge électrique globale :

3 Entraînement à faire sur copie au propre

Donner en détaillant les 5 étapes la représentation de Lewis des entités suivantes :

Molécules d'eau H_2O , d'ammoniac NH_3 , de dioxygène O_2 de diazote N_2
ions hydroxyde HO^- , oxonium H_3O^+ , oxyde O_2^- ,

Donner sans détailler la représentation de Lewis des molécules de dihydrogène H_2 de dioxyde de carbone CO_2 de chlorure d'hydrogène HCl

4 Exception et cas de la lacune électronique

Certains ions existent en ne vérifiant pas la règle de l'octet. On y rencontre souvent des atomes à qui il manque un doublet, on représente alors symboliquement une lacune électronique sous la forme d'un rectangle vide

Exemple de l'ion hydrogène :

III. Géométrie des molécules

Revoir TP du chapitre 5 : La géométrie des entités chimiques. Utiliser les deux animations ci-dessous pour visualiser la géométrie des molécules en 3D et l'impact de la répulsion des doublets :

<https://phet.colorado.edu/en/simulation/molecule-shapes> et <http://www.librairiedemolecules.education.fr/outils/scribmol/scrib.html>

Le schéma de Lewis, permet d'interpréter la géométrie des entités chimiques

:

➤ Les **doublets** d'électrons (liants et non liants) **se repoussent** et vont s'éloigner **le plus possible** les uns des autres pour minimiser cette répulsion, ce qui impose la géométrie de la molécule.

➤ Pour un atome avec **quatre doublets** (liants et non liants) **indépendants**, les doublets adoptent une **géométrie tétraédrique, pyramide ou coudée (les doublets non liants occupent plus de place que les liants)**.

Exemples du TP :

➤ Une **liaison multiple** est traitée comme une liaison simple donc rapporté à un seul doublet indépendant des autres.

➤ S'il y a **trois** doublets indépendants, ceux-ci adoptent une géométrie plane triangulaire.

Exemples du TP :

➤ S'il y a **deux** doublets indépendants, ceux-ci adoptent une géométrie plane linéaire.

Exemples du TP :

IV. Polarité des molécules

1 Électronégativité

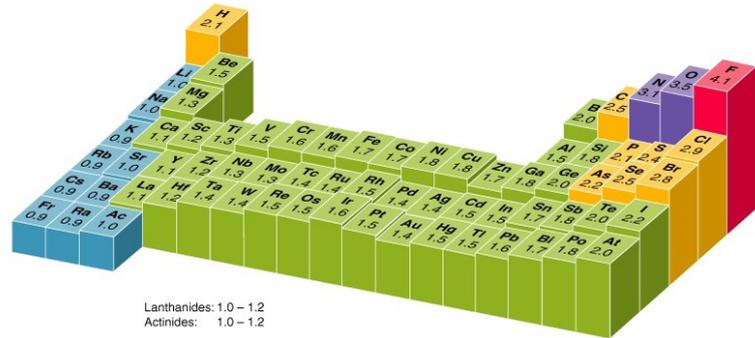
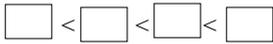
Lorsque deux atomes forment une liaison covalente, la paire d'électrons formant la liaison est répartie équitablement entre les atomes, si ceux-ci sont identiques. Cependant, avec des atomes A et B différents, certains atomes ont plus ou moins tendance à attirer les électrons de la liaison covalente à eux.

L'**électronégativité** est une grandeur relative notée χ qui traduit l'**aptitude** d'un atome à **attirer** vers lui le **doublet électronique** d'une liaison covalente.

Observation : L'électronégativité augmente de gauche à droite et de bas en haut de la classification périodique. L'élément le plus électronégatif

est donc le fluor (les gaz nobles n'entrent pas en compte).

On remarque pour les atomes usuels l'ordre suivant :



2 polarité d'une liaison

Une liaison covalente entre deux atomes A et B est polaire (ou polarisée), si ces deux atomes ont des électronégativités dont la différence est strictement supérieure à 0,4 $\Delta\chi > 0,4$. Exemples : O – H, N – H, ...

Dans ce cas, il apparaît un excès de charge négative, appelé charge partielle et noté δ^- , sur l'atome le plus électronégatif (la densité d'électron y est plus forte) et une charge partielle positive notée δ^+ sur l'autre atome (le moins électronégatif).

Exemple : Trouver la polarisation des liaisons dans les molécules d'eau de méthane et d'ammoniac.

Remarque : une liaison est apolaire, lorsqu'elle est entre deux atomes identiques ou ayant des électronégativités proches $\Delta\chi \leq 0,4$. Exemples : H – H ; Cl – Cl ; C – H

3 Caractère polaire d'une molécule.

A l'échelle d'une molécule c'est la géométrie de cette dernière qui permet de déterminer son caractère polaire ou apolaire : Deux conditions sont nécessaires pour qu'une molécule soit polaire

- La molécule contient des liaisons polarisées
- Le centre (ou barycentre G) des charges positives G^+ ne coïncide pas avec celui des charges négatives G^- .
- La représentation géométrique est donc nécessaire à la détermination de la polarité d'une molécule

Polaires	Apolaires
<p>Le chlorure d'hydrogène : (HCl)</p> <div style="border: 1px solid black; width: 200px; height: 50px; margin: 10px auto;"></div> <p>acétone (propanone)</p> <div style="text-align: center; margin: 10px auto;"> $\begin{array}{c} O \\ \\ H_3C - C - CH_3 \end{array}$ </div> <p>L'eau</p> <div style="border: 1px solid black; width: 200px; height: 50px; margin: 10px auto;"></div> <p>Remarque : l'eau est un solvant polaire</p>	<p>Le dioxyde de carbone CO_2</p> <div style="border: 1px solid black; width: 200px; height: 50px; margin: 10px auto;"></div> <p>le butane</p> <div style="border: 1px solid black; width: 200px; height: 50px; margin: 10px auto;"></div> <p>le cyclohexane</p> <div style="border: 1px solid black; width: 200px; height: 50px; margin: 10px auto;"></div> <p>Remarque : Tous les alcanes sont apolaires (liaison C-H peu polarisée)</p>

