

## CTM – Chapitre D

# Structure des entités chimiques

## I - Atomes et éléments

### I.1 - Entités chimiques

Au niveau microscopique la matière est constituée d'entités chimiques définies par les éléments auxquels appartiennent leurs nucléides (atomes ou noyaux) ainsi que par leurs structures électroniques. Cf Cours CTM-A.

### I.2 - Nucléides

Un atome est une entité chimique constitué d'un seul noyau et d'un nombre d'électrons égal au nombre de protons. Il est donc neutre électriquement, contrairement aux anions et aux cations qui ont respectivement plus et moins d'électrons que de protons.

En première approche, l'atome peut-être modélisé par :

- un *noyau* sphérique central de diamètre de l'ordre de  $10^{-15}$  m dans lequel est concentrée presque toute la masse de l'atome et qui est chargé positivement. Le noyau est constitué de *nucléons* :
  - des neutrons en nombre  $N$ , qui ne portent pas de charge,
  - des protons en nombre  $Z$ , qui portent la charge élémentaire indivisible  $+e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  C.

$Z$  est appelé *numéro atomique*.

$A = Z + N$  est le *nombre de masse* de l'atome.

La masse d'un proton ou d'un neutron est  $m_n \approx m_p \approx 1,67 \cdot 10^{-27}$  kg.

- des électrons, de charge élémentaire indivisible  $-e$  et de masse  $m_e \approx 9,11 \cdot 10^{-31}$  kg; ils occupent un espace de dimension très grande devant celle du noyau (diamètre environ  $10^{-10}$  m). L'ensemble est souvent appelé « cortège électronique de l'atome ». L'atome est toujours électriquement neutre et contient donc  $Z$  électrons.

L'étude de la structure du cortège électronique relève de la chimie, l'étude du noyau est du domaine de la physique nucléaire.

Tous les nucléides ayant un *même nombre*  $Z$  de protons appartiennent au même *élément*. Deux nucléides qui appartenant au même élément mais ayant des *nombre de masse*  $A$  *différents*, donc des *nombre de neutrons* *différents*) sont des *isotopes*. À chaque élément, c'est-à-dire à chaque valeur de  $Z$ , est associé un symbole. L'écriture symbolique d'un élément de symbole X est :



### I.3 - Structures électroniques

La structure électronique d'un atome ou d'un ion est la donnée des différents états physiques (énergie, distance moyenne au centre du noyau, géométrie du volume occupé dans l'espace, propriétés magnétiques, etc.) de chacun des électrons. On distingue généralement deux types d'électrons dans une structure électronique :

- les *électrons de cœur* possèdent les énergies les plus faibles et sont en moyenne les plus proches du centre du noyau (d'où leur nom) ;
- les *électrons de valence* possèdent les énergies des énergies plus élevées et sont en moyenne plus éloignés du centre du noyau.

De nombreuses propriétés chimiques et physiques de la matière sont interprétables ou prévisibles si on connaît la structure électronique de valence des nucléides qui la constituent.

	H	Li	Be	B	C	N	O	F	S	Cl
$\chi_p$	2,20	0,98	1,57	2,04	2,55	3,04	3,44	3,98	2,58	3,16
$\chi_a$	2,20	0,97	1,47	2,01	2,50	3,07	3,50	4,10	2,44	2,83

TABLE 1.1 – Échelles d'électronégativité de PAULING et d'ALLRED-ROCHOW pour quelques éléments

## I.4 - Électronégativité des atomes

Dans les corps composés (constitués de plusieurs éléments chimiques), les données expérimentales indiquent une distribution non symétrique des charges dans les édifices. Ceci illustre le fait que tous les atomes n'ont pas la même aptitude à retenir les électrons de valences.

L'**électronégativité** est une grandeur sans dimension, associée à un élément, qui caractérise sa propension à attirer à lui les électrons d'une liaison covalente qu'il forme avec un autre élément. Il existe plusieurs échelles, construites de façon empirique (comme l'échelle de PAULING, notée  $\chi_P$  ou l'échelle d'ALLRED-ROCHOW, notée  $\chi_a$ ) (cf tableau 1.1). Plus la valeur attribuée à un élément est élevée, plus celui-ci retient les électrons de valence. Si deux éléments A et B forment une liaison covalente et que  $\chi(A) > \chi(B)$ , les électrons formant la liaison seront en moyenne plus proches de A que de B. L'élément ayant l'électronégativité la plus élevée est le fluor ( $\chi_p(\text{F}) = 3,98$ ), celui ayant l'électronégativité la plus faible le Césium ( $\chi_p(\text{Cs}) = 0,8$ ).

Dans le tableau périodique, l'électronégativité augmente :

- sur une ligne donnée (période), de gauche à droite ;
- sur une colonne donnée, de bas en haut.

## II - Classification périodique

### II.1 - Historique

En 1869, Dimitri MENDELEÏEV publie une classification périodique des éléments, dans laquelle il classe les éléments connus à l'époque selon les deux principes suivants :

- les éléments sont ordonnés par masse atomique croissante,
- les éléments ayant des propriétés chimiques voisines sont rangés dans une même colonne, appelée « groupe ».

Sa classification laisse apparaître des vides, correspondants à des éléments non encore découverts (Gallium, Scandium, Germanium). Le grand succès de cette classification périodique a été de permettre de prévoir les propriétés chimiques de ces éléments avant même leur découverte.

Néanmoins, la volonté de ranger les éléments aux propriétés chimiques voisines dans une même colonne, amène MENDELEÏEV à faire des inversions dans l'ordre des masses atomiques : par exemple le Tellure ( $127,6 \text{ g mol}^{-1}$ ) et l'Iode ( $126,9 \text{ g mol}^{-1}$ ) doivent être inversés pour être classés dans le bon groupe.

### II.2 - Présentation générale de la classification moderne

Le principe de construction de la classification périodique des éléments moderne à 18 colonnes est basé sur la configuration électronique des atomes et le classement se fait selon les principes suivants :

- les éléments sont classés par *numéro atomique*  $Z$  croissant,
- les éléments dont les atomes ont une *même structure électronique de valence* sont rangés dans une *même colonne*,
- les lignes sont appelées *périodes*, numérotées par un entier non nul  $n$  et tous les éléments d'une période ont la même configuration électronique de cœur.

- Pour le bloc s, un atome a autant d'électrons de valence que le numéro de sa colonne.
- Pour le bloc p, un atome a autant d'électrons de valence que le numéro de sa colonne moins 10.

# Tableau périodique des éléments

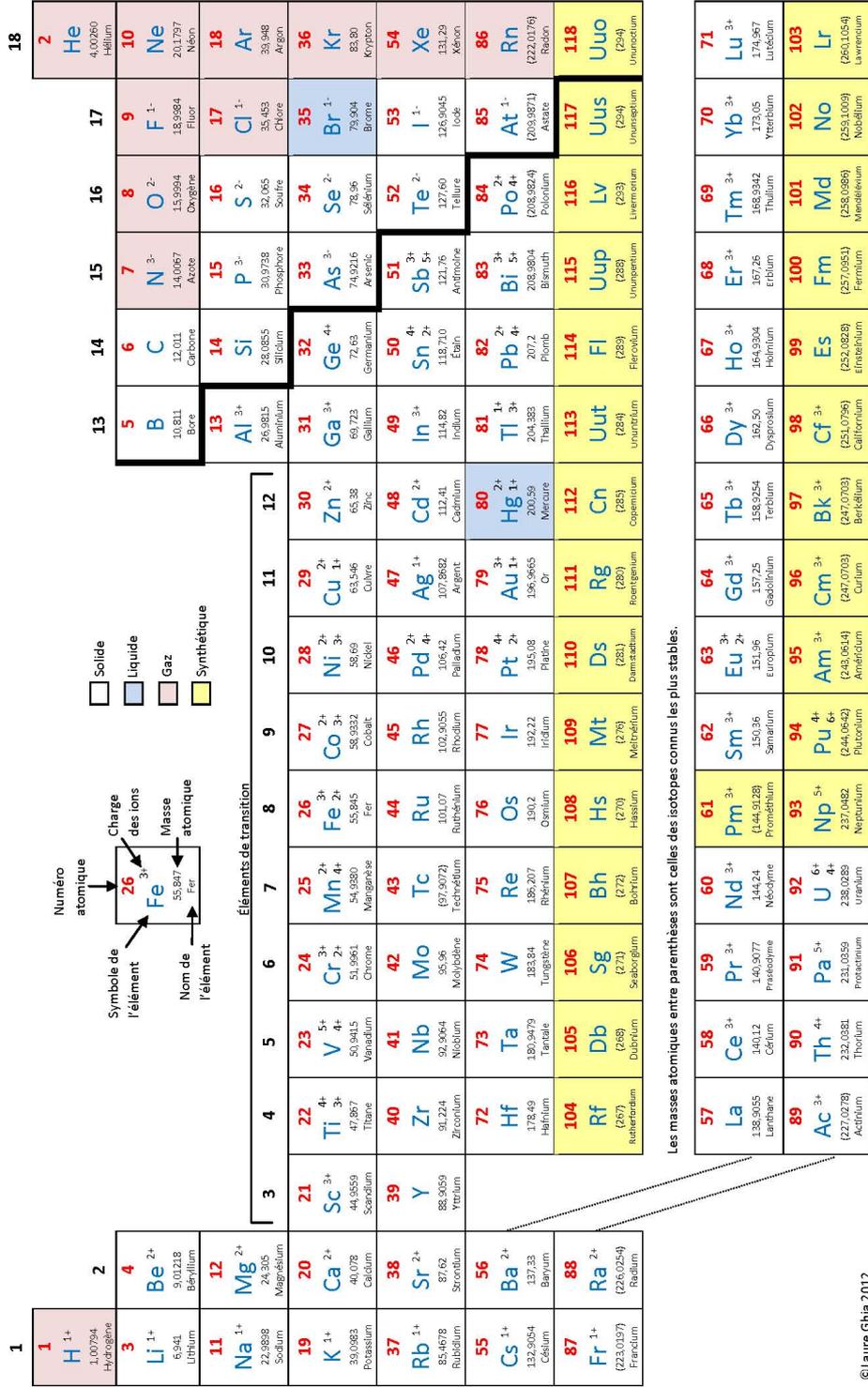


FIGURE 1.1 – Exemple de classification périodique des éléments.

## II.3 - Structure en blocs

On peut distinguer des *blocs* qui correspondent chacun à des structures électroniques de valence différentes :

- bloc s : colonnes 1 et 2 (alcalins et alcalino-terreux),
- bloc p : colonnes 13 à 18,
- bloc d : colonnes 3 à 12 (métaux de transition<sup>1</sup>),
- bloc f : lignes des terres rares<sup>1</sup>.

Les colonnes regroupent tous les éléments dont les atomes ont la même structure électronique de valence dans leur configuration la plus stable. Comme ce sont ces électrons qui sont responsables des propriétés chimiques associées aux éléments, tous les éléments d'une même colonne ont des propriétés chimiques voisines. Une colonne constitue une *famille chimique* (alcalins, gaz noble, halogènes, etc.).

Pour des raisons de commodité de présentation, la classification est limitée à 18 colonnes et les *terres rares* sont rangées à part.

## II.4 - Nombre d'électrons de valence des atomes des blocs s et p

La première période ne contient que deux éléments, l'hydrogène et l'hélium, et on retient :

- Un atome d'hydrogène a un seul électron de valence.
- Un atome d'hélium a deux électrons de valence.

Les périodes de  $n > 1$  commencent par deux éléments du bloc s (colonnes 1 et 2) et finissent par six éléments du bloc p (colonnes 13 à 18). On retient :

Il faut connaître les éléments des deux premières périodes.

Colonne	Élément	Symbole	Famille	Nombre d'électrons de valence d'un atome
1	Hydrogène	H	-	1
18	Hélium	He	Gaz nobles	2
1	Lithium	Li	Alcalins	1
2	Béryllium	Be	Alcalino-terreux	2
13	Bore	B	-	3
14	Carbone	C	-	4
15	Azote	N	-	5
16	Oxygène	O	-	6
17	Fluor	F	Halogènes	7
18	Néon	Ne	Gaz nobles	8

## III - Liaisons intramoléculaires

### III.1 - Introduction

Lorsque deux atomes sont mis en présence, il se manifeste deux sortes d'interactions :

- des forces de répulsion entre charges de même signe (entre leurs nuages électroniques et aussi entre leurs noyaux) lorsque les deux atomes sont proches l'un de l'autre (interaction à courte distance) ;
- des forces d'attraction lorsque la distance entre les deux atomes devient plus grande.

1. Les éléments des périodes 4, 5, 6 et 7 dont les configurations électroniques sont intermédiaires à celles des blocs s et p sont appelés *métaux de transition*.

S'il existe une liaison chimique stable formée par ces deux atomes, il existe une distance interatomique particulière à laquelle les deux effets se compensent, c'est une *position d'équilibre* (cuvette de potentiel) dans laquelle les deux atomes ont tendance à se placer naturellement et à demeurer. On dit alors qu'ils sont liés.

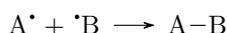
La molécule formée par les deux atomes a alors toujours une énergie inférieure à la somme de celle des atomes : elle est plus stable que les atomes séparés. Il faut fournir de l'énergie au système pour rompre la liaison (c'est une évolution endothermique). *A contrario*, lorsque la liaison se forme, le système perd de l'énergie (c'est une évolution exothermique).

La formation ou la rupture des liaisons intramoléculaires est une transformation chimique : il y a apparition de nouvelles entités chimiques.

## III.2 - Liaison covalente

La *liaison covalente* est assurée par la mise en commun par les atomes de deux électrons pour former un *doublet d'électrons* liés. Le doublet est représenté par un trait. *Ce doublet provient toujours des électrons de valence.*

Par exemple, si A et B mettent en commun chacun un électron (représenté par un point), alors l'équation suivante représente la formation d'une liaison covalente entre A et B.



## III.3 - Caractéristique d'une liaison covalente

### Longueur de liaison

- c'est la distance moyenne qui sépare les deux noyaux liés,
- la distance est d'autant plus courte que la liaison est multiple,
- elle est également d'autant plus courte que l'énergie de la liaison est grande.

La table 1.2 donne la distance entre atomes dans quelques molécules. L'ordre de grandeur d'une longueur de liaison est la centaine de picomètres :  $100 \text{ pm} = 10^{-10} \text{ m}$ .

Liaison	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	HF	HCl	HBr
$d_{AB}(\text{pm})$	75	121	110	142	199	92	127	141
Liaison NN	NH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>		HN=NH		N≡N			
$d_{NN}(\text{pm})$	145		125		110			
Liaison CC	cH <sub>3</sub> -CH''		H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>		HC≡CH			
$d_{CC}(\text{pm})$	154		134		120			

TABLE 1.2 – Distances interatomiques observées dans quelques molécules

### Énergie de liaison

- Il s'agit de l'énergie qu'il faut fournir pour rompre la molécule en deux radicaux libres portant chacun la moitié des électrons de la liaison. La molécule et les radicaux sont supposés à l'état gazeux. La réaction  $A-B(g) \longrightarrow A \cdot(g) + \cdot B(g)$  consomme l'énergie de liaison.
- L'énergie d'une liaison est d'autant plus grande que la longueur de liaison est courte.

La table 1.3 donne l'énergie de liaison dans quelques molécules diatomiques. L'ordre de grandeur d'une énergie de liaison est de quelques centaines de kilojoules par mole :  $10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Liaison	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	HF	HCl	HBr
$D_{AB}(\text{kJ mol}^{-1})$	432	494	942	155	240	565	428	362

TABLE 1.3 – Énergie de liaison dans quelques molécules

## IV - Schéma de Lewis des molécules et ions

Ce modèle, élaboré au début du vingtième siècle par le chimiste américain Gilbert Newton LEWIS a pour objectif d'établir les formules des molécules et des ions en précisant la nature et la position des liaisons covalentes entre les différents éléments qui la constituent.

### IV.1 - Décompte des électrons de valence

Pour déterminer le nombre total des électrons de valence  $N_v$  d'une entité chimique donnée, on additionne les électrons de valence des atomes qui constituent l'entité. Si l'entité est un anion (respectivement un cation), il faut en outre additionner (respectivement soustraire) autant d'électrons que l'ion porte de charges élémentaires.

### IV.2 - Représentation et vocabulaire

Les électrons de valence sont regroupés par deux. Un ensemble de deux électrons est appelé *doublet d'électrons*. Pour représenter symboliquement un doublet, on utilise un tiret (un trait). S'il y a un nombre impair d'électrons de valence, alors il y a un électron qui n'est pas dans un doublet, et qui est représenté par un point (on parle alors d'électron non-apparié).

Exemples :

- atome de néon, 8 électrons de valence, 4 doublets, représentation :  $|\overline{\overline{\text{Ne}}}|$ ;
- atome de lithium, 3 électrons, 1 doublets et 1 électron non-apparié ;  $|\overline{\overline{\text{Li}}}|$

On distingue deux types de doublets :

- les doublets liants, c'est-à-dire deux électrons mis en commun par deux atomes pour former une liaison covalente,
- les doublets non-liants, qui ne sont pas mis en commun.

Exemple : molécule de dichlore, 14 électrons de valence, 7 doublets non-liants, 1 doublet liant, représentation



### IV.3 - Règle de l'octet

Les structures électroniques les plus stables sont celles des atomes de gaz nobles, qui occupent la dernière colonne de la classification périodique (colonne 18).

Dans une molécule ou dans un ion polyatomique, il y a formation de liaisons covalentes par mise en commun d'électrons de valence afin que chaque nucléide soit entouré d'autant d'électrons de valence qu'un atome de gaz noble, c'est-à-dire afin qu'il soit entouré de 8 électrons de valence. C'est la règle de l'octet : une fois la structure établie, chaque nucléide est entourés au total de quatre doublets électroniques (liants ou non-liants).

Remarques :

- les éléments hydrogène et hélium tendent à acquérir la structure de valence d'un atome d'hélium, c'est-à-dire deux électrons, on parle alors pour eux seuls de *règle du duet*,
- les *radicaux libres*, sont des entités chimiques portant un électron célibataire (comme l'atome neutre  $\text{Na}^\bullet$  par exemple) et sont donc des entités qui ne respectent pas la règle de l'octet.

### IV.4 - Valence

La *valence* d'un atome est le nombre de liaisons covalentes qu'il doit former pour respecter la règle de l'octet dans une entité. Si  $N_v$  est le nombre des électrons de valence de l'atome, sa valence  $V$  est donnée par la règle de l'octet :

$$V = 8 - N_v \text{ pour } Z < 18$$

Évidemment, les gaz nobles ont une valence nulle puisque, ayant déjà la configuration électronique la plus stable, aucune mise en commun d'électrons n'est nécessaire pour les stabiliser.

Exemples : donner la valence des atomes des éléments suivants : Al, C, B, P, S, Cl, O, Si, F, N

Pour les 4<sup>e</sup> et 5<sup>e</sup> périodes ( $Z > 18$ ), les prévisions sont beaucoup plus délicates à établir en raison de l'apparition du bloc  $d$ . Pour les éléments du bloc  $d$ , la règle de l'octet y est peu respectée et la notion de valence inopérante. On utilise parfois par la règle des 18 électrons, avec la notion d'hypervalence  $V_h = 18 - N_v$ .

Remarque : l'hydrogène H est monovalent, il ne forme qu'une seule liaison.

## IV.5 - Charge formelle

La *charge formelle* est la charge arbitraire portée par un nucléide dans une entité et résultant de la *différence entre le nombre d'électrons de valence d'un atome du même élément et le nombre d'électrons qui lui sont attribués dans l'entité* compte tenu du décompte suivant :

- les *doublets d'électrons liants* sont considérés comme *partagés à part égale* entre les deux atomes qu'ils lient et *ne comptent donc que pour un électron pour chaque nucléide lié* ; la liaison covalente constitue évidemment un doublet liant ;
- les doublets non-liants appartiennent au nucléide sur lequel ils sont localisés et comptent pour deux électrons.

Compte tenu de ce décompte, la charge formelle est *toujours multiple entier de la charge élémentaire  $e$* . On représente généralement ces charges formelles par une charge cerclée  $\oplus$  ou  $\ominus$ .

Remarque : ne pas confondre le décompte des doublets liants pour la règle de l'octet et pour la charge formelle.

## IV.6 - Méthodologie (qui souffre d'exceptions)

1. Déterminer le nombre total d'électrons de valence  $N_v$  de l'entité.
2. Déterminer le nombre  $D$  de doublets à placer par  $D = Ne/2$ . Si  $D$  n'est pas entier c'est qu'il existe un électron non-apparié.
3. Repérer le nucléide central de l'entité, et les nucléides externes (H souvent lié à O, à l'atome central sinon).
4. Relier par des liaisons simples le nucléide central aux nucléides externes.
5. Compléter les octets des nucléides externes.
6. Avec les éventuels doublets restants, compléter l'octet du nucléide central ou former des liaisons multiples.
7. À partir de cette structure de base, vérifier que la règle de l'octet est appliquée pour chaque nucléide. Si non, déplacer des doublets pour que cela soit le cas.
8. Attribuer les charges formelles éventuelles.

Remarque :

- on n'envisagera pas de liaison O–O à quelques exceptions près :  $O_2$ ,  $H_2O_2$  et les molécules appelées *peroxydes* ;
- l'Hydrogène étant monovalent, il n'est jamais l'atome central...

### Exemples

Déterminer les schémas de Lewis des molécules suivantes :  $H_2O$  ;  $CO_2$  ;  $Cl_2$

Déterminer le schémas de Lewis de l'ion hydroxyde.

Déterminer les schémas de Lewis de  $NH_4^+$ ,  $H_3O^+$  et de  $CH_3O^-$  (dérivé de  $CH_4$ )

## IV.7 - Mésonérie

Lorsque plusieurs représentations de Lewis sont possibles pour une même entité chimique, on parle de *formes mésomères*. La réalité chimique de l'entité est une sorte de combinaison des différentes représentations de Lewis et on parle alors de liaisons délocalisées. Sans rentrer dans le détail du traitement de la mésonérie, on peut retenir que le poids statistique des différents mésomères peut être évalué comme suit (par ordre d'importance décroissant du critère) :

1. De deux mésomères dont un seul vérifie la règle de l'octet, c'est ce dernier qui est très largement le plus probable.
2. Pour deux mésomères qui vérifient la règle de l'octet, le plus probable est celui pour lequel la somme des valeurs absolues des charges formelles est minimale.
3. Pour deux mésomères vérifiant la règle de l'octet et dont la somme des valeurs absolues des charges formelles est identique, le plus probable est celui dont les charges formelles sont portées par l'atome en accord avec son électronégativité (charge formelle négative sur l'atome le plus électronégatif, charge formelle positive sur l'atome le moins électronégatif).

Exemple : trouver toutes les représentations de Lewis possibles pour l'ion nitrite  $\text{NO}_2^-$

Exemples du monoxyde de carbone CO et de l'ozone  $\text{O}_3$

## IV.8 - Hypervalence

À partir de la 3<sup>e</sup> période de la classification périodique, les atomes d'une molécule peuvent s'entourer de plus de 8 électrons de valence. Ce phénomène s'appelle l'**hypervalence**. En pratique, les atomes de phosphore P et de soufre S peuvent s'entourer de 4,5 ou 6 paires de valence et les atomes d'halogène (Cl, Br, I) de 4 à 8 paires de valence. Le phénomène d'hypervalence est en revanche totalement exclus pour les éléments de la 2<sup>e</sup> période.

Exemples :

- molécule d'hexafluorure de soufre ( $\text{SF}_6$ ) où l'atome de soufre est central ;
- molécule de pentachlorure de phosphore ( $\text{PCl}_5$ ) pour lequel les 5 atomes de Cl sont liés au phosphore
- acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) pour lequel l'atome de soufre est central. Des analyses spectroscopiques montrent que la liaison entre S et O sont plus courtes que celles entre S et OH, ce qui mène à présager qu'il s'agit de liaisons doubles.