

Fiche de cours

Structure des entités : Lewis, géométrie, polarité

L'essentiel du chapitre en deux pages

définitions · lois · méthodes · à savoir par cœur

1 ÉLECTRONS DE VALENCE, DUET ET OCTET

Définition. Les **électrons de valence** d'un atome sont les électrons de sa couche électronique externe ; ce sont les seuls qui interviennent dans les liaisons. Leur nombre se lit sur la configuration électronique (par exemple O : $1s^2 2s^2 2p^4$, soit 6 électrons de valence).

Propriété — règles du duet et de l'octet. dans la plupart des entités stables, l'atome d'hydrogène s'entoure de 2 électrons (**duet**) et les atomes C, N, O, F, P, S, Cl s'entourent de 8 électrons (**octet**). Les exceptions (ion H^+ , $BF_3...$) se signalent par une lacune électronique.

2 SCHÉMA DE LEWIS D'UNE MOLÉCULE OU D'UN ION

Définition. Le **schéma de Lewis** représente tous les électrons de valence de l'entité, groupés par paires appelées **doublets** : un **doulet liant** (trait entre deux atomes) est partagé par deux atomes, un **doulet non liant** (trait porté par un seul atome) appartient à cet atome seul. Une **lacune électronique** (rectangle vide) signale un doublet manquant pour atteindre l'octet (ou le duet pour H).

Méthode — établir un schéma de Lewis. ① compter le nombre total d'électrons de valence des atomes et retrancher la charge z de l'entité : $n_e = \sum(\text{électrons de valence}) - z$; ② en déduire le nombre de doublets $n_e/2$; ③ choisir l'atome central (le moins électronégatif, jamais H) et former une liaison simple avec chaque atome voisin; ④ placer les doublets restants en doublets non liants pour compléter les octets; ⑤ s'il manque des électrons à l'atome central, former une ou plusieurs **liaisons multiples**.

Définition. La **charge formelle** d'un atome dans l'entité vaut

$$q = v - (\text{nombre d'électrons non liants} + \text{nombre de liaisons}),$$

où v est son nombre d'électrons de valence à l'état isolé. La somme des charges formelles est égale à la charge z de l'entité.

3 GÉOMÉTRIE AUTOUR D'UN ATOME CENTRAL

Propriété. Les doublets, liants comme non liants, portés par l'atome central sont chargés négativement : ils se **repoussent** et s'orientent de façon à être le plus éloignés possible les uns des autres. Une **liaison multiple compte pour une seule direction**.

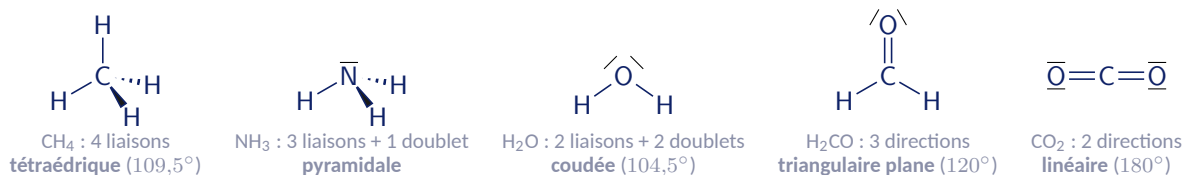


Figure 1 — Géométries usuelles. En représentation de Cram, un trait est dans le plan de la feuille, un triangle plein pointe vers l'avant, un triangle hachuré vers l'arrière.

4 ÉLECTRONÉGATIVITÉ, LIAISON POLARISÉE, MOLÉCULE POLAIRE

Définition. L'**électronégativité** χ d'un atome mesure son aptitude à attirer vers lui les électrons du doublet qu'il partage. Dans le tableau périodique, χ **augmente** de la gauche vers la droite d'une période et du bas vers le haut d'une colonne : le fluor est l'élément le plus électronégatif.

H 2,20								He —
Li 0,98	Be 1,57	B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98	Ne —	
Na 0,93	Mg 1,31	Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16	Ar —	

χ augmente

χ augmente

Figure 2 — Électronégativités de Pauling des trois premières périodes.

Définition. Une liaison A-B est **polarisée** lorsque $|\chi_A - \chi_B| \geq 0,4$: l'atome le plus électronégatif porte une **charge partielle** δ^- , l'autre δ^+ . Une molécule est **polaire** si elle possède au moins une liaison polarisée et si les barycentres des charges partielles positives et négatives ne coïncident pas ; sinon elle est **apolaire**.

Méthode — déterminer si une molécule est polaire. établir le schéma de Lewis, en déduire la géométrie, repérer les liaisons polarisées et placer δ^+ et δ^- ; si la molécule est symétrique (liaisons identiques réparties symétriquement autour de l'atome central), les barycentres coïncident et la molécule est apolaire.

5 SAVOIR-FAIRE DU CHAPITRE

► SAVOIR-FAIRE

- Déterminer le nombre d'électrons de valence d'un atome à partir de sa configuration électronique.
- Établir le schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion mono- ou polyatomique, avec liaisons multiples, doublets non liants et lacune électronique.
- Calculer une charge formelle et vérifier que la somme redonne la charge de l'entité.
- Prévoir la géométrie autour d'un atome central et la représenter en Cram.
- Déterminer si une liaison est polarisée et placer les charges partielles à partir des électronégativités.
- Conclure sur le caractère polaire ou apolaire d'une molécule en raisonnant sur sa géométrie.

6 EXEMPLES TYPES

★ EXEMPLE — schéma de Lewis d'un ion polyatomique

Ion ammonium NH_4^+ : $n_e = 5 + 4 \times 1 - (+1) = 8$ électrons, soit 4 doublets, tous liants (4 liaisons N - H). Charge formelle de l'azote : $q = 5 - (0 + 4) = +1$; celle de chaque H : $1 - (0 + 1) = 0$. La somme vaut bien +1. Quatre directions autour de N : géométrie **tétraédrique**.

★ EXEMPLE — une molécule apolaire à liaisons polarisées

CO_2 : $n_e = 4 + 2 \times 6 = 16$ électrons, soit 8 doublets $\rightarrow \text{O}=\text{C}=\text{O}$ avec 2 doublets non liants sur chaque oxygène. $|\chi_{\text{O}} - \chi_{\text{C}}| = 3,44 - 2,55 = 0,89 \geq 0,4$: les liaisons C = O sont polarisées. Mais la molécule est **linéaire** et symétrique : les deux δ^- se compensent, le barycentre des charges négatives est confondu avec le δ^+ du carbone. CO_2 est apolaire.

★ EXEMPLE — une molécule polaire

H_2O : $n_e = 6 + 2 \times 1 = 8$ électrons, soit 4 doublets : 2 liants et 2 non liants sur l'oxygène $\rightarrow$ géométrie **coudée**. $|\chi_{\text{O}} - \chi_{\text{H}}| = 3,44 - 2,20 = 1,24$: les liaisons O - H sont polarisées, l'oxygène portant δ^- . La molécule étant coudée, les barycentres ne coïncident pas : l'eau est **polaire**, ce qui explique son pouvoir dissolvant.

✗ PIÈGES

- Oublier de retrancher la charge de l'ion : pour un cation on *enlève* des électrons, pour un anion on en *ajoute* ($n_e = \sum v - z$).
- Placer un atome d'hydrogène au centre d'une entité : H ne forme qu'une seule liaison.
- Oublier les doublets non liants dans la géométrie : ce sont eux qui font passer de tétraédrique à pyramidale (NH_3) ou coudée (H_2O).
- Compter une double liaison pour deux directions : elle n'en occupe qu'une seule (CO_2 est linéaire).
- Conclure qu'une molécule est polaire dès qu'elle a des liaisons polarisées : la géométrie peut les compenser (CO_2 , CCl_4).
- Confondre charge formelle (entier, notée $\oplus$ ou $\ominus$) et charge partielle (δ^+ , δ^- , fraction de charge due à la polarisation).