

Fiche de cours

Structure des entités chimiques

Liaison covalente, schéma de Lewis, polarité, interactions intermoléculaires, solvants et solubilité

définitions · méthodes · ordres de grandeur · pièges

1 ÉLECTRONS DE VALENCE ET LIAISON COVALENTE LOCALISÉE

Définition. Les **électrons de valence** d'un atome sont les électrons de sa couche externe : ce sont les seuls qui interviennent dans la formation des liaisons chimiques. Leur nombre, noté n_v , se lit directement sur la **colonne** occupée par l'élément dans le tableau périodique.

Méthode — compter n_v pour un élément des blocs s et p. Pour les colonnes 1 et 2 (bloc s), n_v est le numéro de colonne. Pour les colonnes 13 à 18 (bloc p), n_v est le numéro de colonne *diminué de dix*. L'hydrogène a $n_v = 1$, l'hélium $n_v = 2$.

Colonne	1	2	13	14	15	16	17	18
n_v	1	2	3	4	5	6	7	8
Exemples	H, Na	Be, Mg	B, Al	C, Si	N, P	O, S	F, Cl, I	Ne, Ar
Liaisons usuelles	1	2	3	4	3	2	1	0

Propriété — nombre usuel de liaisons. Un atome des colonnes 14 à 17 forme en général $8 - n_v$ liaisons covalentes et porte $n_v - (8 - n_v) = 2n_v - 8$ électrons non liants, soit $n_v - 4$ doublets non liants. D'où les valeurs à connaître : C quatre liaisons et aucun doublet non liant, N trois liaisons et un doublet, O deux liaisons et deux doublets, F et Cl une liaison et trois doublets, H une liaison.

Remarque. n_v se lit sur la *colonne*, jamais sur la *période* : le phosphore ($Z = 15$, période 3, colonne 15) a $n_v = 5$ comme l'azote, et non 3. La période ne renseigne que sur la taille de l'atome et sur la possibilité d'un octet étendu.

Remarque. Aucune *structure électronique quantique* n'est au programme de MPSI : ni nombres quantiques, ni orbitales, ni configuration électronique à établir ; tout se lit dans le tableau périodique.

Définition. Une **liaison covalente localisée** entre deux atomes A et B est la mise en commun d'un **doublet liant**, formé de deux électrons et localisé entre les deux noyaux ; on la représente par un trait A–B. Les électrons de valence qui ne participent à aucune liaison s'apparient en **doublets non liants**, également figurés par un trait. La **longueur de liaison** d est la distance d'équilibre entre les noyaux ; l'**énergie de liaison** D_{A-B} est l'énergie à fournir pour rompre une mole de liaisons à l'état gazeux, $A-B(g) \longrightarrow A(g) + B(g)$. Elle est *positive* : rompre une liaison coûte toujours de l'énergie.

Liaison	H–H	C–H	O–H	C–C	C=C	C≡C	C=O	N≡N	I–I
d (pm)	74	109	96	154	134	120	122	110	267
D (kJ·mol ⁻¹)	436	415	463	345	615	835	745	945	151

Propriété — ordres de grandeur à citer. Une longueur de liaison covalente vaut **de 70 à 270 pm**, soit **une centaine de pm** ; une énergie de liaison covalente vaut **quelques centaines de kJ·mol⁻¹** (de 150 à 500 pour les liaisons simples usuelles). À ordre de liaison croissant entre deux mêmes atomes, la liaison *raccourcit* et se *renforce* ; dans une colonne, elle s'allonge et s'affaiblit quand l'atome grossit.

2 ÉTABLIR UN SCHÉMA DE LEWIS

Méthode — les cinq étapes. Pour une entité de charge algébrique z (en unités de charge élémentaire) :

1. **Compter les électrons de valence** de l'entité : $N_e = \sum_i n_v(\text{atome } i) - z$. Un anion *gagne* des électrons, un cation en *perd*. En déduire le nombre de doublets $D = N_e/2$.
2. **Choisir le squelette** : l'atome central est le *moins électronégatif* (jamais l'hydrogène, qui ne fait qu'une liaison) ; les atomes les plus électronégatifs sont périphériques.
3. **Placer une liaison simple** par couple d'atomes liés, puis **compléter l'octet des atomes périphériques** par des doublets non liants.
4. **Placer les doublets restants** sur l'atome central. S'il manque des électrons pour compléter son octet, former une ou plusieurs *liaisons multiples* en déplaçant un doublet non liant d'un atome périphérique.
5. **Calculer les charges formelles** et vérifier que leur somme vaut z .

Définition. La **charge formelle** d'un atome dans un schéma de Lewis est

$$q_F = n_v - n_{nl} - n_\ell$$

où n_v est son nombre d'électrons de valence à l'état isolé, n_{nl} le nombre d'électrons non liants qu'il porte (deux par doublet non liant) et n_ℓ le nombre de liaisons qu'il forme (une liaison double compte pour deux). On la note $\oplus$ ou $\ominus$ à côté de l'atome.

Propriété — contrôle indispensable. $\sum_{\text{atomes}} q_F = z$: la somme des charges formelles est égale à la charge de l'entité. Un schéma qui ne vérifie pas cette égalité est faux.

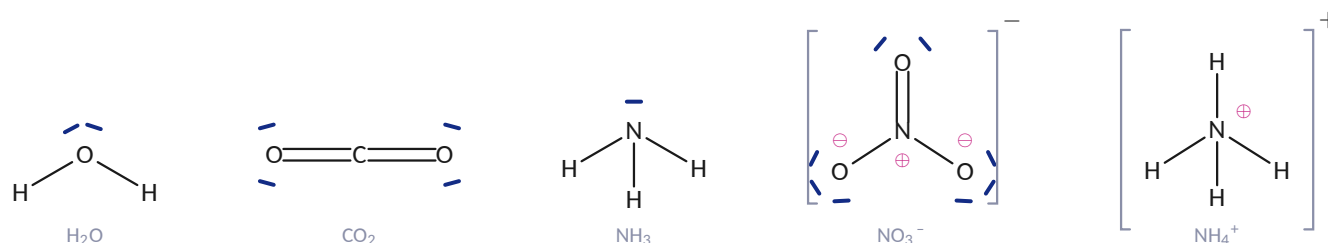


Figure 1 — Schémas de Lewis. Doublets non liants en bleu, charges formelles en rose ; pour un ion, la charge *globale* est portée par le crochet, les charges *formelles* par les atomes.

★ EXEMPLE — l'ion nitrate NO_3^-

$N_e = 5 + 3 \times 6 - (-1) = 24$ électrons, soit $D = 12$ doublets. L'azote, moins électronégatif, est central. Trois liaisons simples (3 doublets) puis complétion des octets des trois oxygènes ($3 \times 3 = 9$ doublets) épuisent les 12 doublets, mais l'azote n'a alors que 6 électrons : on forme une double liaison avec un oxygène. Charges formelles : $q_F(\text{N}) = 5 - 0 - 4 = +1$, $q_F = 6 - 4 - 2 = 0$ pour l'oxygène doublement lié, $q_F = 6 - 6 - 1 = -1$ pour chacun des deux autres ; somme $+1 - 2 = -1 = z$. Schéma validé.

3 RÈGLE DE L'OCTET ET SES ÉCARTS

Théorème — règle de l'octet. Dans un schéma de Lewis, un atome tend à s'entourer de **huit électrons de valence** (quatre doublets, liants ou non), configuration de l'élément de la colonne 18 de sa période. L'hydrogène et l'hélium obéissent à la **règle du duet** (deux électrons).

Propriété — les trois écarts à connaître. La règle de l'octet est un modèle, pas une loi. Ses écarts sont de trois types.

- **Octet incomplet** (*lacune électronique*) : Be (4 électrons dans BeCl_2), B et Al (6 électrons dans BF_3 , AlCl_3). Ces entités sont de bons *accepteurs* de doublet.
- **Octet étendu** (*hypervalence*) : réservé aux éléments de la *période 3 ou au-delà* (Si, P, S, Cl, Br, I, Xe), plus gros et capables de s'entourer de 10 ou 12 électrons : PCl_5 (10), SF_6 (12), SO_2 , H_2SO_4 , H_3PO_4 .
- **Nombre impair d'électrons** : un électron reste célibataire, l'entité est un *radical*, très réactif : NO (11 électrons de valence), NO_2 (17).

Remarque — la période 2 ne déroge jamais par excès. C, N, O, F ne dépassent *jamais* l'octet : un schéma où l'azote fait cinq liaisons, ou l'oxygène trois liaisons et deux doublets, est faux. Dans HNO_3 l'azote fait quatre liaisons et porte $q_F = +1$.

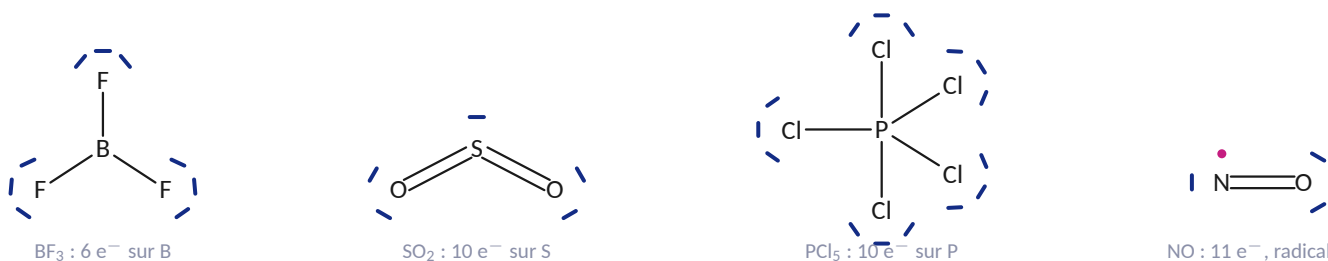


Figure 2 — Les trois types d'écarts à la règle de l'octet. L'électron célibataire de NO est figuré par un point.

4 GÉOMÉTRIE DES ENTITÉS

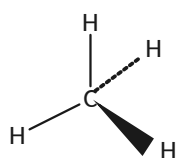
Propriété — géométrie et minimisation d'énergie. Les doublets de la couche de valence de l'atome central sont des zones de forte densité électronique : ils se repoussent mutuellement. La géométrie *observée* est celle qui **minimise l'énergie de l'entité**, c'est-à-dire celle qui écarte le plus possible ces doublets les uns des autres. On retrouve ainsi les dispositions les plus symétriques compatibles avec le nombre de doublets portés par l'atome central.

✖ **ATTENTION** — Ce qui est exigible en MPSI

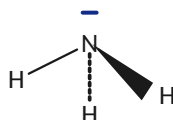
En MPSI, la **géométrie d'une entité est donnée** : elle est fournie par l'énoncé ou par l'expérience. On n'attend pas la mise en œuvre d'une méthode de prévision de type VSEPR, seulement l'*association qualitative* entre la géométrie observée et la minimisation de l'énergie. En revanche, savoir *exploiter* une géométrie donnée — en particulier pour conclure sur la polarité — est pleinement exigible.

Géométrie donnée	Angle	Exemples	Polaire ?
linéaire	180°	CO ₂ , HCN, BeCl ₂ , C ₂ H ₂	selon la symétrie
triangulaire plane	120°	BF ₃ , SO ₃ , H ₂ CO, CO ₃ ²⁻	BF ₃ , SO ₃ : non
coudée	104,5° à 120°	H ₂ O, H ₂ S, SO ₂ , O ₃	oui
tétraédrique	109,5°	CH ₄ , CCl ₄ , NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻	non si les 4 sommets sont identiques
pyramidale à base triangulaire	≈ 107°	NH ₃ , PCl ₃ , H ₃ O ⁺	oui
bipyramidale / octaédrique	90°, 120°	PCl ₅ , SF ₆	non

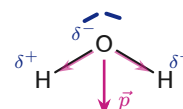
Notation. La **représentation de Cram** traduit la géométrie dans le plan de la feuille : un trait plein pour une liaison dans le plan, un triangle plein pour une liaison vers l'avant, un trait hachuré ou pointillé pour une liaison vers l'arrière.



CH₄ tétraédrique



NH₃ pyramidale



H₂O : $p = 1,85 \text{ D}$

Figure 3 — Représentation de Cram et composition vectorielle des moments dipolaires de liaison dans l'eau (convention $\vec{p}$ orienté du pôle — vers le pôle +).

5 ÉLECTRONÉGATIVITÉ, LIAISON POLARISÉE, MOMENT DIPOLAIRE

Définition. L'**électronégativité** χ d'un élément mesure son aptitude à attirer vers lui le doublet d'une liaison covalente qu'il forme. C'est un nombre sans dimension ; l'échelle la plus employée est celle de *Pauling*.

Propriété — évolution dans le tableau. χ **croît de gauche à droite** le long d'une période et **décroît de haut en bas** le long d'une colonne. Le fluor est l'élément le plus électronégatif ($\chi = 3,98$), les alcalins les moins électronégatifs. Retenir : $\chi(\text{F}) > \chi(\text{O}) > \chi(\text{N}) \approx \chi(\text{Cl}) > \chi(\text{C}) \approx \chi(\text{S}) > \chi(\text{H}) > \chi(\text{métaux})$.

Notation. Valeurs de Pauling à retenir : Na 0,93 ; Mg 1,31 ; Al 1,61 ; P 2,19 ; H 2,20 ; C 2,55 ; S 2,58 ; I 2,66 ; Br 2,96 ; N 3,04 ; Cl 3,16 ; O 3,44 ; F 3,98.

Définition. Une liaison A–B est **polarisée** lorsque $\chi(\text{A}) \neq \chi(\text{B})$: le doublet liant est déplacé vers l'atome le plus électronégatif, qui porte une charge partielle $-\delta e$, l'autre portant $+\delta e$ (avec $0 < \delta < 1$ et $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$). On la modélise par un **dipôle électrostatique** de moment dipolaire

$$\vec{p} = \delta e \vec{d}$$

où $\vec{d}$ est le vecteur qui va de l'atome δ^- vers l'atome δ^+ et d la longueur de la liaison.

✖ **ATTENTION** — Convention d'orientation

On adopte dans tout ce chapitre la **convention de l'électrostatique** : $\vec{p}$ est orienté **du pôle — vers le pôle +**, comme pour le dipôle $\vec{p} = q\vec{N}P$. Certains ouvrages de chimie fléchent au contraire du δ^+ vers le δ^- . Le contenu physique — existence, norme, axe — est le même ; *seule l'orientation du dessin change*. Il faut donc toujours préciser la convention retenue.

Propriété — pourcentage ionique. δ se mesure : $\delta = \frac{p}{e d}$, et l'on appelle **pourcentage ionique** la quantité 100δ . Repères : $\Delta\chi < 0,4$, liaison quasi apolaire ; $0,4 < \Delta\chi < 1,7$, liaison polarisée ; $\Delta\chi > 1,7$, caractère ionique dominant. Le moment dipolaire s'exprime en **debye** : $1 \text{ D} = 3,336 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$; deux charges $\pm e$ distantes de 100 pm donnent 4,8 D.

Théorème — molécule polaire. Le moment dipolaire permanent d'une molécule est la **somme vectorielle** des moments dipolaires de ses liaisons :

$$\vec{p} = \sum_{\text{liaisons}} \vec{p}_i.$$

La molécule est **polaire** si $\vec{p} \neq \vec{0}$, **apolaire** sinon. **Une molécule dont toutes les liaisons sont polarisées peut être apolaire** : si la géométrie est suffisamment symétrique, les moments de liaison se compensent. C'est le cas de CO_2 (linéaire symétrique), CCl_4 et CH_4 (tétraédriques), BF_3 et SO_3 (triangulaires planes), SF_6 (octaédrique).

Notation. Moments dipolaires en D : HF 1,83 ; HCl 1,11 ; HBr 0,83 ; HI 0,45 ; H_2O 1,85 ; NH_3 1,47 ; SO_2 1,63 ; CO 0,11 ; CO_2 , CCl_4 , CH_4 , BF_3 , SF_6 : 0.

6 INTERACTIONS ENTRE ENTITÉS

Définition. Les **interactions de van der Waals** sont des interactions *attractives* de faible portée entre entités électriquement neutres. Leur énergie varie en $1/r^6$. On en distingue trois contributions :

- **Keesom** : dipôle permanent $\leftrightarrow$ dipôle permanent (entre molécules polaires) ;
- **Debye** : dipôle permanent $\leftrightarrow$ dipôle induit (une molécule polaire déforme le nuage électronique d'une voisine) ;
- **London** (dispersion) : dipôle instantané $\leftrightarrow$ dipôle induit. *Universelle* : elle existe même entre entités apolaires, et c'est souvent la contribution dominante.

Propriété — ce qui fait varier London. L'interaction de London croît avec la **polarisabilité** α de l'entité, donc avec son nombre d'électrons (dans une famille, avec M) et avec la **surface de contact** entre molécules. D'où deux règles : dans une série homologue $T_{\text{éb}}$ croît avec M ; à masse molaire égale, un isomère *ramifié*, plus compact, bout plus bas qu'un isomère linéaire.

Définition. Une **liaison hydrogène** est l'interaction $\text{A}-\text{H} \cdots \text{B}$ entre un hydrogène *porté par* un atome A petit et très électronégatif (F, O, N) et un doublet non liant d'un atome B lui aussi très électronégatif (F, O, N). Elle est **directionnelle** et bien plus forte qu'une interaction de van der Waals.

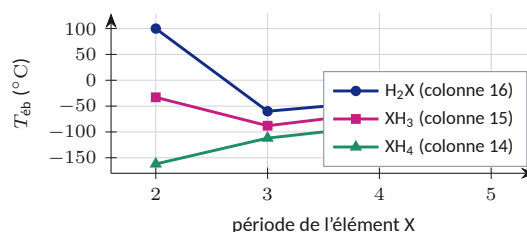
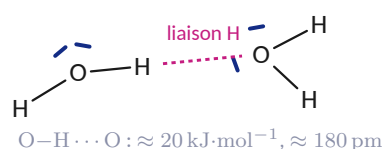


Figure 4 — Liaison hydrogène entre deux molécules d'eau, et températures d'ébullition des hydrures. La colonne 14, apolaire, suit la seule croissance de London avec M ; H_2O et NH_3 sont anormalement hauts : signature de la liaison hydrogène.

■ FORMULAIRE — Les ordres de grandeur énergétiques à citer

- Liaison covalente : 150 à $500 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (jusqu'à 945 pour $\text{N}\equiv\text{N}$).
- Liaison hydrogène : 10 à $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (environ $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$).
- Interactions de van der Waals : 1 à $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Agitation thermique : $RT = 2,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 298 K — du même ordre que van der Waals, d'où la volatilité des corps purs apolaires légers.

7 SOLVANTS MOLÉCULAIRES

Définition. Un **solvant** est le constituant très majoritaire d'une solution. On le caractérise par trois grandeurs.

- Son **moment dipolaire** p : il mesure la polarité de la molécule, donc son aptitude à interagir avec des entités chargées ou polaires (solvatation).
- Sa **permittivité relative** ϵ_r (sans dimension) : dans un milieu de permittivité relative ϵ_r , la force de Coulomb entre deux ions est **divisée par** ϵ_r . Un solvant de ϵ_r élevée *dissocie* les paires d'ions.
- Son **caractère protogène** : un solvant est **protique** s'il possède un atome d'hydrogène lié à O, N ou F — il peut alors *donner* une liaison hydrogène ; il est **aprotique** sinon.

Solvant	eau	éthanol	acétone	DMSO	dichloro-méthane	benzène	cyclo-hexane
p (D)	1,85	1,69	2,88	3,96	1,60	0	0
ϵ_r	78,4	24,5	20,7	46,7	8,9	2,3	2,0

Notation. Eau et alcools sont **polaires protiques**; acétone, DMSO, DMF et acétonitrile **polaires aprotiques**; le dichlorométhane est peu polaire et aprotique; benzène, toluène, cyclohexane, hexane et CCl_4 sont **apolaires**.

Définition. La **dissolution** se décompose en trois étapes de pensée : (i) **rupture** des interactions au sein du soluté (énergie réticulaire pour un solide ionique, van der Waals ou liaisons hydrogène pour un solide moléculaire), coûteuse; (ii) **dispersion** des entités; (iii) **solvatation** — chaque entité dissoute s'entoure de molécules de solvant, avec lesquelles elle crée de nouvelles interactions, libératrices d'énergie. Dans l'eau on parle d'**hydratation**.

Propriété — le bilan décide. La dissolution est d'autant plus favorable que l'énergie libérée par la solvatation compense l'énergie dépensée à la rupture. D'où « **qui se ressemble se dissout** » : un soluté polaire ou ionique se dissout dans un solvant polaire de ε_r élevée, un soluté apolaire dans un solvant apolaire. Deux solvants sont **miscibles** lorsqu'ils développent entre eux des interactions comparables à celles qu'ils développaient chacun avec lui-même (eau et éthanol, tous deux protiques), et non miscibles sinon (eau et cyclohexane).

★ EXEMPLE — dissolution du chlorure de sodium

Détruire le cristal coûte l'énergie réticulaire, $788 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; hydrater les ions libère -406 et $-378 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le bilan, $788 - 406 - 378 = 4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, est *minuscule* devant chacun des termes : c'est cette quasi-compensation de deux très grands nombres qui rend NaCl très soluble ($s = 6,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), et c'est pourquoi tout change d'un sel à l'autre.

Définition. La **solubilité** s d'une espèce dans un solvant, à température donnée, est la quantité maximale dissoluble par litre de solution; au-delà la solution est *saturée*. Elle s'exprime en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ou en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Propriété — rôle de ε_r , quantitativement. Deux ions $\pm e$ distants de r dans un milieu de permittivité relative ε_r ont une énergie d'interaction $\mathcal{E} = -e^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon_r r)$, soit, par mole de paires et pour $r = 276 \text{ pm}$ (paire Na^+/Cl^-) : $-503 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans le vide, $-6,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans l'eau ($\varepsilon_r = 78,4$) — **l'agitation thermique** ($RT = 2,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) **suffit alors à séparer les ions** —, mais encore $-250 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans le cyclohexane ($\varepsilon_r = 2,0$), où les ions restent appariés et le sel insoluble.

8 SAVOIR-FAIRE DU CHAPITRE

► SAVOIR-FAIRE

- Lire n_v sur la colonne du tableau périodique; en déduire le nombre usuel de liaisons et de doublets non liants; citer les ordres de grandeur des longueurs (100 pm) et des énergies (quelques centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) de liaison.
- Établir le schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion des blocs s et p, calculer les charges formelles et contrôler leur somme; identifier et nommer un écart à la règle de l'octet.
- Comparer deux électronégativités par les positions dans le tableau; prévoir la polarisation d'une liaison et placer δ^+ et δ^- ; calculer δ à partir de p et d , et réciproquement.
- À partir d'une géométrie *donnée*, construire la somme vectorielle des moments de liaison, conclure sur le caractère polaire ou apolaire, et donner direction et sens de $\vec{p}$.
- Identifier les interactions entre deux entités données et citer leurs ordres de grandeur énergétiques.
- Interpréter l'évolution d'une série de températures de changement d'état (masse molaire, ramification, liaison hydrogène).
- Classer un solvant (polaire protique, polaire aprotique, apolaire) à partir de p , ε_r et de sa formule; en déduire miscibilité et pouvoir solvant; interpréter une solubilité par un bilan rupture / solvatation.

✖ PIÈGES

- Lire n_v sur la *période*; oublier d'ajouter (anion) ou de retrancher (cation) les charges dans $N_e = \sum n_v - z$; omettre les charges formelles ou les confondre avec la charge globale de l'ion.
- Faire déroger un élément de la période 2 à l'octet par excès (N ne fait jamais cinq liaisons); à l'inverse, refuser l'octet étendu à P et S, ou la lacune à B.
- Conclure « molécule polaire » dès qu'une liaison est polarisée : CO_2 , CCl_4 , BF_3 , SF_6 ont des liaisons polarisées et $\vec{p} = \vec{0}$.
- Additionner les moments de liaison comme des *nombres* : ce sont des vecteurs, et la géométrie donnée sert à les projeter. Ne pas préciser la convention d'orientation de $\vec{p}$, ou en changer en route.
- Confondre la liaison hydrogène ($20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et la liaison covalente O-H ($463 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$); invoquer une liaison hydrogène sans donneur (il faut un H *porté par* N, O ou F : l'acétone en accepte, n'en donne pas).
- Confondre *polarité* et *polarisabilité* : I_2 est apolaire et très polarisable.
- Expliquer une solubilité par la seule polarité, en oubliant le coût de la rupture ou l'apport de la solvatation.
- Parler d'orbitales, d'hybridation ou de mésomérie : **hors programme en MPSI**, de même que la méthode VSEPR, la géométrie étant donnée.