

1 La configuration électronique

1.1 Rappel : l'atome d'hydrogène

Pour l'atome d'hydrogène, les niveaux d'énergie sont donnés par la formule :

$$E_n = -\frac{13,6 \text{ eV}}{n^2}$$

L'énergie de l'atome d'hydrogène dépend uniquement d'un entier naturel n . Les électrons se placent sur les niveaux d'énergie. Dans son état fondamental, l'énergie de l'électron est $-13,6 \text{ eV}$ ($n = 1$).

De façon générale, tous les atomes ont une énergie quantifiée.

1.2 Nombres quantiques

Lorsque l'on cherche à décrire complètement l'état de l'électron d'un atome, on admettra qu'il faut introduire quatre nombres quantiques :

- n le nombre quantique principal : $n \in \mathbb{N}^*$;
- ℓ le nombre quantique secondaire : $\ell \in \mathbb{N}$ et $0 \leq \ell \leq n - 1$;
- m_ℓ le nombre quantique magnétique : $m_\ell \in \mathbb{Z}$ et $-\ell \leq m_\ell \leq \ell$;
- m_s le nombre quantique de spin qui peut prendre deux valeurs : $+1/2$ et $-1/2$.

Un état de l'électron est donné par ces quatres nombres (n, ℓ, m_ℓ, m_s) .

Une **couche** électronique est définie par une valeur de n .

Ce sont les couches électroniques K ($n = 1$), L ($n = 2$), M ($n = 3$), etc.

Une **sous-couche** électronique est définie par les valeurs de n et de ℓ .

Par convention, on attribue une lettre pour signifier la valeur de ℓ :

Valeur de ℓ	0	1	2	3	4
Lettre associée	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>

Par exemple, un électron pour qui $n = 1$ et $\ell = 0$ sera dans la sous-couche $1s$; un électron pour qui $n = 4$ et $\ell = 2$ sera dans la sous-couche $4d$.

Combien de sous-couches par couche ?

- $n = 1$, une seule valeur de ℓ possible, 0, donc une seule sous-couche : la sous-couche $1s$
- $n = 2$, deux valeurs de ℓ possibles : 0 et 1. $\ell = 0$ définit la sous-couche $2s$ et $\ell = 1$ la sous-couche $2p$
- Pour $n = 3$, trois valeurs de ℓ possible : 0, 1 et 2. $\ell = 0$ définit la sous-couche $3s$ $\ell = 1$ la sous-couche $3p$ et $\ell = 2$ la sous-couche $3d$

1.3 Configuration électronique

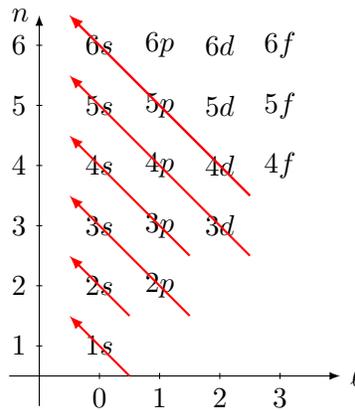
Principe de Pauli. Deux électrons ne peuvent avoir le même jeu de nombres quantiques (n, ℓ, m_ℓ, m_s) .

Une fois les valeurs de n et ℓ fixées, il n'y a que $2\ell + 1$ valeurs de m_ℓ et 2 valeurs de m_s possibles, **le nombre d'électrons qui peuvent se trouver dans une sous-couche est limité** à $(2\ell + 1) \times 2$.

Valeur de ℓ	0	1	2	3	4
Lettre associée	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>
Nombre d'électrons maximal	2	6	10	14	18

Règle de Klechkowski. L'ordre de remplissage des différentes sous-couches se fait par ordre croissant de $n + \ell$ et, à égalité de $n + \ell$, à n croissant.

On peut utiliser la construction ci-dessous pour appliquer cette règle :



L'ordre de remplissage observé est le suivant :



Exemple

Donner la configuration électronique de l'hydrogène ($Z = 1$), du carbone ($Z = 6$), du phosphore ($Z = 15$), du fer ($Z = 26$) et du plomb ($Z = 82$).

Il faut placer les électrons (au nombre de Z) en remplissant les sous-couches au fur et à mesure dans l'ordre donnée par la règle de Klechkowski.

$$[\text{H}] = 1s^1$$

$$[\text{C}] = 1s^2 2s^2 2p^2$$

$$[\text{P}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$$

$$[\text{Fe}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$$

$$[\text{Pb}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$$

1.4 Cases quantiques

On représente chaque triplet (n, ℓ, m_ℓ) par une case. Par exemple :

- la sous-couche $1s$ est représentée par une case (qui correspond à $m_\ell = 0$) ;
- la sous-couche $2p$, est représentée par trois cases ($m_\ell = 1, 0, -1$).

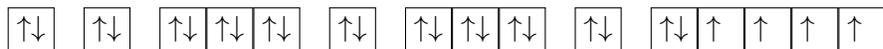
On place ensuite les électrons dans ces cases sous forme de flèches, vers le haut \uparrow si $m_s = +1/2$ ou vers le bas \downarrow si $m_s = -1/2$.

Exemple

Prenons l'exemple du carbone. On peut schématiser ainsi sa configuration électronique :



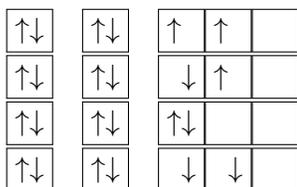
Pour le fer :



Règle de Hund. Lors du remplissage de niveaux de même énergie, l'état le plus stable est celui où il y a un nombre maximal de spin parallèles.

Exemple

Pour le carbone, il y a plusieurs possibilités pour sa configuration électronique. Entre autres :



On retiendra celle dont le spin a la valeur la plus élevée, la première et la dernière.

Remarque. La règle de Hund peut générer parfois des exceptions à la règle de Klechkowski. La connaissance de ces exceptions est hors programme.

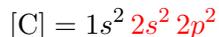
1.5 Électrons de cœur et électrons de valence

Les électrons qui sont situés dans des couches basses en énergie sont stables, très attirés par le noyau et peu influencés par l'environnement de l'atome. Les électrons situés sur l'extérieur sont en revanche plus sensibles à l'environnement de l'atome : ceux sont eux qui sont à l'origine des propriétés chimiques de l'atome.

Définition. Les **électrons de valence** sont les électrons de la dernière couche occupée et les électrons des sous-couches partiellement remplies.

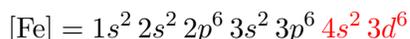
Exemple

Le carbone :



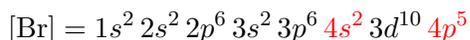
La dernière couche occupée est la couche $n = 2$ soit les sous-couches $2s$ et $2p$. La sous-couche partiellement remplie est la couche $2p$, déjà prise en compte. Il y a quatre électrons de valence, ceux des sous-couches $2s$ et $2p$.

Le fer :



La dernière couche occupée est la couche $n = 4$ soit la sous-couche $4s$. La sous-couche partiellement remplie est la couche $3d$. Il y a huit électrons de valence, ceux des sous-couches $4s$ et $3d$.

Le brome :



La dernière couche occupée est la couche $n = 4$ soit les sous-couches $4s$ et $4p$. La sous-couche partiellement remplie est la couche $4p$, déjà prise en compte. Il y a sept électrons de valence, ceux des sous-couches $4s$ et $4p$.

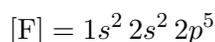
1.6 Configurations électroniques des ions monoatomiques

Les atomes forment facilement des ions qui ont leur couche de valence saturée.

Pour déterminer la configuration électronique d'un ion, il faut d'abord établir la configuration électronique de l'atome correspondant. On recherche ensuite à ajouter ou à enlever des électrons pour se rapprocher d'une couche de valence remplie, donc celle du gaz noble le plus proche.

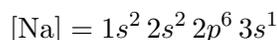
Exemple

Fluor :



En rajoutant un électron, la couche $n = 2$ est saturée, on obtient la configuration électronique du néon. On formera donc l'ion F^- .

Sodium :



En enlevant un électron, la couche $n = 2$ est saturée, on obtient la configuration électronique du néon. On formera donc l'ion Na^+ .

Le cas des métaux de transition, qui ont des électrons dans la couche $3d$ est plus complexe à prévoir.

2 Classification périodique des éléments

2.1 Bref historique

- Les corps simples étaient connus dès l'antiquité, comme le fer, l'argent, le carbone, le cuivre, l'étain, le plomb, le soufre, l'or, le mercure, l'antimoine.
- Quelques nouveaux éléments ont été découverts au moyen-âge par les alchimistes, comme le phosphore.
- Au XVIII^e siècle, de nombreux éléments sont découverts : N, Be, Bi, Cl, Cr, Co, F, H, Mn, Mo, Ni, O, Pt, Sr, Te, Ti, W, U, Y, Zn, Zr.
- La notion de corps simple et d'élément chimique apparaît avec Lavoisier.
- En 1850, la plupart des éléments présents à l'état naturel sont connus (77 éléments sur 92). En particulier, les gaz nobles n'étaient pas encore connus.

Apparaissent alors plusieurs tentatives de classer ces nombreux éléments, dont on peut connaître la masse atomique en déterminant dans quelles proportions ils réagissent (et en prenant une référence).

La principale a été celle de Mendeleïev, qui consiste à classer les éléments par masses atomiques croissantes, et de placer les éléments aux propriétés semblables sur une même colonne. Il a laissé quelques trous qui ont ensuite été comblés, il a également inversé l'ordre de quelques éléments pour coller aux propriétés (le tellure et l'iode par exemple).

Elle a ensuite été légèrement modifiée (ajout d'éléments manquants, ajouts des gaz nobles) pour atteindre sa version définitive en 1945. Actuellement, elle continue d'être enrichie avec quelques éléments superlourds, tous radioactifs.

Tableau périodique des éléments



chimie physique biologie

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
H Hydrogène 1,008 1s ¹	He Hélium 4,003 1s ²	Li Lithium 6,94 [He] 2s ¹	Be Béryllium 9,012 1s ² 2s ²	B Bore 10,81 1s ² 2s ² 2p ¹	C Carbone 12,01 1s ² 2s ² 2p ²	N Azote 14,01 1s ² 2s ² 2p ³	O Oxygène 16,00 1s ² 2s ² 2p ⁴	F Fluor 19,00 1s ² 2s ² 2p ⁵	Ne Néon 20,18 1s ² 2s ² 2p ⁶	Na Sodium 22,99 [Ne] 3s ¹	Mg Magnésium 24,31 [Ne] 3s ²	K Potassium 39,10 [Ar] 4s ¹	Ca Calcium 40,08 [Ar] 4s ²	Sc Scandium 44,96 [Ar] 3d ¹ 4s ²	Ti Titane 47,87 [Ar] 3d ² 4s ²	V Vanadium 50,94 [Ar] 3d ³ 4s ²	Cr Chrome 52,00 [Ar] 3d ⁵ 4s ¹	Mn Manganèse 54,94 [Ar] 3d ⁵ 4s ²	Fe Fer 55,85 [Ar] 3d ⁶ 4s ²	Co Cobalt 58,93 [Ar] 3d ⁷ 4s ²	Ni Nickel 58,69 [Ar] 3d ⁸ 4s ²	Cu Cuivre 63,55 [Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	Zn Zinc 65,38 [Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	Ga Gallium 69,72 [Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹ 4p ¹	Ge Germanium 72,63 [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	As Arsenic 74,92 [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	Se Sélénium 78,96 [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	Br Brome 79,90 [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	Kr Krypton 83,80 [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	Rb Rubidium 85,47 [Kr] 5s ¹	Sr Strontium 87,62 [Kr] 5s ²	Y Yttrium 88,91 [Kr] 4d ¹ 5s ²	Zr Zirconium 91,22 [Kr] 4d ² 5s ²	Nb Niobium 92,91 [Kr] 4d ⁴ 5s ¹	Mo Molybdène 95,96 [Kr] 4d ⁵ 5s ¹	Tc Technétium [98] [Kr] 4d ⁵ 5s ²	Ru Ruthénium 101,07 [Kr] 4d ⁷ 5s ¹	Rh Rhodium 102,91 [Kr] 4d ⁸ 5s ¹	Pd Palladium 106,42 [Kr] 4d ¹⁰	Ag Argent 107,87 [Kr] 4d ⁹ 5s ¹	Cd Cadmium 112,41 [Kr] 4d ¹⁰ 5s ²	In Indium 114,82 [Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹ 5p ¹	Sn Étain 118,71 [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	Sb Antimoine 121,76 [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	Te Tellure 127,60 [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	I Iode 126,90 [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	Xe Xénon 131,29 [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	Cs Césium 132,91 [Xe] 6s ¹	Ba Baryum 137,33 [Xe] 6s ²	La Lanthane 138,91 [Xe] 5d ¹ 6s ²	Ce Cérium 140,12 [Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	Pr Praséodyme 140,91 [Xe] 4f ³ 6s ²	Nd Néodyme 144,24 [Xe] 4f ⁴ 6s ²	Pm Prométhium [145] [Xe] 4f ⁵ 6s ²	Sm Samarium 150,36 [Xe] 4f ⁶ 6s ²	Eu Europium 151,96 [Xe] 4f ⁷ 6s ²	Gd Gadolinium 157,25 [Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	Tb Terbium 158,93 [Xe] 4f ⁹ 6s ²	Dy Dysprosium 162,50 [Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	Ho Holmium 164,93 [Xe] 4f ¹¹ 6s ²	Er Erbium 167,26 [Xe] 4f ¹² 6s ²	Tm Thulium 168,93 [Xe] 4f ¹³ 6s ²	Yb Ytterbium 173,05 [Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	Lu Lutétiium 174,97 [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²						

* Pure Appl. Chem., Vol. 78, No. 11, pp. 2051–2066, 2006. Actualisé en 2016 selon recommandations de l'Union internationale de Chimie Pure et Appliquée.

© 2016, Clovis Darmanin - Anima-Science / www.darmanin.net - www.anima-science.fr

Lanthanides 6

Actinides 7

Numéro atomique — 80 — **Hg** — **Mercur**

Nom de l'élément

Symbole de l'élément (en gris : aucun isotope stable)

Masse atomique, basée sur ¹²C

Electronégativité (échelle de Pauling)

[] : nombre de masse de l'isotope le plus stable

Energie de première ionisation (eV)

Configuration électronique (en rouge : exception à la règle de Klechkowski)

Principaux nombres d'oxydation (le plus fréquent en gras)

2.2 Classification actuelle

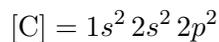
- Le tableau est composé de **3 blocs principaux** représentant les niveaux électroniques s , p et d . Il y a en tout **18 colonnes (ou familles)**. Le bloc f , comptant 14 cases, est représenté en dessous par soucis de place.

	← Bloc s		← Bloc d										← Bloc p						
	2 éléments		10 éléments										6 éléments						
Valence :	s^1	s^2	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}	p^1	p^2	p^3	p^4	p^5	p^6	
Colonne :	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	

- Le tableau est composé de **lignes** qui commencent pour chaque nouvelle couche s en cours de remplissage. Les lignes représentent les différentes valeur du nombre quantique principal n .
- Le tableau se remplit par ordre de Z croissant.

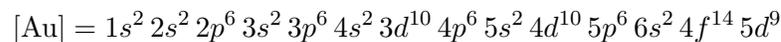
Position dans la classification.

- La configuration électronique du carbone est :



Le plus grand nombre est $n = 2$: il est sur la deuxième ligne. La configuration se termine par $2p^2$: il est sur la quatorzième colonne.

- La configuration électronique de l'or dans son état fondamental est :



Le plus grand nombre est $n = 6$: il est sur la sixième ligne. La configuration se termine par $3d^9$: il est sur la onzième colonne.

Nombre d'électrons de valence des blocs s et p Les coordonnées d'une espèce chimique permettent de retrouver sa configuration électronique de valence :

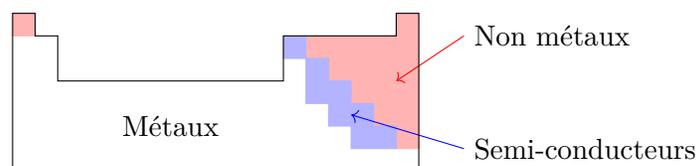
- le numéro de ligne donne n ;
- le numéro de colonne permet de retrouver le nombre d'électrons de valence :

	bloc s		bloc p					
Colonne	1	2	13	14	15	16	17	18
Configuration de valence	ns^1	ns^2	$ns^1 np^1$	$ns^1 np^2$	$ns^1 np^3$	$ns^1 np^4$	$ns^1 np^5$	$ns^1 np^6$
Nombre d'électrons de valence	1	2	3	4	5	6	7	8

2.3 Familles particulières

2.3.1 Les métaux

Les métaux sont des des solides aux conditions usuelles de température et de pression (sauf le mercure). Ce sont des bons conducteurs électriques susceptibles de fournir des électrons à la conduction. Ils retiennent peu leurs électrons. Les non métaux sont situés en haut à droite du tableau périodique, auxquels il faut ajouter l'hydrogène.



2.3.2 Colonne 18 : les gaz nobles

Toutes leurs couches électroniques sont remplies. Ce sont des éléments très stables et ils n'existent que sous forme gazeuse monoatomique. Par des échanges d'électrons, les éléments tendent à se rapprocher de la configuration électronique du gaz noble le plus proche.

2.3.3 Colonne 17 : les halogènes

Ils ont 7 électrons de valence sur les dernières couches s et p , ils captent donc facilement un électron pour se rapprocher du gaz noble situé à leur droite : F^- , Cl^- , Br^- , etc.

2.3.4 Colonne 1 : les métaux alcalins

Ils ont un électron de valence sur une couche s . Cet électron se perd facilement pour se rapprocher du gaz noble le plus proche situé au bout de la colonne de la ligne précédente (un proton de différence) : Na^+ , K^+ , etc. Ils réagissent violemment avec l'eau.

3 Liaison covalente et structure électronique des molécules

Il existe plusieurs modèles pour décrire les interactions au sein des molécules entre les atomes. Dans cette partie, nous allons détailler le modèle de Lewis (début du XX^e siècle).

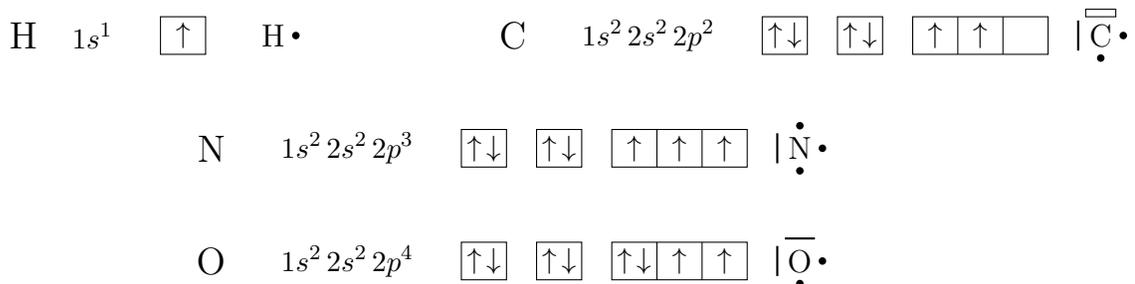
3.1 Représentation de Lewis des atomes

Rappelons que les électrons de valence sont les électrons situés dans la dernière couche occupée de l'atome. Ils forment la partie extérieure de l'atome et ceux sont eux qui peuvent interagir avec les atomes voisins.

Représentation de Lewis : On représente les électrons de valence :

- par un tiret pour un doublet d'électrons (deux électrons dans une case quantique) ;
- par un point pour un électron célibataire (un électron seul dans une case quantique) ;
- par un rectangle pour une case quantique vide.

Exemple



Il faut retenir les représentations de Lewis des atomes d'hydrogène, de carbone, d'azote et d'hydrogène :



Deux atomes de la même famille ont la même représentation de Lewis.

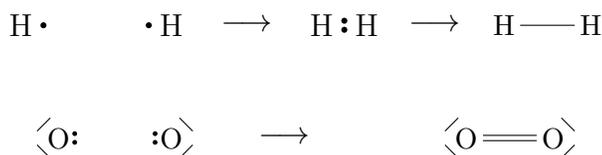
3.2 Liaison covalente

3.2.1 Introduction

Une couche de valence pleine apporte de la stabilité à l'atome. Pour l'atteindre, les métaux ont tendance à perdre des électrons (car leur énergie d'ionisation est faible). Les non-métaux ont tendance plutôt à gagner des électrons. Pour cela, ils peuvent former des anions ou partager des électrons.

Définition. La **liaison covalente** est la mise en commun de deux électrons par deux atomes. Les deux atomes sont alors à une distance faible et fixée l'un par rapport à l'autre.

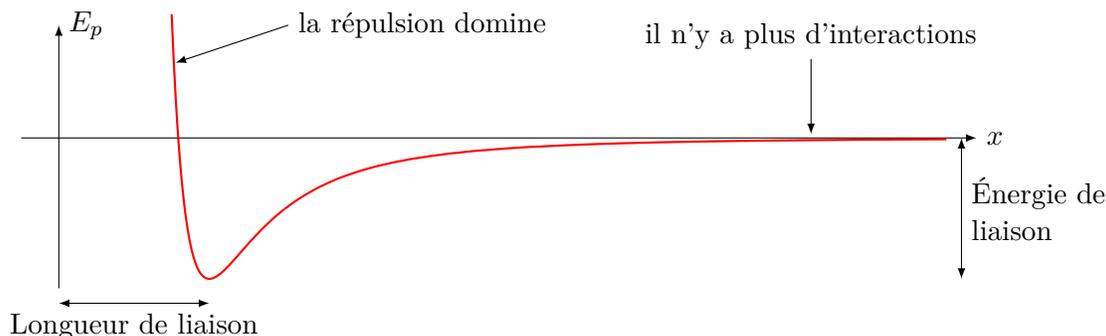
Exemple



Le trait symbolise le partage de deux électrons entre deux atomes. Il se peut que le partage ne soit pas équitable et qu'un ait apporté les deux électrons et l'autre aucun. Deux atomes peuvent mettre en commun plus de deux électrons : on a alors une liaison multiple.

3.2.2 Longueur et énergie de la liaison covalente

On représente ci-dessous l'allure de l'énergie potentielle d'interaction entre deux atomes en fonction de la distance les séparant :



Définition.

- La **longueur de la liaison covalente** est la distance entre les deux atomes à l'équilibre. Elle correspond au minimum du graphique ci-dessous.
- L'**énergie de liaison** est l'énergie nécessaire pour séparer les deux atomes à l'infini. Elle correspond à la profondeur du puits de potentiel.

Exemples :

Liaison	C-H	C-C	C-N	C-O	C-F	C-Cl	C-H	C=C	C=O
Longueur de liaison (pm)	109	154	147	143	135	177	194	134	120
Énergie de liaison ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	415	347	305	356	439	327	276	615	743

Remarquons notamment que les liaisons sont plus courtes et plus intenses pour une liaison double que pour une liaison simple.

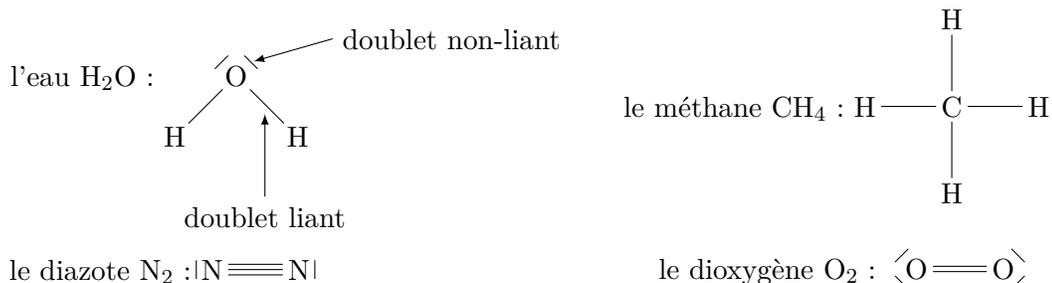
On retiendra l'ordre de grandeur de la longueur de liaison : 100 pm ; et de l'énergie de la liaison : quelques centaines de $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3.3 Notation de Lewis des molécules

3.3.1 Présentation

Définition. Le schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion polyatomique fait intervenir les atomes avec leurs électrons de valence. On représente par un tiret un doublet d'électrons : il peut être localisé sur un atome dans ce cas, il est qualifié de **doublet non-liant** ou résultant du partage de deux électrons, dans ce cas il est qualifié de **doublet liant**.

Exemple



3.3.2 Charge formelle

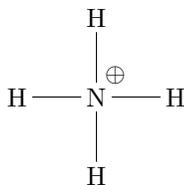
La formation de liaisons covalentes par un atome peut se traduire par une perte ou un gain d'électrons par rapport à l'atome neutre. On représente cela par une **charge formelle** localisée sur l'atome dans le schéma de Lewis.

Exemple

Une charge formelle \ominus sur l'atome d'oxygène dans l'ion HO^- :



Une charge formelle \oplus sur l'atome d'azote dans l'ion NH_4^+ :



Pour la calculer il faut compter le nombre d'électrons dans le schéma de Lewis :

- un doublet liant est partagé de manière égale entre les 2 atomes liés ;
- un doublet non liant appartient à l'atome sur lequel il est localisé.

Dans l'ion HO^- , l'oxygène possède ainsi $3 \times 2 + 1 = 7$ électrons, l'hydrogène 1 électron. Dans NH_4^+ , l'azote possède 4 électrons.

On compare ce nombre au nombre d'électrons de valence de l'atome neutre (6 électrons pour l'oxygène, 5 pour l'azote). Il y a donc un électron de trop pour l'oxygène, d'où une charge \ominus ; et il manque un électron pour l'azote, soit une charge \oplus .

Exemple

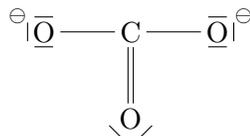
Placer les charges formelles sur les structures ci-dessous :

1. l'ion cyanure CN^- :



- l'azote : trois doublets liants et un doublet non-liant soit $1 \times 2 + 3 = 5$ électrons. Il y a normalement 5 électrons de valence, donc il n'y a pas de charge;
- le carbone : trois doublets non-liants et un doublet liant soit $1 \times 2 + 3 = 5$ électrons. Il y a normalement 4 électrons de valence, donc il y a une charge \ominus sur cet atome.

2. l'ion carbonate CO_3^{2-} :



- l'oxygène de gauche : trois doublets non-liants et un doublet liant soit $3 \times 2 + 1 = 7$ électrons. Il y a normalement 6 électrons de valence, donc il y a une charge \ominus sur cet atome;
- l'oxygène du dessous : deux doublets non-liants et deux doublets liants soit $2 \times 2 + 2 = 6$ électrons. Il y a normalement 6 électrons de valence, donc il n'y a pas de charge;
- le carbone : quatre doublets liants soit 4 électrons. Il y a normalement 4 électrons de valence, donc il n'y a pas de charge.

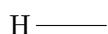
3.3.3 Règle du duet et de l'octet

Un atome est stable si sa couche de valence est pleine. Pour le carbone, l'azote, l'oxygène et les halogènes, chaque atome partage autant d'électrons que nécessaire pour s'entourer de son **octet**. Pour l'hydrogène, il partage autant d'électrons que nécessaire pour s'entourer de son **duet**.

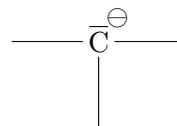
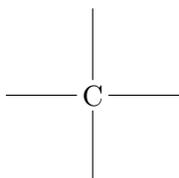
Autrement dit, un atome de carbone, d'azote, d'oxygène ou de chlore va former des liaisons jusqu'à ce qu'il soit entouré de quatre doublets (liants ou non-liants).

3.3.4 Bilan : structures possibles

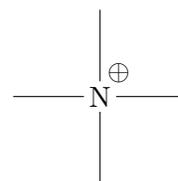
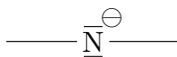
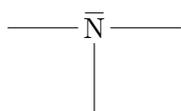
- Pour l'hydrogène : un doublet, nécessairement liant (puisque sinon l'hydrogène est seul) :



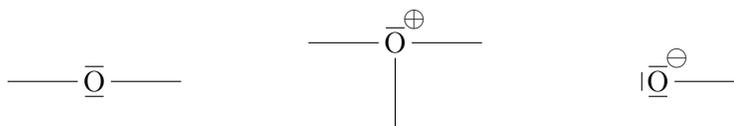
- Pour le carbone : quatre doublets liants, dans ce cas pas de charge ; ou un doublet non-liant et trois liants dans ce cas une charge \ominus :



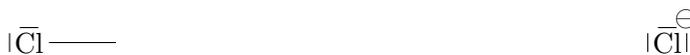
- Pour l'azote : quatre doublets liants (\oplus) ; ou un doublet non-liant et trois liants (pas de charge) ; ou deux doublets non-liants et deux doublets liants (\ominus) :



- Pour l'oxygène : un doublet non-liant et trois liants (charge \oplus) ; ou deux doublets non-liants et deux doublets liants (pas de charge) ; ou trois doublets non-liants et un doublet liant (\ominus) :



- Pour les halogènes : un doublet non-liant et trois liants (pas de charge) ; ou quatre doublets non-liant (ion monoatomique \ominus) :



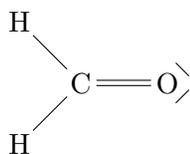
3.3.5 Obtention d'une représentation de Lewis

Conseils :

- compter le nombre total d'électrons de valence, en déduire le nombre de doublets à placer ;
- assembler les atomes entre eux, en plaçant de préférence les atomes faisant le plus de liaisons au centre ;
- vérifier à la fin que chaque atome est entouré de quatre doublet, qu'il y a le bon nombre de doublets et la charge totale.

Exemple

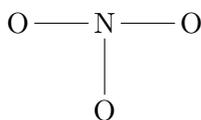
- Le méthanal CH_2O . Le nombre d'électrons de valence total est de 4 pour le carbone, 2×1 pour les hydrogènes et 6 pour l'oxygène, soit 12 en totalité. Il faut donc placer **6 doublets** sur la molécule. Le carbone faisant le plus de liaisons, on peut le supposer central, la structure respectant l'octet est alors :



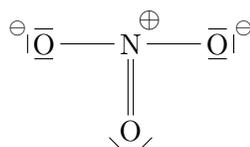
- L'ion cyanure CN^- . Le nombre d'électrons de valence total est de 4 pour le carbone, 5 pour l'azote, soit 9, auquel il faut ajouter 1 car l'ion est chargé : il y a 10 électrons en totalité. Il faut donc placer **5 doublets** sur l'ion. La structure est alors :



- L'ion nitrate NO_3^- , avec l'atome d'azote central. Le nombre d'électrons de valence total est $5 + 3 \times 6 + 1 = 24$. Il faut donc placer **12 doublets** sur l'ion. Avec l'azote central, la structure est :



Il faut ensuite placer les douze doublets, de sorte à respecter l'octet pour tout le monde. Si on ne place pas de liaison double entre azote et oxygène, on doit placer $3 \times 3 + 1 = 10$ doublets non-liants : il y a trop d'électrons. On fait donc une liaison double azote-oxygène. Ainsi :



On vérifie à la fin la charge de la molécule.

Allez consulter la fiche distribuée en début d'année avec plusieurs exemples classiques.

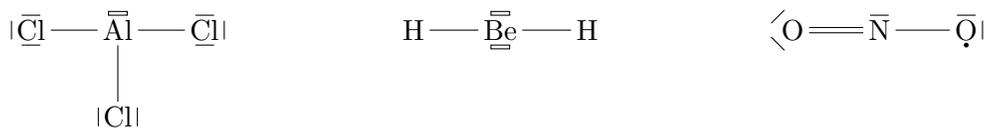
3.4 Écarts à la règle de l'octet

Vous devez être capables d'identifier ces écarts mais vous n'avez pas à les connaître.

3.4.1 Composés électrodéficients

Définition. Lorsqu'un atome ne peut pas s'entourer d'un doublet d'électrons, il est dit **électrodéficient**.

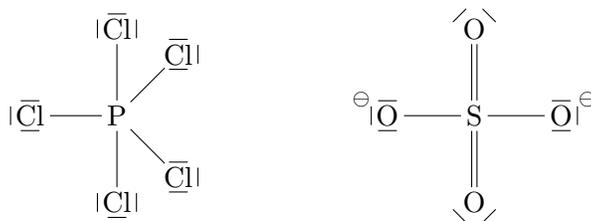
Un défaut est représenté par une case quantique vide ou un électron célibataire.



3.4.2 Composés hypervalents

Définition. Lorsqu'un atome s'entoure de plus de 4 doublets d'électrons, il est dit **hypervalent**.

Cela n'est possible qu'à partir de la troisième ligne.

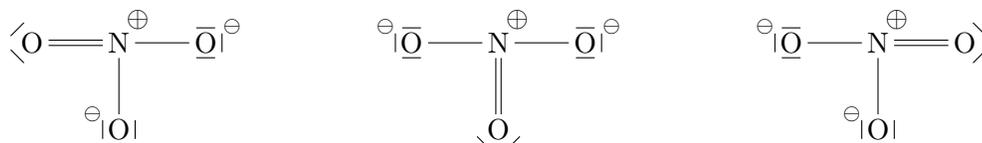


3.5 Limite du modèle de Lewis

- Dans les cristaux, on observe un ordre à longue distance. La cohésion est assurée par différentes interactions dépendant des cristaux (forces intermoléculaires, liaison métallique, liaison ionique). Dans ces cas, le modèle de Lewis n'est pas pertinent pour décrire leur structure.
- Le modèle de Lewis ne permet pas de connaître la géométrie des molécules, alors que celle-ci a beaucoup d'implications sur la chimie.
- Certaines propriétés, notamment magnétiques, ne peuvent pas être expliquées par ce modèle.
- Il existe également des liaisons intermédiaires entre la liaison double et la liaison simple : la réalité est une « moyenne entre deux représentations de Lewis.

Exemple

Par exemple, les trois représentations de Lewis ci-dessous sont possibles :



La réalité est une moyenne de ces trois représentations de Lewis. C'est le cas aussi pour l'ozone :



4 Géométrie et polarité des entités chimiques

4.1 Géométrie : le modèle VSEPR

À partir de la formule de Lewis d'une molécule, on cherche la géométrie optimale autour d'un atome A lié à n atomes X et porteurs de p doublets non-liants. La notation est alors AX_nE_p .

Exemple

Les doublets d'électrons (liants ou non-liants) se repoussent entre eux (répulsion électrostatique). On peut alors prédire la structure des molécules formées. Un doublet non-liant est toujours plus répulsif qu'un doublet liant. Par exemple, l'angle observé entre les deux atomes dans la géométrie AX_2E_2 est plus faible que dans la géométrie AX_3E_1 , lui-même plus faible que dans la géométrie AX_4 ($\arccos(-1/3) \approx 109,5^\circ$).

La géométrie sera toujours donnée dans les énoncés : la correspondance entre la forme AX_nE_p et la géométrie n'est pas à connaître. On en donne ci-dessous quelques exemples pour votre culture :

Exemple

VSEPR signifie *Valence Shell Pair Electron Repulsion* soit répulsion des doublets d'électrons de valence.

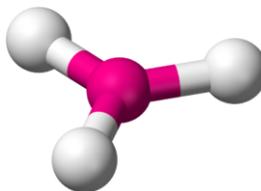
— géométrie **linéaire** AX_2 : l'atome central a deux voisins et aucun doublet non-liant :



Exemple : le dioxyde de carbone CO_2 , l'hydrure de beryllium BeH_2 :



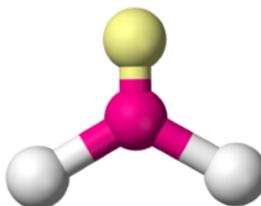
— géométrie **trigonale plane** AX_3 : l'atome central a trois voisins et aucun doublet non-liant. L'angle est de 120° entre chaque liaison.



Exemple : le carbocation CH_3^+ , l'hydrure de bore BH_3 , l'ion nitrate NO_3^- , l'ion carbonate CO_3^{2-} :



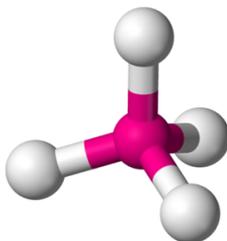
— géométrie **coudée** AX_2E_1 : l'atome central a deux voisins et un doublet non-liant. La géométrie est dérivée AX_3 :



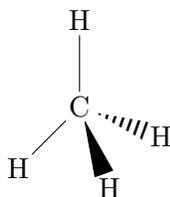
Exemple : l'ozone O_3 , l'ion nitrite NO_2^- . L'angle de liaison est légèrement inférieur à 120° .



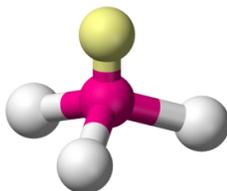
- géométrie **tétraédrique** AX_4 : l'atome central a quatre voisins. L'angle est de $\arccos(-1/3) \approx 109,5^\circ$ entre chaque liaison.



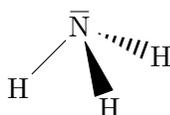
Exemple : le méthane CH_4 , l'ion ammonium NH_4^+ , l'ion sulfate SO_4^{2-} .



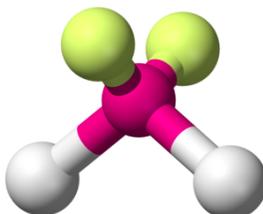
- géométrie de **pyramide trigonale** AX_3E_1 : l'atome central a trois voisins et un doublet non-liant. L'angle de liaison est inférieure à $109,5^\circ$ (107° pour l'ammoniac).



Exemple : l'ammoniac.



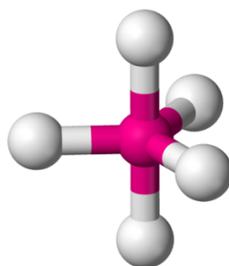
- géométrie **coudée** AX_2E_2 : l'atome central a deux voisins et deux doublets non-liants. L'angle de liaison est inférieure à $109,5^\circ$ ($104,45^\circ$ pour l'eau).



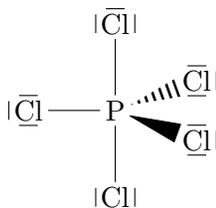
Exemple : l'eau, le sulfure d'hydrogène.



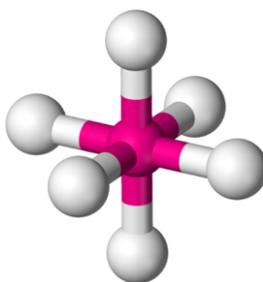
— géométrie de **bipyramide trigonale** AX_5 : l'atome central a cinq voisins et aucun doublet non-liant.



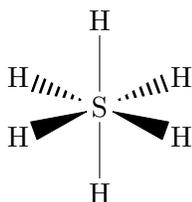
Exemple : PCl_5



— géométrie **octaédrique** AX_6 : l'atome central a six voisins et aucun doublet non-liant.



Exemple : SF_6



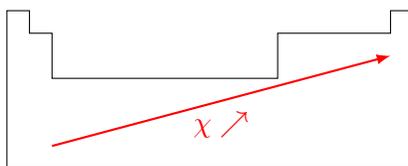
4.2 Polarité des liaisons et des molécules

4.2.1 L'électronégativité

Le nombre d'électrons de valence ne permet pas de prédire toutes les évolutions des propriétés chimiques que l'on constate expérimentalement. En particulier, dans les molécules, les données expérimentales montrent que la distribution de charge n'est pas symétrique. Certains atomes retiennent plus leurs électrons de valence que d'autres.

Définition. L'**électronégativité**, sans dimension, notée χ , caractérise la tendance d'un élément à attirer les électrons dans une liaison chimique. Plus χ est grand, plus les électrons auront tendance à se rapprocher de l'élément.

L'électronégativité augmente lorsque l'on se déplace de gauche à droite et de haut en bas dans la classification périodique :



Le fluor est l'élément le plus électronégatif ($\chi = 3,98$ sur l'échelle de Pauling), le césium est l'élément le moins électronégatif ($\chi = 0,79$ sur l'échelle de Pauling).

4.2.2 Moment dipolaire d'une liaison

Dans une molécule diatomique hétéronucléaire (c'est-à-dire composée de deux atomes différents), si A est plus électronégatif que B, alors il porte une charge partielle **négative** sur lui :



En effet, il attire davantage à lui les électrons de la liaison : la liaison est qualifiée de **polarisée**.

Définition. Le **pourcentage d'ionicté** δ est :

$$\delta = \frac{|q|}{e}$$

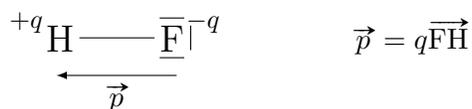
où q est la charge portée sur un des atomes et $e = 1,602 \times 10^{-19}$ C la charge élémentaire.

Ainsi, l'atome le plus électronégatif porte une charge $-\delta e$ et le plus électropositif une charge $+\delta e$.

Définition. Le **moment dipolaire** est le vecteur :

$$\vec{p} = \delta e \overrightarrow{AB}$$

Il est dirigé de l'atome portant une charge \ominus vers celui portant une charge \oplus . Son unité est le $\text{C} \cdot \text{m}$ ou le Debye : $1 \text{ D} = 3,33 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$.



Exemples :

- liaison C – H : $|\vec{p}| = 0,4 \text{ D}$
- liaison O – H : $|\vec{p}| = 1,51 \text{ D}$

Application

Liaisons halogènes. On donne la longueur de liaison et le moment dipolaire : donner le pourcentage d'ionicté des liaisons suivantes.

Correction : On convertit les Debye en $\text{C} \cdot \text{m}$ et les pm en m ainsi :

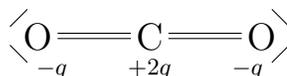
Liaison	Moment dipolaire (D)	Longueur de liaison (pm)	Pourcentage d'ionicté
H – F	1,82	92	41
H – Cl	1,08	127	18
H – Br	0,79	142	12
H – I	0,38	161	5

4.2.3 Moment dipolaire d'une molécule

Le moment dipolaire total est la **somme vectorielle** des moments dipolaires des liaisons covalentes la constituant.

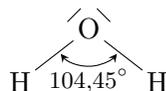
Application

— Le CO_2 :



Le moment dipolaire est nul car les deux moments dipolaires des liaisons C – O se compensent.

— **L'eau.** On donne le moment dipolaire de la liaison O – H : 1,51 D et l'angle entre les deux liaisons O – H : $104,45^\circ$. Calculer le moment dipolaire de la molécule d'eau.



Méthode 1 : On a :

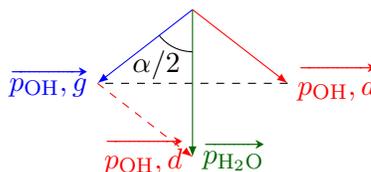
$$\vec{p} = \vec{p}_{\text{droite}} + \vec{p}_{\text{gauche}}$$

avec $\vec{p}_{\text{droite}} = p_{\text{OH}} \sin(\alpha/2) \vec{u}_x + p_{\text{OH}} \cos(\alpha/2) \vec{u}_y$ et $\vec{p}_{\text{gauche}} = -p_{\text{OH}} \sin(\alpha/2) \vec{u}_x + p_{\text{OH}} \cos(\alpha/2) \vec{u}_y$ ainsi :

$$\vec{p} = 2p_{\text{OH}} \cos(\alpha/2) \vec{u}_y$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 2p_{\text{OH}} \cos(\alpha/2) = 1,85 \text{ D}$$

Méthode 2 : On peut également raisonner dans le triangle isocèle formé par les deux vecteurs issus de O :



On a :

$$\cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}/2}{p_{\text{OH}}}$$

D'où le résultat.

Définition. Une molécule est dite **polaire** si son moment dipolaire total n'est pas nul, **apolaire** sinon.