

De l'atome aux molécules

Sommaire

I Structure des éléments	2
I/A Constitution des éléments	2
I/B Tableau périodique des éléments	3
II Structure des molécules	5
II/A Liaison covalente	5
II/B Représentation de LEWIS des molécules	6
II/C Écarts à l'octet et limites de LEWIS	9
III Propriétés électrostatiques	10
III/A Électronégativité et moment dipolaire des liaisons	10
III/B Géométrie et moment dipolaire des molécules	12

Capacités exigibles

- | | |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> Déterminer, pour les éléments des blocs s et p, le nombre d'électrons de valence d'un atome à partir de la position de l'élément dans le tableau périodique. | <input type="checkbox"/> Associer qualitativement la géométrie d'une entité à une minimisation de son énergie. |
| <input type="checkbox"/> Citer les ordres de grandeur de longueurs et d'énergies de liaisons covalentes. | <input type="checkbox"/> Comparer les électronégativités de deux atomes à partir de données ou de leurs positions dans le tableau périodique. |
| <input type="checkbox"/> Identifier les écarts à la règle de l'octet. | <input type="checkbox"/> Prévoir la polarisation d'une liaison à partir des électronégativités comparées des deux atomes mis en jeu. |
| <input type="checkbox"/> Schéma de LEWIS d'une molécule ou d'un ion monoatomique ou d'un ion polyatomique pour les éléments des blocs s et p. | <input type="checkbox"/> Relier l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent à la structure géométrique donnée d'une molécule. |
| <input type="checkbox"/> Géométrie et polarité des entités chimiques, électronégativité; liaison polarisée, moment dipolaire, molécule polaire. | <input type="checkbox"/> Déterminer direction et sens du vecteur moment dipolaire d'une liaison ou d'une molécule de géométrie donnée. |

L'essentiel

Définitions

<input type="checkbox"/> AM1.1 : Répartition des électrons	2
<input type="checkbox"/> AM1.2 : Construction et repérage	3
<input type="checkbox"/> AM1.3 : Blocs du tableau	4
<input type="checkbox"/> AM1.4 : Liaison covalente	5
<input type="checkbox"/> AM1.5 : Représentation LEWIS molécule	6
<input type="checkbox"/> AM1.6 : Charge formelle	6
<input type="checkbox"/> AM1.7 : Écarts à l'octet	9
<input type="checkbox"/> AM1.8 : Électronégativité	10
<input type="checkbox"/> AM1.9 : Charge partielle et %age d'ionicité	11
<input type="checkbox"/> AM1.10 : Moment dipolaire	11
<input type="checkbox"/> AM1.11 : Représentation de CRAM	12
<input type="checkbox"/> AM1.12 : Moment dipolaire d'une molécule	13

Propriétés

<input type="checkbox"/> AM1.1 : Liaison covalente	6
<input type="checkbox"/> AM1.2 : Limite du modèle de LEWIS	9
<input type="checkbox"/> AM1.3 : Évolution de l'électronégativité	10
<input type="checkbox"/> AM1.4 : Modèle VSEPR	12

Applications

<input type="checkbox"/> AM1.1 : Position et valence	5
<input type="checkbox"/> AM1.2 : Charges formelles	7
<input type="checkbox"/> AM1.3 : Représentations de LEWIS	8
<input type="checkbox"/> AM1.4 : Pourcentage d'ionicité	11
<input type="checkbox"/> AM1.5 : Moments dipolaires de molécules	13

Implications

<input type="checkbox"/> AM1.1 : Représentations d'éléments	4
---	---

Remarques

<input type="checkbox"/> AM1.1 : (HP) Règle de remplissage	2
<input type="checkbox"/> AM1.2 : Liaison covalente	5
<input type="checkbox"/> AM1.3 : Électronégativité	11

Outils

<input type="checkbox"/> AM1.1 : Charge formelle	6
<input type="checkbox"/> AM1.2 : Représentation de LEWIS	7

Points importants

<input type="checkbox"/> AM1.1 : Stabilité des éléments	2
<input type="checkbox"/> AM1.2 : Analyse des périodes	3
<input type="checkbox"/> AM1.3 : Analyse des familles	3
<input type="checkbox"/> AM1.4 : Position et valence blocs s et p	4
<input type="checkbox"/> AM1.5 : Règle de l'octet et du duet	6
<input type="checkbox"/> AM1.6 : Bilan des structures communes	7
<input type="checkbox"/> AM1.7 : Écarts à l'octet	9
<input type="checkbox"/> AM1.8 : Géométrie d'une molécule	12
<input type="checkbox"/> AM1.9 : \vec{p} molécule symétrique	13

Erreurs communes

<input type="checkbox"/> AM1.1 : Position et valence	5
<input type="checkbox"/> AM1.2 : Règle de l'octet vs. charge formelle	7

I Structure des éléments

I/A Constitution des éléments

Rappel AM1.1 : Atome, symbole, isotopes

L'atome est un constituant **neutre** de la matière, avec un **noyau central, positif, composé de nucléons**, et entouré d'un **nuage électronique, négatif, composé d'électrons**. Les nucléons sont de deux sortes :

- ◇ les **protons**, de charge $+e$
- ◇ les **neutrons**, de charge nulle

Pour représenter un élément X de façon symbolique, on l'écrit $\boxed{\frac{A}{Z}X}$, avec

- ◇ Z son **numéro atomique**, le nombre de **protons** ; il **caractérise un élément**
- ◇ A le **nombre de nucléons/de masse** ; un même élément $Z = x$ peut avoir différents A : ce sont des **isotopes**.

♥ Définition AM1.1 : Répartition des électrons

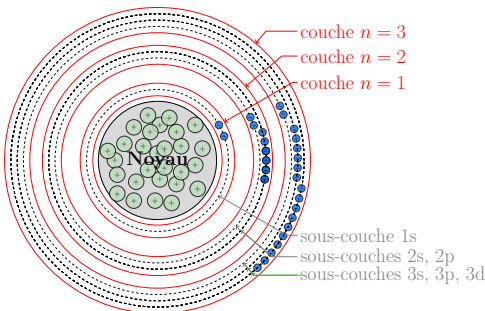


FIGURE AM1.1 – Répartition par couches.

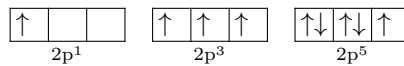
Les électrons se répartissent en **couches**, caractérisées par un **nombre principal** $n \geq 1$. Celles-ci sont **décomposées en sous-couches**, caractérisées par un **nombre secondaire** $0 \leq \ell < n$ auquel on associe une lettre :

TABLEAU AM1.1 – Places dans une sous-couche.

ℓ	0	1	2	3	4
Lettre	s	p	d	f	g
Places	2	6	10	14	18

Orbitales atomiques

Au sein des sous-couches, les électrons occupent des **orbitales atomiques (OA)**, chacune pouvant contenir **2 électrons** au maximum ; elles se remplissent en **priviliégiant les électrons célibataires avant les doublets**. En représentant une OA par une case, et l'état des électrons par des flèches, on aura donc



Électrons de valence

Les éléments sont donc **intrinsèquement électriques**, et leurs **interactions dépendent de leurs électrons**. Parmi tous les électrons d'un élément, ceux qui sont le **plus susceptibles d'interagir** sont les **plus éloignés du noyau** : ce sont les **électrons de valence**. Pour $Z \leq 18$, ce sont **tous ceux de la dernière couche**.

Important AM1.1 : Stabilité des éléments

Les édifices les plus stables sont ceux dont la couche de valence se termine par une sous-couche **p totalement remplie**.

Remarque AM1.1 : (HP) Règle de remplissage

	0	1	2	3	4
1	1s				
2	2s	2p			
3	3s	3p	3d		
4	4s	4p	4d	4f	
5	5s	5p	5d	5f	5g

Une ligne verte diagonale descendante relie les cases 1s, 2s, 3s, 4s, 5s. Des flèches indiquent l'ordre de remplissage : 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p, 8s, 6f, 7d, 8p, 9s, 7f, 8d, 9p, 10s, 8f, 9d, 10p, 11s, 9f, 10d, 11p, 12s, 10f, 11d, 12p, 13s, 11f, 12d, 13p, 14s, 12f, 13d, 14p, 15s, 13f, 14d, 15p, 16s, 14f, 15d, 16p, 17s, 15f, 16d, 17p, 18s, 16f, 17d, 18p, 19s, 17f, 18d, 19p, 20s, 18f, 19d, 20p, 21s, 19f, 20d, 21p, 22s, 20f, 21d, 22p, 23s, 21f, 22d, 23p, 24s, 22f, 23d, 24p, 25s, 23f, 24d, 25p, 26s, 24f, 25d, 26p, 27s, 25f, 26d, 27p, 28s, 26f, 27d, 28p, 29s, 27f, 28d, 29p, 30s, 28f, 29d, 30p, 31s, 29f, 30d, 31p, 32s, 30f, 31d, 32p, 33s, 31f, 32d, 33p, 34s, 32f, 33d, 34p, 35s, 33f, 34d, 35p, 36s, 34f, 35d, 36p, 37s, 35f, 36d, 37p, 38s, 36f, 37d, 38p, 39s, 37f, 38d, 39p, 40s, 38f, 39d, 40p, 41s, 39f, 40d, 41p, 42s, 40f, 41d, 42p, 43s, 41f, 42d, 43p, 44s, 42f, 43d, 44p, 45s, 43f, 44d, 45p, 46s, 44f, 45d, 46p, 47s, 45f, 46d, 47p, 48s, 46f, 47d, 48p, 49s, 47f, 48d, 49p, 50s, 48f, 49d, 50p, 51s, 49f, 50d, 51p, 52s, 50f, 51d, 52p, 53s, 51f, 52d, 53p, 54s, 52f, 53d, 54p, 55s, 53f, 54d, 55p, 56s, 54f, 55d, 56p, 57s, 55f, 56d, 57p, 58s, 56f, 57d, 58p, 59s, 57f, 58d, 59p, 60s, 58f, 59d, 60p, 61s, 59f, 60d, 61p, 62s, 60f, 61d, 62p, 63s, 61f, 62d, 63p, 64s, 62f, 63d, 64p, 65s, 63f, 64d, 65p, 66s, 64f, 65d, 66p, 67s, 65f, 66d, 67p, 68s, 66f, 67d, 68p, 69s, 67f, 68d, 69p, 70s, 68f, 69d, 70p, 71s, 69f, 70d, 71p, 72s, 70f, 71d, 72p, 73s, 71f, 72d, 73p, 74s, 72f, 73d, 74p, 75s, 73f, 74d, 75p, 76s, 74f, 75d, 76p, 77s, 75f, 76d, 77p, 78s, 76f, 77d, 78p, 79s, 77f, 78d, 79p, 80s, 78f, 79d, 80p, 81s, 79f, 80d, 81p, 82s, 80f, 81d, 82p, 83s, 81f, 82d, 83p, 84s, 82f, 83d, 84p, 85s, 83f, 84d, 85p, 86s, 84f, 85d, 86p, 87s, 85f, 86d, 87p, 88s, 86f, 87d, 88p, 89s, 87f, 88d, 89p, 90s, 88f, 89d, 90p, 91s, 89f, 90d, 91p, 92s, 90f, 91d, 92p, 93s, 91f, 92d, 93p, 94s, 92f, 93d, 94p, 95s, 93f, 94d, 95p, 96s, 94f, 95d, 96p, 97s, 95f, 96d, 97p, 98s, 96f, 97d, 98p, 99s, 97f, 98d, 99p, 100s, 98f, 99d, 100p.

FIGURE AM1.2

Les électrons d'un atome remplissent les différentes sous-couches dans l'ordre des $n + \ell$ croissants, en privilégiant les petits n . Pour $Z \leq 18$, cela revient à les remplir par n croissants. On peut cependant retrouver l'ordre exact à l'aide du **triangle de KLECHKOWSKI**.

Pour cela, on place les sous-couches dans un graphique avec ℓ en abscisse et n en ordonnée : le remplissage suit la ligne verte de haut en bas, en diagonale. Ainsi, on trouve (et **faut savoir retrouver**) l'ordre de remplissage suivant :



Voir [ce site](#) pour une animation interactive.

I/B Tableau périodique des éléments

La classification largement acceptée est celle de Dmitri MENDELEÏEV, établie en 1869. Son idée révolutionnaire a été de **privilégier les propriétés physico-chimiques** par rapport aux classements par masse croissante. Il a ainsi créé l'unité des propriétés parmi les colonnes, et pensé à laisser des places vides. Cela a permis de prédire les propriétés de certains éléments pas encore connus à l'époque... et donc de les découvrir ! Version interactive : <https://ptable.com/>.

À ce jour, 118 éléments sont connus dont 94 sont naturels. Seuls 80 d'entre eux sont stables, les autres se désintègrent spontanément (et plus ou moins rapidement) par radioactivité. Voir ce tableau interactif.

♥ Définition AM1.2 : Construction et repérage

Dans le tableau périodique, les éléments chimiques sont rangés par **numéro atomique Z croissant**, mais découpé en **périodes et familles**, et de telle sorte à ce que les **atomes de même configuration de valence** soient **dans la même colonne**.

Une seule exception : l'hélium, de configuration électronique $1s^2$, est dans la colonne p^6 avec tous les éléments ayant une couche externe complète, pour représenter sa stabilité.

◇ **Période** : ligne du tableau, correspondant au **plus grand nombre principal** de ses couches occupées.

◇ **Famille** : colonne du tableau, correspondant à une **même valence**, donc une **réactivité similaire**.

Important AM1.2 : Analyse des périodes

On trouve le nombre d'éléments d'une période grâce à la règle de KLECHKOWSKI. Pour les 3 premières :

◇ **1ère période** : 2 éléments ; ◇ **2ème période** : 8 éléments ; ◇ **3ème période** : 8 éléments ;

De plus, il faut connaître l'ordre des 3 premières périodes. On propose un moyen mnémotechnique :

◇ **Deuxième période** : Lithium Béryllium Bore Carbone Azote Oxygène Fluor Néon
 Lily Berçait Boris Chez Notre Oncle Florent Nestor

◇ **Troisième période** : Sodium Magnésium Aluminium Silicium Phosphore Soufre Chlore Argon
 Napoléon Mania Allègrement Six Pavés Sans Claquer d'Arcade

Important AM1.3 : Analyse des familles

◇ **Alcalins** :

▷ **Colonne** : 1 (sauf H) : Li, Na, K, Rb, Cs, Fr.

▷ **Valence** : 1 électron (ns^1), **facilement perdu** pour atteindre $(n-1)p^6$: Li^+ , Na^+ etc.

▷ **Comportement** : **Très forts réducteurs** (capacité à céder des électrons), donc **très forte réaction avec l'eau** ; composés à 1 liaison.

◇ **Alcalino-terreux** :

▷ **Colonne** : 2 : Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra.

▷ **Valence** : 2 électrons (ns^2), **facilement perdus** : Be^{2+} , Mg^{2+} etc.

▷ **Comportement** : **Forts réducteurs**, donc **très forte réaction avec l'eau**.

◇ **Chalcogènes** :

▷ **Colonne** : 16 : O, S, Se, Te, Po, Lv.

▷ **Valence** : 6 électrons ($ns^2 np^4$), **facilement complétés 2 fois** pour atteindre $ns^2 np^6$: O^{2-} , S^{2-} etc.

▷ **Comportement** : **Forts oxydants** (capacité à capter des électrons), forment beaucoup de **liaisons doubles**.

◇ **Halogènes** :

▷ **Colonne** : 17 : F, Cl, Br, I, At, Ts.

▷ **Valence** : 7 électrons ($ns^2 np^5$), **facilement complétés 1 fois** : F^- , Cl^- etc.

▷ **Comportement** : **Très forts oxydants**, ne forment des **liaisons simples**.

◇ **Gaz nobles** :

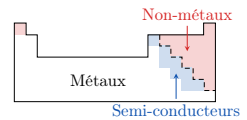
▷ **Colonne** : 18 (dernière) : Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, Og.

- ▷ **Valence** : 8 électrons ($ns^2 np^6$), **stabilité maximale**.
- ▷ **Comportement** : **Chimiquement inertes** : pas d'échange, pas de réaction.

(H)								He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	

FIGURE AM1.3 – Oxydants et réducteurs.

- ◇ **Métaux** : Ce n'est pas une famille à proprement parler : ils ne correspondent pas à une colonne particulière.
 - ▷ Solides aux conditions usuelles de température et de pression (sauf le mercure).
 - ▷ Électrons mobiles, donc **bons conducteurs électriques et thermiques**.
 - ▷ Entre métaux et non-métaux, il y a les semi-conducteurs.



♥ Définition AM1.3 : Blocs du tableau

Un bloc est un **ensemble d'éléments de même sous-couche de valence**. Ils correspondent aux décrochages dans la structure du tableau. On distingue principalement :

- ◇ **Bloc s** : 2 premières colonnes (1 et 2) plus He;
- ◇ **Bloc p** : 6 dernières colonnes (13 à 18) sauf He.

1	H	Bloc s																2	He	Bloc p															
3	Li	4	Be																	5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne				
11	Na	12	Mg																	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar				
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
55	Cs	56	Ba	71	Lu	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn
87	Fr	88	Ra	103	Lr	104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Ds	111	Rg	112	Cn	113	Uut	114	Fl	115	Uup	116	Lv	117	Uus	118	Uuo

Important AM1.4 : Position et valence blocs s et p

- ◇ On lit le nombre d'électrons de valence en comptant, dans une période, le nombre d'éléments en amont, en ignorant les autres blocs.
- ◇ Les éléments d'une même colonne ont le même nombre d'électrons de valence

Implication AM1.1 : Représentations d'éléments

On schématise la capacité d'interaction d'un élément à l'aide de la **représentation de LEWIS** d'un atome. Pour $Z \leq 18$, on organise les électrons de valence autour des 4 « côtés » d'un élément, électron par électron, en privilégiant les électrons célibataires avant les doublets.

TABLEAU AM1.2 – Schémas de LEWIS sous-couches s et p.

É. valence	Bloc s		Bloc p					
	1	2	3	4	5	6	7	8
Schéma	X·	· $\overline{\overline{X}}$ ·	· $\overline{\overline{X}}$ ·	· \dot{X} ·	\dot{X} ·	$\overline{\overline{X}}$ ·	$\overline{\overline{X}}$ ·	$\overline{\overline{X}}$ ·
Exemple	H·	· $\overline{\overline{Be}}$ ·	· $\overline{\overline{Al}}$ ·	· \dot{C} ·	\dot{N} ·	$\overline{\overline{O}}$ ·	$\overline{\overline{F}}$ ·	

Attention, cette représentation est largement débattue et décriée : la structure d'un élément est grandement dépendante de son environnement. Cela reste un bon guide d'idée à avoir.

♥ Attention AM1.1 : Position et valence

- ◇ Ne pas confondre **colonne et valence** d'une part, et **position dans le bloc p et valence** d'autre part.
- ◇ S'il vous faut placer un élément de $Z > 18$, il faut savoir que les périodes 4 et 5 comptent **18 éléments** ; le bloc d, entre s et p, fait **10 colonnes** ($18 - 6p - 2s$).

Application AM1.1 : Position et valence

- 1 L'azote a pour numéro atomique $Z_N = 7$. Donner sa position dans le tableau périodique. En déduire son nombre d'électrons de valence.
 - 2 Le carbone se situe à sa gauche. En déduire son nombre d'électrons de valence.
 - 3 Le phosphore se situe juste en dessous de l'azote. En déduire son nombre d'électrons de valence.
 - 4 Le germanium est le 14^e élément de la 4^e période. Donner son nombre d'électrons de valence.
-
- 1 ◇ Il y a 2 éléments sur la première période, et jusqu'à 8 sur la deuxième. Avec $Z_N = 7$, l'azote est donc le **5^e élément de la 2^e période**. : il possède donc **5 électrons de valence**.
 - ◇ Le bloc s compte 2 colonnes, donc l'azote est dans la **3^e colonne du bloc p**, qui compte 6 colonnes. Il y a 18 colonnes au total, donc l'azote est dans la **15^e colonne, 2^e période**.
 - 2 Le carbone est juste à gauche de l'azote, donc il a un **électron de valence de moins**, soit 4.
 - 3 Le phosphore est juste en dessous de l'azote, donc il a le **même nombre d'électrons de valence**, donc 5.
 - 4 Pour la 4^e période, il faut **soustraire les 10 colonnes du bloc d** pour trouver sa valence : il a donc **4 électrons de valence**.

II Structure des molécules

II/A Liaison covalente

Les atomes **cherchent la stabilité en remplissant leur couche de valence**. Pour ce faire, ils peuvent **s'assembler par le biais de liaisons**, de différentes natures.

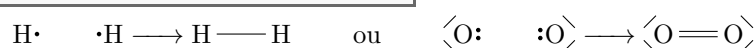
♥ Définition AM1.4 : Liaison covalente

Une **liaison covalente** ou **doublet liant** est la mise en commun de deux électrons de valence entre deux atomes. On la représente par un trait liant deux atomes.

Remarque AM1.2 : Liaison covalente

- ◇ Les deux atomes ainsi liés sont alors à une plus faible distance que lorsqu'ils étaient séparés.
- ◇ Il se peut que le partage ne soit pas équitable et qu'un atome apporte les deux électrons.
- ◇ Deux atomes peuvent mettre en commun plus de deux électrons : on a alors liaison multiple.

Exemple AM1.1 : Liaisons covalentes classiques



♥ Propriété AM1.1 : Liaison covalente

Sur un graphe d'énergie potentielle, on a :

- ◇ Attraction noyau/nuage à grande distance ;
- ◇ Répulsion entre nuages électroniques à faible distance ;
- ◇ **Équilibre mécanique** au fond du puits, correspondant à la **longueur de liaison** ;
- ◇ La **hauteur** depuis le fond du **puits** jusqu'à l'absence d'interaction correspond à l'**énergie de la liaison**, i.e. l'énergie à fournir pour séparer une mole du gaz correspondant.

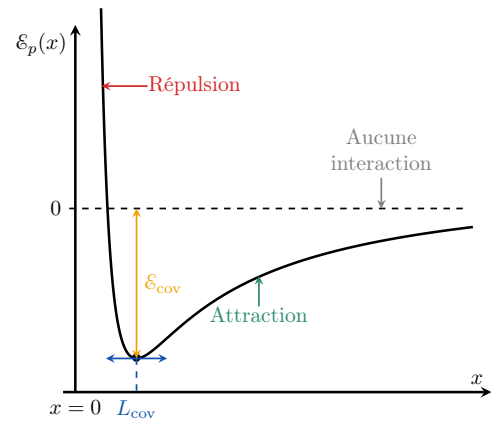


FIGURE AM1.4 – ε_p d'interaction

Longueur de liaison

$$L_{\text{covalente}} \approx 100 \text{ pm}$$

Énergie de liaison

$$\varepsilon_{\text{covalente}} \approx 500 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Ordre de grandeur AM1.1 : Liaisons covalentes

TABLEAU AM1.3 – Exemples de liaisons, longueur et énergies.

Liaison	C–H	C–C	C–N	C–O	C–F	C–Cl	C=C	C=O
Longueur (pm)	109	154	147	143	135	177	134	120
Énergie (kJ·mol ⁻¹)	415	347	305	356	439	327	615	743

Important AM1.5 : Règle de l'octet et du duet

Les atomes forment des molécules qui les stabilisent, en complétant leur couche de valence avec :

- ◇ 1 doublet (2 électrons) pour l'hydrogène ;
- ◇ 4 doublets (8 électrons) pour les autres.

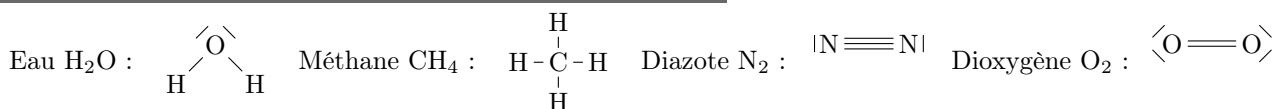
II/B Représentation de LEWIS des molécules

♥ Définition AM1.5 : Représentation LEWIS molécule

Le schéma de LEWIS d'une molécule ou d'un ion polyatomique représente les atomes à **plat** avec **tous leurs électrons de valence**.

Un **tiret** représente un **doublet**, qui peut être **non-liant** si localisé sur un atome, et **liant** s'il est partagé entre deux atomes.

Exemple AM1.2 : Représentations LEWIS molécules



Définition AM1.6 : Charge formelle

Lors de la formation de liaisons covalentes, il peut y avoir une **perte ou gain d'électrons** par rapport à l'**atome neutre**, représenté par une **charge formelle**, localisée sur l'atome en question dans le schéma de LEWIS.

♥ Outils AM1.1 : Charge formelle

Pour établir la charge formelle, on compte le nombre d'électrons qui entourent l'atome, puis on calcule :

$$C = V - L$$

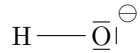
◇ C : charge formelle ; ◇ V : électrons de valence ; ◇ L : électrons qui l'entourent.

Pour le décompte de L , on distingue les doublets :

◇ **Doublets liants**, qui comptent pour **1 électron** ; ◇ **Doublets non-liants**, qui comptent pour **2 é.**

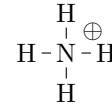
Exemple AM1.3 : Charge formelle

Charge formelle sur l'oxygène dans HO^- :



$$V = 6 \quad L = 7 \quad \Rightarrow \quad C = V - L = -1$$

Charge formelle sur l'azote dans NH_4^+ :



$$V = 5 \quad L = 4 \quad \Rightarrow \quad C = V - L = 1$$

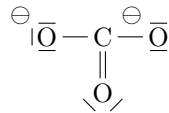
♥ Attention AM1.2 : Règle de l'octet vs. charge formelle

La règle de l'octet et la charge formelle ne fonctionnent pas de la même manière :

- ◇ pour respecter la **règle de l'octet**, un atome s'entoure de **4 doublets**, qui représentent donc **8 électrons** ;
- ◇ dans le décompte des électrons qui gravitent autour de lui pour la **charge formelle**, on compte les **électrons les plus proches**, donc un **doublet liant est 1 seul électron**.

Application AM1.2 : Charges formelles

Placer les charges formelles sur :



1) Pour l'ion cyanure CN^- :

- ◇ L'azote compte 3 DL et 1 DnL, soit $L = 3 \times 1 + 2 = 5$ électrons. Il a normalement $V = 5$ électrons de valence, donc $C(\text{N}) = 0$.
- ◇ Le carbone a également 3DL et 1DnL, soit $L = 5$ électrons. Il a normalement $V = 4$ électrons de valence, d'où $C(\text{C}) = 4 - 5 = -1$ et il porte une charge \ominus .

2) Pour l'ion carbonate CO_3^{2-} :

- ◇ Le carbone a 4DL donc $L = 4$ électrons = V , donc pas de charge.
- ◇ L'oxygène du bas a 2DnL et 2DL, donc $L = 2 \times 2 + 2 \times 1 = 6$ électrons = V , donc pas de charge.
- ◇ Les oxygènes de gauche et de droite ont 3DnL et 1DL soit $L = 3 \times 2 + 1 \times 1 = 7$ électrons, or $V = 6$ électrons, d'où $C(\text{O}) = V - L = -1$: ils portent chacun une charge \ominus .

Important AM1.6 : Bilan des structures communes

Hydrogène	Carbone	Azote	Oxygène	Halogènes
$\text{H} -$	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}- \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \bar{\text{N}} \\ \\ - \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{l} -\text{O}- \\ =\text{O} \end{array} \right.$	$- \bar{\text{X}}$
		$\begin{array}{c} \\ -\text{N}^+ \\ \end{array}$	$- \text{O}^-$	

♥ Outils AM1.2 : Représentation de LEWIS

- 1 **Compter** le nombre total d'électrons de valence **sans oublier les charges formelles**, en déduire le nombre de doublets à placer ;

- 2) **Assembler** les atomes entre eux, en plaçant de préférence les atomes faisant le plus de liaisons au centre ;
- 3) **Placer** les doublets de façon à respecter l'octet :
 - ◇ on peut commencer par les DL simples et **comblé le reste avec des DnL** ;
 - ◇ s'il y a trop de DnL on aura une liaison multiple.
- 4) **Ajouter** les charges formelles ;
- 5) **Vérifier** que chaque atome est entouré de 4 doublets, qu'il y a le bon nombre de doublet total, et que la charge totale est bonne.

Application AM1.3 : Représentations de LEWIS

1) Méthanal CH_2O :

▷ Décompte des électrons :

- H : Colonne 1 donc 1 électron de valence
- C : 4^e de sa période donc 4 électrons de valence
- O : 6^e de sa période donc 6 électrons de valence
- Total : $2 \times 1 + 4 + 6 = 12$ électrons, 6 doublets.

▷ Méthode simple : on suppose le carbone central puisqu'il fait le plus de connexions. On remplit ce squelette avec 3DL. Il reste donc 3 doublets à placer. Les hydrogènes respectent déjà la règle du duet. **Si tous les doublets restant étaient non-liants**, il en faudrait 1 sur le carbone et 3 sur l'oxygène pour qu'ils respectent individuellement l'octet : c'est 1 de trop que de doublets disponibles. Il y a donc une liaison double $\text{C}=\text{O}$, et il reste 2DnL à placer sur O, d'où :

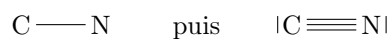


2) Ion cyanure CN^- :

▷ Décompte des électrons :

- C : 4
- N : à droite de C donc 5 électrons de valence.
- **Attention : Une charge \ominus donc un électron en plus.**
- Total : $4 + 5 + 1 = 10$ électrons, 5 doublets.

▷ Méthode simple : le squelette est évident. On remplit ce squelette avec 1DL. Il reste donc 4 doublets à placer. **Si tous les doublets restant étaient non-liants**, il en faudrait 3 sur le carbone et 3 sur l'azote pour qu'ils respectent individuellement l'octet : c'est 2 de trop que de doublets disponibles. Il y a donc une liaison triple $\text{C}\equiv\text{N}$, et il reste 2DnL à placer sur C et sur N, d'où :



▷ Charges formelles : déjà fait plus tôt, C porte une charge \ominus , soit $\ominus|\text{C}\equiv\text{N}|$

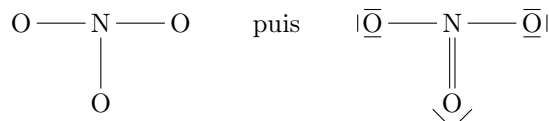
3) Ion nitrate NO_3^- :

▷ Décompte des électrons :

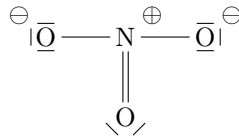
- N : 5 électrons de valence.
- O : 6 électrons de valence.
- Une charge \ominus donc un électron en plus.
- Total : $5 + 3 \times 6 + 1 = 24$ électrons, 12 doublets.

▷ Méthode simple : on suppose l'azote central puisqu'il fait le plus de connexions. On remplit ce squelette avec 3DL ; il reste donc 9 doublets à placer. **Si tous les doublets restant étaient non-liants**, il en faudrait 1 sur l'azote et 3 sur chaque oxygène pour qu'ils respectent individuellement l'octet : c'est 1 de plus que de

doublets disponibles. Il y a donc une liaison double N=O, et il reste 8DnL à placer sur les O restant puisque l'azote vérifie déjà l'octet, d'où :



- ▷ Charges formelles : cf. plus tôt, N porte une charge \oplus et les O de gauche et droite portent une charge \ominus , pour une charge totale effectivement égale à $-e$.



II/C Écarts à l'octet et limites de LEWIS

La règle de l'octet n'est pas toujours respectée, et le modèle de LEWIS n'englobe pas toutes les interactions. Il faut être capable d'identifier les écarts cités, mais il ne faut pas les connaître par cœur.

Définition AM1.7 : Écarts à l'octet

Électrodéficié

Un atome ne pouvant pas s'entourer d'un doublet d'électrons est dit **électrodéficient**. Deux cas se présentent :

Composés lacunaires

S'il lui en manque un nombre pair, on le représente par une **lacune**, donc une OA vide.

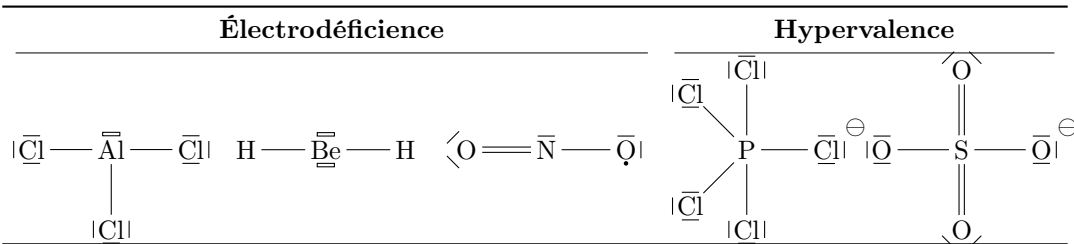
Composés radical

S'il lui en manque un nombre impair, on le représente par des **électrons célibataires**.

Hypervalence

Lorsqu'un atome s'entoure de plus de 4 doublets d'électrons, on dit qu'il est **hypervalent**. Cette situation n'est possible qu'à **partir de la 3ème période** (OA d font des liaisons).

Exemple AM1.4 : Écarts à l'octet



Important AM1.7 : Écarts à l'octet

TABLEAU AM1.4 – Possibilités d'interactions covalentes selon la période.

Caractéristique	2 ^e période	3 ^e période
Octet : 8 é.	Systématique	Très souvent
Lacune : < 8 é.	Rare mais possible	Rare mais possible
Hypervalence : > 8 é.	Impossible	Souvent

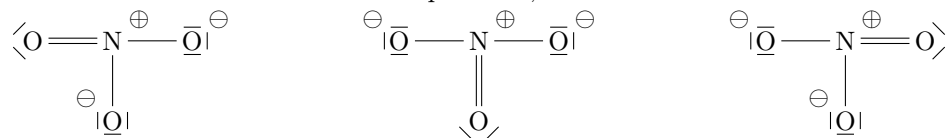
Propriété AM1.2 : Limite du modèle de LEWIS

- ◇ 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).

- ◇ 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 AM1.5 : Limites au modèle de LEWIS

Les trois représentations de LEWIS ci-dessous sont possibles, et coexistent :



et la réalité est une moyenne des trois (notamment, chaque liaison est de longueur égale à la moyenne pondérée des liaisons C–O et C=O). C'est également le cas pour l'ozone :



III Propriétés électrostatiques

III/A Électronégativité et moment dipolaire des liaisons

Les édifices moléculaires sont par essence des **interactions entre particules chargées**. Il existe donc des champs électriques qui vont exercer des **forces de LORENTZ** et ils font donc partie intégrante des comportements entre molécules.

Le nombre d'électrons de valence seul ne permet pas de prédire toutes les évolutions des propriétés chimiques que l'on constate expérimentalement. 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. Pour mesurer cette propriété, on définit l'électronégativité :

♥ Définition AM1.8 : Électronégativité

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

On observe une tendance d'électronégativité en fonction de la position dans la classification :

♥ Propriété AM1.3 : Évolution de l'électronégativité

Période

Augmente de **gauche à droite**, sens de Z .

Famille

Augmente de **bas en haut**, sens **opposé** à Z .

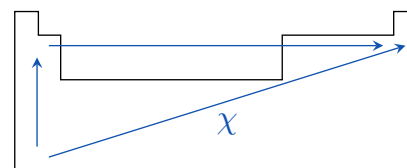


FIGURE AM1.5 – Évolution χ

♥ Démonstration AM1.1 : Évolution de l'électronégativité

- ◇ Au sein d'une même période :
 - ▷ À **gauche**, éléments ont tendance à se **laisser prendre un électron** pour arriver à une configuration stable, ils sont **peu électronégatifs**.
 - ▷ À **droite**, les halogènes vont chercher à **gagner un électron** pour avoir la configuration du gaz rare qui suit, et ils sont donc **très électronégatifs**.
- ◇ Au sein d'une même famille :
 - ▷ **En haut**, les éléments ont de **petits nuages électroniques**, donc les **électrons voisins sont donc très attirés** par les noyaux : ils sont **très électronégatifs** ;

▷ **En bas**, les éléments ont **gros nuages électroniques**, donc ils **cèdent plus facilement** leurs électrons : ils sont **peu électronégatifs**.

Remarque AM1.3 : Électronégativité

- ◇ Évidemment, des exceptions persistent.
- ◇ Il existe différentes échelles d'électronégativité, mais elle vaut généralement entre 3 et 5 (pas d'unité).
- ◇ L'élément le plus électronégatif est le fluor ($\chi = 3,98$ sur l'échelle de PAULING), le francium le moins électronégatif ($\chi = 0,70$).

Le fait que certains atomes soient plus électronégatifs que d'autres implique que les liaisons covalentes ne répartissent pas équitablement les électrons du doublet liant ; en réalité, les atomes les **plus électronégatifs** s'entourent un peu **plus d'électrons** que les autres.

♥ Définition AM1.9 : Charge partielle et pourcentage d'ionicté

Des éléments **d'électronégativités différentes** attirent plus ou moins à eux les électrons de la liaison, faisant apparaître des **charges partielles**, inférieures à la charge élémentaire.

Les charges partielles sont d'autant plus grandes que les électronégativités sont différentes.

Une charge partielle a pour valeur

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

avec q la charge partielle, $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$ la charge élémentaire, et δ le **pourcentage d'ionicté**, et se représente avec la notation



Ainsi, l'atome le plus électronégatif porte la charge $-\delta e$ et le moins électronégatif la charge $+\delta e$. Pour représenter géométriquement le **champ électrique** créé par cette dissymétrie de charge, on introduit une grandeur vectorielle :

♥ Définition AM1.10 : Moment dipolaire

On appelle **moment dipolaire** \vec{p} (parfois $\vec{\mu}$) d'une liaison le vecteur :

- ◇ dirigé parallèlement à la liaison ;
- ◇ orienté de $-\delta e$ à $+\delta e$;
- ◇ de norme $\ell \delta e$ avec ℓ la longueur de la liaison

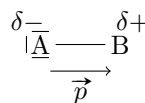
Unité

Le **C·m** en SI, ou en **Debye D**, tel que

$$1 \text{ D} = \frac{1}{3} \times 10^{-29} \text{ C}\cdot\text{m}$$

Soit pour $\chi_A > \chi_B$:

$$\vec{p}_{\text{A-B}} = q \overrightarrow{\text{AB}}$$



Exemple AM1.6 : Moments dipolaires

- ◇ Liaison O-H : $\|\vec{p}\| = 1,51 \text{ D}$
- ◇ Liaison C-H : $\|\vec{p}\| = 0,4 \text{ D}$ car $\chi_C \approx \chi_H$: on pourra considérer C-H comme **apolaire** la plupart du temps.

Application AM1.4 : Pourcentage d'ionicté

TABLEAU AM1.5 – Calcul de δ connaissant ℓ et $\|\vec{p}\|$.

Liaison	$\ \vec{p}\ $ (D)	ℓ (pm)	δ (%)
H-F	1,82	92	41
H-Cl	1,08	127	18
H-Br	0,79	142	12
H-I	0,38	161	5

III/B Géométrie et moment dipolaire des molécules

La répartition des atomes d'une molécule dans l'espace est une donnée précieuse. On observe une certaine diversité dans les agencement spatiaux qui fait partie de la diversité des interactions moléculaires. Animation interactive : https://phet.colorado.edu/sims/html/molecule-shapes/latest/molecule-shapes_all.html?locale=fr

Observation AM1.1 : Géométrie de molécules

- 1) Le schéma de LEWIS ne donne **aucune information sur la géométrie de la molécule** : des molécules dont les schémas de LEWIS se ressemblent peuvent avoir des géométries différentes.
- 2) Il semble que l'atome central ait un rôle prépondérant par rapport aux atomes latéraux.
- 3) La géométrie semble fortement conditionnée par l'existence de **doublets non liants** autour de l'atome central.

Important AM1.8 : Géométrie d'une molécule

La géométrie d'une molécule est celle qui minimise les forces de répulsion entre doublets d'électrons, c'est-à-dire celle pour laquelle les distances entre doublets sont maximales.

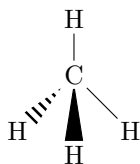
Pour représenter les molécules dans l'espace, on introduit une nouvelle représentation :

Définition AM1.11 : Représentation de CRAM

On représente une liaison simple de 3 manières différentes selon sa disposition dans l'espace :

- ◇ Une liaison **dans le plan** est encore représentée par un trait simple : $C - C$
- ◇ Une liaison **en avant** du plan (« sortant du tableau ») est représentée par un **triangle creux (ou plein)** dont la base représente l'atome le plus proche : $C \blacktriangleleft C$ ou $C \blacktriangleright C$
- ◇ Une liaison **en arrière** du plan (« rentrant dans le tableau ») est représentée par un **triangle hachuré** dont la base représente l'atome le plus loin : $C \blacksquare C$

Exemple AM1.7 : CRAM du méthane



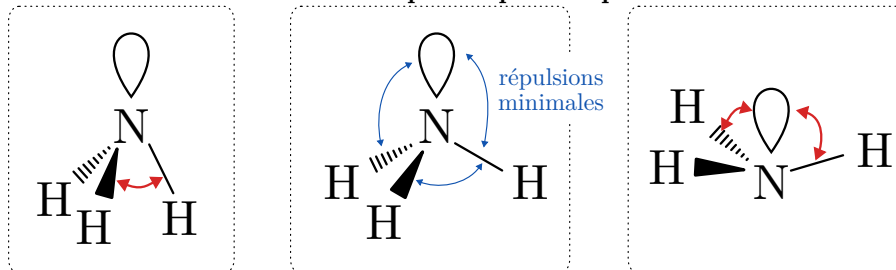
Ici, les deux liaisons C–H identiques sont dans le plan de la feuille, alors que la C–H du bas est dirigée vers nous et celle de gauche dirigée à l'opposé de nous. Cette structure est celle d'une pyramide à base triangulaire.

La régularité géométrique dans ces édifices est alors décrite par un modèle, le modèle VSEPR pour *Valence Shell Pair Electron Repulsion*, soit « Répulsion des paires d'électrons de valence ».

♥ Propriété AM1.4 : Modèle VSEPR

Le modèle VSEPR repose sur l'utilisation des doublets liants et non-liants pour déterminer la répartition des liaisons dans l'espace. En effet, par leur localité,

Les doublets non-liants sont plus répulsifs que les doublets liants.




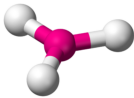
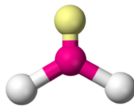
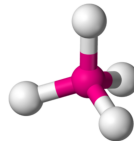
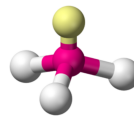
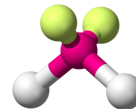

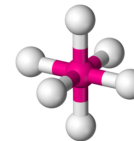

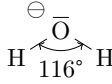
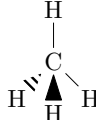

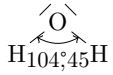
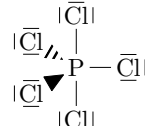
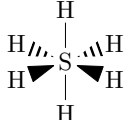
Ainsi, on étudie précisément la géométrie autour d'un atome A lié à n atomes X et porteur de p doublets non-liants ; on note alors cette géométrie AX_nE_p .

Exemple AM1.8 : Géométries VSEPR

La géométrie sera toujours donnée dans l'énoncé en français ; la signification de l'écrite AX_nE_p n'est **pas à connaître**, mais vous devez connaître leur **nom et leur géométrie**.

TABLEAU AM1.6 – Géométries VSEPR possibles.

Linéaire	Trigonale plane	Coudée (1)	Tétraédriq.	Pyramide trigonale	Coudée (2)	Bipyramide trigonale	Octaédriq.
AX ₂	AX ₃	AX ₂ E ₁	AX ₄	AX ₃ E ₁	AX ₂ E ₂	AX ₅	AX ₆
180°	120°	< 120°	109;5	< 109;5	< 109;5	–	90°

							
$\langle \text{O}=\text{C}=\text{O} \rangle$							

♥ Définition AM1.12 : Moment dipolaire d'une molécule

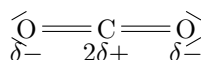
Dans une molécule, le moment dipolaire total est la **somme vectorielle** des moments dipolaires des liaisons covalentes la constituant :

$$\vec{p}_{\text{tot}} = \sum_i \vec{p}_i$$

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

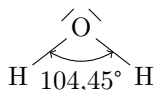
Application AM1.5 : Moments dipolaires de molécules

◇ Le CO₂ :



Le moment dipolaire total est nul puisque les deux moments de C=O se compensent.

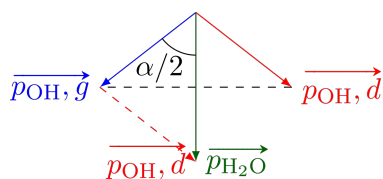
◇ L'eau : à partir de $p_{\text{O-H}} = 1,51 \text{ D}$ et connaissant l'angle $(\widehat{\text{HOH}}) = 104,45^\circ$, calculer le moment dipolaire de l'eau



▷ Méthode 1 : on a $\vec{p}_{\text{H}_2\text{O}} = \vec{p}_{\text{droite}} + \vec{p}_{\text{gauche}}$

$$\begin{aligned} \vec{p}_{\text{droite}} &= p_{\text{OH}} \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \vec{u}_x + p_{\text{OH}} \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) \vec{u}_y \\ \vec{p}_{\text{gauche}} &= -p_{\text{OH}} \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \vec{u}_x + p_{\text{OH}} \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) \vec{u}_y \end{aligned} \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{p_{\text{H}_2\text{O}} = 2p_{\text{OH}} \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) = 1,85 \text{ D}}$$

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



On a alors directement

$$\cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}/2}{p_{\text{OH}}} \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{p_{\text{H}_2\text{O}} = 2p_{\text{OH}} \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) = 1,85 \text{ D}}$$

Important AM1.9 : \vec{p} molécule symétrique

Par propriétés géométriques, une molécule à symétrie de rotation a un moment dipolaire nul.