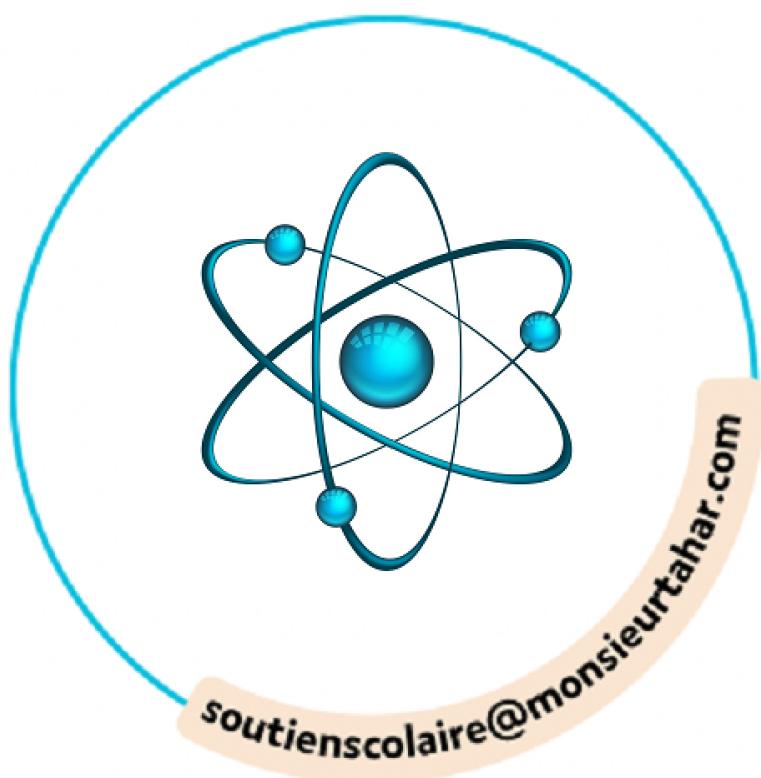


Structure des espèces chimiques



CHAPITRE 9

I La configuration électronique

Rappel : Le noyau de l'atome est représenté symboliquement par la notation :

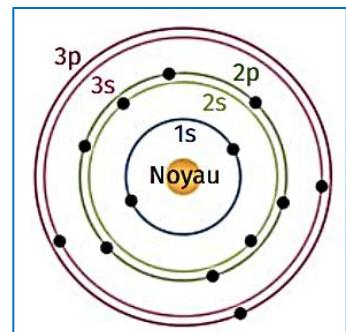
A Z X

- A est le nombre de masse. Il représente le nombre de nucléons, c'est-à-dire la somme du nombre de protons et du nombre de neutrons.
- Z est le numéro atomique. Il représente le nombre de protons. Ce nombre est égal au nombre d'électrons dans un atome, puisqu'il est neutre.

1) La configuration électronique des atomes

Dans l'atome, les électrons ne se mettent pas au hasard autour du noyau.

- En 1913, le physicien danois Niels Bohr suppose qu'ils se répartissent sur des **couches électroniques**, repérées par un numéro noté n ($n = 1, 2, 3, \dots$) et appelé « nombre quantique principal ». La couche électronique n°1 est la plus proche du noyau.
- Chaque couche électronique est divisée en **sous-couches** pouvant contenir un nombre limité d'électrons. Ces sous-couches sont repérées par des lettres : s, p, d.



La **configuration électronique** d'un atome indique la répartition des électrons de l'atome dans les différentes couches et sous-couches.

Règles de remplissage des différentes sous-couches électroniques

- Les sous-couches 1s, 2s et 3s contiennent deux électrons au maximum.
Les sous-couches 2p et 3p contiennent six électrons au maximum.
- Les sous-couches se remplissent dans l'ordre suivant : 1s 2s 2p 3s 3p (...)
Quand une sous-couche est pleine (ou saturée), on remplit la sous-couche suivante.

Pour ne pas confondre le nombre d'électrons avec le numéro de la couche, on écrit le nombre d'électrons dans une sous-couche **en haut à droite de la sous-couche**, comme une puissance.

Exemple : La sous-couche 3p⁵ contient 5 électrons.

Jusqu'à 18 électrons, la couche externe (ou couche de valence) est la dernière couche de la configuration électronique qui contient des électrons.

Les électrons contenus dans cette couche externe sont les électrons de valence.

Ce sont les électrons de valence d'un élément qui définissent sa réactivité chimique.

Atome	Numéro atomique Z	Configuration électronique	Nombre d'électrons de valence
Bore	Z = 5	$1s^2 2s^2 2p^1$	3
Magnésium	Z = 12	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	2
Hydrogène	Z = 1	$1s^1$	1
Phosphore	Z = 15	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	5

2) La configuration électronique des gaz nobles

Les **gaz nobles**, autrefois appelés « *gaz rares* », sont les éléments chimiques de la **dernière colonne** du tableau périodique.

Il existe à l'état naturel six gaz nobles : l'hélium He, le néon Ne, l'argon Ar, le krypton Kr, le xénon Xe et le radon Rn.

Les gaz nobles ont une grande inertie chimique : ils ne forment pas d'ions, ne participent que rarement à des réactions chimiques et restent à l'état de gaz monoatomiques.

Quelle est la particularité de leur configuration électronique ?

Configuration électronique des 3 premiers gaz nobles :

Hélium (Z = 2) : $1s^2$ Néon (Z = 10) : $1s^2 2s^2 2p^5$ Argon (Z = 18) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Gaz noble	Hélium	Néon	Argon	Krypton	Xénon	Radon
Couche externe	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$	$4s^2 4p^6$	$5s^2 5p^6$	$6s^2 6p^6$
Nombre d'électrons de valence	2	8	8	8	8	8

La grande stabilité chimique des atomes de gaz nobles est due à leur couche externe qui est saturée (elle ne peut pas recevoir d'autres électrons).

La configuration électronique de cette couche externe est de la forme :

- **$1s^2$ pour l'atome d'hélium. Elle contient donc 2 électrons dit « *duet* » d'électrons.**
- **« $ns^2 np^6$ » pour les autres atomes de gaz nobles. Elle contient donc 8 électrons dit « *octet* » d'électrons (avec $n \geq 2$).**

Contrairement aux gaz nobles, les autres éléments n'existent pas naturellement sous forme d'atomes isolés, car sous cette forme, ils ne sont pas stables.

Pour devenir stable, ils cherchent à adopter la configuration électronique du gaz noble le plus proche.

Le seul moyen d'y parvenir, consiste à former de nouvelles entités (des ions ou des molécules) au cours de réactions chimiques.

3) La formation des ions monoatomiques

Pour adopter la configuration électronique du gaz noble le plus proche, un atome peut perdre ou gagner un ou plusieurs électrons et former ainsi un ion monoatomique stable, avec une couche externe saturée.

Rappels :

Un atome qui **gagne** un ou plusieurs électrons devient un ion chargé **négativement**, appelé **anion**.

Un atome qui **perd** un ou plusieurs électrons devient un ion chargé **positivement**, appelé **cation**.

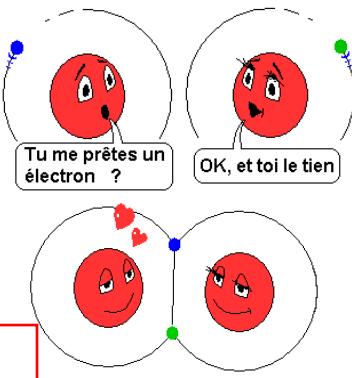
Rappel : comment écrire la formule d'un ion ?



Atome	Oxygène O (Z = 8)	Lithium Li (Z = 3)	Chlore Cl (Z = 17)	Aluminium Al (Z = 13)
Configuration électronique	$1s^2 2s^2 2p^4$	$1s^2 2s^1$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
Configuration électronique du gaz noble le plus proche	$1s^2 2s^2 2p^6$	$1s^2$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	$1s^2 2s^2 2p^6$
L'atome doit-il <u>gagner ou perdre</u> des électrons pour adopter cette configuration et combien ?	L'atome doit gagner 2 électrons	L'atome doit perdre 1 électron	L'atome doit gagner 1 électron	L'atome doit perdre 3 électrons
Formule de l'ion	O^{2-}	Li^+	Cl^-	Al^{3+}

4) La formation des molécules

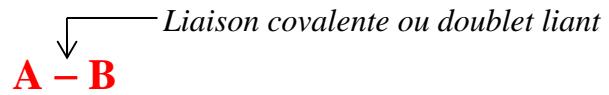
Pour adopter la configuration électronique du gaz noble le plus proche, un atome peut chercher à mettre en commun des électrons et ainsi établir des liaisons avec d'autres atomes. Ils forment alors des molécules.



Chaque atome met en commun avec un autre atome un électron de sa **couche externe**. Les deux atomes sont donc « obligés » de rester proches l'un de l'autre et se retrouve liés.

Une **liaison covalente**, ou **doublet liant** est la mise en commun de deux électrons de valence entre deux atomes, chaque atome fournissant un électron. Elle se schématisé par un trait ENTRE les deux atomes.

Dans une molécule, deux atomes peuvent être liés par une liaison covalente (liaison simple), par deux liaisons covalentes (liaison double) ou par trois liaisons covalentes (liaison triple).



Chaque liaison covalente formée apporte un électron supplémentaire à l'atome.

L'atome forme donc autant de liaisons covalentes qu'il lui manque d'électrons pour obtenir la configuration électronique du gaz noble le plus proche.

Atome	Azote N (Z = 7)	Hydrogène H (Z = 1)	Carbone C (Z = 6)	Fluor F (Z = 9)
Configuration électronique	$1s^2 2s^2 2p^3$	$1s^1$	$1s^2 2s^2 2p^2$	$1s^2 2s^2 2p^5$
Configuration électronique du gaz noble le plus proche	$1s^2 2s^2 2p^6$	$1s^2$	$1s^2 2s^2 2p^6$	$1s^2 2s^2 2p^6$
Nombre d'électrons à <u>gagner</u> pour adopter cette configuration	3 électron(s) à gagner	1 électron(s) à gagner	4 électron(s) à gagner	1 électron(s) à gagner
Nombre de liaison(s) covalente(s) que forme l'atome	3	1	4	1

La **valence d'un atome** est le nombre de liaisons covalentes qu'il peut former avec d'autres atomes.

Valence d'atomes courants à connaître :

Atome monovalent valence = 1	Atome divalent valence = 2	Atome trivalent valence = 3	Atome tétravalent valence = 4
<ul style="list-style-type: none"> Hydrogène H Les halogènes : Fluor F, Chlore Cl, Brome Br, Iode I 	Oxygène O	Azote N	Carbone C

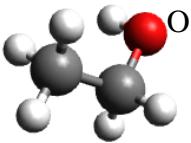
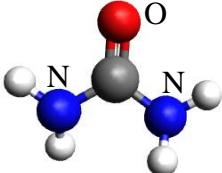
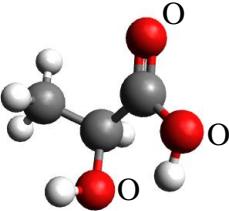
Rappels : Une molécule peut être représentée par :

- Sa **formule brute**. Elle indique la nature et le nombre des atomes qui la composent.
- Sa **formule développée**. Elle fait apparaître toutes les liaisons covalentes (simples, doubles ou triples) présentes dans la molécule. Elle n'a pas la prétention de représenter la géométrie réelle de la molécule ! Elles deviennent vite encombrantes et peu lisibles lorsque les molécules se compliquent.
- Sa **formule semi-développée**. Elle s'obtient à partir de la formule développée. Elle ne représente pas les liaisons covalentes concernant les atomes d'hydrogène.

Exemple :

Nom de la molécule	Formule brute	Formule développée	Formule semi-développée
Acide éthanoïque	C ₂ H ₄ O ₂	$ \begin{array}{c} & \text{H} \\ & \\ \text{H} - \text{C} & - \text{C} = \text{O} - \text{H} \\ & \\ & \text{H} \quad \text{O} \end{array} $	$ \text{CH}_3 - \underset{\substack{ \\ \text{O}}}{\text{C}} - \text{OH} $

Exercice : compléter le tableau suivant :

Modèle éclaté	Utilisation	Formule développée	Formule semi-développée
Ethanol 	L'éthanol est utilisé comme désinfectant et est également présent dans les boissons alcoolisées.	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{O} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	$ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH} $ Formule brute : C ₂ H ₆ O
Urée 	L'urée est produite par le foie et est éliminée dans les urines.	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H} - \blacksquare - \text{C} - \text{N} - \text{H} \\ \qquad \\ \blacksquare \qquad \text{H} \end{array} $	$ \text{NH}_2 - \underset{\substack{ \\ \text{O}}}{\text{C}} - \text{NH}_2 $ Formule brute : CH ₄ N ₂ O
Acide lactique 	L'acide lactique n'est pas seulement présent dans le lait. Il apparaît dans les muscles lors d'un effort et est à l'origine des crampes.	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{O} - \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	$ \text{CH}_3 - \underset{\substack{ \\ \text{OH}}}{\text{CH}} - \underset{\substack{ \\ \text{O}}}{\text{C}} - \text{OH} $ Formule brute : C ₃ H ₆ O ₃

II Le schéma de Lewis

1) Le schéma de Lewis d'un atome et d'un ion monoatomique

Le schéma de Lewis d'un atome représente la couche électronique externe de l'atome.

Le noyau et les couches électroniques internes sont représentés par le symbole de l'atome.

Les électrons de valence sont représentés par des points ● que l'on répartit l'un après l'autre sur les quatre « côtés » du symbole.

Par conséquent, à partir du 5^{ème} électron de valence, ceux-ci se retrouvent « par deux » sur chaque côté et forment des **doublets non liants**.

On peut donc trouver autour du symbole de l'atome :

- des électrons seuls appelés « **électron célibataire** » et représentés par un point ●.
- des électrons par pair appelés « **doublet non liant** » et représenté par un trait –.
- des côtés sans électrons appelés « **lacune électronique** » et représenté par un rectangle [].

Exemple : Le soufre ($Z = 16$) a pour configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. La couche de valence a pour configuration $3s^2 3p^4$. Il a donc 6 électrons de valence répartis autour de l'atome :



Les électrons qui se retrouvent par pair sur un même côté sont représentés par un trait.

Le schéma de Lewis de l'atome de soufre va contenir 2 doublets non liants et 2 électrons célibataires :



Formule de Lewis des atomes courants :

Atome	Hydrogène H	Oxygène O	Carbone C	Argon Ar	Aluminium Al	Chlore Cl	Azote N
Configuration électronique	$1s^1$	$1s^2$ $2s^2 2p^4$	$1s^2$ $2s^2 2p^2$	$1s^2$ $2s^2 2p^6$ $3s^2 3p^6$	$1s^2$ $2s^2 2p^6$ $3s^2 3p^1$	$1s^2$ $2s^2 2p^6$ $3s^2 3p^5$	$1s^2$ $2s^2 2p^3$
Nombre d'électrons de valence	1	6	4	8	3	7	5
Schéma de Lewis	• H	• O •	• C •	Ar	• Al •	• Cl •	• N •

Le raisonnement est le même pour un ion monoatomique, en tenant compte des électrons en plus ou en moins.

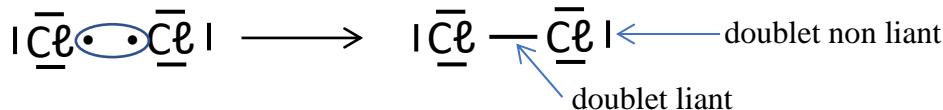
Ion	Oxyde	Chlorure	Sodium
Formule de l'ion	O^{2-}	Cl^-	Na^+
Pour donner l'ion, l'atome :	A gagné 2 électrons	A gagné 1 électron	A perdu 1 électron
Configuration électronique de l'ion	$1s^2 2s^2 2p^6$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	$1s^2 2s^2 2p^6$
Nombre d'électrons de valence	8	8	8
Schéma de Lewis	O ⁽²⁻⁾	Cl ⁽⁻⁾	Na ⁽⁺⁾

2) Le schéma de Lewis d'une molécule

Le schéma de Lewis d'une molécule s'établit en assemblant les schémas de Lewis des atomes.

Deux électrons célibataires face à face s'assemblent et forment alors un doublet liant. Il s'agit bien de la mise en commun de deux électrons de valence par deux atomes, donc d'une liaison covalente.

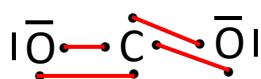
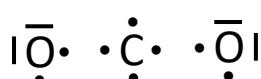
Exemple : Formation de la molécule de dichlore Cl_2 :



Le schéma de Lewis fait donc apparaître les doublets liants **et** les doublets non liants.
La formule développée ne fait apparaître quant à elle que les doublets liants.

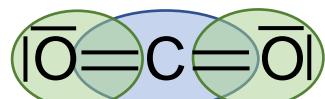
Exemple : la molécule de dioxyde de carbone CO_2 contient un atome de carbone et de deux atomes d'oxygène.

- Le carbone a 4 électrons de valence. Sa formule de Lewis contient 4 électrons célibataires. Il va donc former 4 liaisons covalentes.
- L'oxygène a 6 électrons de valence. Sa formule de Lewis contient 2 doublets non liants et 2 électrons célibataires. Il va donc former 2 liaisons covalentes.



Les électrons célibataires vont s'apparier par deux.

Schéma de Lewis du dioxyde de carbone



- Autour de chacun des deux atomes d'oxygène, on trouve 2 doublets non liants (soit 4 électrons) et 2 liaisons covalentes (soit 4 électrons). Au total, il y a 8 électrons autour de l'atome d'oxygène, comme le gaz noble le plus proche.
- Autour de l'atome carbone, on trouve 4 liaisons covalentes (soit 8 électrons). Au total, il y a 8 électrons autour de l'atome de carbone, comme le gaz noble le plus proche.

Schéma de Lewis de quelques molécules :

Méthane CH_4	Chlorure d'hydrogène HCl	Eau H_2O
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\text{H}-\underline{\text{Cl}}-\text{H}$	$\text{H}-\underline{\text{O}}-\text{H}$
Dioxygène O_2	Diazote N_2	Ammoniac NH_3
$\text{O}=\text{O}$	$\text{N}\equiv\text{N}$	$\begin{array}{c} \text{H}-\overline{\text{N}}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Cyanure d'hydrogène HCN (Carbone au milieu)	Méthanal CH_2O (Carbone au milieu)	Méthylamine CH_3-NH_2
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\overline{\text{N}}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$

3) Le schéma de Lewis d'un ion polyatomique

Un ion polyatomique n'est pas formé à partir d'un atome, il est formé à partir d'une molécule qui a gagné ou perdu un ou plusieurs électrons.

Il faut ajouter ou enlever ces électrons à la structure complète et non à un atome en particulier. On obtient alors le schéma de Lewis de l'ion dans lequel la charge n'est pas localisée sur un atome mais appartient à l'ensemble de l'entité.

Pour construire un schéma de Lewis « plus précis », on localise la charge sur un atome précis de l'ion, selon des règles arbitraires. Cette charge attribuée à un atome de manière arbitraire s'appelle une **charge formelle**.

On attribue une charge formelle à un atome en comparant le nombre d'électrons de valence qu'il possède dans l'ion au nombre qu'il est censé posséder à l'état isolé.

S'il manque à l'atome un électron de valence, on lui attribue une charge positive $\textcircled{+}$.
Si l'atome a un électron de valence en trop, on lui attribue une charge négative $\textcircled{-}$.

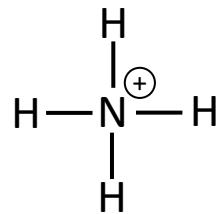
Une liaison covalente correspond à un électron de valence par atome.

Exemples :

• **L'ion ammonium NH_4^+**

L'atome d'azote est censé posséder 5 électrons de valence.

Dans l'ion ammonium, quatre liaisons covalentes partent de l'atome d'azote central. Celui-ci possède donc 4 électrons de valence « en propre ». Il lui manque donc un électron. On lui attribue une charge formelle positive.

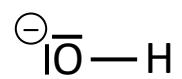


• **L'ion hydroxyde OH^-**

L'atome d'oxygène est censé posséder 6 électrons de valence.

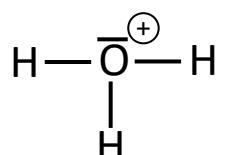
Dans l'ion hydroxyde, l'atome d'oxygène possède 3 doublets non liants (donc 6 électrons) et un électron correspondant à la liaison covalente. Il possède donc au total 7 électrons de valence. Il a donc un électron en trop.

On lui attribue une charge formelle négative.



• **L'ion oxonium H_3O^+**

Dans l'ion oxonium, l'atome d'oxygène possède 1 doublet non liant (donc 2 électrons) et 3 électrons correspondant aux liaisons covalentes. Il possède donc au total 5 électrons de valence. Il lui manque donc un électron. On lui attribue une charge formelle positive.



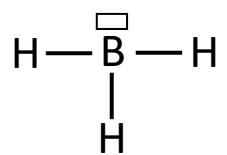
4) La lacune électronique

Dans certaines molécules, l'atome central n'a pas la configuration électronique du gaz noble le plus proche. Il lui manque un ou plusieurs doublets d'électrons, appelés lacunes électroniques. Elles sont représentées par un petit rectangle.

Exemples :

• **Le borane BH_3**

La configuration électronique de l'atome de Bore ($Z = 5$) est $1s^2 2s^2 2p^1$. Il possède donc à l'état isolé 3 électrons de valence et forme 3 liaisons covalentes avec 3 atomes d'hydrogène.



Grâce à ces 3 liaisons covalentes, l'atome de bore se retrouve entouré de 6 électrons, ce qui ne correspond pas aux 8 électrons du gaz noble le plus proche. Il lui manque deux électrons, il porte donc une lacune électronique.

La molécule concernée ne devrait donc pas être stable, selon Lewis. Le borane est en effet une molécule instable et très réactive, appelé « acide de Lewis ».

• **L'ion hydrogène H^+**

L'atome d'hydrogène a un seul électron de valence. L'ion hydrogène H^+ n'en a plus aucun ! Il lui manque par conséquent deux électrons pour avoir la configuration électronique de l'hélium.
Il porte donc une lacune électronique.

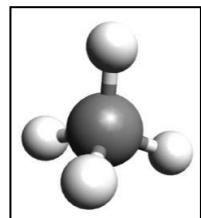


III La géométrie des molécules

1) La représentation de Cram

Voici le modèle moléculaire de la molécule de méthane CH₄ :

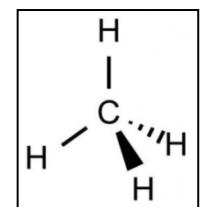
On constate que cette molécule n'est pas plane. Il est donc difficile à première vue de la représenter sur une feuille de papier.



Pour représenter la géométrie dans l'espace de certaines molécules qui ne sont pas planes, on utilise la **représentation de Cram**.

Les liaisons sont représentées selon la convention suivante :

- Les liaisons dans le plan sont représentées par des traits pleins : —
- Les liaisons en avant du plan sont représentées par un triangle noir plein : ▲
- Les liaisons en arrière du plan sont représentées ainsi : |||||.....



Remarque : On doit cette représentation au chimiste américain Donald J. Cram (Prix Nobel de Chimie en 1987).

2) La théorie VSEPR

La théorie VSEPR, mise au point par le chimiste britannique Ronald Gillespie en 1957, permet de prédire la géométrie des molécules en partant d'un principe simple :

Les doublets d'électrons (liants ou non liants) étant négatifs, ils se repoussent les uns les autres. Ils adoptent des directions qui leur permettent d'être éloignés au maximum les uns des autres.

Remarque : VSEPR signifie : « Valence Shell Electronic Pairs Repulsion », ce qui signifie : « Répulsion des Paires Electroniques de la couche de Valence. »

Pour connaître la géométrie autour d'un atome, il faut compter le nombre de liaisons autour de lui et le nombre de doublets non liant.

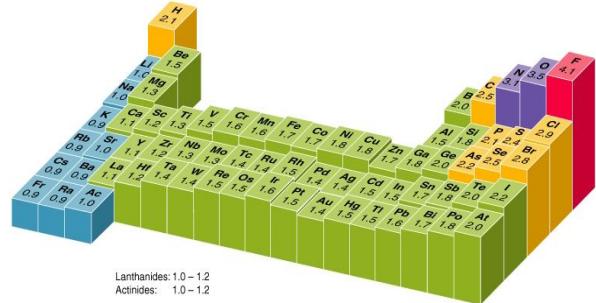
Molécule	Schéma de Lewis	L'atome central noté A :	Répartition des doublets dans l'espace	Modèle moléculaire	Géométrie
Méthane CH ₄	H H—C—H H	Lié à 4 atomes X <i>Type AX₄</i>			Tétrahédrique
Ammoniac NH ₃	H— <u>N</u> —H H	Lié à 3 atomes X et possède 1 doublet non liant <i>Type AX₃E</i>			Pyramide
Eau H ₂ O	H— <u>O</u> —H	Lié à 2 atomes X et possède 2 doublets non liants <i>Type AX₂E₂</i>			Coudée
Méthanal CH ₂ O	H—C=H O	Lié à 3 atomes X <i>Type AX₃</i>			Triangulaire
Cyanure d'hydrogène HCN	H—C≡N	Lié à 2 atomes X <i>Type AX₂</i>			Linéaire

IV Les molécules polaires et apolaires

1) L'électronégativité

L'électronégativité d'un élément chimique est une grandeur sans unité, désignée par la lettre grecque χ . Elle représente la capacité de l'élément à attirer les électrons d'une liaison covalente.

Exemple : $\chi(O) = 3,5$ $\chi(C) = 2,5$



Plus un élément chimique est électronégatif, et plus il est « avide » d'électrons.

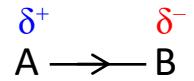
Le fluor (en haut à droite) est l'élément le plus électronégatif. L'électronégativité augmente donc (sauf exceptions) de gauche à droite et de bas en haut.

2) Les liaisons polarisées

Dans la liaison covalente A – B, si l'atome B est **plus électronégatif** que l'atome A, alors l'atome B « attire plus » les électrons de la liaison, le doublet d'électrons est statistiquement plus proche de B que de A.

La liaison covalente entre deux atomes est polarisée si les deux atomes ont une différence importante d'électronégativité.

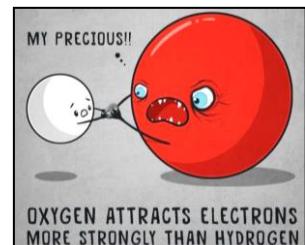
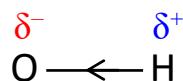
- l'atome le plus électronégatif porte une charge électrique partielle négative δ^- .
- l'atome le moins électronégatif porte une charge électrique partielle positive δ^+ .



Une flèche sur la liaison indique le sens de polarisation, c'est-à-dire le sens de déplacement des électrons de la liaison vers l'atome le plus électronégatif.

Exemple : $\chi(O) > \chi(H)$: la liaison O – H est polarisée.

L'atome d'oxygène attire plus les électrons de la liaison. Il porte donc une charge partielle négative δ^- .



3) Les molécules polaires et apolaires

Une molécule est dite **polaire** si elle contient au moins une liaison polarisée et si le « centre géométrique » des charges positives (noté G^+) est *différent* du centre géométrique des charges négatives (noté G^-). Si ces deux centres sont confondus, alors la molécule est dite **apolaire**.

Comment savoir si une molécule est polaire ou non ?

- ✓ On détermine la géométrie de la molécule.
- ✓ On compare les électronégativités des atomes formant les liaisons et on en déduit les charges partielles portées par **chacun** des atomes de la molécule.
- ✓ On détermine les positions des centres géométriques des charges partielles positives G^+ et négatives G^- .
- ✓ Si les centres ne sont pas confondus, la molécule est polaire. Sinon, elle est apolaire.

Eau H_2O		Polaire
Dioxyde de carbone CO_2		Apolaire