

# 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<sup>e</sup> 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

<b>I L'atome</b>	<b>2</b>	<b>III La liaison chimique</b>	<b>9</b>										
I.1 Composition de l'atome . . . . .	2	III.1 Description énergétique . . . . .	9										
I.2 Évolution historique du modèle de l'atome . . . . .	2	III.2 Théorie de Lewis de la liaison covalente . . . . .	9										
I.3 Description quantique . . . . .	3	III.3 Schéma de Lewis . . . . .	10										
I.4 Configuration électronique d'un atome . . . . .	4	III.4 Charges formelles . . . . .	12										
<b>II La classification périodique</b>	<b>6</b>	III.5 Limites de la théorie de Lewis . . . . .	13										
II.1 Lien avec la configuration électronique . . . . .	6	<b>IV Géométrie et polarité des entités chimiques</b>	<b>14</b>										
II.2 Évolution des propriétés physiques et chimiques	8			IV.1 Constatations expérimentales . . . . .	14			IV.2 Méthode VSEPR . . . . .	14			IV.3 Polarité d'une molécule . . . . .	16
		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  ${}_Z^A X$ , 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 :  ${}^1_6 \text{C}$ ,  ${}^13_6 \text{C}$ ,  ${}^14_6 \text{C}$  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  $A$ .

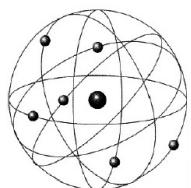
### I.2 Évolution historique du modèle de l'atome



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



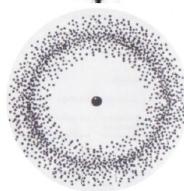
**Modèle de Thomson (Prix Nobel 1906) = « Plum pudding » :** Des électrons négatifs se répartissent à l'intérieur d'une sphère positive, de la même façon que les raisins se répartissent dans un cake.



**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 chargés 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 :

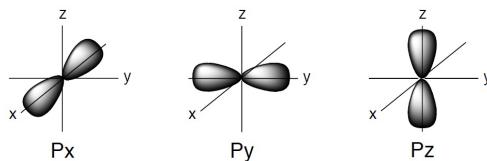
le quadruplet :  $(n, \ell, m_\ell, m_s)$

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

- ✓  $n =$  nombre quantique principal  $n$  (entier  $\leq 7$ ). Il définit la taille et l'énergie de l'OA.
- ✓  $\ell =$  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  $\ell$  :

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

- ✓  $m_\ell =$  nombre quantique magnétique ( $m_\ell \in \mathbb{Z}$  et  $-\ell \leq m \leq \ell$ ). Il définit l'orientation spatiale des OA. Exemple : Pour une sous-couche  $p$  ( $\ell = 1$  donc  $m_\ell$  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  $(n, \ell)$  :

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

## 💡 Remarques

- ✓ À chaque orbitale atomique OA correspond une fonction d'onde, notée  $\Psi$ , 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 → elle ne peut prendre que certaines valeurs = elle est quantifiée.



## Principe d'exclusion de Pauli

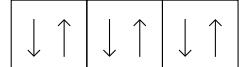
Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir le même quadruplet de nombres quantiques ( $n \ell m_\ell m_s$ ).

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

— Une OA  $n s$  ne peut contenir que 2 électrons, de quadruplets :

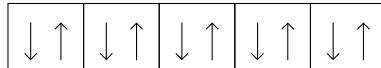
$(n; 0; 0; -\frac{1}{2})$  et  $(n; 0; 0; +\frac{1}{2})$  représentés par : 

— Une OA  $n p$  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 : 

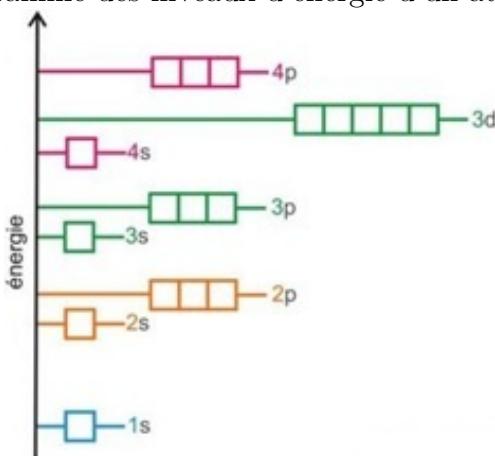
— Une OA  $n d$  ne peut contenir que 10 électrons, de quadruplets :

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

représentés par : 

## I.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

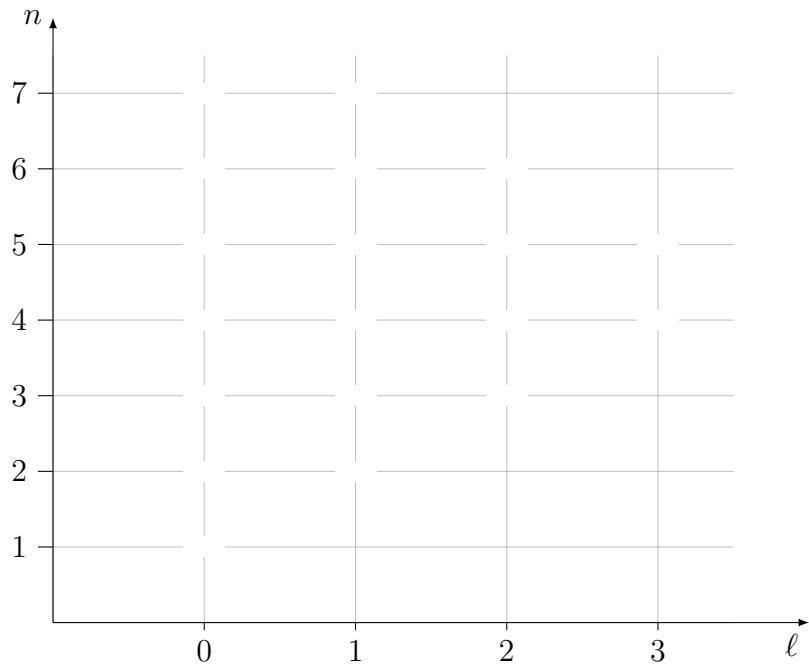
Les couches électroniques se remplissent selon les  $(n + \ell)$  croissants.

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 :

<b>H</b> Hydrogen 1,008																		<b>He</b> Helium 4,003
<b>Li</b> Lithium 6,941	<b>Be</b> Boron 9,012																	
<b>Na</b> Sodium 22,990	<b>Mg</b> Magnesium 24,305																	
<b>K</b> Potassium 39,098	<b>Ca</b> Calcium 40,078	<b>Sc</b> Scandium 44,956	<b>Ti</b> Titanium 47,867	<b>V</b> Vanadium 50,942	<b>Cr</b> Chromium 51,966	<b>Mn</b> Manganèse 54,938	<b>Fe</b> Iron 55,845	<b>Co</b> Cobalt 58,933	<b>Ni</b> Nickel 58,933	<b>Cu</b> Copper 63,546	<b>Zn</b> Zinc 65,390	<b>Ga</b> Gallium 69,723	<b>In</b> Gallium 71,460	<b>Ge</b> Germanium 72,640	<b>As</b> Arsenic 74,922	<b>Se</b> Selenium 78,960	<b>Br</b> Bromine 79,904	<b>Kr</b> Krypton 83,800
<b>Rb</b> Rubidium 85,468	<b>Sr</b> Strontium 87,670	<b>Y</b> Yttrium 88,908	<b>Zr</b> Zirconium 91,224	<b>Nb</b> Niobium 92,908	<b>Mo</b> Molybdenum 95,948	<b>Tc</b> Technetium 97,907	<b>Ru</b> Ruthénium 102,906	<b>Rh</b> Rhodium 106,420	<b>Pd</b> Palladium 106,420	<b>Ag</b> Argent 107,868	<b>Cd</b> Cadmium 112,411	<b>In</b> Indium 113,618	<b>Sn</b> Stannum 118,110	<b>Sb</b> Antimoxy 121,760	<b>Te</b> Tellurium 127,600	<b>I</b> Iode 126,905	<b>Xe</b> Xénon 131,293	
<b>Cs</b> Césium 132,906	<b>Ba</b> Baryum 137,217	<b>Lanthanides</b>		<b>Hf</b> Hafnium 178,490	<b>Ta</b> Tantalum 180,948	<b>W</b> Tungstén 186,948	<b>Re</b> Rhénium 188,207	<b>Os</b> Osmium 192,238	<b>Ir</b> Iridium 192,217	<b>Pt</b> Platineum 195,078	<b>Au</b> Or 196,967	<b>Hg</b> Mercure 200,590	<b>Tl</b> Thallium 204,303	<b>Pb</b> Plomb 207,200	<b>Bi</b> Bismuth 208,880	<b>Po</b> Polonium 209,000	<b>At</b> Astatine 210,000	<b>Rn</b> Radon 222,000
<b>Fr</b> Francium 223,000	<b>Ra</b> Radium 225,000	89-103 Actinides	104-105 Rutherfordium	106 Doktorovium	107 Sogdium	108 Bohrium	109 Hassium	110 Meitnerium	111 Darmstadtium	112 Rutherfordium	113 Nhastium	114 Florium	115 McDonaldium	116 Livermorium	117 Tsingisium	118 Oganesson		
<b>La</b> Lanthanum 138,006	<b>Ce</b> Céryum 140,116	<b>Pr</b> Praseodymum 140,908	<b>Nd</b> Neodymum 143,240	<b>Pm</b> Promethium 145,000	<b>Sm</b> Samarium 150,360	<b>Eu</b> Europium 151,964	<b>Gd</b> Gadolinium 157,230	<b>Tb</b> Terbium 158,925	<b>Dy</b> Dysprosium 162,500	<b>Ho</b> Holmium 164,930	<b>Er</b> Erbium 167,259	<b>Tm</b> Thulium 168,934	<b>Yb</b> Ytterbium 173,040	<b>Lu</b> Yttrium 174,967				
<b>Ac</b> Actinium 227,000	<b>Th</b> Thorium 232,038	<b>Pa</b> Protactinium 231,036	<b>U</b> Uranium 238,079	<b>Np</b> Néptunium 237,000	<b>Pu</b> Plutonium 244,000	<b>Am</b> Americium 243,000	<b>Cm</b> Curium 247,000	<b>Bk</b> Berkelium 251,000	<b>Cf</b> Californium 252,000	<b>Es</b> Einsteinium 252,000	<b>Fm</b> Fermium 257,000	<b>Md</b> Mendelevium 258,000	<b>No</b> Nobelium 259,000	<b>Lr</b> Lawrencium 262,000				

### Propriété

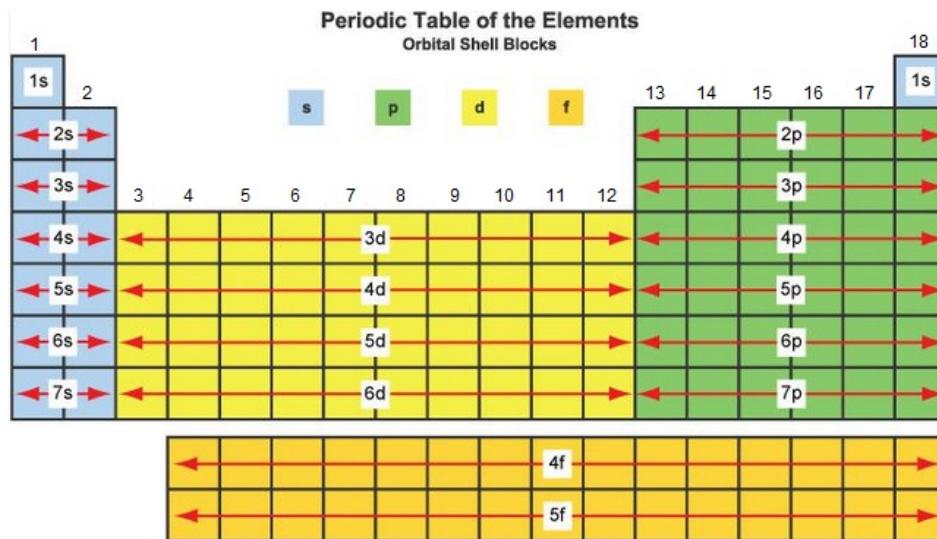
Les atomes des éléments chimiques d'une même colonne ont la même configuration électronique de valence.

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.



## ★ Méthode

La position d'un élément dans la classification périodique permet de connaître sa configuration électronique de valence. Le nombre d'électrons de valence des éléments des blocs *s* et *p* correspond au numéro de la colonne où se situe l'élément, sans compter les 10 colonnes du bloc *d*.

### Application directe

Déterminer le nombre d'électrons de valence de l'hélium, du carbone et de l'aluminium.

### Application directe

Établir la configuration électronique de l'oxygène, du magnésium et du chlore.



### Remarque

On définit un métal comme un solide cristallin possédant des propriétés particulières : mécaniques (durs), optiques (opaques, brillants), électriques (bonne conductivité électrique) et thermiques (bonne conductivité thermique). On admet que le caractère métallique diminue quand l'électronégativité augmente (voir II.2a).

## II.2 Évolution des propriétés physiques et chimiques

### a) Électronégativité

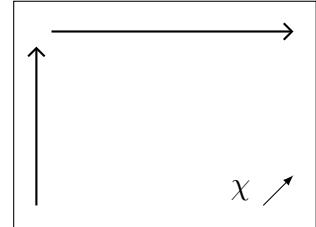
#### Définition

L'électronégativité, notée  $\chi$ , 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  $\chi$  dans le tableau sur ptable.com. L'évolution globale de  $\chi$  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

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

#### Remarque

##### Lien avec le caractère oxydant ou réducteur :

Rappel de  $T^{le}$  :

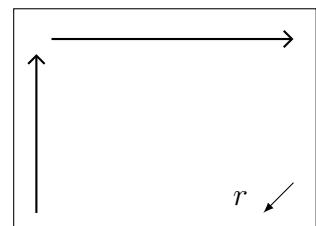
- Un oxydant est une espèce chimique capable de capter des électrons.
- Un réducteur est une espèce chimique capable de céder des électrons.

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

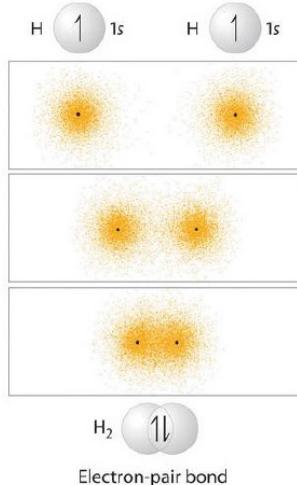
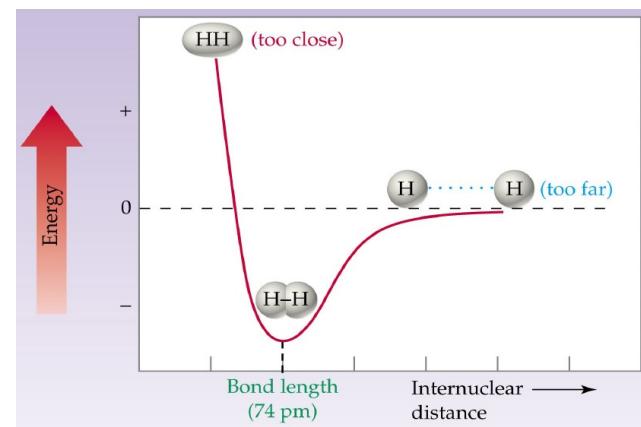
Dans la nature, les atomes se rencontrent très rarement à l'état isolé. Ils tendent à se regrouper pour former des édifices polyatomiques : des molécules, formées de 2 à plusieurs milliers d'atomes (comme les protéines, ou l'ADN), ou des ions.

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  $E_{\text{Pint}}$  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'entourent 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  $1s^1$  :  $\cdot \overset{\cdot}{\text{H}}$   
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  $1s^2$  :  $\text{He} \mid$   
atome d'oxygène de configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^4$  :  $\cdot \underline{\overline{\text{O}}} \cdot$



### Application directe

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



### Schéma de Lewis d'une molécule

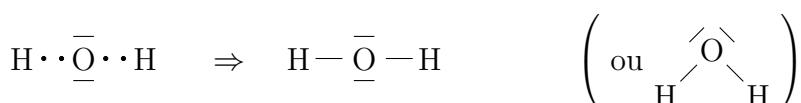
Le schéma de Lewis d'une molécule est une représentation de tous les électrons de valence de tous les atomes qui la constituent. Les électrons de valence sont regroupés par paires appelés doublets. Il existe 2 types de doublets :

#### 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 :  $\text{H} \cdots \text{H} \Rightarrow \text{H} - \text{H}$

#### 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  $\text{H}_2\text{O}$ ) ;



### 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 :  $\cdot \bar{C} \cdot$ .  
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)  $\cdot \ddot{O} \cdot$ .

### 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 → partie III.3

### Application directe

Établir le schéma de Lewis des molécules de chlorure d'hydrogène (HCl), de méthane (CH<sub>4</sub>) et d'ammonique (NH<sub>3</sub>).

### 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 (puisque 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.

#### ❸ Application directe

Établir le schéma de Lewis de l'ion oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et de la molécule de dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$  en faisant apparaître les éventuelles charges formelles.

### III.5 Limites de la théorie de Lewis

#### a) Mésomérie

#### ❤ 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<sub>2</sub>.

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.

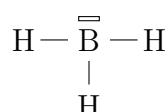
#### b) Exceptions à la règle de l'octet

**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<sub>3</sub>

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<sub>3</sub> le bore n'est entouré que de 6 électrons. Pour symboliser ce phénomène, on lui attribue une lacune électronique :



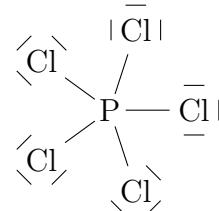
**Radicaux** : Certains composés font apparaître un électron non apparié, ou électron célibataire. Ces composés sont appelés **radicaux**. Ce sont des espèces très réactives. Les éléments des deux premières lignes peuvent former des radicaux mais il faut respecter 2 règles :

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

Exemple : le monoxyde d'azote **NO**     $\left| \begin{array}{c} \cdot \\ \text{N} \\ \equiv \\ \text{O} \end{array} \right\rangle$

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

**Atomes hypervalents** : À partir de la 3<sup>e</sup> 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* (*3d*, *4d*) vides, qui peuvent accueillir des électrons.



Exemple : Pentachlorure de phosphore :  $\text{PCl}_5$

## 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  $\text{CO}_2$  est linéaire alors que celle de  $\text{H}_2\text{O}$  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

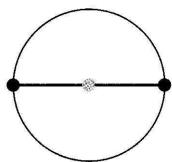
Les paires électroniques, liantes ou pas, qui entourent un atome se repoussent mutuellement et se localisent dans des positions qui **minimisent l'énergie électrostatique de répulsion entre nuages électroniques**.

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 :  $\text{AX}_m\text{E}_n$  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.

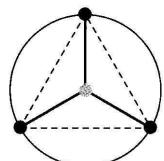
⇒ c'est le total *m + n* qui fixe l'environnement de la molécule, mais c'est la comparaison entre *m* et *m + n* qui fixe sa géométrie.

■  $m + n = 2$

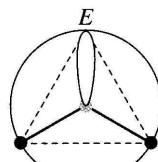


$AX_2E_0$  : l'édifice est linéaire ;  $\text{BeH}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCN}$ , ...

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

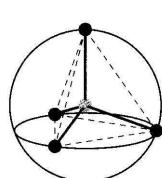


$AX_3E_0$  : l'édifice triangulaire ;  
 $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3$ , ...

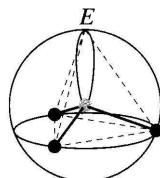


$AX_2E_1$  : édifice coudé ;  
 $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$ , ...

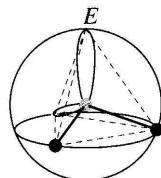
■  $m + n = 4$  : doublets d'électrons pointant vers les sommets d'un tétraèdre



$AX_4E_0$  : édifice tétraédrique ;  
 $\text{CH}_4$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OPCl}_3$ , ...



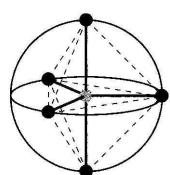
$AX_3E_1$  : édifice pyramidal  
à base triangulaire ;  
 $\text{NH}_3$ ,  $\text{OSCl}$ , ...



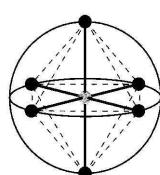
$AX_2E_2$  : édifice coudé ;  
 $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SCl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  ...

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

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



$AX_5E_0$  : édifice bipyramidal  
à base triangulaire  
 $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SOF}_4$  ...



$AX_6E_0$  : édifice octaédrique ;  
 $\text{SF}_6$ ,  $\text{PCl}_6^-$ ,  $\text{IF}_5\text{O}$ , ...

## Application directe

Déterminer la géométrie des molécules suivantes : méthane ( $\text{CH}_4$ ), ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ), dichlorure de carbonyle ( $\text{COCl}_2$ ), dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ).

## IV.3 Polarité d'une molécule

### a) Polarité d'une liaison



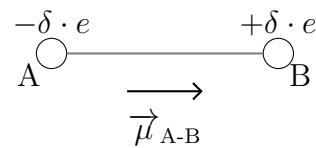
#### Définitions

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



#### Remarques

- L'unité S.I du moment dipolaire est le coulomb-mètre ( $C \cdot m$ ), mais on utilise l'unité usuelle Debye (D) pour les liaisons chimiques, avec  $1 D = 3,36 \times 10^{-30} C \cdot m$ .
- 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.