

DE LA STRUCTURE À L'ÉLECTRONÉGATIVITÉ DES ENTITÉS ET À LA POLARITÉ DES MOLÉCULES

I. LES MOLÉCULES ET LES IONS, ENTITÉS PLUS STABLES CHIMIQUEMENT

1. RAPPEL SUR LA STABILITÉ D'UN ION MONOATOMIQUE ET D'UNE MOLÉCULE

* On rappelle qu'un atome est constitué

- d'un **noyau** contenant des **neutrons** de charge neutre et des **protons** de charge positive $+e$;
- d'**électrons** situés hors du noyau de charge électrique négative $-e$, avec $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C la charge électrique élémentaire.

* Comme l'atome est **électriquement neutre**, il comporte autant de protons que d'électrons. Le nombre de protons est noté Z , c'est le numéro atomique de l'atome (ou nombre de charges).

* Les électrons forment ce que l'on appelle un **cortège électronique** à l'extérieur du noyau et se répartissent sur plusieurs couches :

Couches électroniques :

- La première couche ($n = 1$), notée **K**, peut contenir jusqu'à **2** électrons.
- La deuxième couche ($n = 2$), notée **L**, peut contenir jusqu'à **8** électrons.
- La troisième couche ($n = 3$), notée **M**, peut contenir jusqu'à **18** électrons.

* **Remarque** : il existe encore d'autres couches électroniques qui ne seront pas abordées ici, car on se limite aux atomes des 3 premières périodes de la classification périodique ($Z \leq 18$).


* Chacune de ces couches est à son tour composée d'une ou plusieurs **sous-couches**, dont le nom commence par le numéro de la couche à laquelle elles appartiennent :

Sous-couches électroniques :

- Sous-couche **1s** pour K.
- Sous-couches **2s** et **2p** pour L.
- Sous-couches **3s**, **3p** et **3d** pour M.

* Les sous-couches **1s**, **2s** et **3s** peuvent contenir jusqu'à **2** électrons. Les sous-couches **2p** et **3p** peuvent contenir jusqu'à **6** électrons. La sous-couche **3d** quant à elle peut contenir jusqu'à **10** électrons, mais son remplissage dépasse le cadre de ce cours.

* On indique le nombre d'électrons présents dans une sous-couche en mettant un **exposant** égal à ce nombre sur la sous-couche, par exemple $2p^4$ (4 électrons dans la sous-couche 2p).

* On appelle **électrons de valence** les électrons situés sur la dernière couche en cours de remplissage, aussi appelée couche (électronique) externe. Lorsque la couche externe est remplie, on dit qu'elle est **saturée** (pour plus de détails, **se référer à la fiche de seconde** :  Cortège électronique de l'atome et classification périodique).

Exemple :

Le carbone C, de numéro atomique $Z = 6$, a une configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^2$. La couche externe du

électronique de la couche externe est aussi appelée valence.

* Les atomes dont la couche externe est saturée sont **stables** et n'ont pas tendance à établir de liaisons avec d'autres atomes. Ce sont les **gaz rares** (ou gaz nobles), situés dans la dernière colonne de la classification périodique. Ils ont une valence en ns^2np^6 (sauf l'hélium qui a une valence en $1s^2$).

* Les autres atomes cherchent à **obtenir la configuration électronique du gaz rare le plus proche** dans le tableau périodique, c'est-à-dire qu'ils cherchent à **saturer leur couche électronique externe**. Pour cela, les atomes vont :

- soit perdre (respectivement gagner) un ou plusieurs électrons externes et devenir ainsi un **ion positif/cation** (respectivement un **ion négatif/anion**) ;
- soit **mettre en commun** des électrons externes en créant des **liaisons covalentes** et former ainsi des **molécules**.

2. IONS MONOATOMIQUES : CONFIGURATION ÉLECTRONIQUE

* Cas des **anions** : ajouter un ou plusieurs électrons de valence en respectant les règles de remplissage.

Exemple de l'ion chlorure Cl^- :

Cl : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$;

Cl^- : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

* Cas des **cations** : enlever un ou plusieurs électrons de valence.

Pour aller plus loin (hors programme) : en général, les électrons de valence de la sous-couche d'énergie la plus élevée sont les plus faciles à arracher. L'énergie d'une sous-couche augmente avec n et la lettre désignant la sous-couche selon $E(nd) > E(np) > E(ns)$.

Exemple de l'ion sodium Na^+ :

Na : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

Na^+ : $1s^2 2s^2 2p^6$

3. MOLÉCULES : RÈGLES DU DUET ET DE L'OCTET

* On rappelle les **règles du duet et de l'octet**

(**abordées en seconde ici** :  De l'atome vers des entités plus stables chimiquement : les molécules et les ions) :



Règles du duet et de l'octet :

- Les atomes dont le numéro atomique est proche de $Z = 2$ dans la classification périodique vont chercher à obtenir une couche externe saturée en duet (valence en $1s^2$, celle de l'hélium).
- Les autres atomes ($Z \geq 4$) cherchent à obtenir une couche externe saturée en octet (valence en ns^2np^6).

Exemple :

Dans la molécule de méthane CH_4 , les atomes d'hydrogène sont monovalents (ils réalisent chacun une liaison covalente avec C) et l'atome de carbone est tétravalent (il réalise quatre liaisons covalentes avec ses voisins H). Une **liaison covalente résultant de la mise en commun d'une paire d'électrons**, chaque atome H est entouré de 2 électrons et satisfait à la règle du duet. L'atome C est entouré de 8 électrons et satisfait à la règle de l'octet.

4. STABILITÉ D'UN ION POLYATOMIQUE



Ion polyatomique :

Un ion polyatomique est un groupement d'atomes ayant gagné ou perdu un ou plusieurs électrons.

* En quelque sorte, un ion polyatomique est à une molécule ce qu'un ion monoatomique est à un atome.

* On donne ci-dessous quelques exemples d'ions polyatomiques couramment rencontrés :

- Ion sulfate SO_4^{2-} ;
- Ion ammonium NH_4^+ ;
- Ion permanganate MnO_4^- ;
- Ion hydroxyde HO^- ;
- Ion hydronium H_3O^+ (aussi appelé ion oxonium) ;
- Ion nitrate NO_3^- ;
- Ion oxyde O^{2-} .


II. REPRÉSENTATION DE LEWIS DES MOLÉCULES ET DES IONS

1. RAPPEL SUR LA REPRÉSENTATION DE LEWIS D'UNE MOLÉCULE



Représentation de Lewis :

La représentation de Lewis d'une molécule est une représentation bidimensionnelle de la configuration électronique externe (valence) de celle-ci. Elle fait apparaître tous les atomes de la molécule ainsi que tous les électrons de valence sous la forme de doublets liants et de doublets non liants.

* Voir **la fiche** :  De l'atome vers des entités plus stables chimiquement : les molécules et les ions où l'exemple de la molécule de dichlore Cl_2 est donné.

* En plus des molécules, les ions polyatomiques ont aussi une représentation de Lewis.

2. REPRÉSENTATION DE LEWIS D'UNE MOLÉCULE OU D'UN ION POLYATOMIQUE

* On donne ici une méthode permettant d'obtenir la représentation de Lewis d'une molécule ou d'un ion polyatomique :

⚠ Méthode :

1. Écrire la configuration électronique de valence de chaque atome.
2. Pour un atome donné, on note n_v son nombre d'électrons de valence quand il est **isolé** (c'est-à-dire pas en tant que membre de l'entité finale qu'on souhaite représenter). On note z la charge de l'entité :
 - $z > 0$ dans le cas d'un cation ;
 - $z < 0$ dans le cas d'un anion ;
 - $z = 0$ dans le cas d'une molécule.

Le nombre total d'électrons de valence de l'entité vaut alors : $x = \sum_{\text{atomes}} n_v - z$

3. L'entité peut former $n_t = \frac{x}{2}$ doublets au total (liants et non liants).
4. Réaliser l'enchaînement des atomes permettant de placer tous les doublets liants en respectant la valence des atomes.
5. Compléter avec les doublets non liants pour que les atomes satisfassent à la règle de l'octet (ou du duet pour H).
6. Calculer les charges formelles sur chaque atome. Soit C_F la charge formelle d'un atome donné dans l'entité. On a $C_F = n_v - n_\ell$, où :
 - n_v est le nombre d'électrons de valence de l'atome isolé ;
 - n_ℓ est le nombre d'électrons entourant l'atome quand il est lié à d'autres atomes dans l'entité. Un **doublet liant** compte pour **1** électron et un **doublet non liant** compte pour **2** électrons.

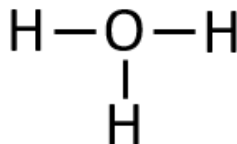
Vérifier qu'on a bien $\sum_{\text{atomes}} C_F = z$.

7. Si plusieurs représentations de Lewis ont été ainsi obtenues, on choisit la plus plausible sur la base d'arguments électrostatiques :
 - le moins de charges formelles possible ;
 - charges formelles de même signe les plus éloignées possible.

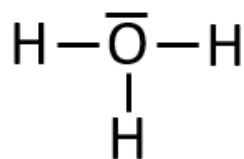
* **Pour aller plus loin (hors programme)** : dans la méthode ci-dessus, si x est impair, il existe un ou plusieurs électrons célibataires dans l'entité. Tous les atomes constituant l'entité ne respectent pas la règle de l'octet : ce sont les limites de la théorie de Lewis. Ces limites seront davantage explicitées dans les études supérieures.

* **Exemple de l'ion polyatomique H_3O^+** :

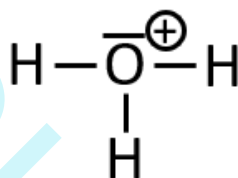
1. L'atome H a pour configuration électronique $1s^1$ ($n_v = 1$) et l'atome O a $1s^2 2s^2 2p^4$ ($n_v = 2 + 4 = 6$).
2. Cet ion a une charge "+" donc $z = 1$. On en déduit le nombre total d'électrons de valence de l'entité : $x = \sum_{\text{atomes}} n_v - z = (3 \times 1 + 6) - 1 = 8$.
3. Le nombre total de doublets dans l'ion oxonium est donc $n_t = \frac{8}{2} = 4$.
4. Chaque atome d'hydrogène peut former une liaison covalente :



il lui en manque 2 pour respecter l'octet. On lui ajoute donc un doublet non liant (pour atteindre $n_t = 4$) :

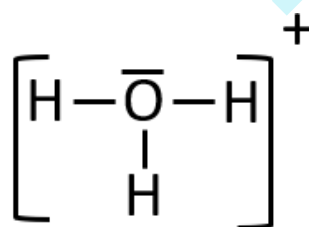


6. Avec la représentation ci-dessus, chaque atome d'hydrogène a un $n_\ell = 1$ (un seul doublet liant) et l'atome d'oxygène a un $n_\ell = 3 \times 1 + 1 \times 2 = 5$ (3 doublets liants et un doublet non liant qui compte pour 2 électrons). Cela nous permet de calculer les charges formelles sur chaque atome. Pour l'atome H on a $C_F = 1 - 1 = 0$ et pour l'atome O on a $C_F = 6 - 5 = 1$. Il faut donc placer une charge positive sur l'atome O, qui correspond au "+" dans l'ion polyatomique H_3O^+ . D'autre part, on a bien $\sum_{\text{atomes}} C_F = 0 + 0 + 0 + 1 = 1 = z$.



7. Ici il n'y a pas d'autre représentation de Lewis possible pour l'ion H_3O^+ . Ceci n'est pas toujours le cas : par exemple, pour la molécule de dioxyde de soufre SO_2 , on trouve trois représentations de Lewis possibles, dont une sans charges formelles plus probable que les autres, qui elles ont des charges formelles.

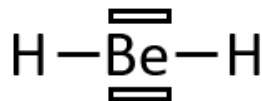
Finalement, la représentation de Lewis de l'ion oxonium est comme suit (**on ne fait pas apparaître les charges formelles, seulement la charge totale de l'ion, qu'on aura placée à l'extérieur de crochets**) :



3. LACUNE ÉLECTRONIQUE

* En réalité, **le duet et l'octet ne sont pas toujours atteints**. Par exemple, le beryllium Be, de numéroatomique $Z = 4$ (2^{ème} colonne du tableau périodique, famille des alcalino-terreux), a une valence en $2s^2$. Il n'a donc pas d'électron célibataire pouvant être engagé dans une liaison covalente, les électrons de sa sous-couche 2s étant appariés.

* Cependant, on peut imaginer un état excité de l'atome où ses électrons de valence se situeraient sur des sous-couches différentes et où l'atome aurait une valence en $2s^1 2p^1$ (un électron de la sous-couche 2s a migré sur la sous-couche 2p en gagnant de l'énergie). Dans cet état, le beryllium a deux électrons célibataires qui lui permettent de former deux liaisons covalentes. En les réalisant, il serait entouré par 4 électrons, il lui en manquerait donc encore 4 pour atteindre l'octet. Les deux paires d'électrons qui lui manquent sont appelées **lacunes électroniques** et sont représentées par des cases vides :



⚠ Définition

Une lacune électronique correspond à une paire d'électrons en moins par rapport aux règles du duet et de l'octet.

* Un autre exemple peut être donné avec l'ion H^+ de valence $1s^0$. Cet ion n'a plus d'électron, il présente un **déficit électronique** par rapport à la règle du duet. La paire d'électrons qui lui manque pour atteindre le duet est ici aussi représentée par une case vide indiquant une lacune électronique.

III. PRÉVISION DE LA GÉOMÉTRIE DES MOLÉCULES ET DES IONS POLYATOMIQUES

1. THÉORIE VSEPR

* L'acronyme anglais **VSEPR** signifie *Valence Shell Electron Pairs Repulsion*, soit répulsion des paires d'électrons de la couche de valence. La théorie VSEPR (aussi appelée théorie de Gillespie) permet de connaître la **géométrie d'une entité polyatomique en connaissant sa représentation de Lewis**. Elle repose sur le fait que la géométrie d'une telle entité est imposée par le **nombre de doublets d'électrons qui entourent un atome central noté A**. Ces paires d'électrons, qu'elles soient liantes ou non liantes, se repoussent (forces coulombiennes répulsives). La géométrie adoptée par l'entité est alors celle **minimisant les répulsions électroniques**. Les **distances** entre les différents doublets doivent donc être **maximales**.

* On note **X** les voisins de l'atome central **A** et **n** leur nombre. On note **m** le nombre de paires non liantes (notées **E**) qui entourent A. On peut décrire l'environnement de l'entité chimique par la formule AX_nE_m . C'est alors la valeur $n + m$ qui déterminera la géométrie de la molécule. Avoir écrit la formule de Lewis au préalable est donc indispensable pour déterminer la géométrie d'une molécule.

* Exemple :

La molécule d' H_2O est donc de la forme AX_2E_2 : l'atome central est O, les atomes voisins sont les deux atomes H et il y a deux paires non liantes (doublets non liants) entourant O.

2. DIFFÉRENTES GÉOMÉTRIES

* On retiendra les géométries suivantes :

| | |
|-------------|---|
| $n + m = 2$ | Géométrie linéaire |
| $n + m = 3$ | Géométrie trigonale plane |
| $n + m = 4$ | Géométrie tétraédrique |
| $n + m = 5$ | Géométrie bipyramidale à base triangulaire |
| $n + m = 6$ | Géométrie bipyramidale à base carrée ou octaédrique |

* Ces géométries doivent ensuite être déclinées suivant le nombre **n** de voisins X et le nombre **m** de paires d'électrons non liantes E. Les doublets non liants ne sont pas représentés par des tirets (mais par des sortes de bulles allongées) car ils sont moins localisés que les doublets liants.

* Les entités polyatomiques comportant deux atomes ont une géométrie linéaire (O_2 , CO, HCl).

3. EXEMPLES

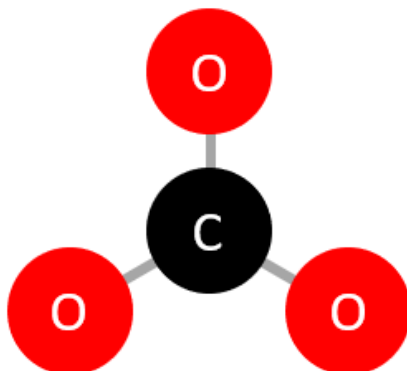
* $n + m = 2$:

- AX_2E_0 géométrie **linéaire** (CO_2)

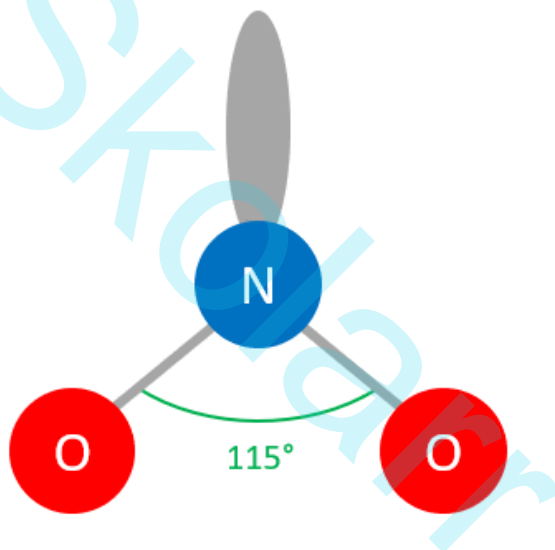


* $n + m = 3$:

- AX_3E_0 géométrie **trigonale plane** (CO_3^{2-})

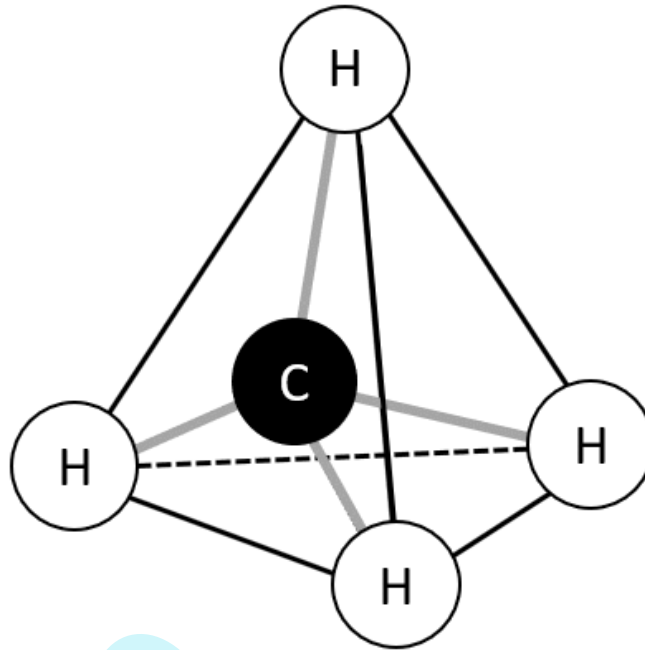


- AX_2E_1 géométrie **coudée** (NO_2^-)

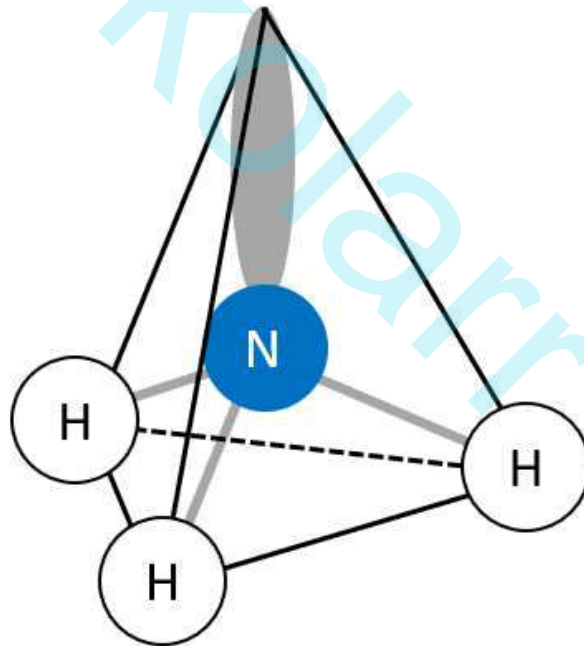


* $n + m = 4$:

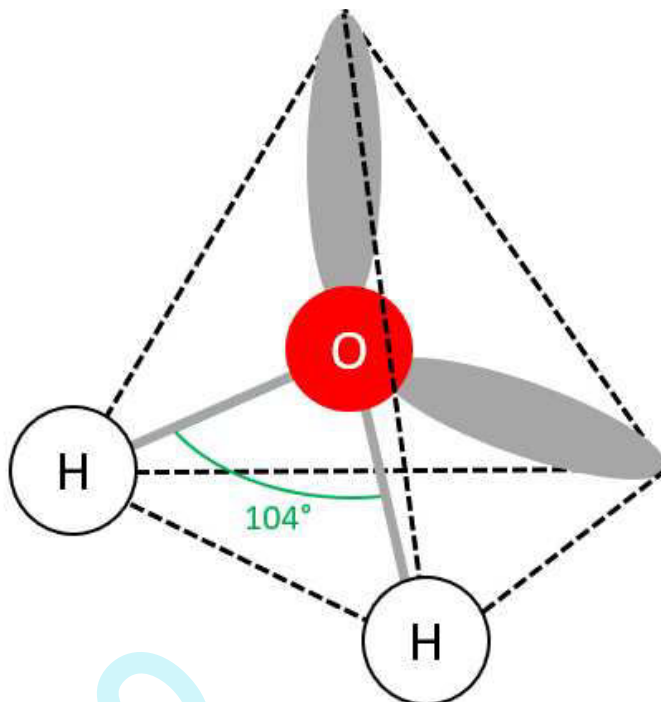
- AX_4E_0 **tétraèdre** (CH_4)



- AX_3E_1 pyramide à base triangulaire (NH_3)



- AX_2E_2 géométrie coudée (H_2O)



* etc.

4. Autres représentations spatiales

* Pour tenir compte de la disposition spatiale des liaisons d'une molécule ou d'un ion polyatomique, la **représentation de Cram** (moins complète que la théorie VSEPR) peut également être utilisée en classe de première. On indique alors :

- par un trait les liaisons situées dans le plan de la feuille ;
- par un triangle plein celles situées en avant du plan ;
- par un triangle hachuré celle situées en arrière du plan.

* **Pour aller plus loin (hors programme)** : il existe d'autres types de représentations comme par exemple la *représentation de Fisher* ou la *représentation de Haworth* qui sont utilisées pour étudier les molécules cycliques comme les glucides, ou la *représentation de Newman* qui est une projection.

IV. ÉLECTRONÉGATIVITÉ, LIAISON POLARISÉE ET POLARITÉ D'UNE MOLÉCULE

1. NOTION D'ÉLECTRONÉGATIVITÉ

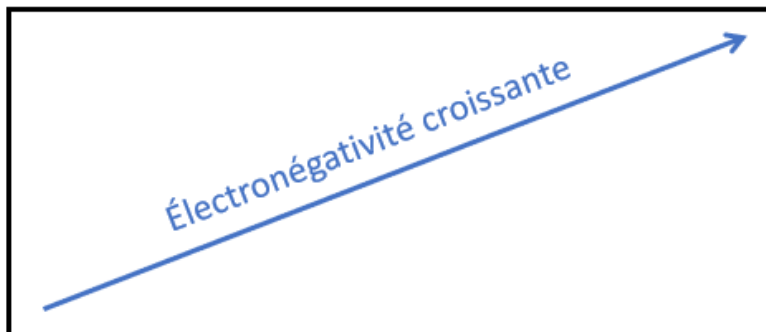
⚠ Électronégativité :

- L'électronégativité est une grandeur relative (sans unité) mesurant l'aptitude d'un atome B à attirer vers lui les électrons d'une liaison qui le lie à un atome A voisin.
- Il existe plusieurs échelles permettant d'affecter une valeur d'électronégativité aux atomes (échelle de Mulliken, échelle de Pauling).

* **Evolution générale de l'électronégativité dans la classification périodique des éléments :**

- Sur une période donnée, l'électronégativité augmente lorsqu'on se déplace de gauche à droite.
- Dans une colonne donnée, l'électronégativité augmente lorsqu'on se déplace de bas en haut.
- Ainsi, l'élément le plus électronégatif est le fluor F (la colonne des gaz rares est exclue de cette considération, les gaz rares étant peu électronégatifs).

Tableau périodique des éléments



2. LIAISON POLARISÉE

⚠ Liaison polarisée :

Une liaison covalente est polarisée dès que les deux atomes liés ont des électronégativités différentes, ce qui est le cas généralement quand les deux atomes impliqués dans la liaison sont différents.

* **Exemple de liaison polarisée "classique" :**

Prenons comme exemple la molécule de chlorure d'hydrogène HCl. Le chlore étant plus électronégatif que l'hydrogène, les électrons de la liaison covalente entre H et Cl sont plus attirés par Cl que par H. Si on zoomait sur le doublet d'électrons liant H et Cl, on constaterait localement un excès de charges négatives sur Cl ($-q$) et un défaut de charges négatives (ou encore un excès de charges positives) sur H ($+q$). La liaison est alors équivalente à un doublet de charges ($-q, +q$) séparées d'une distance d , soit un **dipôle électrique**. La liaison est dite polarisée.

* Les charges $-q$ et $+q$, où $q > 0$, sont appelées **charges partielles**, car on peut écrire $q = \delta \cdot e$, où $0 \leq \delta < 1$ et e est la charge électrique élémentaire valant $1,6 \cdot 10^{-19}$ C. On note parfois $\delta^+ = +q$ et $\delta^- = -q$ les charges partielles.

⚠ Moment dipolaire \vec{p} :

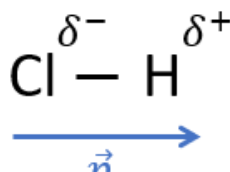
• On note \vec{p} le moment dipolaire d'une liaison covalente polarisée. C'est un vecteur colinéaire à la liaison et orienté du pôle négatif vers le pôle positif de la liaison (qui est équivalente à un dipôle électrique).

• La norme de ce vecteur est proportionnelle à la distance entre les deux pôles et à la valeur absolue de la charge d'un des pôles : $p = \|\vec{p}\| = d \cdot |q| = d \cdot \delta \cdot e$.

• La norme p du moment dipolaire s'exprime en Debye (D), où $1 \text{ D} = 3,33564 \cdot 10^{-30}$ C.m. Les valeurs typiques de moments dipolaires pour les molécules diatomiques sont entre 0 et 11 D.

• Une liaison covalente est d'autant plus polarisée que son moment dipolaire a une norme élevée. Une liaison n'est pas polarisée si et seulement si son moment dipolaire est nul.

* Moment dipolaire \vec{p} de la liaison entre H et Cl dans la molécule de chlorure d'hydrogène :



* **Exemple de liaison non polarisée :**

La liaison entre les atomes d'azote dans la molécule N_2 est quant à elle non polarisée car les atomes liés sont les mêmes et ils ont donc les mêmes électronégativités.

* **Exemple de liaison "très" polarisée : la liaison ionique**

Lorsque la différence d'électronégativité entre les deux atomes impliqués dans la liaison dépasse un certain seuil, la liaison est tellement polarisée que l'atome le plus électronégatif s'approprie les électrons du doublet liant et devient un anion tandis que l'autre atome (le moins électronégatif) devient un cation. On ne parle alors plus de liaison covalente mais de liaison ionique.

Prenons la molécule de chlorure de sodium $NaCl$ comme exemple : Le chlore est tellement plus électronégatif que le sodium qu'il s'approprie la couverture électronique : il garde son électron et récupère celui du sodium. Cl va avoir un excès de charges négatives et Na un défaut de charges négatives. Cl va devenir l'ion Cl^- et Na l'ion Na^+ . Ce ne sont plus ici des charges partielles (δ^+ , δ^-) mais des charges élémentaires (e , $-e$).

3. POLARITÉ D'UNE MOLÉCULE

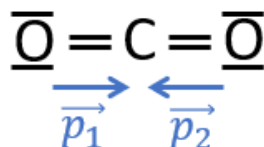
* Une molécule est un groupement d'atomes liés entre eux par une ou plusieurs liaisons covalentes. En fonction de l'électronégativité des atomes constituant cette molécule, les liaisons covalentes peuvent être polarisées, conduisant à l'apparition de charges partielles et donc de moments dipolaires. Suivant la répartition de ces charges partielles dans l'espace, la molécule aura un caractère **polaire** ou **apolaire** :

⚠ Polarité d'une molécule :

- Si la **somme vectorielle** des moments dipolaires des liaisons covalentes de la molécule est nulle ($= \vec{0}$), la molécule est apolaire.
- Si cette somme vectorielle est non nulle ($\neq \vec{0}$), il existe alors dans la molécule deux pôles distincts, de charges électriques opposées. La molécule se comporte alors comme un dipôle électrique, elle est polaire.

* **Exemple d'une molécule apolaire :**

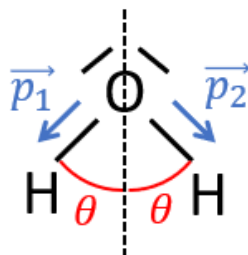
Considérons la molécule de dioxyde de carbone CO_2 . L'oxygène étant plus électronégatif que le carbone, chaque liaison entre C et O est polarisée, avec une charge partielle négative sur O et une charge partielle positive sur C (il y a donc deux charges partielles positives sur C). On note \vec{p}_1 et \vec{p}_2 les moments dipolaires des liaisons :



* Les liaisons étant identiques, les moments dipolaires ont la même norme : $\|\vec{p}_1\| = \|\vec{p}_2\|$. La molécule de CO_2 étant linéaire, p_1 et p_2 ont la même direction mais sont de sens contraires. On a donc : $\vec{p}_1 = -\vec{p}_2$. La somme vectorielle des moments dipolaires des liaisons covalentes de la molécule de CO_2 est donc nulle, $\vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{0}$, cette molécule est donc apolaire.

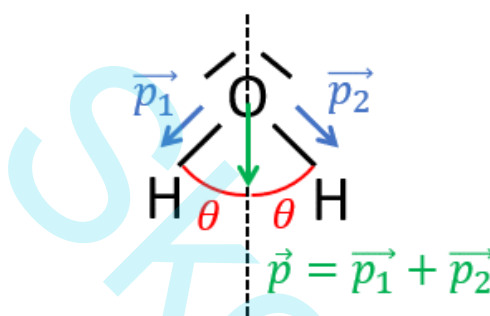
* **Exemple d'une molécule polaire :**

Considérons maintenant la molécule d'eau H_2O . L'oxygène étant plus électronégatif que l'hydrogène, chaque liaison entre H et O est polarisée, avec une charge partielle négative sur O et une charge partielle positive sur H (il y a donc deux charges partielles négatives sur O). On note \vec{p}_1 et \vec{p}_2 les moments dipolaires des liaisons :



* Les liaisons étant identiques, les moments dipolaires ont la même norme : $\|\vec{p}_1\| = \|\vec{p}_2\|$. La molécule de H_2O étant coudée, les vecteurs \vec{p}_1 et \vec{p}_2 n'ont pas la même direction et leur somme ne peut donc pas s'annuler. Soit 2θ l'angle d'ouverture entre les deux atomes H ($2\theta \approx 104,45^\circ$). La somme vectorielle des moments dipolaires vaut :

$\vec{p} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2$, de norme $\|\vec{p}\| = 2 \cos(\theta) \|\vec{p}_1\| = 2 \cos(\theta) \|\vec{p}_2\|$.



* **Remarque** : il existe une autre manière de définir la polarité d'une molécule grâce au concept du **barycentre des charges partielles** (le terme "barycentre" pouvant être vu comme une généralisation de la notion de centre de gravité vue pour un triangle) :

- une molécule est polaire si elle possède des liaisons polarisées et si le barycentre des charges partielles positives (noté G^+) n'est pas confondu avec le barycentre des charges partielles négatives (noté G^-) ;
- une molécule est apolaire si elle possède des liaisons pas ou peu polarisées **ou** si le barycentre des charges partielles positives (noté G^+) est confondu avec le barycentre des charges partielles négatives (noté G^-).

A retenir :

Quel que soit le concept utilisé, on retiendra donc que le caractère polaire ou apolaire d'une molécule est dû à la polarisation de ses liaisons et à sa géométrie.

4. INFLUENCE DE LA POLARITÉ SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES D'UNE MOLÉCULE

* La polarité d'une molécule permet d'expliquer des propriétés macroscopiques d'un corps pur constitué de cette molécule. Si les molécules de ce corps pur sont polaires, et donc équivalentes à des dipôles électriques, les pôles positifs vont attirer les pôles négatifs, et ce, d'autant plus que la polarité des molécules est élevée. L'organisation des molécules dans le corps pur va donc être dictée par ces interactions électriques attractives :

- à l'état **solide**, les molécules ont une place **fixe** ;
- à l'état **liquide**, les molécules bougent mais **restent en contact**.

* Un changement d'état solide vers liquide ou liquide vers gazeux nécessite que l'énergie thermique des molécules soit suffisante pour vaincre les interactions électriques attractives dues à leur polarité. On en tire donc la règle générale suivante :

⚠ Propriété physico-chimique :

Plus la polarité des molécules constituant un corps pur est forte, plus les températures de fusion et d'ébullition de ce corps pur sont élevées.

* **Exemple :**

On donne les températures de fusion des composés suivants :

- le silane (SiH_4) : -185°C ;
- la phosphine (PH_3) : -133°C ;
- le sulfure d'hydrogène (H_2S) : -86°C ;
- le chlorure d'hydrogène (HCl) : -30°C ;

ainsi que les électronégativités des atomes intervenant dans ces composés (selon l'échelle de Pauling) :

- H : $2,20 \text{ eV.atome}^{-1}$;
- Si : $1,90 \text{ eV.atome}^{-1}$;
- P : $2,19 \text{ eV.atome}^{-1}$;
- S : $2,58 \text{ eV.atome}^{-1}$;
- Cl : $3,16 \text{ eV.atome}^{-1}$.

On se propose d'expliquer les différences entre les températures de fusion de ces quatre composés faisant intervenir l'hydrogène en se basant sur la polarité de celles-ci.

⇒ Le silane SiH_4 , analogue structurel silicié du méthane CH_4 , a la même géométrie en AX_4E_0 , c'est-à-dire une géométrie tétraédrique. Bien que les liaisons Si-H soient polarisées, H étant plus électronégatif que Si ($2,20 > 1,90$), la somme vectorielle des moments dipolaires des 4 liaisons Si-H est nulle à cause de la géométrie de la molécule. SiH_4 est donc apolaire. L'énergie thermique nécessaire pour faire passer le silane à l'état liquide est donc faible, d'où la température de fusion basse de -185°C .

⇒ La phosphine PH_3 a la même géométrie en AX_3E_1 que l'ammoniac NH_3 , c'est-à-dire une pyramide à base triangulaire. Les liaisons P-H étant polarisées, elles ont chacune un moment dipolaire non nul et la somme vectorielle de ceux-ci ne s'annule pas (celle-ci est en effet un vecteur porté par la droite passant par le sommet P de la pyramide et le centre de gravité du triangle formé par les 3 atomes H). La molécule de phosphine est donc polaire, mais très faiblement, car les liaisons P-H sont peu polarisées, P et H ayant des électronégativités très proches ($2,19$ et $2,20$). Par conséquent, la phosphine a une température de fusion basse également (-133°C), mais plus haute que celle du silane.

⇒ Le sulfure d'hydrogène H_2S a la même géométrie en AX_2E_2 que l'eau H_2O , c'est-à-dire une géométrie coudée. Les liaisons H-S étant polarisées, la molécule de sulfure d'hydrogène est, au même titre que la molécule d'eau, polaire. Ici la polarisation des liaisons est beaucoup plus forte que pour les liaisons P-H de la molécule de PH_3 , la différence d'électronégativité entre H et S étant significative ($2,58$ et $2,20$). La molécule de H_2S a donc une polarité plus forte que la molécule de PH_3 et une température de fusion plus élevée (-82°C).

⇒ Le chlorure d'hydrogène a une géométrie linéaire (molécule ne comportant que deux atomes). La liaison H-Cl est fortement polarisée à cause de la grande différence d'électronégativité entre H et Cl ($3,16$ et $2,20$), ce qui aboutit à une molécule de chlorure d'hydrogène encore plus polaire que la molécule de sulfure d'hydrogène. On a alors une température de fusion encore plus grande (-30°C).