

## 2. Les molécules : ça se complique !

La matière qu'on trouve dans l'univers n'existe pas seulement sous forme d'atomes isolés, mais d'édifices moléculaires, c'est-à-dire d'assemblages d'atomes formant des molécules. L'oxygène moléculaire ( $O_2$ ), l'eau ( $H_2O$ ) le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ), le méthane ( $CH_4$ ), les acides aminés, la caféine, la vitamine B12, l'ibuprofène, et tous ces composés communs sont des molécules. Il existe également des assemblages d'un autre type, qui ne sont pas considérés comme des molécules, mais comme des *solides* cristallins. On peut y compter toutes les roches – citons, par exemple, pour nous faire plaisir, quelques silicates (serpentine, amphiboles, pyroxène, olivine) – et les cristaux de différents types (sel de table, etc.). Mais, d'ailleurs, comment passe-t-on des atomes aux molécules ? C'est ce que cette partie va vous expliquer !

### 2.1. Les atomes sont réactifs.

Nous avons vu que les atomes possèdent des nuages électroniques disposés en couches successives, dont la couche la plus externe est plus ou moins remplie selon le nombre d'électrons disponibles. Cette couche externe est donc la plus exposée à l'environnement. C'est donc elle qui est responsable en grande partie des propriétés chimiques des atomes. Généralement, cette couche externe n'est pas entièrement remplie. Pour les atomes de la dernière colonne du tableau de classification périodique, appelés les gaz *nobles*, la couche la plus externe est entièrement remplie. Cette propriété les rend *inertes* : ils ne captent ni ne cèdent d'électrons.

Une couche externe incomplète confère aux atomes différentes propriétés qu'on réunit sous le nom de **réactivité**. Par exemple, nous avons déjà vu qu'une couche incomplète peut permettre à un atome de *capter* des électrons et qu'un atome peut également *céder* un ou plusieurs électrons à un autre atome. Dans la nature, ces éléments aux couches incomplètes n'arrachent ou ne cèdent pas toujours d'électrons aux autres atomes, mais peuvent les **partager**.

### 2.2. Les atomes peuvent se lier les uns aux autres : la liaison covalente.

Prenons un exemple parlant, encore une fois l'atome d'hydrogène. Rappelons qu'il possède un noyau (un proton) entouré d'un seul électron dans la couche *K* qui peut en posséder deux. Ce vide laisse la place à un électron extérieur (voir **Chap. 1**). On dit de cette propriété que l'hydrogène possède une **valence** de 1 (car il peut *capter un* électron). *Et c'est là que tout se joue !*

Imaginons que cet hydrogène rencontre un autre atome d'hydrogène. *Les deux peuvent partager leur électron simultanément*. Ainsi, l'électron de l'atome d'hydrogène n°1 va compléter la couche *K* de l'atome d'hydrogène n°2 et la remplir, tandis que l'électron de l'atome n°2 va compléter et remplir la couche *K* de l'atome n°1. Il en résulte un partage *équitable* de deux électrons. Aucun des deux ne vole son électron à l'autre. Ce partage crée un *lien physique* entre les deux atomes, qui deviennent

interdépendants. Il s'agit d'une **liaison covalente** (**Fig. 1**). Cette liaison est composée de **deux électrons** et a les mêmes propriétés qu'un nuage électronique ; ainsi les deux électrons *circulent* dans la couche *K* des deux atomes d'hydrogène, et *entre* les deux atomes d'hydrogène. La liaison covalente est stable, et possède, au même titre qu'un électron, une *énergie* propre, qui caractérise la force avec laquelle les deux atomes sont liés entre eux. Plus l'énergie de la liaison est forte, et plus la liaison est forte – et donc, plus la liaison est difficile à rompre.

Ce phénomène de partage des électrons entre atomes peut également avoir lieu avec tous les éléments du tableau de Mendeleïev (sauf les gaz nobles), et entre des atomes *différents*. Ainsi, pour deux atomes d'hydrogène, on crée une **molécule** de dihydrogène  $H_2$ , encore appelée hydrogène *moléculaire*. Pour deux atomes d'azote (N), on obtient une molécule de diazote ( $N_2$ ), ou azote moléculaire.

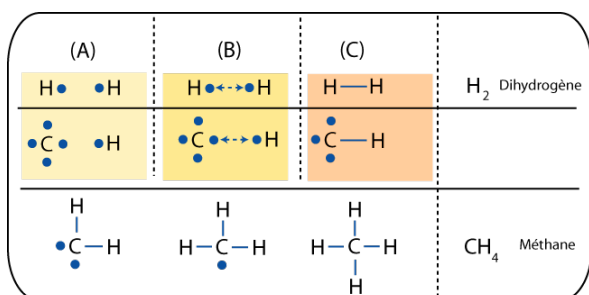
*La capacité d'un atome à former une ou plusieurs liaisons covalentes dépend de sa valence.*

Cela signifie concrètement que le nombre de liaisons qu'un atome peut former correspond au nombre de lacunes présentes dans la couche externe de l'atome en question. Par exemple, l'hydrogène possède un seul électron dans la couche *K*, qui peut en contenir deux, il reste donc *une* place, et sa valence est de 1. Il peut donc former une liaison covalente. L'atome de carbone possède six électrons, dont quatre dans la couche externe – la couche *L* – qui peut en contenir huit. Il y a donc quatre lacunes, ce qui lui confère une valence de 4. Le carbone peut former *au plus* quatre liaisons covalentes.

La détermination de la valence n'est pas aussi simple pour tous les atomes, et dépend aussi des conditions dans lesquelles l'atome est placé (température, pression, etc.) mais il existe heureusement des tables qui résument les valences utiles pour notre propos (**Tableau 1**).

De manière générale, pour ce qui nous préoccupe, nous ne nous intéresserons qu'à un nombre limité d'atomes (C, H, N, O, P, S et quelques autres) qui répondent tous à un principe fondamental : lorsqu'ils forment des liaisons, ils ont tendance à compléter leur couche la plus externe

(la couche *K*). Cela signifie que leur couche externe contiendra 8 électrons *au plus* après partage. C'est ce qu'on appelle **la règle de l'octet**. Bien sûr, l'hydrogène n'entre pas dans cette catégorie, puisqu'il ne peut posséder que deux électrons *au plus*.



**Figure 1 : Valence de l'hydrogène et du carbone.** L'hydrogène possède un seul électron dans une couche électronique (la couche *K*) qui peut en contenir deux. Il peut donc s'attribuer un électron. Lorsqu'il rencontre un autre atome d'hydrogène, il peut donc « emprunter » son hydrogène, et lui prêter le sien, de sorte que chacun des deux atomes possède globalement deux électrons sur une couche pouvant en contenir deux. Ce partage est une **liaison covalente**. On la représente par un trait (un trait = deux électrons). De même pour le carbone (voir texte), qui peut se lier à 4 hydrogènes et former une molécule de méthane (CH<sub>4</sub>).

### 2.3. Doublons... que dis-je ? Triplons !

Si on s'attarde un peu sur le **tableau 1**, on peut constater que certains atomes, comme le carbone, peuvent former plusieurs liaisons covalentes. Dans ce cas précis, si le carbone se lie à quatre atomes d'hydrogène, on obtient une molécule de méthane, CH<sub>4</sub> (un carbone, quatre hydrogènes). L'oxygène, lui, peut former deux liaisons covalentes, et en se liant à deux hydrogènes, on obtient l'eau H<sub>2</sub>O (deux hydrogènes, un oxygène). Ce sont des liaisons covalentes *simples* (une liaison entre deux atomes) (voir **Fig. 2** et **Fig. 1**).

Il est possible de faire de même avec des atomes de valence 3, et former une **liaison triple**, comme c'est le cas entre deux atomes d'azote (N), lorsqu'ils s'assemblent en diazote N<sub>2</sub> (ou azote moléculaire).

Mais, dans certains cas, les liaisons peuvent être plus compliquées. Dans le cas de l'oxygène, par exemple, qui possède une valence de 2, on peut former deux liaisons. Mais si deux atomes d'oxygène se lient entre eux, comme chacun possède deux lacunes et deux électrons, ils peuvent se partager mutuellement leurs deux électrons respectifs pour combler leurs deux lacunes respectives. Il en résulte le partage simultané de quatre électrons, ce qui est suffisant pour former *deux liaisons* entre ces deux atomes. Donc, entre deux atomes d'oxygène, on peut former une **liaison double**. On obtient une molécule de dioxygène, O<sub>2</sub>, encore appelée oxygène moléculaire (**Fig. 2**).

Et pour le carbone qui possède une valence de 4, peut-on former une liaison quadruple ? La réponse est **NON**. On ne peut pas former de liaison quadruple et ceci pour des raisons géométriques (voir plus loin). Par contre, comme le carbone possède une valence de 4, il peut former soit i) quatre liaisons simples (comme dans le méthane CH<sub>4</sub>), soit ii) deux liaisons doubles (comme dans le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>), soit iii) une liaison simple et une liaison triple (nous verrons un exemple plus tard). Ces trois cas sont retrouvés dans la nature. Bien entendu, une liaison double est plus forte qu'une liaison simple, et une liaison triple plus forte qu'une liaison double ! Par analogie, on pourrait dire que trois cordes pour attacher une poutre sont plus efficaces qu'une seule. De la même manière, la rigidité des molécules dépend des liaisons qu'on trouve entre les atomes qui la constituent. Nous verrons cela un peu plus loin !

**Tableau 1 : Valence des atomes les plus courants.** Même si le comportement des atomes (leur réactivité) peut parfois être complexe, on peut remarquer que ceux qui sont classés dans une même colonne (Ia à VIIa) ont des propriétés de valence similaires. Les électrons sont représentés par des points, et les doublets non-liants (paires d'électrons qui ne forment pas de liaisons) avec des traits. Donc, chaque point représente une valence possible – donc, une liaison covalente possible. Les colonnes entre Iia et IIIa n'ont pas été représentées pour éviter la complexité inutile qu'elles représentent. On remarque, dans les exemples, que certains atomes peuvent avoir plusieurs valences, comme le phosphore (P) (qui peut en avoir 3 ou 5) et comme le soufre (S) (qui peut en avoir 2 ou 6). Ceci est dû au fait qu'ils se situent dans la 3<sup>e</sup> ligne, qu'ils possèdent plus d'électrons et des couches plus grandes, qui permettent plus de plasticité électronique. L'état de leur valence dépend de beaucoup de paramètres, et je n'entrerai pas dans les détails.

Colonne	Ia	Ila	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa
Valence	X	X	X	X	X	X	X	X
	1 H	2 Li, Be	3 B	4 C	5 N	6 O	7 F	8 Ne
	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe
	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se
	35 Br	36 Kr	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo
	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn
	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce
	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy
	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W
	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb
	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th
	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf
	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg
	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl
	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo				
Exemples	H Na K	Mg Ca		C Si	N P	O S P S		

Valence	Liaisons simples	Liaisons doubles	Liaisons triples
$\ddot{\text{O}}$	$\ddot{\text{O}} \cdot \text{H}$ $\text{H}$ eau	$\ddot{\text{O}} \cdot \ddot{\text{O}}$ $\text{O}=\text{O}$ dioxygène	Non
$\cdot \text{C} \cdot$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$ méthane ( $\text{CH}_4$ )	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$ éthène ( $\text{C}_2\text{H}_4$ )	$\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{H}$ acétylène ( $\text{C}_2\text{H}_2$ )
$\cdot \ddot{\text{N}}$	$\text{H} \cdot \ddot{\text{N}} \cdot \text{H}$ $\text{H}$ ammoniac ( $\text{NH}_3$ )	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{N} = \text{C} \\   \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ méthanimine ( $\text{NHCH}_2$ )	$\text{N} \equiv \text{N}$ diazote ( $\text{N}_2$ )

**Figure 2 : Représentation de Lewis des atomes et des molécules.** Dans ce style de représentation, chaque atome est représenté par son symbole, ainsi que la configuration électronique de la couche la plus externe. Les électrons de valence sont représentés par des points, et les électrons qui ne participent pas à la valence se rassemblent par deux, formant des doublets non-liants (traits). Lorsque deux électrons sont mis en commun entre deux atomes, on représente la liaison qui en résulte par un trait. Ainsi, lorsque deux électrons sont partagés, on a un trait, pour quatre, deux traits (liaison double) et pour six, trois traits (liaison triple). Le tableau résume quelques configurations qu'on peut trouver dans la nature pour quelques molécules simples impliquant du carbone, de l'azote, de l'oxygène et de l'hydrogène. Sous les représentations de Lewis, j'ai également indiqué le nom et la *formule brute* de la molécule. On voit bien que cette dernière n'est pas du tout informative quant à l'organisation des atomes dans la molécule.

#### 2.4. S'il te plaît, dessine-moi une molécule !

Dans le monde de la chimie, on peut écrire les molécules sous forme compacte, comme dans le cas de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$  ou encore  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (le glucose), mais cette représentation – qui renseigne sur le nombre et la nature des atomes présents – ne renseigne pas du tout sur leur géométrie (sur la manière dont ils s'assemblent entre eux, si vous préférez !). Il existe donc un certain nombre de conventions d'écriture que je vais brièvement présenter ici.

La **représentation de Lewis** (Fig. 2) permet de représenter de manière simplifiée les propriétés et les caractéristiques d'un atome au niveau de sa réactivité et de sa capacité de liaison. Cette représentation ne tient compte que de la couche de valence des atomes, c'est-à-dire les électrons les plus externes, ceux qui sont impliqués dans la formation des liaisons. Dans cette représentation, on dessine un atome avec une lettre (voir Chap. 1, Fig. 1), les électrons célibataires par des points et les doublets (les électrons qui vont par paire, comme les liaisons covalentes) par des traits. Il est important de noter, à ce stade que, sur une couche externe, et pour des raisons complexes, tous les électrons ne peuvent pas former des liaisons. On dit qu'ils sont *non-liants*. On les rassemble par deux, et ils forment un doublet non-liant. Ils ont une importance pour la *réactivité des molécules*, ainsi que pour leur géométrie, c'est pour cette raison que j'en parle ici.

Heureusement, tous les atomes rassemblés dans une colonne du tableau de classification périodique des éléments de Mendeleiev (Chap. 1, Fig. 1) possèdent *grosso modo* les mêmes propriétés en ce qui concerne la couche externe. On peut donc résumer la valence et les doublets non-liants de chaque type d'atome dans le tableau 1, qui nous simplifiera la vie, puisqu'il évitera de réfléchir à l'organisation des couches externes. Ainsi, le carbone possède quatre électrons

de valence et aucun doublet non-liant sur sa couche externe, l'azote trois électrons de valence et un doublet non-liant, l'oxygène deux électrons de valence et deux doublets non-liants, etc (tableau 1).

De cette manière, on peut représenter toutes les molécules possibles en prenant en compte les propriétés des atomes qui sont impliqués. Les figures 1 et 2 donnent quelques exemples, mais il en existe beaucoup d'autres.

#### 2.5. La géométrie des molécules.

La représentation de Lewis a été mise au point pour dessiner des molécules, mais il est bien évident que les molécules ne sont pas toujours planes. Elles sont tridimensionnelles. Evidemment, il est très compliqué de dessiner en trois dimensions, mais il existe des conventions qui permettent de représenter ces subtilités géométriques (Fig. 3).

Pour simplifier, il faut comprendre qu'autour d'un atome qui peut former plusieurs liaisons, la direction des différentes liaisons n'est pas arbitraire, et a tendance à éloigner les liaisons covalentes les unes des autres. C'est facile à comprendre, dans le sens où ces liaisons sont des nuages électroniques (chargés négativement, donc), et que les charges négatives ont tendance à se repousser entre elles. Ainsi, la direction des liaisons est contrainte autour du carbone, de l'azote et de l'oxygène (qui nous intéresseront plus particulièrement à partir de maintenant). Nous prendrons l'exemple du méthane, de l'ammoniac, de l'eau pour mieux comprendre (Fig. 3).

**Le carbone.** Il peut former quatre liaisons simples. Lorsque c'est le cas, les quatre substituants (les atomes ou groupes d'atomes qui se lient au carbone) sont orientés dans quatre directions dites **tétraédriques** – c'est-à-dire qui pointent vers les sommets d'un tétraèdre imaginaire. De cette façon, les

quatre liaisons sont éloignées au maximum les unes des autres. Lorsqu'il forme deux liaisons doubles, la molécule est **linéaire** et s'il forme une liaison simple et une liaison triple, la géométrie est également linéaire.

**L'oxygène.** C'est un peu plus compliqué, mais fonctionne sur le même principe. Il peut former deux liaisons covalentes (ici avec deux hydrogènes, mais il pourrait le faire avec n'importe quel autre atome compatible). On pourrait penser, de ce fait, que la molécule sera linéaire avec les hydrogènes disposés de part et d'autre de l'oxygène pour avoir un éloignement maximal, mais ce n'est pas le cas, *car l'oxygène possède également deux doublets non-liants*,

qui sont également importants. L'oxygène est donc entouré de quatre doublets, donc, chacun d'entre eux va s'organiser sous forme tétraédrique, comme dans le cas du carbone. Deux liaisons vers deux sommets, et deux doublets non-liants vers deux sommets. Et c'est tout !

**L'azote.** Il possède trois électrons de valence, et un doublet non liant. Il peut donc former trois liaisons. Elles ne s'organisent pas en triangle plan, mais également en tétraèdre, avec le doublet non-liant restant, sur le même principe que ce qu'il se passe avec l'oxygène. Ainsi, on remarque donc bien que les doublets non-liants sont *importants pour la géométrie* des molécules.

Nom de la molécule	Formule brute	Représentation de Lewis	Représentation tridimensionnelle	Géométrie	Représentation atomique
méthane	CH <sub>4</sub>				
ammoniac	NH <sub>3</sub>				
eau	H <sub>2</sub> O				
éthène	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>				

**Figure 3 : Géométrie des molécules.** Pour chaque molécule citée (méthane, ammoniac, eau et éthène), j'ai représenté la formule brute (qui indique la nature des atomes présents et leur nombre), la représentation de Lewis (complètement plane, et ne tenant pas compte de la géométrie), la représentation tridimensionnelles (pour laquelle les traits représentent des liaisons dans le plan de la feuille, les liaisons en gras, celles qui viennent vers vous, et celles en pointillés, qui pointent vers l'arrière de la feuille). Ensuite, la colonne suivante caractérise le type de géométrie retrouvée, et finalement, la dernière colonne montre les molécules avec une représentation plus « naturelle », où les atomes sont représentés par des sphères (blanc pour l'hydrogène, bleu pour l'azote, rouge pour l'oxygène et noir pour le carbone, selon les conventions les plus utilisées). Dans ce dernier cas, les liaisons ne sont pas représentées. De manière générale, lorsqu'on a quatre liaisons (ou quatre doublets) autour d'un atome, on trouve toujours une géométrie tétraédrique. Une liaison double ou triple implique toujours une géométrie plane pour les liaisons immédiatement adjacentes (ici celles des hydrogènes).

## 2.6. Lorsque les liaisons ne sont pas très symétriques.

Lorsque deux atomes forment une liaison covalente, ils *partagent* deux électrons. Lorsqu'ils sont partagés équitablement entre les deux éléments, la liaison

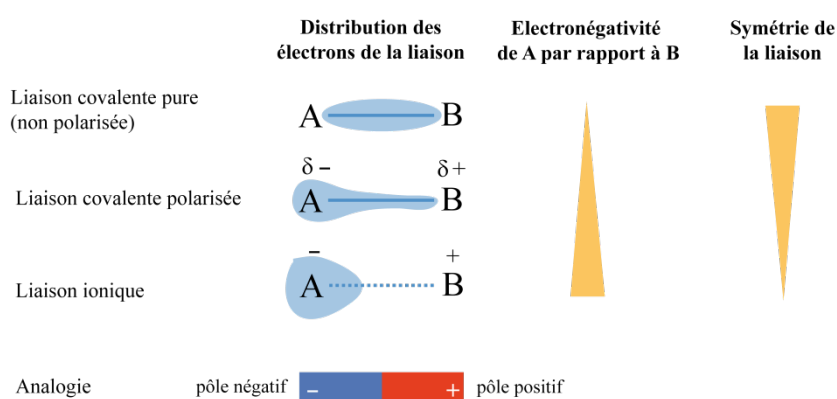
covalente est dite **pure**. Malheureusement, si les deux atomes impliqués dans la liaison ne possèdent pas les mêmes propriétés, ce partage peut être asymétrique (**Fig. 4A**). Autrement dit, l'un des deux atomes aura tendance à s'accaparer un peu plus les deux électrons par rapport à son voisin. Lorsque c'est le cas, l'un des

deux atomes – celui qui *attire davantage les deux électrons* – possédera un environnement électronique légèrement plus riche que son voisin. On dit qu'il est plus **électronégatif**. En conséquence, il sera légèrement plus « négativement chargé » que la normale, et que son voisin – qui, lui, du coup, sera légèrement plus « chargé positivement », et donc, plus **électropositif**. Que les choses soient claires, ils n'acquièrent pas de charges complètes (comme lorsqu'un atome *arrache* un électron à un autre), mais des charges **partielles**. Pour cette raison, on les note  $\delta+$  (électropositif) ou  $\delta-$  (électronégatif). De ce fait, certaines molécules, au lieu d'être neutres, seront légèrement chargées dans certaines régions, et ressembleront à de petits aimants. Cette propriété a

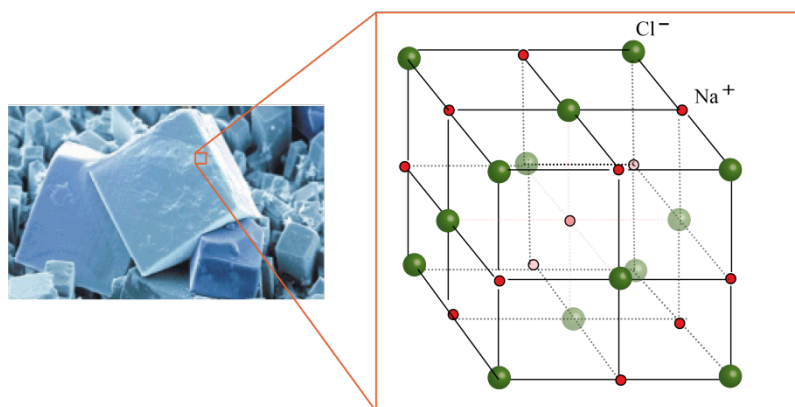
de très grandes conséquences sur leur réactivité et leurs propriétés physico-chimiques. Dans ce qui nous intéressera, nous n'aurons besoin de savoir qu'une chose : l'oxygène, l'azote, le phosphore et le soufre sont plus électronégatifs (attirent plus les électrons des liaisons) que le carbone.

Si l'un des deux électrons attire les deux électrons vers lui *considérablement plus* que son voisin, alors la liaison n'est plus covalente, car l'un des deux devient réellement négatif, et l'autre réellement positif – et donc deviennent respectivement un anion et un cation. Les deux atomes interagissent entre eux par des effets électrostatiques, et on forme une **liaison ionique**. C'est ce qui se passe pour les **sels**.

#### (A) Polarisation des liaisons covalentes



#### (B) Solide ionique (NaCl)



**Figure 4 : Polarisation des liaisons covalentes et solides ioniques** (voir texte, parties 2.6 et 2.7)

### 2.7. Les solides et autres édifices compliqués.

Et justement, les sels, vous l'avez peut-être déjà remarqué, forment des solides. Ces solides sont des cristaux, et à l'intérieur de ces cristaux, les atomes et les molécules s'arrangent de manière à former des réseaux répétés, au sein duquel ils sont liés par des *liaisons ioniques*.

L'exemple le plus parlant est celui du sel de table, ou chlorure de sodium (NaCl) (**Fig. 4B**). Dans ce solide ionique, l'ion chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) est lié à l'ion sodium ( $\text{Na}^+$ )

par des liaisons ioniques. Comme il s'agit d'interactions électrostatiques, les possibilités d'interactions sont beaucoup plus souples que pour une liaison covalente. En effet, le chlore ( $\text{Cl}$ ) et le sodium ( $\text{Na}$ ) devraient former une seule liaison covalente du type  $\text{Na}-\text{Cl}$ . Or, le chlore est très électronégatif (comme tous les éléments se trouvant dans la même colonne que lui), et attire les deux électrons de la liaison vers lui. Il devient donc un ion chlorure ( $\text{Cl}^-$ ). Le sodium, lui, perd les deux électrons, et devient un ion sodium ( $\text{Na}^+$ ). Ainsi, le sodium peut interagir par effet de charge, avec *plusieurs* ions



chlorure autour de lui. Dans ce cas précis, il est entouré de 6 ions chlorure. De même, l'ion chlorure peut être entouré de 6 ions sodium. On peut alors construire un édifice gigantesque, qu'on appelle un cristal de NaCl. On voit donc bien que dans le cas des solides, il ne s'agit pas réellement d'une molécule de Na—Cl, car il y a beaucoup plus de Na et de Cl que ce que la formule laisse entendre. Dans le cas des solides

(roches, cristaux, etc...), on parle plutôt de proportions. Ainsi, dans un cristal de NaCl, on trouvera globalement *autant d'ions Na<sup>+</sup> que d'ions Cl<sup>-</sup>*.

Il existe des solides bien plus complexes, comme les silicates, de forme SiO<sub>2</sub>, une molécule de type O=Si=O, mais bel et bien un système ionique, au sein duquel on trouvera deux fois plus d'oxygène (O) que de silicium (Si).

## ENCART – Les sels.

On regroupe sous ce terme tous les composés ioniques. Ils sont le résultat de l'interaction entre un cation (ou une molécule cationique), et d'un anion (ou d'une molécule anionique). Les sels les plus simples sont ceux qui impliquent des atomes ionisés. Les cations sont presque toujours issus de l'ionisation d'un atome classé dans la première ou la deuxième colonne du tableau de classification périodique des éléments (colonnes Ia et IIa) : Li, Na, ou K qui donnent Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> ou K<sup>+</sup>, et Mg, Ca ou Be, qui donnent Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> ou Be<sup>2+</sup>. Les anions sont le résultat de l'ionisation des atomes trouvés dans la colonne VIIa (les halogènes), par exemple F, Cl ou Br, qui donnent F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> ou Br<sup>-</sup>. On obtient des sels de chlorure, comme NaCl (chlorure de sodium), KCl (chlorure de potassium), LiCl (chlorure de lithium) ou MgCl<sub>2</sub> (chlorure de magnésium), CaCl<sub>2</sub> (chlorure de calcium) ou BrCl<sub>2</sub> (chlorure de brome). Les cations à une charge positive interagissent avec un anion, et ceux avec deux charges positives, deux (d'où l'indice 2). Attention, là aussi, ce sont des proportions ! Il existe des sels plus complexes, qui impliquent des cations simples et des anions moléculaires, (comme Mg<sup>2+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> qui donnent MgSO<sub>4</sub> ou sulfate de magnésium et Ca<sup>2+</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, qui donnent CaCO<sub>3</sub>, ou carbonate de calcium) ou des cations moléculaires et des anions simples (comme NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>, qui donnent le NH<sub>4</sub>Cl, le chlorure d'ammonium). Il existe aussi des sels d'ions complexes, comme le NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et le SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, qui donnent le sulfate d'ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Tous ces sels sont des solides ioniques, et sont solubles dans l'eau. Les ions qui les composent sont solvatés (voir **partie 2.9**). Ils n'ont pas tous la même solubilité – ou, dit autrement, la même capacité à être solvatés par l'eau. De ce fait, dans l'eau d'un lac, par exemple, tous les sels ne sont pas nécessairement solubles. S'ils sont trop concentrés, ils ont tendance à reformer des solides, c'est ce qu'on appelle la **précipitation**.

### 2.8. L'eau à tous les étages.

Dans la partie 2.5, nous avons vu que la molécule d'eau (H<sub>2</sub>O) est constituée d'un atome d'oxygène entouré de deux hydrogènes, dirigés vers deux sommets d'un tétraèdre imaginaire, tandis que les deux doublets non-liants de l'oxygène pointent vers les deux autres sommets. Dans la partie 2.6, vous avez également découvert que les liaisons covalentes peuvent être asymétriques. Eh bien la molécule d'eau est un bon exemple pour illustrer l'importance de la géométrie moléculaire et des propriétés électroniques des liaisons covalentes sur les propriétés d'un composé.

L'oxygène est très électronégatif – plus électronégatif que l'hydrogène, en tout cas –, ce qui signifie qu'il a tendance à accaparer les électrons des liaisons qu'il forme avec l'hydrogène. Ainsi, dans la molécule d'eau, l'oxygène est partiellement négatif (δ<sup>-</sup>), tandis que les deux hydrogènes sont partiellement positifs (δ<sup>+</sup>) (**Fig. 5A**). De plus, les deux doublets non-liants représentent également des zones riches en électrons, et donc à charges négatives élevées. Ainsi, la molécule d'eau possède une face partiellement négative (les deux doublets non-liants) et une face partiellement positive (les deux hydrogènes). C'est un petit aimant, avec un « pôle » + et un « pôle » -.

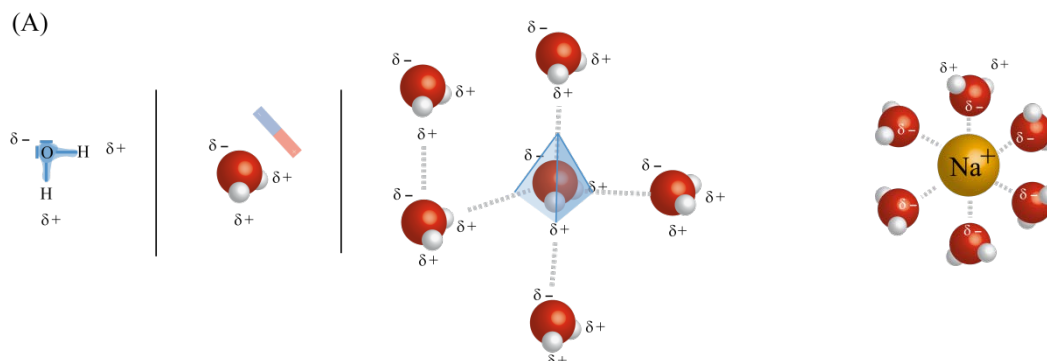
L'eau a des propriétés très particulières. Premièrement, elle a la particularité d'être plus dense que sa forme solide (la glace). C'est pour cette raison, d'ailleurs, que la glace flotte sur l'eau ! Pour *tous* les autres composés, c'est l'inverse ! **Pourquoi cette**

**particularité** ? C'est là que notre petit aimant entre en jeu.

Les molécules d'eau s'attirent entre elles – grâce à leurs pôles opposés. Dans l'eau liquide, ces molécules H<sub>2</sub>O sont en agitation permanente, ce qui a comme conséquence de les voir interagir souvent entre elles, au gré des rencontres croisées, et donc de se maintenir les unes avec les autres par attraction électrostatique. C'est pour cette raison que l'eau reste « par terre » ou « dans un verre », avec une surface bien lisse. Si l'agitation augmente (en chauffant, par exemple), elles les molécules auront tendance à bouger plus vite, à se rencontrer plus souvent, mais moins longtemps. En quelque sorte, elles se désolidarisent. Certaines acquièrent suffisamment d'énergie pour s'échapper de la masse. C'est l'évaporation. Lorsque l'agitation devient plus grande encore (encore plus de chaleur), elles deviennent indépendantes entre elles, et sont sous forme de **vapeur** (forme gazeuse : les molécules sont éloignées et indépendantes les unes des autres). Mais **que se passe-t-il lorsqu'on réduit l'agitation en baissant la température** ? Eh bien les molécules d'eau bougent plus lentement, et on a tendance à interagir davantage et plus longtemps entre elles. L'eau devient, moins fluide, plus visqueuse. Si l'agitation diminue suffisamment, elles ne bougent plus, et interagissent entre elles de manière permanente, comme dans un solide ionique (voir partie 2.7) (**Fig. 5A**). Les hydrogènes (δ<sup>+</sup>) interagissent avec les oxygènes (δ<sup>-</sup>) – c'est ce qu'on appelle une **liaison hydrogène**. La fluidité devient nulle, et la viscosité très importante. C'est de la **glace**. Or, dans la glace, les molécules sont

bien organisées, rangées en fonction des charges, et situées à des distances bien fixes les unes des autres, à cause des liaisons hydrogènes. Et cette distance est plus grande que la distance moyenne qui existe entre elles lorsqu'elles bougent et se bousculent à l'état

liquide. Donc, dans un volume donné, on comptera moins de molécules d'eau (état solide) que dans l'eau liquide. De ce fait, la densité de la glace est plus faible que celle de l'eau liquide !



**Figure 5 : Les propriétés de l'eau. (A)** En raison de l'électronégativité de l'oxygène, les deux électrons de chaque liaison O—H sont attirés vers l'oxygène plutôt que vers l'hydrogène. C'est pourquoi l'oxygène devient partiellement négatif, tandis que l'hydrogène devient partiellement positif. L'eau s'organise donc comme un petit aimant (un dipôle). Ceci permet aux molécules d'eau d'interagir entre elles par des liaisons hydrogène. Lorsque ces interactions sont stables (à basse température, par exemple), cette organisation tétraédrique entre molécules d'eau ressemble à un solide ionique : c'est la glace. **(B)** En raison de ces charges partielles, la molécule d'eau peut interagir avec des atomes ou des molécules chargées positivement (comme ici avec le sodium  $\text{Na}^+$ ) par l'intermédiaire de l'oxygène partiellement négatif, ou avec des ions ou des molécules chargées négativement (par l'intermédiaire des hydrogènes partiellement positifs).

## 2.9. La solubilisation... qu'est-ce que ça veut dire ?

Une autre propriété intéressante de l'eau, et non des moindres, est sa capacité à **solubiliser** les molécules. Lorsque l'eau solubilise un composé, on dit que ce composé est *en solution*. L'eau est de ce fait un **solvant**. Mais qu'est-ce que solubiliser ?

Prenons l'exemple du sel. Sous forme solide, c'est un solide ionique (voir 2.7). Les ions sodium et chlorure sont bien organisés, en fonction de leurs charges et de leur tailles (ou plutôt volumes) respectives. Tant que cet édifice demeure « rangé » et « ordonné », il restera solide. Même en le broyant, vous ne produirez que des solides plus petits, sans jamais modifier leur état d'organisation. Par contre, si vous ajoutez de l'eau, c'est une autre histoire !

L'eau est comme un aimant, ne l'oublions pas ! Lorsqu'elle entre en contact avec un solide ionique tel que le NaCl, elle le déstabilise (car ses constituants sont chargés, eux aussi). Ce faisant, des ions sodium ( $\text{Na}^+$ ) et chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) seront libérés de la structure. Comme ils sont chargés, ils vont interagir avec les pôles correspondants de l'eau. Le  $\text{Na}^+$  interagit avec le pôle négatif de l'eau (l'oxygène), tandis que le  $\text{Cl}^-$  interagit avec le pôle positif (les hydrogènes). Ainsi, chaque ion sodium se retrouve entouré de molécules d'eau avec l'oxygène orienté vers lui (**Fig. 5B**), et chaque ion chlorure se retrouve entouré de molécules d'eau avec les hydrogènes orientés vers lui. C'est ce qu'on appelle une **sphère de solvatation**. Lorsqu'elle est présente, le composé est *en solution*. On dit que l'eau a solubilisé le NaCl, qui se trouve à présent sous

forme  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  (on ne représente pas les molécules d'eau qui sont sous-entendues).

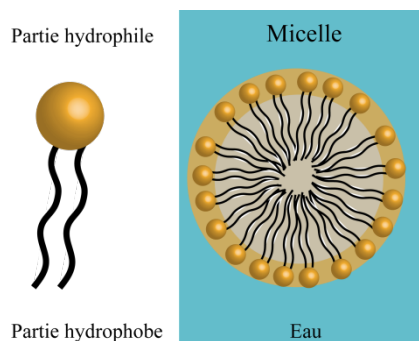
De manière générale, un composé qui peut être entouré d'une sphère de solvatation est *soluble*, tandis qu'un composé qui ne peut pas être entouré de molécules d'eau – parce qu'il ne possède pas de surfaces chargées ou partiellement chargées – est dit *insoluble*. En d'autres termes, si une molécule contient des atomes dont l'électronégativité est suffisamment différente pour qu'ils acquièrent des charges partielles au travers de leurs liaisons covalentes, il a de bonnes chances d'être soluble. On dit qu'ils sont **hydrophiles**. Il en est de même, évidemment, pour des composés ioniques. Ceux qui ne possèdent pas d'atomes suffisamment différents en termes d'électronégativité – comme des composés constitués essentiellement de carbone et d'hydrogène, qui ont une électronégativité similaire – auront plus de chances d'être insolubles. C'est le cas, par exemple, des hydrocarbures (constitués essentiellement de carbone et d'hydrogène). On dit qu'ils sont **hydrophobes**.

Parfois, une même molécule possède une extrémité hydrophile, et une autre hydrophobe. Les extrémités hydrophiles vont s'entourer d'une couche de solvatation, tandis que les extrémités hydrophobes vont avoir tendance à se rassembler entre elles, pour limiter le contact avec l'eau – c'est une conséquence de la thermodynamique chimique que je n'expliquerai pas ici. Les molécules forment alors des **micelles** ou des **vésicules**. Ces composés sont non miscibles à l'eau, car ils ont tendance à se rassembler entre eux et

à ne pas se solubiliser entièrement dans l'eau. On peut également les désigner sous le nom de **tensioactifs** (voir Fig 6).

Il existe d'autres solvants que l'eau. On les appelle des **solvants polaires** (qui possèdent des charges partielles, comme l'eau), **apolaires** (ils n'ont pas de charges du tout) ou **ioniques** (ils possèdent de vraies charges). Les solvants polaires possèdent des propriétés similaires à l'eau, bien qu'elles soient différentes dans le détail. Les composés polaires (avec des charges partielles, généralement aussi hydrophiles, mais pas toujours) sont solubles dans des solvants polaires. Les composés apolaires (sans charges partielles, comme les hydrocarbures) sont solubles dans les solvants apolaires. Par exemple, un hydrocarbure comme cyclohexane (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) n'est pas soluble dans l'eau, mais il l'est dans un solvant apolaire.

Ainsi, la composition atomique des molécules, les propriétés de leurs atomes constitutifs et la géométrie globale de l'édifice peuvent avoir une influence considérable sur leur réactivité et leur comportement !



**Figure 6 : Les molécules amphiphiles** (composées d'une partie hydrophile, ici représentée schématiquement par une sphère et d'une partie hydrophobe, ici représentée en noir) peuvent s'arranger spontanément dans l'eau de façon à n'exposer à l'eau que leur partie hydrophile. Il en résulte une structure appelée une *micelle*.

### 2.10. La souplesse des molécules !

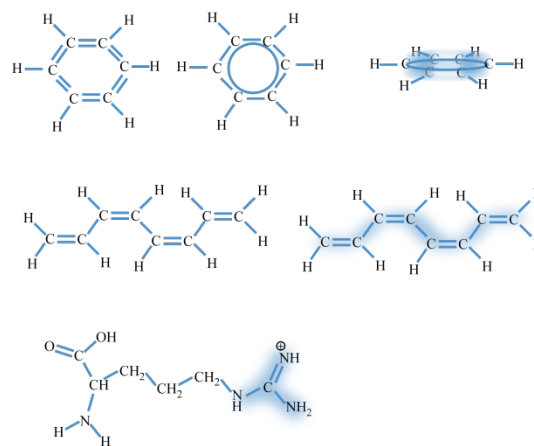
Les molécules ne sont pas des structures figées. En effet, la liaison covalente simple n'est pas très rigide. D'une part, sa longueur peu varier selon l'énergie qui lui est communiquée – on dit qu'elle vibre – et les atomes peuvent *tourner* autour d'elle, comme s'il s'agissait d'un axe rotatif – on parle de rotation. Dans certaines conditions, elle peut aussi se courber et se tordre, comme une règle en plastique. Donc, dans l'environnement, les molécules sont dynamiques. C'est une propriété qui est utilisée notamment en spectroscopie infrarouge, car ces vibrations, rotations et courbures varient en fonction des atomes qui se trouvent de part et d'autre de la liaison (et donc en fonction de l'énergie de la liaison). Ces énergies sont du même ordre de grandeur que celles des photons infrarouges. Donc, tout comme les électrons isolés peuvent absorber des photons, les électrons des

liaisons peuvent absorber des photons qui possèdent une énergie similaire à la leur, en l'occurrence, des photons infrarouges.

Les liaisons doubles ou triples sont beaucoup plus rigides, et donc beaucoup plus énergétiques. Elles absorbent des photons de plus haute énergie (dans l'UV et dans le visible). De ce fait, en combinant différents types de spectroscopies (infrarouge, UV, visible, etc.), on peut avoir accès à des informations concernant le type de liaisons contenues dans une molécule, et sur le type d'atomes ou groupes d'atomes qui la composent.

### 2.11. Les cycles aromatiques.

Nous en reparlerons souvent. On retrouve ce type de cycles dans les molécules organiques (nous verrons plus tard de quoi il s'agit). Ils impliquent des atomes formant des anneaux, et reliés entre eux par des liaisons doubles. Comme les liaisons doubles sont adjacentes (les unes à côté des autres), les électrons de ces liaisons doubles peuvent se déplacer dans tout le cercle sans contrainte, formant une sorte de nuage circulaire global. On dit que les électrons sont **délocalisés**. On peut également trouver ce type de comportement dans des molécules linéaires possédant des liaisons doubles qui se suivent (Fig. 7). Dans tous les cas, le cycle ou la structure aromatique est complètement plane, et riche en électrons. De ce fait, elle absorbe les photons de manière très efficace, en particulier les photons visibles et UV.



**Figure 7 : Les aromatiques.** Il existe plusieurs types d'aromatiques, mais dans le premier cas, il s'agit d'un cycle à 6 atomes de carbone reliés entre eux par des doubles liaisons. Les électrons de ces doubles liaisons sont *délocalisés*, c'est-à-dire qu'ils circulent dans l'anneau moléculaire librement (ce qui est représenté par un cercle). Les structures aromatiques sont *planes*, et riches en électrons (représentés par le nuage bleu). Elles peuvent donc facilement capter des photons. Il existe également des molécules aromatiques circulaires contenant de l'azote ou encore des molécules linéaires possédant des doubles liaisons consécutives (deuxième ligne). L'arginine (troisième ligne, un acide aminé) est un exemple de composé contenant une structure aromatique impliquant de l'azote, qui n'est pas circulaire.



---

## Conclusion.

---

Les atomes peuvent s'assembler en molécules en formant entre eux des liaisons de différents types. La nature des atomes et le type de liaisons qui les lient contraignent les propriétés de ces molécules : géométrie, polarité, solubilité, etc. Vous suspectez sans doute déjà que les édifices moléculaires peuvent être extrêmement complexes, et c'est le cas dans les cellules, par exemple, mais pas uniquement. Dans l'espace, vous trouverez de nombreuses molécules fondées sur la chimie du carbone, parfois de taille considérable.

Maintenant que vous possédez les bases de la chimie, nous allons pouvoir continuer, et comprendre comment les atomes et les molécules se recombinaient entre elles pour former une multitude d'autres composés moléculaires, comme ce fut le cas dans l'espace, dans la glace des comètes et des lunes glacées du système solaire, ou sur la Terre primitive ou comme c'est toujours le cas dans l'univers, sur Terre ou dans vos cellules aujourd'hui. Ce sont des **réactions chimiques**, et c'est justement l'étape suivante de notre exploration !