

AM1 : Structure des entités chimiques

C'est une histoire tragique, dans laquelle il est question de prix Nobel et de suicide. Le perdant du jour s'appelle Gilbert Newton Lewis.[...]

Son temps, c'est la fin du XIX^e siècle et la première moitié du siècle suivant, quand le chimiste américain devient une sommité mondiale. Enseignant chercheur dans les plus grands centres, à Harvard, au MIT, à Berkeley, son esprit curieux et surtout ultra brillant l'ont conduit à mener des recherches en thermodynamique, en électrochimie ou en photochimie. À en croire les experts, le fait qu'il identifia la liaison covalente comme un partage d'électrons entre deux atomes en 1916 ou encore qu'il proposa une théorie électronique des acides et des bases, selon laquelle les acides et les bases sont respectivement accepteur et donneur d'une paire d'électrons, en fait un géant de la chimie. L'acide de Lewis et la formule de Lewis ont laissé le nom du chimiste à la postérité. Lewis n'est pas un génie incompris : de son temps il croule sous les lauriers, recevant notamment deux des plus prestigieuses récompenses, la médaille William-H.-Nichols en 1921 puis de la médaille Davy en 1929.

Mais il manque une récompense : le prix Nobel de chimie, pour lequel il est nommé... 41 fois ! Mais à chaque fois, le prix lui passe sous le nez. Le 23 mars 1946, il dîne à Berkeley avec Irving Langmuir, prix Nobel de chimie 1932 et qui avait développé les mêmes théories que lui dans les années 1910. Une heure après son retour au laboratoire, Lewis est retrouvé mort dans son laboratoire. On a parlé d'une maladie cardiaque, mais pour beaucoup, celui qui était rentré bien sombre de son dîner s'est suicidé ce soir-là. **Extrait de « Histoire d'info » du 27/07/2021 - Thomas Snégaroff (France Info)**

Plan du cours

I L'atome

I.1	Composition de l'atome	2
I.2	Évolution historique du modèle de l'atome . .	2
I.3	Description quantique	3
I.4	Configuration électronique d'un atome	4

II La classification périodique

II.1	Lien avec la configuration électronique	6
II.2	Évolution des propriétés physiques et chimiques	8

III La liaison chimique

III.1	Description énergétique	9
III.2	Théorie de Lewis de la liaison covalente . . .	9
III.3	Schéma de Lewis	10
III.4	Charges formelles	12
III.5	Limites de la théorie de Lewis	13

IV Géométrie et polarité des entités chimiques

IV.1	Constatations expérimentales	14
IV.2	Méthode VSEPR	14
IV.3	Polarité d'une molécule	16

À savoir par

- ✓ Modèle de la liaison covalente localisée, ordre de grandeur de longueurs et d'énergies.
- ✓ Schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion monoatomique (blocs *s* et *p*).
- ✓ Définitions : électronégativité, liaison polarisée, moment dipolaire, molécule polaire.

À savoir faire

- ✓ Déterminer le nombre d'électrons de valence d'un atome à partir de la position de l'élément dans le tableau périodique.
- ✓ Établir le schéma de Lewis pertinent pour une molécule ou un ion.
- ✓ Identifier les écarts à la règle de l'octet.
- ✓ Associer qualitativement la géométrie d'une entité à une minimisation de son énergie.
- ✓ Comparer l'électronégativité de deux atomes à partir de données ou de leurs positions dans le tableau périodique.
- ✓ Prévoir la polarisation d'une liaison à partir des électronégativités comparées des atomes mis en jeu.
- ✓ Relier l'existence d'un moment dipolaire permanent à la structure géométrique donnée d'une molécule.
- ✓ Déterminer la direction et le sens du vecteur moment dipolaire d'une liaison ou d'une molécule de géométrie donnée.

I L'atome

I.1 Composition de l'atome

♥ Définition (rappel)

Atome : Un atome est une entité électriquement neutre, de taille $\sim 10^{-10}$ m, constituée :

- d'un noyau chargé positivement, de taille $\sim 10^{-15}$ m, il est composé de nucléons : protons, porteurs de la charge électrique $+e = 1,6 \times 10^{-19}$ C, et neutrons non chargés.
- d'électrons, porteurs de la charge électrique $-e = -1,6 \times 10^{-19}$ C, en mouvement autour du noyau.

Le nombre de protons que contient un noyau est appelé numéro atomique, noté Z .

Le nombre de nucléons d'un noyau est appelé nombre de masse, noté A .

Valeurs à connaître :

particule	masse	charge électrique
électron	$m_e = 9,1 \times 10^{-31}$ kg	$-e = -1,6 \times 10^{-19}$ C
proton	$m_p = 1,67 \times 10^{-27}$ kg	$+e = 1,6 \times 10^{-19}$ C
neutron	$m_n = 1,67 \times 10^{-27}$ kg	0



Remarques

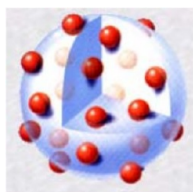
- e est appelée la charge élémentaire.
- m_p et m_n étant très proches, on notera $m_p = m_n = m_{\text{nucléon}}$.
- Le nombre de neutrons dans le noyau vaut $A - Z$.
- Un noyau se note ${}_Z^AX$, avec X = symbole de l'élément chimique (ex : noyau d'hélium ${}_2^4\text{He}$).
- On appelle isotopes d'un élément chimique deux nucléides ^a de même Z mais de A différents (ex : ${}^{12}_6\text{C}$, ${}^{13}_6\text{C}$, ${}^{14}_6\text{C}$ sont trois isotopes du carbone, dans la nature, il y environ 99% de ${}^{12}_6\text{C}$).
- L'atome étant électriquement neutre, le numéro atomique Z représente aussi son nombre d'électrons (⚠ pas vrai pour un ion monoatomique!).
- Étant donné que $m_{\text{nucléon}}/m_e \approx 2000$, la masse d'un atome est environ égale à celle de son noyau et vaut $A \times m_{\text{nucléon}}$.

a. « espèce atomique » caractérisée par la composition de son noyau atomique, c'est-à-dire par son numéro atomique Z et son nombre de masse A .

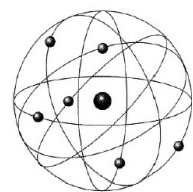
I.2 Évolution historique du modèle de l'atome



Modèle antique (V^e - IV^e siècles av. JC) : Pour les Grecs, les atomes sont des grains de matière indivisibles.



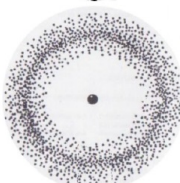
Modèle de Thomson (Prix Nobel 1906) = « Plum pudding » : Des électrons négatifs se répartissent à l'intérieur d'une sphère positive, de la même façon que les raisins se répartissent dans un cake.



Modèle planétaire de Rutherford (1909) : La matière est essentiellement constituée de vide. Le noyau est une petite sphère localisée, chargée positivement, et des électrons, particules ponctuelles chargées négativement, gravitent autour de ce noyau sur des orbites circulaires, comme les planètes autour d'une étoile.



Modèle planétaire amélioré, Bohr (1913) : Les électrons gravitent autour du noyau sur des orbites définies, appelées couches électroniques. L'émission ou l'absorption de lumière par la matière s'explique par le changement d'orbite d'un électron.



Modèle complètement quantique, Schrödinger (1925) : Il faut abandonner le concept de trajectoire de l'électron. Les électrons sont délocalisés dans le nuage électronique qui entoure le noyau, on parle de probabilité de présence dans des orbitales atomiques.



I.3 Description quantique - notion d'orbitale atomique (OA)

Pour décrire le comportement des électrons au sein d'un atome, une approche quantique est indispensable. Les électrons se répartissent sur différents niveaux appelés orbitales atomiques et qui sont associées à des cases quantiques. L'état d'un électron est défini par un jeu de nombre quantiques :

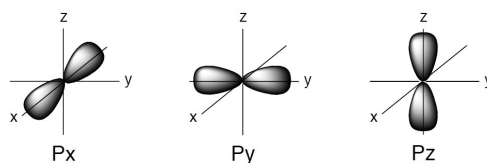
le quadruplet : (n, ℓ, m_ℓ, m_s)

Le couple (n, ℓ) détermine l'énergie de l'électron, le triplet (n, ℓ, m_ℓ) donne l'OA dans laquelle il se trouve.

- ✓ n = nombre quantique principal n (entier ≤ 7). Il définit la taille et l'énergie de l'OA.
- ✓ ℓ = nombre quantique secondaire ($\ell \in \mathbb{N}$ et $0 \leq \ell \leq n - 1$). Pour une couche électronique donnée (= une valeur de n), il définit des sous-couches qui correspondent à une forme géométrique. Une lettre minuscule est associée aux différentes valeurs de ℓ :

valeur de ℓ	OA	géométrie
0	s	sphère centrée sur le noyau : 
1	p	constituée de 2 lobes accolés : 
2	d	
3	f	

- ✓ m_ℓ = nombre quantique magnétique ($m_\ell \in \mathbb{Z}$ et $-\ell \leq m_\ell \leq \ell$). Il définit l'orientation spatiale des OA. Exemple : Pour une sous-couche p ($\ell = 1$ donc m_ℓ prend 3 valeurs : -1, 0, 1), il y a donc 3 OA.



- ✓ m_s = nombre quantique de spin ($m_s = \pm \frac{1}{2}$). Le spin est une propriété quantique des particules qui n'a aucun équivalent classique.

Application directe

Déterminer le nombre d'OA (et de cases quantiques qui les représentent) correspondant à chaque couple (n, ℓ) :

couple (n, ℓ)	$(n, 0)$	$(n, 1)$	$(n, 2)$	$(n, 3)$
niveau d'énergie	ns			
nombre d'OA				
cases quantiques				



Remarques

- ✓ À chaque orbitale atomique OA correspond une fonction d'onde, notée Ψ , dont le carré définit la densité de probabilité de présence de l'électron dans l'espace.
- ✓ Dans le cas de l'atome d'hydrogène, l'énergie de l'électron ne dépend que de n .
- ✓ L'énergie électronique d'un atome est la somme des énergies de tous ses électrons \rightarrow elle ne peut prendre que certaines valeurs = elle est quantifiée.



Principe d'exclusion de Pauli

Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir le même quadruplet de nombres quantiques $(n \ell m_\ell m_s)$.

Conséquence : Une sous-couche (définie par $n \ell$) ne peut contenir qu'un nombre d'électrons bien défini :

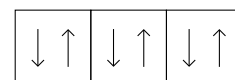
— Une OA ns ne peut contenir que 2 électrons, de quadruplets :

$(n; 0; 0; -\frac{1}{2})$ et $(n; 0; 0; +\frac{1}{2})$ représentés par :



— Une OA np ne peut contenir que 6 électrons, de quadruplets :

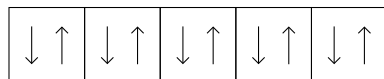
$(n; 1; -1; \pm\frac{1}{2})$; $(n; 1; 0; \pm\frac{1}{2})$; $(n; 1; 1; \pm\frac{1}{2})$ représentés par :



— Une OA nd ne peut contenir que 10 électrons, de quadruplets :

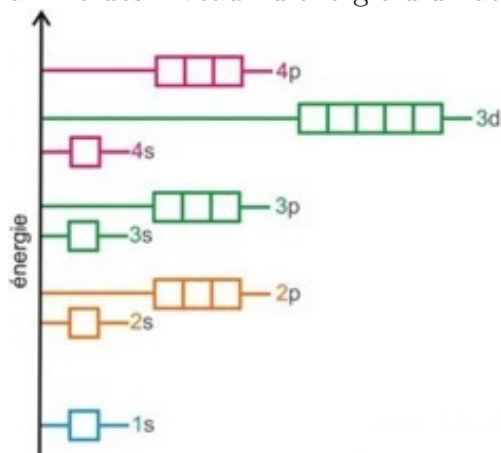
$(n; 2; -2; \pm\frac{1}{2})$; $(n; 2; -1; \pm\frac{1}{2})$; $(n; 2; 0; \pm\frac{1}{2})$; $(n; 2; 1; \pm\frac{1}{2})$; $(n; 2; 2; \pm\frac{1}{2})$

représentés par :



1.4 Configuration électronique d'un atome

Diagramme des niveaux d'énergie d'un atome :



L'état fondamental d'un atome correspond à l'état de plus basse énergie pour son cortège électronique : ses électrons occupent alors les niveaux d'énergie les plus bas possibles (voir le diagramme ci-contre). La configuration électronique rend compte des niveaux d'énergie occupés par les électrons d'un atome à l'état fondamental.



Règle de Klechkowski

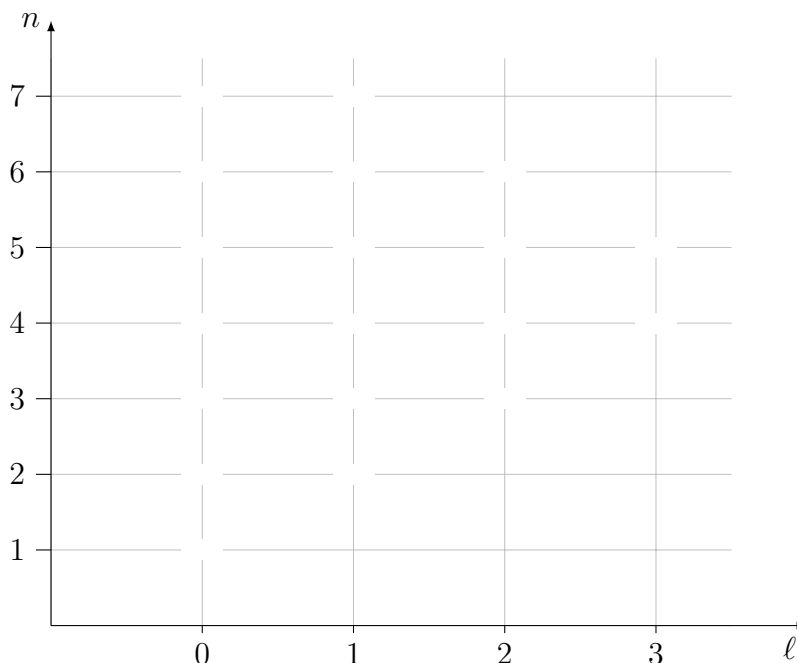
Les couches électroniques se remplissent selon les $(n + \ell)$ croissants.

En cas d'égalité, c'est la sous-couche ayant le n le plus petit qui sera complétée en premier.

L'ordre de remplissage des sous-couches est donc : $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s$, etc.

★ Méthode

Pour établir la configuration électronique d'un atome, on peut représenter les couples $(n\ell)$ sur un graphique :



Application directe

Établir la configuration électronique du fer (symbole Fe, $Z = 26$) et de l'étain (symbole Sn, $Z = 50$).

♥ Définition

Électrons de valence : ce sont les électrons de plus grand n et/ou appartenant à une OA en cours de remplissage.

Ils peuvent être arrachés lors de l'ionisation (passage de l'atome au cation), déterminent les propriétés chimiques de cet élément, participent aux liaisons de cet atome avec d'autres.

Électrons de cœur : ce sont les autres électrons de l'atome, ils sont très stables.

Application directe

Encadrer en rouge les électrons de valence dans les configurations électroniques du fer et de l'étain.

II La classification périodique

II.1 Lien entre la classification périodique et la configuration électronique

La classification périodique actuelle classe tous les éléments par numéro atomique Z croissant. On passe d'un élément à l'autre en rajoutant un proton (et donc un électron). Elle est principalement due aux travaux du chimiste russe Dimitri Mendeleïev (mort en 1907). La classification possède 18 colonnes et 7 lignes (appelées périodes). Les colonnes suivantes sont à connaître :

- Colonne **1** (sauf l'hydrogène) : métaux alcalins
- Colonne **2** : métaux alcalinoterreux
- Colonne **17** : halogènes
- Colonne **18** : gaz nobles

On commence une nouvelle ligne (période), chaque fois que la configuration électronique de l'atome correspondant fait intervenir une nouvelle valeur du nombre quantique principal n .

Application directe

Entourer sur la classification ci-dessous les différentes familles chimiques : alcalin, alcalinoterreux, halogènes, gaz nobles, et la limite des métaux :

1																	18				
1 H Hydrogen 1,008																	18 He Helium 4,003				
3 Li Lithium 6,941	2															5 B Boron 10,811	6 C Carbon 12,011	7 N Nitrogen 14,007	8 O Oxygen 15,999	9 F Fluorine 18,998	10 Ne Neon 20,180
11 Na Sodium 22,990	12 Mg Magnesium 24,305	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al Aluminum 26,982	14 Si Silicon 28,086	15 P Phosphorus 30,974	16 S Sulfur 32,065	17 Cl Chlorine 35,453	18 Ar Argon 39,948				
19 K Potassium 39,098	20 Ca Calcium 40,078	21 Sc Scandium 44,956	22 Ti Titanium 47,867	23 V Vanadium 50,942	24 Cr Chromium 51,996	25 Mn Manganese 54,938	26 Fe Iron 55,845	27 Co Cobalt 58,933	28 Ni Nickel 58,693	29 Cu Copper 63,546	30 Zn Zinc 65,370	31 Ga Gallium 69,723	32 Ge Germanium 72,640	33 As Arsenic 74,922	34 Se Selenium 78,960	35 Br Bromine 79,904	36 Kr Krypton 83,800				
37 Rb Rubidium 85,468	38 Sr Strontium 87,620	39 Y Yttrium 88,906	40 Zr Zirconium 91,224	41 Nb Niobium 92,906	42 Mo Molybdenum 95,938	43 Tc Technetium 98,000	44 Ru Ruthenium 101,070	45 Rh Rhodium 102,905	46 Pd Palladium 106,420	47 Ag Silver 107,868	48 Cd Cadmium 112,411	49 In Indium 114,818	50 Sn Tin 118,710	51 Sb Antimony 121,760	52 Te Tellurium 127,600	53 I Iodine 126,905	54 Xe Xenon 131,293				
55 Cs Cesium 132,906	56 Ba Barium 137,327	57-71 Lanthanides	72 Hf Hafnium 178,490	73 Ta Tantalum 180,948	74 W Tungsten 183,840	75 Re Rhenium 186,207	76 Os Osmium 190,230	77 Ir Iridium 192,222	78 Pt Platinum 195,078	79 Au Gold 196,967	80 Hg Mercury 200,590	81 Tl Thallium 204,383	82 Pb Lead 207,200	83 Bi Bismuth 208,980	84 Po Polonium 209,000	85 At Astatine 210,000	86 Rn Radon 222,000				
87 Fr Francium 223,000	88 Ra Radium 226,000	89-103 Actinides	104 Rf Rutherfordium 261,000	105 Db Dubnium 262,000	106 Sg Seaborgium 266,000	107 Bh Bohrium 264,000	108 Hs Hassium 277,000	109 Mt Meitnerium 278,000	110 Ds Darmstadtium 281,000	111 Rg Roentgenium 282,000	112 Cn Copernicium 285,000	113 Nh Nihonium 286,000	114 Fl Flerovium 289,000	115 Mc Moscovium 290,000	116 Lv Livermorium 293,000	117 Ts Tennessine 294,000	118 Og Oganesson 294,000				
57 La Lanthanum 138,906	58 Ce Cerium 140,116	59 Pr Praseodymium 140,908	60 Nd Neodymium 144,240	61 Pm Promethium 145,000	62 Sm Samarium 150,360	63 Eu Europium 151,964	64 Gd Gadolinium 157,250	65 Tb Terbium 158,925	66 Dy Dysprosium 162,500	67 Ho Holmium 164,930	68 Er Erbium 167,259	69 Tm Thulium 168,934	70 Yb Ytterbium 173,040	71 Lu Lutetium 174,967							
89 Ac Actinium 227,000	90 Th Thorium 232,038	91 Pa Protactinium 231,036	92 U Uranium 238,029	93 Np Neptunium 237,000	94 Pu Plutonium 244,000	95 Am Americium 243,000	96 Cm Curium 247,000	97 Bk Berkelium 247,000	98 Cf Californium 251,000	99 Es Einsteinium 252,000	100 Fm Fermium 257,000	101 Md Mendelevium 258,000	102 No Nobelium 259,000	103 Lr Lawrencium 262,000							



Propriété

Les atomes des éléments chimiques d'une même colonne ont la même configuration électronique de valence.

Ainsi, plus l'élément est à gauche de la classification périodique, moins il a d'électrons de valence (et inversement : vers la droite, le nombre d'électrons de valence augmente, pour les gaz nobles).



Définition

On distingue des blocs dans la classification périodique, chaque bloc correspondant au remplissage d'un type de sous-couche :

- Bloc s = les deux premières colonnes (car « on peut mettre » 2 électrons dans une orbitale s : l'un est en spin up (\uparrow) et l'autre en spin down (\downarrow)).
- Bloc p = les six dernières colonnes (2 électrons dans chacune des 3 orbitales p).
- Bloc d = les dix colonnes centrales (2 électrons dans chacune des 5 orbitales d), le bloc d n'apparaît qu'à partir de la période 4.

Periodic Table of the Elements																				
Orbital Shell Blocks																				
1																	18			
1s	2											13	14	15	16	17	1s			
2s											2p									
3s	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	3p									
4s											4d					4p				
5s											5d					5p				
6s											6d					6p				
7s											7d					7p				
										4f										
										5f										

II.2 Évolution des propriétés physiques et chimiques

a) Électronégativité



Définition

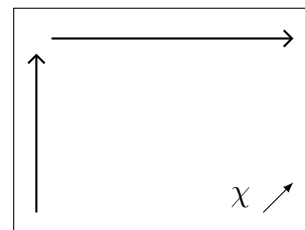
L'électronégativité, notée χ , est une grandeur sans dimension ni unité qui traduit la capacité d'un atome à attirer à lui les électrons d'une liaison.



Remarques

- Plusieurs méthodes ont été proposées pour quantifier cette grandeur, notamment avec les échelles de Mulliken, et de Pauling (la plus couramment utilisée).
- Pauling a exprimé l'électronégativité à partir de données énergétiques des molécules diatomiques : elle est calculée à partir des énergies de dissociation des molécules diatomiques correspondantes (calcul de la différence d'électronégativité entre deux atomes A et B à partir des énergies de dissociation des molécules A-A, A-B, et B-B).
- L'échelle de Pauling donne une valeur comprise entre 0,7 (élément francium) et 4 (élément fluor).

On peut visualiser les valeurs de χ dans le tableau sur ptable.com. L'évolution globale de χ dans la classification peut se résumer ci-dessous. On peut retenir que les éléments les plus électronégatifs sont en haut à droite et les moins électronégatifs en bas à gauche :



À retenir

χ très élevée pour les halogènes (F, Cl, Br, I) et pour l'oxygène (O) ($\chi \geq 3$).
 χ est très faible pour les alcalins et alcalino-terreux ($\chi \leq 1$).



Remarque

Lien avec le caractère oxydant ou réducteur :

Rappel de T^{le} :

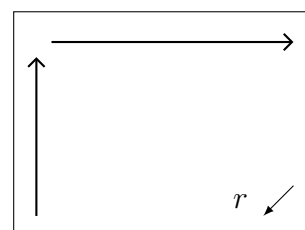
- Un oxydant est une espèce chimique capable de capter des électrons.
- Un réducteur est une espèce chimique capable de céder des électrons.

Le caractère oxydant ou réducteur est très lié à l'électronégativité :

- Un réducteur cède facilement un électron donc n'attire pas à lui les électrons d'une liaison covalente dans laquelle il est impliqué → il possède une faible électronégativité.
- Un oxydant capte facilement un électron donc a tendance à attirer à lui les électrons d'une liaison covalente dans laquelle il est impliqué → il possède une forte électronégativité.

b) Rayon atomique

On peut visualiser les valeurs du rayon atomique r (c.à.d. le rayon de l'atome) dans le tableau sur ptable.com. Il faut retenir que le rayon atomique suit l'évolution inverse de l'électronégativité :



III La liaison chimique

III.1 Description énergétique

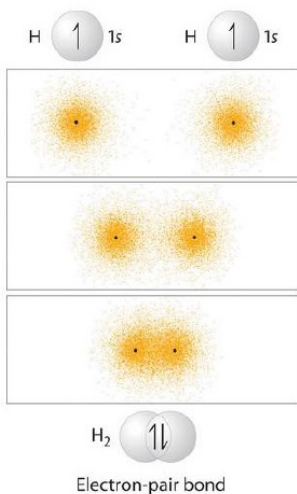
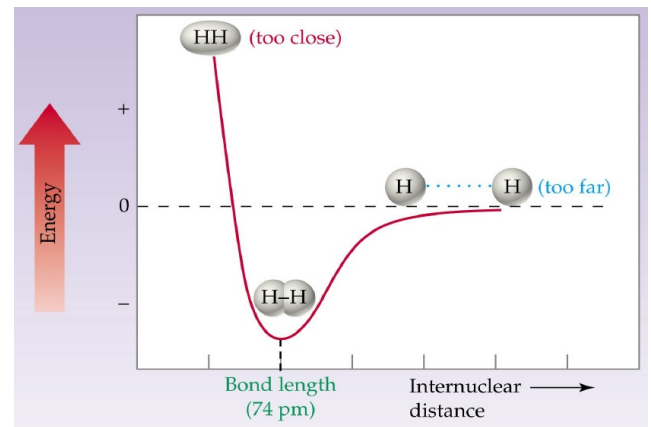
Dans la nature, les atomes se rencontrent très rarement à l'état isolé. Ils tendent à se regrouper pour former des édifices polyatomiques : des molécules, formées de 2 à plusieurs milliers d'atomes (comme les protéines, ou l'ADN), ou des ions.

Le passage spontané de l'état atomique à l'état d'édifice polyatomique résulte de la loi générale d'évolution thermodynamique des systèmes : **tout système évolue spontanément vers l'état qui minimise son énergie globale.**

La cohésion des édifices polyatomiques dépend essentiellement de la structure électronique des atomes qui les constituent. Ce sont les électrons de valence (= les plus externes) qui interagissent pour former des liaisons entre les atomes.

Si on représente l'énergie d'interaction E_{Pint} entre deux atomes d'hydrogène en fonction de la distance r qui les sépare (= énergie à fournir pour maintenir les atomes à cette distance r), on obtient le graphe ci-contre. À grande distance, les 2 atomes n'interagissent pas : l'énergie d'interaction nulle.

À très faible distance, les nuages électroniques de chacun des atomes, chargés négativement, se repoussent fortement : l'énergie d'interaction augmente violemment.



Il existe une distance intermédiaire, de l'ordre du rayon de l'atome, pour laquelle l'énergie d'interaction est minimale (et négative) : maintenir les 2 atomes de H à cette distance l'un de l'autre non seulement ne requiert pas d'énergie, mais en libère : cette situation est plus « favorable » que d'avoir les 2 atomes séparés.

Dans la description quantique des interactions entre nuages électroniques, cela s'explique par le fait que les orbitales atomiques de chacun des atomes d'hydrogène se combinent, créant des orbitales moléculaires propices à accueillir les électrons des deux atomes.

III.2 Théorie de Lewis de la liaison covalente

En 1916, le chimiste américain Lewis imagine le concept de liaison covalente qui correspond à la mise en commun d'un ou plusieurs électrons des couches de valence de deux atomes. Chaque atome s'entoure ainsi de plus d'électrons pour compléter sa structure électronique et se rapprocher de celle du gaz noble suivant, plus favorable énergétiquement.

♥ Règles de stabilité

Deux règles sont utilisées pour représenter une formule de Lewis :

- **Règle du duet** : le lithium et l'hydrogène ont tendance à s'entourer de deux électrons pour acquérir la structure de valence de l'hélium.
- **Règle de l'octet** : les éléments de la seconde période (Be, B, C, N, O et F) ont tendance à s'entourer de huit électrons pour acquérir la structure de valence du néon.



Remarque

- Quand on compte les électrons dont s'entoure l'atome au sein d'une molécule pour voir s'il vérifie la règle de l'octet, on compte : 2 électrons par doublet qu'il a en propre (doublets non liants) + 2 électrons par doublet qu'il partage avec ses voisins (doublets liants).

III.3 Schéma de Lewis

♥ Schéma de Lewis d'un atome

Le schéma de Lewis d'un atome représente les électrons de sa couche externe :

- Les électrons célibataires (qui occupent seuls leur case quantique) sont représentés par un point • à côté du symbole chimique, ce sont eux qui seront engagés dans les liaisons covalentes.

Exemples : atome d'hydrogène de configuration électronique $1s^1$: $\dot{\text{H}}$
 atome de lithium de configuration électronique $1s^2 2s^1$: $\text{Li} \cdot$

- Les paires d'électrons appariés (= 2 électrons de spins opposés dans la même case quantique) sont représentés par une barre (| , — , / ou \) à côté du symbole. Appelés « doublets non liants », ils n'interviennent pas dans les liaisons covalentes.

Exemples : atome d'hélium de configuration électronique $1s^2$: $\text{He} |$
 atome d'oxygène de configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^4$: $\cdot \bar{\text{O}} \cdot$

🔧 Application directe

Établir le schéma de Lewis des atomes d'azote et de chlore.

♥ Schéma de Lewis d'une molécule

Le schéma de Lewis d'une molécule est une représentation de tous les électrons de valence de tous les atomes qui la constituent. Les électrons de valence sont regroupés par paires appelés doublets. Il existe 2 types de doublets :

Les doublets liants :

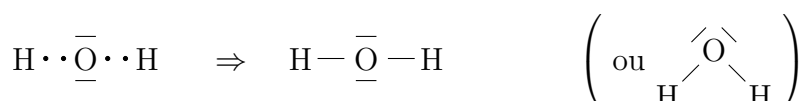
- Ils résultent de la mise en commun de deux électrons par deux atomes.
- Sur le schéma de Lewis, ils sont représentés par un segment entre deux atomes.

Exemple : molécule de dihydrogène : $\text{H} \cdot \cdot \text{H} \Rightarrow \text{H} - \text{H}$

Les doublets non-liants :

- Ils résultent des électrons de la couche de valence non engagés dans des doublets liants.
- Sur le schéma de Lewis, ils sont représentés par des segments accolés aux atomes.

Exemple : molécule d'eau (de formule brute H_2O) ;





Remarque

- Les électrons qui forment la liaison sont très souvent, mais pas nécessairement, célibataires dans l'atome de départ. Exemple de l'atome de carbone :
Configuration électronique à l'état fondamental : $1s^2 2s^2 2p^2 \Rightarrow$ Schéma de Lewis : $\cdot \bar{\text{C}} \cdot$
Or avec 4 électrons de valence, C peut former 4 liaisons, mais il y a passage par un état à 4 électrons célibataires (car stabilité des sous-couches à demi-pleines) $\cdot \dot{\text{O}} \cdot$.



Méthode

Pour établir le schéma de Lewis d'une molécule (ou ion polyatomique) :

- ① Écrire la configuration électronique des atomes présents dans l'espèce chimique considérée.
- ② Dénombrer le nombre total d'électrons de valence, noté N_e .
(dans le cas d'un ion polyatomique, soustraire à cette somme la charge de l'ion, en effet une charge -1 ajoute un électron)
- ③ Calculer le nombre D de doublets à répartir : $D = \frac{N_e}{2}$.
(si N_e est impair, il restera un électron célibataire)
- ④ Disposer les symboles chimiques des atomes afin que les atomes terminaux entourent les atomes centraux.
- ⑤ Utiliser d'abord les doublets pour former des liaisons simples entre les atomes centraux et leurs voisins.
- ⑥ Compléter l'octet de chaque atome externe en lui rajoutant des doublets non-liants (jamais pour H, mais 3 doublets non-liants pour les halogènes terminaux).
- ⑦ Reporter les doublets restants (et l'éventuel électron célibataire) sur les atomes centraux en commençant par ceux qui forment le moins de liaisons.
- ⑧ S'il manque des électrons pour satisfaire la règle de l'octet des atomes centraux, former une/des liaison(s) multiple(s) en transformant un doublet non-liant d'un atome externe.
- ⑨ Attribuer à chaque atome sa charge formelle éventuelle \rightarrow partie III.3



Application directe

Établir le schéma de Lewis des molécules de chlorure d'hydrogène (HCl), de méthane (CH₄) et d'ammoniac (NH₃).

III.4 Charges formelles



Définition

Charge formelle : la charge formelle d'un atome dans un édifice polyatomique est égale au nombre d'électrons de valence de l'atome isolé, moins le nombre d'électrons en propre de l'atome dans l'édifice. Sont attribués en propre à un atome :

- les électrons de ses doublets non liants (2 électrons par doublet non liant)
- la moitié des électrons de ses doubles liants (puisqu'il les partage)
- l'éventuel électron célibataire de cet atome



Propriété

Si un édifice polyatomique possède une ou plusieurs charges formelles, la charge totale de l'édifice est égale à la somme des charges formelles.

- Ce total est nul dans le cas d'une molécule (neutre)
- Ce total est non nul dans le cas d'un ion polyatomique.



Application directe

Établir le schéma de Lewis de l'ion oxonium H_3O^+ et de la molécule de dioxyde d'azote NO_2 en faisant apparaître les éventuelles charges formelles.

III.5 Limites de la théorie de Lewis

a) Mésonérie



Définition

Forme mésomère :

Lorsque pour une espèce plusieurs formules de Lewis sont possibles, et ne diffèrent que par la répartition des électrons autour des noyaux, aucune ne décrit correctement la structure réelle de cet édifice polyatomique, mais toutes participent à sa description. On nomme formes mésomères ces différentes formes.

La structure réelle de l'édifice (appelé hybride de résonance) est une moyenne pondérée des différentes formes mésomères.



Remarque

La forme mésomère prépondérante, c.à.d. la plus probable, est celle qui (par ordre de priorité) :

- respecte les règles de l'octet / du duet (pour les atomes concernés)
- dont les charges formelles respecte le sens de l'électronégativité
- minimise le nombre de charges

Exemple

Établir les différents schémas de Lewis possibles pour le dioxyde de soufre SO_2 .

En fait, on peut mesurer les longueurs réelles des liaisons SO et on trouve qu'elles sont toutes identiques (molécule symétrique). La meilleure façon de la représenter est donc de prendre en compte l'ensemble des formules, dites formes mésomères et de les rassembler en 1 représentation : l'hybride de résonance. Le représenter.

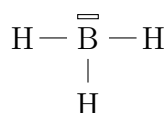
b) Exceptions à la règle de l'octet

Lacunes électroniques : Certains composés sont déficients en électrons : lorsqu'il manque un doublet autour d'un atome pour qu'il respecte la règle de l'octet, on place une **lacune électronique** sur cet atome.

Exemple : la molécule de borane BH_3

La configuration électronique du bore ($Z = 5$) est : $1s^2 2s^2 2p^1 \Rightarrow 3$ électrons de valence

Le bore devrait respecter la règle de l'octet et donc s'entourer de huit électrons. Or dans BH_3 le bore n'est entouré que de 6 électrons. Pour symboliser ce phénomène, on lui attribue une lacune électronique :



Radicaux : Certains composés font apparaître un électron non apparié, ou électron célibataire. Ces composés sont appelés **radicaux**. Ce sont des espèces très réactives. Les éléments des deux premières lignes peuvent former des radicaux mais il faut respecter 2 règles :

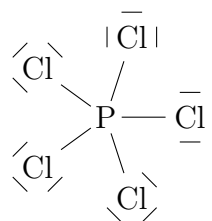
- un seul électron célibataire par molécule
- un élément ne peut pas être entouré de plus de 8 électrons

Exemple : le monoxyde d'azote **NO** $\cdot \dot{\text{N}} \equiv \text{O} \rangle$

Ici, l'azote ne respecte pas l'octet. Il possède un électron célibataire, c'est un radical.

Atomes hypervalents : À partir de la 3^e période, certains atomes peuvent être entourés de plus de 8 électrons dans les édifices polyatomiques (ils peuvent former jusqu'à 6 liaisons). Cela est lié à la présence d'orbitales atomiques de type *d* (3*d*, 4*d*) vides, qui peuvent accueillir des électrons.

Exemple : Pentachlorure de phosphore : PCl_5



IV Géométrie et polarité des entités chimiques

IV.1 Constatations expérimentales

La représentation de Lewis donne une première idée des arrangements des atomes entre eux mais ne permet pas de prévoir la géométrie réelle de la molécule (répartition des atomes dans l'espace). Cette géométrie peut être mesurée expérimentalement :

- par spectroscopie IR, Raman (vibration et rotation)
- par diffraction rayons X, neutrons, électrons (détail structure moléculaire si solide cristallin)

Par exemple, ces observations expérimentales ont montré que la molécule de CO_2 est linéaire alors que celle de H_2O est coudée. Alors que les formules de Lewis de ces molécules sont :



comment expliquer ces différences de géométrie ?

IV.2 Méthode VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) ou règles de Gillespie

Cette méthode permet de prévoir la géométrie d'une molécule à partir de sa formule de Lewis. Elle est basée sur la répulsion des paires électroniques de la couche de valence.

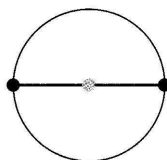
★ Méthode

Les paires électroniques, liantes ou pas, qui entourent un atome se repoussent mutuellement et se localisent dans des positions qui **minimisent l'énergie électrostatique de répulsion entre nuages électroniques**.

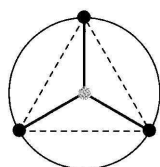
Les doublets, liants ou non, sont alors les plus éloignés les uns des autres dans l'espace.

- Pour les espèces comportant des liaisons multiples, on considère en première approximation qu'une liaison multiple se conduit comme une liaison simple.
- La formule VSEPR d'une molécule au niveau de l'atome central A s'écrit sous la forme : AX_mE_n avec *m* le nombre d'atomes X liés à l'atome A et *n* le nombre de doublets non-liants ou d'électrons célibataires de A.

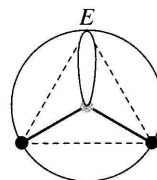
⇒ c'est le total $m + n$ qui fixe l'environnement de la molécule, mais c'est la comparaison entre *m* et $m + n$ qui fixe sa géométrie.

■ $m + n = 2$ 

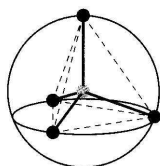
AX_2E_0 : l'édifice est linéaire ; BeH_2 , CO_2 , HCN ,...

■ $m + n = 3$: doublets d'électrons pointant vers les sommets d'un triangle

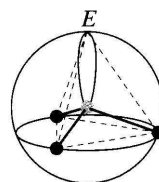
AX_3E_0 : l'édifice triangulaire ;
 $AlCl_3$, NO_3^- , SO_3 ,...



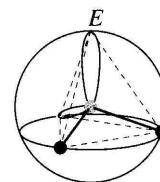
AX_2E_1 : édifice coudé ;
 $SnCl_2$, O_3 , SO_2 ,...

■ $m + n = 4$: doublets d'électrons pointant vers les sommets d'un tétraèdre

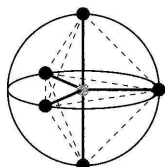
AX_4E_0 : édifice tétraédrique ;
 CH_4 , SO_4^{2-} , $OPCl_3$,...



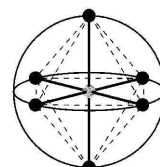
AX_3E_1 : édifice pyramidal
à base triangulaire ;
 NH_3 , $OSCl$, ...



AX_2E_2 : édifice coudé ;
 H_2O , SCl_2 , ClO_2^- ,...

■ $m = 5$: doublets d'électrons pointant vers les sommets d'une bipyramide à base triangulaire

AX_5E_0 : édifice bipyramidal
à base triangulaire
 PCl_5 , SOF_4 ,...

■ $m = 6$: doublets d'électrons pointant vers les sommets d'un octaèdre

AX_6E_0 : édifice octaédrique ;
 SF_6 , PCl_6^- , IF_5O ,...

Application directe

Déterminer la géométrie des molécules suivantes : méthane (CH_4), ammoniac (NH_3), eau (H_2O), dichlorure de carbone ($COCl_2$), dioxyde de carbone (CO_2).

IV.3 Polarité d'une molécule

a) Polarité d'une liaison



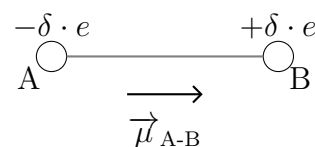
Définitions

Liaison polarisée : Lorsque les deux atomes A et B d'une liaison A—B ont une électronégativité différente, le doublet électronique n'est pas réparti de façon symétrique entre les deux atomes, la liaison est dite polarisée. Il apparaît une charge partielle négative, notée $-\delta \cdot e$, sur l'atome le plus électronégatif A, et une charge partielle positive $+\delta \cdot e$ sur l'atome le moins électronégatif B.

Moment dipolaire d'une liaison : Une liaison polarisée possède un moment dipolaire, représenté par le vecteur $\vec{\mu}_{A-B}$ dirigé suivant l'axe internucléaire dans le sens A vers B (du plus électronégatif vers le moins électronégatif) tel que :

$$\vec{\mu}_{A-B} = \delta \cdot e \cdot d_{A-B}$$

avec : δ sans dimension si unité, tel que $0 < \delta < 1$
 e = charge élémentaire = $1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$
 d_{A-B} = longueur de la liaison A—B en m



Remarques

- L'unité S.I du moment dipolaire est le coulomb-mètre (C·m), mais on utilise l'unité usuelle Debye (D) pour les liaisons chimiques, avec $1 \text{ D} = 3,36 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$.
- En présence de charges formelles, si elles ne respectent pas les électronégativités, le moment dipolaire est dirigé de l'atome portant la charge formelle négative vers celui qui porte la charge formelle positive. (exemple : molécule CO, pour laquelle C porte une charge formelle -1 alors qu'il est moins électronégatif que O).

b) Moment dipolaire d'une molécule



Définitions

Molécule polaire : Une molécule est polaire si la somme vectorielle des moments dipolaires des liaisons qui la composent n'est pas nulle.

Moment dipolaire d'une molécule : Le moment dipolaire d'une molécule est la somme vectorielle des moments dipolaires de liaisons.



Remarque

- On ne tient pas compte des doublets non-liants dans l'évaluation du moment dipolaire d'une molécule.



Méthode

Comment déterminer si une molécule est polaire ?

- ① Déterminer la formule de Lewis de la molécule.
- ② Déterminer la géométrie de la molécule (VSEPR à partir de la formule de Lewis).
- ③ Représenter le vecteur moment dipolaire de chaque liaison polarisée.
- ④ Faire la somme des vecteurs moments dipolaires des liaisons.
- ⑤ Si la somme vectorielle est nulle, la molécule est **apolaire**, si la somme vectorielle est non nulle, la molécule est polaire, représenter alors le vecteur moment dipolaire total de la molécule.



Application directe

La molécule d'eau est-elle polaire ? Si oui représenter son moment dipolaire. Même question pour la molécule de dioxyde de carbone.