

Structure des atomes et schéma de Lewis

COURS • C06 • PREMIÈRE

Spécialité de première, programme officiel. Cours original rédigé avec une IA. Le cours de ton enseignant fait foi.

Sommaire du cours

Ce que tu dois savoir faire	1
Cours	1
Exemples résolus	8
Méthodes et pièges	9
Vers le PASS	10
Exercices	10
Corrigés	11

Ce que tu dois savoir faire

- Décrire la composition d'un atome et d'un ion à partir de sa notation symbolique.
- Établir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion monoatomique dans son état fondamental ($Z \leq 18$).
- Identifier les électrons de valence et relier leur nombre à la position de l'élément dans le tableau périodique (période, colonne, famille).
- Énoncer les règles du duet et de l'octet et les utiliser pour prévoir la charge des ions monoatomiques stables.
- Prévoir le nombre de liaisons covalentes et de doublets non liants d'un atome dans une molécule.
- Établir le schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion polyatomique simple, avec liaisons simples, doubles ou triples.
- Distinguer doublets liants et doublets non liants et les dénombrer.
- Repérer une lacune électronique et expliquer qu'elle peut accueillir un doublet.
- Calculer la charge formelle d'un atome dans un schéma de Lewis et vérifier que la somme des charges est égale à la charge de l'entité.

Cours

1. Constitution de l'atome

Un **atome** est constitué d'un **noyau** très petit, chargé positivement, autour duquel se trouvent des **électrons**, chargés négativement. Le noyau contient des **nucléons** : des **protons** (charge $+e$) et des **neutrons** (charge nulle), avec $e = 1,6 \times 10^{-19}$ C, la charge élémentaire.

On note un noyau en écrivant A en exposant et Z en indice à gauche du symbole de l'élément, par exemple $^{12}_6\text{C}$ pour le carbone 12 :

- Z, le **numéro atomique**, est le nombre de protons ; il caractérise l'**élément chimique** ;
- A, le **nombre de masse**, est le nombre de nucléons ; le nombre de neutrons vaut $N = A - Z$.

Un atome est **électriquement neutre** : il possède autant d'électrons que de protons, soit Z électrons. Des **isotopes** sont des atomes de même Z mais de A différents ($^{12}_6\text{C}$ et $^{14}_6\text{C}$) : ils ont les mêmes propriétés chimiques, car celles-ci dépendent des électrons, et non des neutrons.

Un **ion monoatomique** résulte du gain ou de la perte d'un ou plusieurs électrons par un atome : un **cation** a perdu des électrons (Na^+ possède 10 électrons pour 11 protons), un **anion** en a gagné (Cl^- possède 18 électrons pour 17 protons). Le noyau, lui, n'est pas modifié.

La masse de l'atome est concentrée dans le noyau (la masse d'un nucléon est environ 1 800 fois celle d'un électron), mais ce sont les **électrons**, et surtout les plus externes, qui déterminent le comportement chimique.

2. La configuration électronique

Les électrons d'un atome se répartissent en **couches**, numérotées $n = 1, 2, 3, \dots$, de plus en plus éloignées du noyau et d'énergie croissante. Chaque couche est divisée en **sous-couches**, notées s, p (puis d, f, hors programme ici) :

- la couche $n = 1$ ne contient que la sous-couche 1s ;
- la couche $n = 2$ contient 2s et 2p ;
- la couche $n = 3$ contient 3s, 3p (et 3d).

Une sous-couche s peut accueillir **au plus 2 électrons** ; une sous-couche p, **au plus 6 électrons**.

Dans l'**état fondamental** (état de plus basse énergie), les électrons occupent les sous-couches dans l'ordre :

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, puis 4s

en remplissant complètement une sous-couche avant de passer à la suivante. La **configuration électronique** s'écrit en indiquant en exposant le nombre d'électrons de chaque sous-couche occupée.

Exemples :

- hydrogène ($Z = 1$) : $1s^1$
- carbone ($Z = 6$) : $1s^2 2s^2 2p^2$
- oxygène ($Z = 8$) : $1s^2 2s^2 2p^4$
- sodium ($Z = 11$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
- chlore ($Z = 17$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
- argon ($Z = 18$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
- pour aller un peu plus loin, potassium ($Z = 19$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

Vérification systématique : la somme des exposants doit être égale au nombre d'électrons (Z pour un atome).

Pour un **ion monoatomique**, on part de la configuration de l'atome et on retire (cation) ou ajoute (anion) des électrons sur la couche la plus externe. Ainsi Na^+ : $1s^2 2s^2 2p^6$ (10 électrons) ; Cl^- : $1s^2 2s^2 2p^6$

$3s^2 3p^6$ (18 électrons).

3. Électrons de valence et tableau périodique

La **couche de valence** est la dernière couche occupée (celle de plus grand n). Ses électrons sont les **électrons de valence** : ce sont eux qui interviennent dans les liaisons et les réactions. Les autres sont des **électrons de cœur**. Pour les éléments de $Z \leq 18$, les électrons de valence sont ceux des sous-couches ns et np de la dernière couche.

Le **tableau périodique** classe les éléments par Z croissant, en lignes et en colonnes, et cette organisation reflète directement la configuration électronique :

- le numéro de la **période** (ligne) est le numéro n de la couche de valence ;
- les éléments d'une même **colonne** ont le même nombre d'électrons de valence, d'où des propriétés chimiques voisines : ils forment une **famille**.

Élément	Z	Configuration	Période	Colonne	Électrons de valence
H	1	$1s^1$	1	1	1
He	2	$1s^2$	1	18	2
Li	3	$1s^2 2s^1$	2	1	1
C	6	$1s^2 2s^2 2p^2$	2	14	4
N	7	$1s^2 2s^2 2p^3$	2	15	5
O	8	$1s^2 2s^2 2p^4$	2	16	6
F	9	$1s^2 2s^2 2p^5$	2	17	7
Ne	10	$1s^2 2s^2 2p^6$	2	18	8
Na	11	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	3	1	1
Mg	12	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	3	2	2
Al	13	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	3	13	3
P	15	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	3	15	5
S	16	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	3	16	6
Cl	17	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	3	17	7
Ar	18	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	3	18	8

Règle pratique ($Z \leq 18$) : dans les colonnes 1 et 2, le nombre d'électrons de valence est le numéro de colonne ; dans les colonnes 13 à 18, c'est le numéro de colonne moins 10 (sauf l'hélium, qui en a 2). Les

colonnes 1 et 2 forment le **bloc s** (dernier électron dans une sous-couche s), les colonnes 13 à 18 le **bloc p**.

Familles à connaître

alcalins (colonne 1, sauf H) : 1 électron de valence

alcalino-terreux (colonne 2) : 2 électrons de valence

halogènes (colonne 17) : 7 électrons de valence

gaz nobles (colonne 18) : couche de valence pleine

Repères complémentaires, sans séquence causale

4. Stabilité des gaz nobles : règles du duet et de l'octet

Les **gaz nobles** (hélium, néon, argon) sont chimiquement très peu réactifs : ils existent à l'état d'atomes isolés et ne forment pratiquement pas de composés. Leur couche de valence est **saturée** : $1s^2$ pour l'hélium, $ns^2 np^6$ (8 électrons) pour les suivants. On en déduit deux règles empiriques :

Règle du duet : les atomes de numéro atomique proche de celui de l'hélium (H, Li, Be) tendent à acquérir la configuration $1s^2$ de l'hélium, avec 2 électrons sur leur couche externe.

Règle de l'octet : les autres atomes ($Z \leq 18$) tendent à acquérir la configuration du gaz noble le plus proche, avec 8 électrons sur leur couche externe.

Deux façons d'y parvenir :

- **former un ion** en perdant ou gagnant des électrons. Les atomes des colonnes 1, 2 et 13 perdent leurs électrons de valence (Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+}) ; ceux des colonnes 15, 16 et 17 en gagnent (N^{3-} , O^{2-} , S^{2-} , F^- , Cl^-). Exemple : Mg ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$) perd 2 électrons et devient Mg^{2+} ($1s^2 2s^2 2p^6$), de même configuration que le néon ;
- **mettre en commun des électrons** avec d'autres atomes, en formant des liaisons covalentes : c'est le cas dans les molécules.

Ces règles ont des **limites** : certains atomes restent stables avec moins de 8 électrons (le bore dans BF_3 , voir la partie 7), d'autres, à partir de la période 3, peuvent en porter plus de 8 (le soufre dans l'acide sulfurique), ce qui sera étudié plus tard.

5. La liaison covalente : doublets liants et non liants

Une **liaison covalente** entre deux atomes est la mise en commun d'une paire d'électrons, appelée **doublet liant**, chaque atome apportant en général un électron. Les deux électrons du doublet sont comptés **pour chacun** des deux atomes liés : c'est ce qui permet à chacun de compléter sa couche externe.

Exemple : dans H_2 , chaque hydrogène apporte son électron ; le doublet liant H-H donne à chaque atome 2 électrons, comme l'hélium (duet).

Un atome peut aussi conserver des électrons de valence non engagés dans des liaisons : ils sont regroupés par paires en **doublets non liants** (ou paires libres).

Combien de liaisons un atome forme-t-il ? Il forme en général autant de liaisons qu'il lui manque d'électrons pour satisfaire la règle du duet ou de l'octet ; ses électrons de valence restants forment ses doublets non liants.

Atome	Électrons de valence	Électrons manquants	Liaisons formées	Doublets non liants
H	1	1 (duet)	1	0
C	4	4	4	0
N	5	3	3	1
O	6	2	2	2
F, Cl	7	1	1	3

Vérification pour l'oxygène : 2 liaisons apportent $2 \times 2 = 4$ électrons, 2 doublets non liants en apportent 4, total 8 : l'octet est satisfait. Le décompte se fait toujours ainsi : **chaque liaison compte pour 2 électrons, chaque doublet non liant pour 2 électrons.**

Deux atomes peuvent partager plusieurs doublets : une **liaison double** (2 doublets liants, notée =) ou une **liaison triple** (3 doublets liants, notée $\equiv$). Le carbone forme toujours 4 liaisons au total, par exemple 4 simples (CH_4), 2 simples et 1 double (C_2H_4), ou 2 doubles (CO_2), ou 1 simple et 1 triple (HCN).

6. Le schéma de Lewis

Le **schéma de Lewis** d'une molécule ou d'un ion représente tous les électrons de valence : les doublets liants par des traits entre les symboles des atomes, les doublets non liants par des traits placés autour de l'atome qui les porte. Dans ce document, on écrit les liaisons -, = ou $\equiv$ entre les symboles et l'on précise en toutes lettres les doublets non liants portés par chaque atome.

Méthode pour établir un schéma de Lewis :



Établir un schéma de Lewis

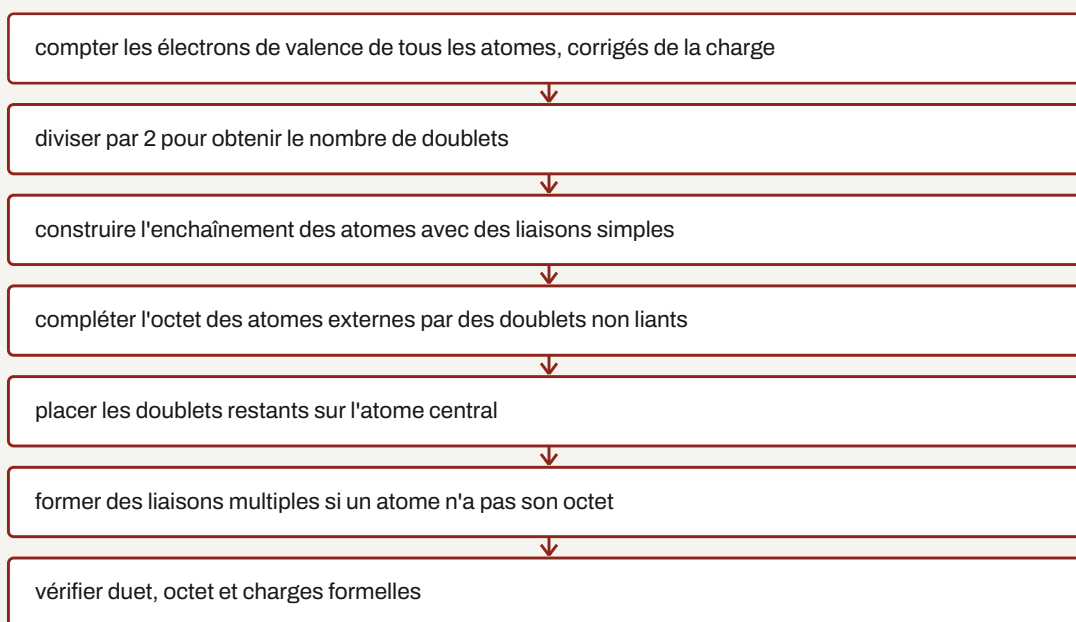


Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

Précisions :

- pour un **anion**, on ajoute autant d'électrons que de charges négatives ; pour un **cation**, on en retire autant que de charges positives ;
- les atomes d'hydrogène et d'halogène, qui ne forment qu'une liaison, sont toujours en **bout de chaîne** ; l'atome central est en général celui qui forme le plus de liaisons (C, puis N, puis O) ;
- à la fin, le nombre total de doublets (liants et non liants) doit être égal au nombre calculé à l'étape 2.

Exemples de schémas de Lewis :

Entité	Électrons de valence	Doublets	Enchaînement	Doublets non liants
H ₂ O	$2 \times 1 + 6 = 8$	4	H-O-H	2 sur O
NH ₃	$5 + 3 \times 1 = 8$	4	N lié à 3 H	1 sur N
CH ₄	$4 + 4 \times 1 = 8$	4	C lié à 4 H	aucun
HCl	$1 + 7 = 8$	4	H-Cl	3 sur Cl
CO ₂	$4 + 2 \times 6 = 16$	8	O=C=O	2 sur chaque O
N ₂	$2 \times 5 = 10$	5	N≡N	1 sur chaque N
O ₂	$2 \times 6 = 12$	6	O=O	2 sur chaque O
C ₂ H ₄	$2 \times 4 + 4 \times 1 = 12$	6	H ₂ C=CH ₂	aucun

Entité	Électrons de valence	Doublets	Enchaînement	Doublets non liants
HCN	$1 + 4 + 5 = 10$	5	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$	1 sur N
CH_2O (méthanal)	$4 + 2 \times 1 + 6 = 12$	6	$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	2 sur O

Déroulons la méthode sur le méthanal CH_2O : 12 électrons, donc 6 doublets. Le carbone est central, lié aux deux H et à O par trois liaisons simples (3 doublets). L'oxygène externe reçoit 3 doublets non liants pour compléter son octet : les 6 doublets sont placés. Mais le carbone n'a que $3 \times 2 = 6$ électrons. On transforme alors un doublet non liant de l'oxygène en doublet liant C-O : on obtient la double liaison $\text{C}=\text{O}$; le carbone a maintenant 8 électrons (2 simples et 1 double), l'oxygène aussi (1 double et 2 doublets non liants).

Le schéma de Lewis ne dit rien, à lui seul, de la forme géométrique de la molécule : celle-ci se déduit de la répartition des doublets autour de chaque atome, ce qui fait l'objet du chapitre suivant.

7. La lacune électronique

Certains atomes, liés ou non, ne satisfont pas la règle du duet ou de l'octet : il leur **manque un doublet**. On dit qu'ils présentent une **lacune électronique**, que l'on représente par un petit rectangle vide ($\square$) à côté du symbole de l'atome.

Exemples :

- dans BF_3 (ou BH_3), le bore, de la colonne 13, a 3 électrons de valence et forme 3 liaisons : il n'est entouré que de 6 électrons. Il présente une lacune ;
- dans AlCl_3 , l'aluminium est dans la même situation ;
- l'ion H^+ n'a aucun électron : il présente une lacune (il lui manque un doublet pour le duet) ;
- dans un **carbocation** comme CH_3^+ , le carbone ne forme que 3 liaisons et n'a que 6 électrons : il présente une lacune.

Intérêt. Une lacune peut accueillir un **doublet non liant** apporté par une autre entité : il se forme alors une liaison covalente dont les deux électrons proviennent du même atome. C'est ainsi que se forment :

- l'ion oxonium : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$ (un doublet non liant de l'oxygène vient combler la lacune de H^+) ;
- l'ion ammonium : $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$;
- le composé $\text{F}_3\text{B}-\text{NH}_3$, formé à partir de BF_3 et de NH_3 .

Les entités à lacune sont des **accepteurs de doublets** ; celles qui possèdent un doublet non liant disponible sont des **donneurs de doublets**. Cette idée est au cœur de la réactivité en chimie organique.

8. Les charges formelles

Dans un ion polyatomique, ou même dans certaines molécules neutres, la charge n'est pas « répartie au hasard » : le schéma de Lewis permet de l'attribuer à un atome précis, grâce à la **charge formelle**.

Définition. La charge formelle d'un atome dans un schéma de Lewis est :

$q = (\text{électrons de valence de l'atome isolé}) - (\text{électrons des doublets non liants qu'il porte}) - (\text{nombre de liaisons qu'il forme})$

Autrement dit, on compare les électrons « possédés » par l'atome dans l'entité (tous ses électrons non liants, plus un électron par liaison, puisqu'un doublet liant est partagé) aux électrons de valence de l'atome isolé. S'il en possède un de moins, $q = +1$; un de plus, $q = -1$. La charge formelle est notée + ou - entourée d'un cercle, à côté de l'atome ; on n'écrit pas les charges nulles.

La somme des charges formelles de tous les atomes est égale à la charge globale de l'entité (0 pour une molécule).

Exemples :

- H_3O^+ : O forme 3 liaisons et porte 1 doublet non liant : $q(\text{O}) = 6 - 2 - 3 = +1$. Chaque H : $1 - 0 - 1 = 0$. Somme : +1, charge de l'ion. La charge positive est portée par l'oxygène ;
- HO^- : O forme 1 liaison et porte 3 doublets non liants : $q(\text{O}) = 6 - 6 - 1 = -1$;
- NH_4^+ : N forme 4 liaisons, sans doublet non liant : $q(\text{N}) = 5 - 0 - 4 = +1$;
- dans H_2O , $q(\text{O}) = 6 - 4 - 2 = 0$: un atome qui a son nombre « habituel » de liaisons (tableau de la partie 5) a une charge formelle nulle.

Moyen mnémotechnique : un oxygène à 3 liaisons porte une charge +, à 1 liaison une charge - ; un azote à 4 liaisons porte une charge +, à 2 liaisons une charge - ; un carbone à 3 liaisons avec lacune porte une charge +.

Choisir entre plusieurs schémas. Quand plusieurs schémas de Lewis respectant l'octet sont possibles, on préfère celui où les charges formelles sont les moins nombreuses et les plus petites, et où une éventuelle charge négative est portée par l'atome le plus électronégatif.

Exemples résolus

Exemple 1 : de la configuration électronique au comportement chimique du soufre

Énoncé. Le soufre a pour numéro atomique $Z = 16$. a) Établir sa configuration électronique. b) En déduire sa position dans le tableau périodique et son nombre d'électrons de valence. c) Quel ion monoatomique stable forme-t-il ? d) Combien de liaisons covalentes et de doublets non liants porte-t-il dans une molécule où il respecte l'octet ? Donner le schéma de Lewis de H_2S .

Résolution. a) 16 électrons, répartis dans l'ordre 1s, 2s, 2p, 3s, 3p : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Vérification : $2 + 2 + 6 + 2 + 4 = 16$.

b) La couche de valence est $n = 3$: **période 3**. Elle contient $3s^2 3p^4$, soit **6 électrons de valence** : colonne 16, celle de l'oxygène (même famille).

c) Pour acquérir la configuration de l'argon (gaz noble le plus proche), il gagne 2 électrons : **ion sulfure** S^{2-} , de configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

d) Il lui manque 2 électrons pour l'octet : il forme **2 liaisons** ; ses $6 - 2 = 4$ électrons restants forment **2 doublets non liants**. H_2S : $2 \times 1 + 6 = 8$ électrons de valence, soit 4 doublets. Schéma : **H-S-H, le soufre portant 2 doublets non liants** (2 doublets liants + 2 non liants = 4 doublets). Le soufre est entouré de 8 électrons, chaque hydrogène de 2.

Exemple 2 : schémas de Lewis du dioxyde de carbone et du cyanure d'hydrogène

Énoncé. Établir les schémas de Lewis de CO_2 et de HCN , en détaillant la méthode.

Résolution. CO_2 . Électrons de valence : $4 (\text{C}) + 2 \times 6 (\text{O}) = 16$, soit **8 doublets**. Le carbone, qui forme le plus de liaisons, est central : $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ (2 doublets liants). Chaque oxygène externe reçoit 3 doublets non liants pour compléter son octet : $2 + 6 = 8$ doublets, tout est placé. Mais le carbone n'a que 4 électrons. On transforme un doublet non liant de chaque oxygène en doublet liant : $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, chaque oxygène portant **2 doublets non liants**. Vérification : C a 2 doubles liaisons, soit 8 électrons ; chaque O a 1 double liaison et 2 doublets non liants, soit 8 électrons ; total 4 doublets liants + 4 non liants = 8 doublets. Charges formelles : $q(\text{C}) = 4 - 0 - 4 = 0$; $q(\text{O}) = 6 - 4 - 2 = 0$.

HCN . Électrons de valence : $1 + 4 + 5 = 10$, soit **5 doublets**. Enchaînement $\text{H}-\text{C}-\text{N}$ (H en bout, C central) : 2 doublets liants. L'azote reçoit 3 doublets non liants : 5 doublets placés. Le carbone n'a que 4 électrons : on transforme deux doublets non liants de l'azote en doublets liants. $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$, l'azote portant **1 doublet non liant**. Vérification : C : 1 simple + 1 triple = 4 liaisons, 8 électrons ; N : 3 liaisons + 1 doublet non liant, 8 électrons ; H : 2 électrons. Charges formelles nulles : $q(\text{C}) = 4 - 0 - 4 = 0$; $q(\text{N}) = 5 - 2 - 3 = 0$.

Exemple 3 : l'ion oxonium, lacune et charge formelle

Énoncé. a) Établir le schéma de Lewis de la molécule d'eau. b) L'ion H^+ présente-t-il une lacune ? Justifier. c) Expliquer la formation de l'ion oxonium H_3O^+ et établir son schéma de Lewis. d) Calculer les charges formelles et vérifier la charge de l'ion.

Résolution. a) H_2O : $2 \times 1 + 6 = 8$ électrons, 4 doublets. $\text{H}-\text{O}-\text{H}$, l'oxygène portant **2 doublets non liants**.

b) H^+ est un atome d'hydrogène qui a perdu son unique électron : il ne possède **aucun électron**, alors que la règle du duet en demande 2. Il lui manque un doublet : H^+ **présente une lacune**.

c) Un des doublets non liants de l'oxygène vient combler la lacune de H^+ en formant une troisième liaison $\text{O}-\text{H}$: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$. Vérification par la méthode : $3 \times 1 + 6 - 1 = 8$ électrons (on retire 1 électron pour la charge +), soit 4 doublets : 3 doublets liants $\text{O}-\text{H}$ et **1 doublet non liant sur l'oxygène**.

d) $q(\text{O}) = 6 - 2 - 3 = +1$; $q(\text{H}) = 1 - 0 - 1 = 0$ pour chaque hydrogène. Somme : $+1 + 0 + 0 + 0 = +1$, **égale à la charge de l'ion**. La charge positive est localisée sur l'oxygène, et non sur l'hydrogène qui a été ajouté.

Méthodes et pièges

- **Méthode type pour un schéma de Lewis** : compter les électrons de valence (en corrigeant de la charge), diviser par 2, placer les liaisons simples, compléter les atomes externes, reporter le reste sur l'atome central, créer des liaisons multiples si besoin, vérifier octet, duet et charges formelles.
- Compte uniquement les électrons de **valence**, pas tous les électrons : pour le chlore, 7 et non 17.
- N'oublie pas la charge d'un ion : un anion a des électrons en plus, un cation en moins. Pour H_3O^+ , c'est 8 électrons et non 9.
- Dans le décompte de l'octet, un doublet liant compte pour les **deux** atomes ; dans le calcul de la charge formelle, une liaison ne compte que pour **un** électron de l'atome. Ne mélange pas les deux décomptes.
- L'hydrogène ne forme jamais plus d'une liaison et ne porte jamais de doublet non liant : il est toujours en bout de chaîne.
- L'hélium est dans la colonne 18 mais n'a que 2 électrons de valence : la règle « colonne moins 10 » ne s'applique pas à lui.

- Pour un ion monoatomique, modifie seulement la couche externe : Mg^{2+} s'écrit $1s^2 2s^2 2p^6$ (on retire les deux électrons 3s), et non $1s^2 2s^2 2p^4 3s^2$.
- Ne confonds pas lacune (il manque un doublet à l'atome) et charge formelle positive : le bore de BF_3 a une lacune mais une charge formelle nulle ($3 - 0 - 3 = 0$).
- Vérifie toujours que la somme des charges formelles est égale à la charge globale : c'est le meilleur détecteur d'erreur de décompte.

Vers le PASS

En PASS, la chimie générale reprend ces notions pour aller plus loin : modèle quantique de l'atome (nombres quantiques, orbitales, règles de Klechkowski, de Pauli et de Hund, éléments au-delà de $Z = 18$), électronégativité et polarité des liaisons, géométrie des molécules par la méthode VSEPR (qui s'appuie directement sur le nombre de doublets liants et non liants autour de l'atome central), hybridation, mésomérie. Les schémas de Lewis avec charges formelles servent ensuite constamment en chimie organique, pour suivre les flèches de mouvement d'électrons d'un donneur de doublet vers une lacune, et en biochimie, pour comprendre l'ionisation des acides aminés ou la liaison peptidique.

Suite en PASS : De l'atome aux liaisons et à la géométrie

Exercices

Niveau 1 : s'entraîner

1. Établir la configuration électronique des atomes suivants et donner leur nombre d'électrons de valence : lithium ($Z = 3$), azote ($Z = 7$), sodium ($Z = 11$), chlore ($Z = 17$), argon ($Z = 18$).
2. Un atome a pour configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. a) Donner son numéro atomique et l'identifier à l'aide du tableau du cours. b) Donner sa période, sa colonne et son nombre d'électrons de valence. c) Quel élément de la période 2 appartient à la même famille ?
3. Pour chaque atome, prévoir l'ion monoatomique stable, établir sa configuration électronique et nommer le gaz noble correspondant : magnésium ($Z = 12$), fluor ($Z = 9$), aluminium ($Z = 13$), soufre ($Z = 16$).
4. Dénombrer les électrons de valence, les doublets liants et les doublets non liants dans les molécules CH_4 , NH_3 , H_2O et HCl .
5. À l'aide du nombre de liaisons formées par chaque atome, prévoir la formule de la molécule la plus simple formée : a) de carbone et de chlore ; b) d'azote et d'hydrogène ; c) de silicium ($Z = 14$) et d'hydrogène ; d) de phosphore et de chlore ; e) de soufre et d'hydrogène.

Niveau 2 : type bac

6. On s'intéresse au méthanol CH_3OH , au méthanal CH_2O et à l'éthène C_2H_4 .
a) Calculer le nombre d'électrons de valence et de doublets de chaque molécule. b) Établir leurs schémas de Lewis. c) Vérifier la règle de l'octet pour les atomes de carbone et d'oxygène, et la règle du duet pour les hydrogènes.
7. Le diazote, le dioxygène et le dichlore sont des molécules diatomiques.
a) Établir leurs schémas de Lewis. b) Relier la multiplicité de la liaison au nombre d'électrons manquant à chaque atome pour satisfaire l'octet. c) Laquelle de ces trois liaisons met en commun le

plus d'électrons ?

8. On étudie les ions hydroxyde HO^- , oxonium H_3O^+ et ammonium NH_4^+ .

a) Calculer le nombre d'électrons de valence et de doublets de chaque ion. b) Établir leurs schémas de Lewis. c) Calculer la charge formelle de chaque atome et vérifier la charge globale.

9. Un élément X appartient à la période 3. Dans la molécule H_2X , l'atome X forme 2 liaisons et porte 2 doublets non liants.

a) Combien d'électrons de valence possède X ? En déduire sa colonne, son numéro atomique et son nom. b) Établir sa configuration électronique. c) Un élément Y de la période 2 forme 3 liaisons et porte un doublet non liant dans YH_3 . Identifier Y. d) X et Y respectent-ils l'octet dans ces molécules ?

Niveau 3 : vers le PASS

10. Le trifluorure de bore BF_3 (B : Z = 5 ; F : Z = 9) réagit avec l'ammoniac NH_3 pour former le composé $\text{F}_3\text{B-NH}_3$.

a) Établir le schéma de Lewis de BF_3 . Le bore respecte-t-il l'octet ? Que présente-t-il ? b) Quel doublet de l'ammoniac peut se lier au bore ? c) Établir le schéma de Lewis de $\text{F}_3\text{B-NH}_3$ et calculer les charges formelles du bore et de l'azote. Vérifier la charge globale. d) Quelle réaction étudiée dans le cours repose sur le même principe ?

11. L'ozone O_3 est une molécule dont l'enchaînement est O-O-O (non cyclique).

a) Calculer le nombre de doublets. b) Établir un schéma de Lewis dans lequel chaque oxygène respecte l'octet. c) Calculer la charge formelle de chaque atome et vérifier la charge globale. d) Montrer qu'on peut écrire un second schéma équivalent. Sachant que les deux liaisons oxygène-oxygène de l'ozone ont expérimentalement la même longueur, que peut-on en conclure sur la représentation de Lewis ?

12. a) Établir le schéma de Lewis du monoxyde de carbone CO, dans lequel les deux atomes respectent l'octet, et calculer les charges formelles. Commenter.

b) L'ion nitrate NO_3^- a un atome d'azote central lié aux trois oxygènes. Établir un schéma de Lewis respectant l'octet, calculer les charges formelles et vérifier la charge globale. c) Combien de schémas équivalents peut-on écrire pour l'ion nitrate ?

Corrigés

1. On remplit 1s, 2s, 2p, 3s, 3p dans l'ordre (s : 2 électrons au plus, p : 6 au plus).

Li (3 électrons) : $1s^2 2s^1$, 1 électron de valence. N (7) : $1s^2 2s^2 2p^3$, 5 électrons de valence ($2s^2 2p^3$). Na (11) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, 1 électron de valence. Cl (17) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, 7 électrons de valence. Ar (18) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, 8 électrons de valence (couche saturée).

2. a) Nombre d'électrons : $2 + 2 + 6 + 2 + 3 = 15$. Atome neutre, donc Z = 15 : **phosphore (P)**.

b) Couche de valence n = 3 : **période 3**. Électrons de valence $3s^2 3p^3$: 5, donc **colonne 15**. c) Même colonne dans la période 2 : l'**azote** ($1s^2 2s^2 2p^3$), qui a lui aussi 5 électrons de valence.

3. Mg : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$; il perd ses 2 électrons de valence : Mg^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6$, configuration du **néon**.

F : $1s^2 2s^2 2p^5$; il gagne 1 électron : F^- : $1s^2 2s^2 2p^6$, configuration du **néon**. Al : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$; il perd 3 électrons : Al^{3+} : $1s^2 2s^2 2p^6$, configuration du **néon**. S : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$; il gagne 2 électrons : S^{2-} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, configuration de l'**argon**.

4. CH_4 : $4 + 4 \times 1 = 8$ électrons, 4 doublets : **4 liants (C-H), 0 non liant**.

NH_3 : $5 + 3 = 8$ électrons, 4 doublets : **3 liants (N-H), 1 non liant sur N**. H_2O : $6 + 2 = 8$ électrons, 4 doublets : **2 liants (O-H), 2 non liants sur O**. HCl : $1 + 7 = 8$ électrons, 4 doublets : **1 liant (H-Cl), 3 non liants sur Cl**. Dans les quatre cas, l'atome autre que H est entouré de 8 électrons et chaque H de 2.

5. Liaisons formées : C et Si 4 (colonne 14), N et P 3 (colonne 15), S 2 (colonne 16), H et Cl 1.

a) Le carbone forme 4 liaisons, chaque chlore une : CCl_4 . b) NH_3 . c) Le silicium ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, 4 électrons de valence) forme 4 liaisons : SiH_4 . d) Le phosphore forme 3 liaisons : PCl_3 . e) Le soufre forme 2 liaisons : H_2S .

6. a) - CH_3OH : $4 + 4 \times 1 + 6 = 14$ électrons, **7 doublets**.

CH_2O : $4 + 2 \times 1 + 6 = 12$ électrons, **6 doublets**. C_2H_4 : $2 \times 4 + 4 \times 1 = 12$ électrons, **6 doublets**. b) - CH_3OH : le carbone est lié à 3 H et à O, l'oxygène est lié à C et à H : 5 doublets liants (3 C-H, 1 C-O, 1 O-H). Les 2 doublets restants sont non liants sur O. $\text{H}_3\text{C-O-H}$, l'oxygène portant **2 doublets non liants**. CH_2O : $\text{H}_2\text{C=O}$, l'oxygène portant **2 doublets non liants** (4 doublets liants : 2 C-H et 2 dans la double liaison ; 2 non liants), voir la méthode détaillée dans le cours. C_2H_4 : enchaînement $\text{H}_2\text{C-CH}_2$ avec 5 liaisons simples (5 doublets) ; il reste 1 doublet. Chaque carbone n'a que 6 électrons ; on place le dernier doublet entre les deux carbones : $\text{H}_2\text{C=CH}_2$, **sans doublet non liant** (6 doublets liants). c) - Méthanol : C a 4 liaisons simples (8 électrons) ; O a 2 liaisons et 2 doublets non liants (8 électrons). Méthanal : C a 2 simples et 1 double (8 électrons) ; O a 1 double et 2 doublets non liants (8 électrons). Éthène : chaque C a 2 simples et 1 double (8 électrons). Chaque H forme une liaison : 2 électrons. **Octet et duet sont respectés partout.**

7. a) - N_2 : $2 \times 5 = 10$ électrons, 5 doublets : $\text{N}\equiv\text{N}$, **chaque azote portant 1 doublet non liant** (3 liants + 2 non liants = 5).

O_2 : $2 \times 6 = 12$ électrons, 6 doublets : $\text{O}=\text{O}$, **chaque oxygène portant 2 doublets non liants** ($2 + 4 = 6$). Cl_2 : $2 \times 7 = 14$ électrons, 7 doublets : Cl-Cl , **chaque chlore portant 3 doublets non liants** ($1 + 6 = 7$). b) Il manque 3 électrons à N, 2 à O et 1 à Cl pour l'octet : chaque atome met en commun autant d'électrons qu'il lui en manque, d'où une **liaison triple, double et simple** respectivement. c) La **triple liaison de N_2** met en commun 3 doublets, soit 6 électrons.

8. a) - HO^- : $1 + 6 + 1 = 8$ électrons (un électron ajouté pour la charge -), **4 doublets**.

H_3O^+ : $3 + 6 - 1 = 8$ électrons, **4 doublets**. NH_4^+ : $5 + 4 - 1 = 8$ électrons, **4 doublets**. b) - HO^- : O-H, l'oxygène portant **3 doublets non liants**. H_3O^+ : O lié à 3 H, portant **1 doublet non liant**. NH_4^+ : N lié à 4 H, **sans doublet non liant**. c) - HO^- : $q(\text{O}) = 6 - 6 - 1 = -1$; $q(\text{H}) = 1 - 0 - 1 = 0$. Somme -1 : correct. H_3O^+ : $q(\text{O}) = 6 - 2 - 3 = +1$; $q(\text{H}) = 0$. Somme +1 : correct. NH_4^+ : $q(\text{N}) = 5 - 0 - 4 = +1$; $q(\text{H}) = 0$. Somme +1 : correct.

9. a) Chaque liaison mobilise 1 électron de valence de X et chaque doublet non liant 2 : X a donc $2 \times 1 + 2 \times 2 = 6$ électrons de valence : colonne 16. En période 3, c'est le **soufre**, $Z = 16$ ($2 + 8 + 6$).

b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. c) Y : 3 liaisons + 1 doublet non liant, soit $3 + 2 = 5$ électrons de valence : colonne 15. En période 2 : l'**azote** ($Z = 7$), $\text{YH}_3 = \text{NH}_3$. d) S : 2 liaisons + 2 doublets non liants = 4 doublets = 8 électrons ; N : 3 liaisons + 1 doublet non liant = 8 électrons. **Les deux respectent l'octet.**

10. a) Électrons de valence : B ($1s^2 2s^2 2p^1$) en a 3, F ($1s^2 2s^2 2p^5$) en a 7. Total : $3 + 3 \times 7 = 24$, soit 12 doublets. Bore central lié aux 3 F (3 doublets liants), chaque F portant 3 doublets non liants (9 doublets) : 12 doublets placés. Le bore n'est entouré que de $3 \times 2 = 6$ électrons : **il ne respecte pas l'octet et présente une lacune électronique**. (Une double liaison B=F donnerait des charges formelles +1 sur F et -1 sur B, défavorables : le schéma à lacune est retenu.)

b) **Le doublet non liant de l'azote de NH_3 peut venir occuper la lacune du bore.** c) $\text{F}_3\text{B}-\text{NH}_3$: B lié à 3 F et à N (4 liaisons, 0 doublet non liant) ; N lié à 3 H et à B (4 liaisons, 0 doublet non liant) ; chaque F porte 3 doublets non liants. $q(\text{B}) = 3 - 0 - 4 = -1$; $q(\text{N}) = 5 - 0 - 4 = +1$; $q(\text{F}) = 7 - 6 - 1 = 0$; $q(\text{H}) = 0$. Somme : $-1 + 1 = 0$, **la molécule est neutre**. Bore et azote ont maintenant tous deux 8 électrons. d) La formation de l'ion ammonium $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ (ou de l'ion oxonium) : **un doublet non liant comble une lacune**.

11. a) $3 \times 6 = 18$ électrons, **9 doublets**.

b) Enchaînement O-O-O : 2 doublets liants. Les deux oxygènes externes reçoivent 3 doublets non liants chacun (6 doublets) : total 8, il reste 1 doublet, placé sur l'oxygène central. Celui-ci n'a alors que $2 \times 2 + 2 = 6$ électrons : on transforme un doublet non liant d'un oxygène externe en doublet liant. Schéma : $\text{O}=\text{O}-\text{O}$, avec 2 doublets non liants sur l'oxygène doublement lié, 1 sur l'oxygène central, 3 sur l'oxygène simplement lié (3 liants + 6 non liants = 9 doublets). c) - O doublement lié (externe) : $q = 6 - 4 - 2 = 0$. O central (1 double + 1 simple = 3 liaisons, 1 doublet non liant) : $q = 6 - 2 - 3 = +1$. O simplement lié (externe) : $q = 6 - 6 - 1 = -1$. Somme : $0 + 1 - 1 = 0$, **molécule neutre**. d) On peut placer la double liaison de l'autre côté : $\text{O}-\text{O}=\text{O}$, avec les charges permutées. Les deux schémas sont équivalents. Comme les deux liaisons ont la même longueur, **aucun des deux schémas n'est à lui seul exact** : la structure réelle est intermédiaire entre les deux (chaque liaison est « entre simple et double »). C'est la notion de **mésomérie**, développée en PASS.

12. a) CO : $4 + 6 = 10$ électrons, 5 doublets. Pour que C et O aient chacun 8 électrons avec seulement 5 doublets : $\text{C} \equiv \text{O}$, **chaque atome portant 1 doublet non liant** (3 liants + 2 non liants).

$q(\text{C}) = 4 - 2 - 3 = -1$; $q(\text{O}) = 6 - 2 - 3 = +1$. Somme 0. Commentaire : le respect de l'octet impose ici des charges formelles non nulles, et la charge négative est portée par le carbone, l'atome le moins électronégatif. **Les charges formelles ne sont pas des charges réelles** : elles résultent d'une convention de décompte. b) NO_3^- : $5 + 3 \times 6 + 1 = 24$ électrons, 12 doublets. N central lié aux trois O par des liaisons simples (3 doublets) ; chaque O reçoit 3 doublets non liants (9 doublets) : 12 doublets placés, mais N n'a que 6 électrons. On forme une double liaison avec un oxygène : **N lié à un O par une double liaison et à deux O par des liaisons simples ; l'O doublement lié porte 2 doublets non liants, chaque O simplement lié en porte 3, l'azote aucun** (4 liants + 8 non liants = 12 doublets). $q(\text{N}) = 5 - 0 - 4 = +1$; $q(\text{O double}) = 6 - 4 - 2 = 0$; $q(\text{O simple}) = 6 - 6 - 1 = -1$ (deux fois). Somme : $+1 + 0 - 1 - 1 = -1$, égale à la charge de l'ion. c) La double liaison peut être placée sur chacun des trois oxygènes : **3 schémas équivalents**. Comme pour l'ozone, la structure réelle est intermédiaire : les trois liaisons N-O ont la même longueur.