



LILIAN GUILLEMENEY  
*ENS de Lyon*  
Chimie - CPES 2021-2022  
[lilian.guillemeney@ens-lyon.fr](mailto:lilian.guillemeney@ens-lyon.fr)

---

# PARTIE 1 : DE L'ATOME À LA MOLÉCULE

---

## CHAPITRE 1 : Introduction à la chimie

### Table des matières

<b>I Les atomes et le tableau périodique</b>	<b>3</b>
I.1 Une brève histoire de l'atomistique . . . . .	3
I.2 Atomes et niveaux d'énergie électronique . . . . .	4
I.3 Le tableau périodique des éléments . . . . .	7
I.3.1 Définitions supplémentaires . . . . .	7
I.3.2 Organisation du tableau périodique . . . . .	7
<b>II Les molécules et leurs propriétés en solution</b>	<b>9</b>
II.1 Définitions . . . . .	9
II.2 Interactions entre molécules . . . . .	10
II.3 Réactivité entre molécules . . . . .	13

# Classe préparatoire à l'enseignement supérieur :

## Cours de chimie

La chimie est la science permettant de décrire la **matière** et ses propriétés, de les expliquer et même de les prévoir, qu'elles soient par exemple optiques, électriques, mécaniques ou magnétiques. Des atomes à leurs agencement en édifices moléculaires ou cristallins, la chimie va également décrire les transformations qui peuvent s'opérer au sein de ces systèmes et à l'issue de ce que l'on appelle une **réaction chimique**.

La chimie est finalement le lien entre l'infiniment petit (la description des atomes) et l'infiniment grand (leur agencement en système complexe jusqu'à obtenir des matériaux par exemple), et est ainsi omniprésente au sein de notre société : que ce soit pour faire fonctionner nos téléphones portables, pour concevoir un peu près tous les objets et matériaux qui nous entourent, pour nous donner l'énergie nécessaire au fonctionnement de nos sociétés, de nos moyens de transports, de notre agriculture ou même pour expliquer juste biologiquement le fonctionnement de notre propre corps. Nous aborderons cette année les notions suivantes :

- PARTIE 1 : DE L'ATOME À LA MOLÉCULE

*Notions clés* : *Tableau périodique des éléments - représentations des molécules*

- PARTIE 2 : CHIMIE DES SOLUTIONS

*Notions clés* : *Réactions acido-basiques, d'oxydoréduction et de dissolution / précipitation - titrages*

- PARTIE 3 : CRISTALLOGRAPHIE

*Notions clés* : *Modèle du cristal parfait - métaux et alliages*

- PARTIE 4 : CINÉTIQUE CHIMIQUE

*Notions clés* : *Vitesse de réaction - catalyse d'une réaction*

- PARTIE 5 : CHIMIE ORGANIQUE

*Notions clés* : *Molécules organiques (alcool, organomagnésien, halogénoalcane, cétones et aldéhydes) - Réactivité et grandes classes de réactions en chimie organique - chiralité*

Ces notions sont celles aux programmes des classes préparatoires (PCSI et MPSI). 3 séances de travaux pratiques seront organisées sur les créneaux de cours du jeudi, de 15h45 à 17h45. Elles auront lieu dans les laboratoires du département de chimie, et tous les équipements de protection (blouse, lunettes) vous seront fournis. Ces TP porteront sur la chimie des solutions (titrage acido-basique), la cinétique chimique (horloge à iode) et la chimie organique (synthèse et purification d'une chalcone).

Pour toute question, n'hésitez pas à me contacter à l'adresse ci-dessous ou à venir me voir en fin de cours :

Lilian Guillemeney  
[lilian.guillemeney@ens-lyon.fr](mailto:lilian.guillemeney@ens-lyon.fr)

Bon courage pour cette année!

# CHAPITRE 1 :

## Introduction à la chimie

Le cours suivant est un cours introductif à la chimie, reprenant les grandes notions que vous avez pu voir durant le lycée et les illustrant à l'aide de quelques expériences chimiques réalisées en direct en classe.

### I Les atomes et le tableau périodique

#### I.1 Une brève histoire de l'atomistique

- **Antiquité (-400)** : Apparition du terme atome avec Leucippe, Démocrite et Epicure. Du grec ancien "*átomos*", signifiant "**insécable**". La matière est pour les grecs composé de grains indivisibles.

- **1789** : Lavoisier - notion d'**élément chimique** et de **conservation de la masse** au cours des réactions chimiques.

*"Rien ne se crée, rien ne se perd, tout se transforme".*

Début du développement de théories autour de la structure de la matière.

- **1803** : **Premier modèle de l'atome par Dalton** : une particule simple, infractionnable et indestructible, se différenciant des autres par sa masse et correspondant à un élément chimique - explication des lois pondérales initiées par les travaux de Lavoisier, Proust et Dalton (conservation de la masse entre réactifs et produits et des rapports de masse entre réactifs (stoechiométrie)).

- **1897** : Perrin et Thomson découvrent l'**électron**, particule fondamentale chargée négativement faisant la réactivité de l'atome. Rutherford propose alors qu'un atome, par son électroneutralité et sa masse d'ordre de grandeur bien supérieure à celle des électrons, soit constitué certes d'électrons, mais aussi de leur contrepartie positive : les **protons**. Il faut ajouter à cela une autre particule fondamentale : le **neutron**, particule non chargée. Protons et neutrons sont regroupés sous l'appellation de **nucléons** et forment le **noyau** de l'atome (cf Tableau 1).

- **1911** : En s'appuyant sur les théories classiques de l'époque (mécanique et électrostatique), naît le modèle de Perrin-Rutherford, reposant sur l'interaction électrostatique entre un électron et le noyau autour duquel il gravite. Ce modèle manquant de cohérence (il prédit que l'électron tombe sur le noyau à un moment et que l'atome ne cesse jamais d'émettre de la lumière), il est remplacé par le modèle de Bohr en 1913 qui s'appuie sur les postulats de la mécanique quantique.

- **1913** : Dans le modèle de Bohr, l'électron gravite autour d'orbites bien définies et n'adopte que certaines valeurs d'énergies (on dit que son énergie est quantifiée, comme l'avait montré Planck en 1900).

- **Depuis les années 1900** : L'avènement de la **mécanique quantique** notamment grâce à Planck, Einstein (dans une certaine mesure) et Bohr, apporte une vision nouvelle de la matière à l'échelle microscopique. On parle alors de dualité onde-corpuscule (De Broglie, 1924), les atomes se comportant aussi bien comme une

onde que comme des particules de matières. On les décrit aujourd'hui mathématiquement par une fonction d'onde, qui permet de donner la probabilité de trouver dans l'espace un électron donné gravitant autour du noyau. Cela a donné naissance au concept d'**orbitales** atomiques et moléculaires, comme des lieux d'espace où l'on peut trouver un électron ayant une énergie donnée et **quantifiée** : c'est la naissance de la chimie quantique.

**Table 1** – Les particules élémentaires : électron, proton et neutron

Particule	Electron	Proton	Neutron
Masse	$9,11 \cdot 10^{-31}$ kg	$1,67 \cdot 10^{-27}$ kg	$1,67 \cdot 10^{-27}$ kg
Charge	$-e = -1,60 \cdot 10^{-19}$ C	$+e = 1,60 \cdot 10^{-19}$ C	0

## I.2 Atomes et niveaux d'énergie électronique

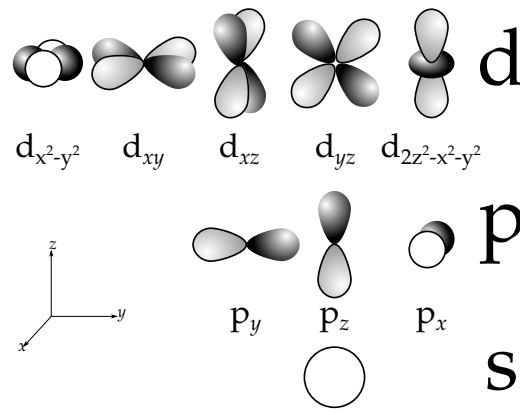
### Définition : Atome

Un **atome** est composé d'un noyau autour duquel évoluent des électrons.

- Le noyau d'un atome est chargé positivement et concentre quasiment toute la masse de l'atome. Il est constitué de **neutrons** en nombre  $N$  et de **protons** en nombre  $Z$ . Le nombre  $Z$  est appelé **numéro atomique**, tandis que la somme  $Z+N = A$  est le **nombre de masse** de l'atome, représentant le nombre de nucléons (protons + neutrons).

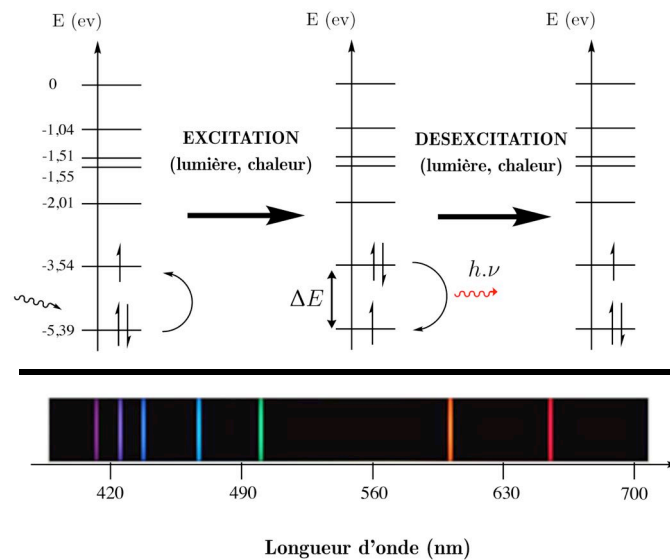
- Les **électrons** se situent au sein de ce que l'on appelle un **nuage électronique**. Ils possèdent chacun des énergies différentes et précisément définies (*càd "quantifiées"*). On définit différentes régions de l'espace, appelées **orbitales atomiques**, où l'on a le plus de chance (*càd "la plus grande probabilité"*) de trouver des électrons d'énergie semblables. Ces orbitales occupent des régions de l'espace plus ou moins éloigné du noyau de l'atome (Fig.1) et peuvent en fonction être regroupées au sein de **couches électroniques**. Pour respecter l'électronneutralité de l'atome, on aura aussi  $Z$  électrons.

S'il perd néanmoins ou gagne un (ou plusieurs électrons), l'atome cesse alors d'être neutre et devient un **ion**, appelé **cation** s'il est chargé positivement (ex.  $\text{Al}^{3+}$ ), **anion** sinon (ex.  $\text{S}^{2-}$ ).



**Figure 1** – Représentation graphique des orbitales atomiques d'un atome et leur dénomination usuelle. Ces dernières sont centrées sur le noyau de l'atome en question.

Au sein d'un atome, les électrons vont donc occuper des **niveaux d'énergies** différents, chaque niveau correspondant à l'énergie d'une orbitale. On pourra donc tracer des diagrammes d'énergie pour chaque atome et répartir ses électrons dedans, à raison de deux électrons par niveau (càd deux électrons par orbitales). La figure 2 représente les différents niveaux d'énergie électronique possibles pour l'atome de lithium. Les électrons, sous l'effet d'un stimulus extérieur (radiation lumineuse, source de chaleur) peuvent se mouvoir d'un niveau à l'autre : on dit alors que l'atome est **excité**. Ce dernier cherchera à regagner un niveau d'énergie plus stable (son **état fondamental**) en réalisant en quelque sorte une transition "retour" et en perdant l'énergie, initialement acquise via le stimulus, sous forme par exemple de lumière (et sinon sous forme d'énergie thermique, mécanique...).



**Figure 2** – Haut : Représentation des niveaux d'énergie électronique de l'atome de lithium Li. Principe d'une transition électronique : un électron est **excité** sous l'effet d'une stimulation radiative (lumineuse) ou énergétique (source de chaleur par exemple), un électron se meut alors vers un niveau supérieur en énergie. L'atome excité cherche alors à retourner à son **état fondamental** en relâchant l'énergie ainsi gagnée sous forme de lumière, le plus souvent.

Bas : Spectre de raies d'émission de l'atome de lithium, correspondant aux différentes transitions électroniques possibles au sein de cet atome. La lumière globale résultante est rose fuchsia.

Par exemple, dans le cas de la transition électronique exposée ci-dessus, on peut grâce à la mécanique quantique calculer l'énergie de cette transition. On prédit ainsi la longueur d'onde de la lumière qu'émettra l'atome de Li suite à sa désexcitation électronique. Pour ce faire, on s'appuiera sur la loi de Planck, qui stipule que l'énergie  $\Delta E$  associée à une transition électronique doit être égale au produit de la constante de Planck  $h$  ( $h=6,634.10^{-34}$  J.s) par la fréquence de l'onde émise  $\nu$ .

Cette fréquence peut s'exprimer comme le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide ( $c=3.10^8$  m.s<sup>-1</sup>) sur la longueur d'onde  $\lambda$  de la radiation :  $\nu = \frac{c}{\lambda}$ .

Il vient donc la **loi de Planck** :

$$\Delta E = h.\nu = \frac{h.c}{\lambda}$$

Pour la transition schématisée de façon simplifiée en figure 2, on peut calculer  $\Delta E = -3,54 - (-5,39) = 1,85$  eV =  $2,96.10^{-19}$  J. <sup>(a)</sup>

$$\text{Or } \lambda = \frac{h.c}{\Delta E} = \frac{6,634.10^{-34} \times 3.10^8}{2,96.10^{-19}} = 672 \text{ nm.}$$

Cette longueur d'onde se situe dans le domaine du visible (couleur rouge) et correspond bien à la valeur de celle de la radiation expérimentalement mesurée (la rouge la plus à droite sur le spectre figure 2).



### **Expérience 1 : Les flammes colorées**

On vaporise des solutions de sels métalliques (solution d'ions métalliques dans de l'éthanol) dans une flamme : LiCl, NaCl, CuCl<sub>2</sub>

On observe différentes couleurs, respectivement rose fuchsia, jaune, et vert-bleu.

Cela reflète la structure électronique de chaque métal, différente dans chaque cas.

On peut donc caractériser un élément inconnu en observant la lumière qu'il émet. C'est une manière de procéder en astronomie pour connaître la composition d'un nuage de gaz chaud dans l'univers, d'une étoile, etc...

(a). On a effectivement  $1\text{eV} = 1,6.10^{-19}\text{J}$ .

### I.3 Le tableau périodique des éléments

On regroupe alors les atomes au sein d'un tableau, dont la structure originelle a été proposée par Mendeleïev en 1869. Avant toute chose, on précisera les nuances de vocabulaire suivantes autour de l'appellation générique "d'atome".

#### I.3.1 Définitions supplémentaires

- Pour un atome donné, la valeur de son nombre  $Z$  de protons et  $N$  de neutrons définit en réalité ce que l'on appelle un **nucléide**, que l'on note  ${}^A_ZX$ . *Un nucléide est ainsi l'ensemble des atomes dont les noyaux contiennent le même nombre de protons et le même nombre de neutrons.*

Exemple :  ${}^{12}_6C$ ,  ${}^{16}_8O$ ,  ${}^{14}_7N$  sont trois nucléides différents.

- Un **élément chimique** est alors l'ensemble des atomes et des ions ayant le même numéro atomique  $Z$ .

Exemple :  ${}^{63}_{29}Cu$ ,  ${}^{63}_{29}Cu^{2+}$  reflète le même élément cuivre.

- On appelle enfin **isotopes** d'un élément des nucléides qui possèdent le même nombre de protons ( $Z$ ) mais un nombre de neutrons différent ( $N$  et donc  $A$  différents).

Exemple :  ${}^{12}_6C$ ,  ${}^{14}_6C$ .  ${}^{14}_6C$  est l'isotope (radioactif) de  ${}^{12}_6C$ . On peut dire aussi que  ${}^{12}_6C$  et  ${}^{14}_6C$  sont deux nucléides différents, relatifs à un même élément chimique, le carbone C.

- Pour chaque atome de la classification, on pourra attribuer une masse **atomique relative**, souvent indiquée en-dessous de l'élément (par exemple, celle de l'oxygène est de 15,9994 u). Une unité de masse atomique (u) correspond à  $\frac{1}{12}$  de la masse d'un atome de carbone  ${}^{12}_6C$  auquel on a attribué arbitrairement la valeur de 12 u. On a donc  $1 \text{ u} = 1,6605402 \cdot 10^{-24} \text{ g}$ , et on comprend ainsi par ce faible ordre de grandeur qu'il est plus pratique de manipuler des unités de masse atomiques u que d'utiliser le système international (càd les grammes).

#### I.3.2 Organisation du tableau périodique

La structure de la **classification périodique** est directement liée au remplissage successif des niveaux d'énergie électronique des éléments chimiques. On pourra alors découper le tableau périodique en différents blocs, correspondant au remplissage de différentes orbitales atomiques (s, p, d ou f, Fig.3) puis en diverses familles et groupe d'éléments au sein de ce tableau qui présentent des propriétés physico-chimiques similaires :

- les **alcalins** (Li, Na, K...) et les **alcalino-terreux** (Be, Mg, Ca...) pour les deux premières colonnes du bloc s (métaux) ;
- les **métaux de transition** du bloc d ;
- les semi-conducteurs (Al, Zn, Ga, Cd, In, Sn, Hg, Tl, Pb...) les **chalcogènes** (O, S, Se...), les **halogènes** (F, Cl, Br, I, At), les **gaz rares** (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) dans le bloc p ;
- les **lanthanides** ou les **actinides** selon respectivement chacune des périodes du bloc f, ces deux dernières formant les terres rares.

Figure 3 – Découpage du tableau périodique en différents blocs

Bloc s										Bloc d										Bloc p																																																															
H 1.008	Li 6.94	Be 9.012	Na 22.99	Mg 24.305	K 39.098	Ca 40.078	Rb 85.468	Sr 87.62	Cs 132.905	Ba 137.327	Fr 223.018	Ra 226.025	Sc 44.956	Ti 47.88	V 50.942	Cr 51.996	Mn 54.938	Fe 55.845	Co 58.933	Ni 58.693	Cu 63.546	Zn 65.38	Y 88.906	Zr 91.224	Nb 92.906	Mo 95.94	Tc 98.906	Ru 101.07	Rh 102.905	Pd 106.42	Ag 107.868	Cd 112.411	La 138.905	Ce 140.12	Pr 140.908	Nd 144.24	Pm 144.913	Sm 150.36	Eu 151.964	Gd 157.25	Tb 158.925	Dy 162.50	Ho 164.930	Er 167.259	Tm 168.930	Yb 173.054	Lu 174.967	B 10.811	C 12.011	N 14.007	O 15.999	F 18.998	Ne 20.180	Al 26.982	Si 28.086	P 30.974	S 32.06	Cl 35.45	Ar 39.948	Ga 69.723	Ge 72.63	As 74.922	Se 78.96	Br 79.904	Kr 83.798	In 114.82	Sn 118.71	Sb 121.76	Te 127.6	I 126.905	Xe 131.29	Tl 204.38	Pb 207.2	Bi 208.98	Po (209)	At (209)	Rn (222)	Uu (288)	Ff (288)	Uup (288)	Lv (288)	Uus (288)	Uuo (288)
										Bloc f																																																																									
										La 138.905										Ac 227.03																																																															

Figure 3 – Découpage du tableau périodique en différents blocs

Ce classement particulier des atomes permet au chimiste d'estimer d'un simple coup d'œil certaines propriétés de l'atome qui l'intéresse, en terme par exemple de sa charge, de son rayon atomique, de son énergie d'ionisation (celle qu'il faut pour arracher un électron de l'atome), ou plus important de son électronégativité. Ces propriétés évoluent en effet de manière logique selon la position de l'atome dans le tableau et vous verrez cela dans vos prochaines années d'études en chimie.

On pourra juste donner en guise d'exemple le cas de l'**électronégativité**, qui dicte la réactivité d'un atome et plus tard d'une molécule qui résulte de la création de liaisons entre atomes.

L'électronégativité  $\chi$  donne une idée sur la capacité de l'atome à attirer des électrons lorsqu'il est à l'intérieur d'une molécule. **Plus un atome est électronégatif, plus il attire les électrons et garde les siens.**

On peut montrer que **l'électronégativité croît lorsque l'on se déplace de la gauche vers la droite et du bas vers le haut** du tableau périodique.

Les atomes restent néanmoins rarement à l'état isolé et s'associeront le plus souvent en édifices plus complexes : molécules, complexes, cristaux et matériaux. Nous nous centrerons dans un premier temps sur le cas des molécules.



## II Les molécules et leurs propriétés en solution

### II.1 Définitions

#### Définition : Molécule

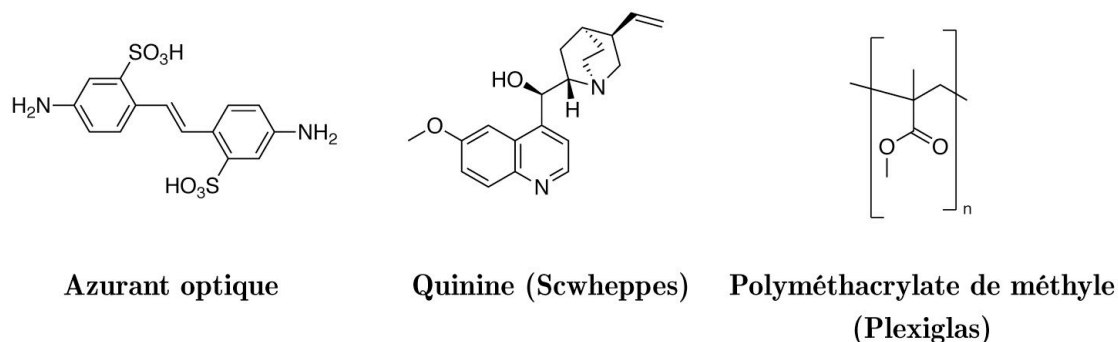
Une molécule résulte en l'assemblage de deux ou plusieurs atomes en un édifice **neutre** et unique, dont l'énergie est stabilisée et plus basse que celle des atomes pris séparément.

Les atomes mettent alors en commun une (ou plusieurs) **paire d'électrons** pour établir entre eux une (ou plusieurs) liaison chimique : c'est la **covalence**. On parle de **liaisons covalentes**.

Les molécules présenteront diverses propriétés : couleur, odeur, goût, émission de lumière après excitation, propriétés mécaniques, magnétiques, réactivité...

#### **Expérience 2 : Quelques propriétés des molécules**

- On commence par passer un *pot de lessive* pour le linge blanc sous lampe ultraviolette, puis également la blouse de chimie. On voit une fluorescence bleue marquée, due à un azurant optique présent dans la lessive. Le blanc naturel étant terne, on ajoute un composé fluorescent dans le bleu sous illumination sous les ultraviolets, pour le faire briller plus (figure 4-gauche).
- On passe maintenant une *bouteille de Schweppes* et on compare à un béccher d'eau : idem, on observe une fluorescence bleue, cette fois-ci due à la molécule de quinine, qui est un agent anti-malaria mais qui donne aussi ce petit goût amer à la boisson (figure 4-milieu).
- On utilise maintenant les billes que l'on trouve dans les *couches culottes*, auxquelles on ajoute beaucoup d'eau : on voit que l'ensemble absorbe l'eau et gonfle, jusqu'à l'obtention d'un gel solide ! Ces billes sont constituées de polyméthacrylate de méthyle, aussi connu sous le nom de plexiglas. C'est une grosse molécule (une "macromolécule") dont les chaînes d'atomes s'enroulent et s'enchevêtrent comme des spaghettis. L'eau va lier les chaînes entre elles et être retenue par elles, donnant la structure de gel (figure 4-droite).



**Figure 4** – Molécules utilisées dans le cadre de l'expérience 2

## II.2 Interactions entre molécules

Dans la dernière expérience, on a vu finalement que l'ajout d'eau modifiait la tenue mécanique des billes absorbantes constituant les couches culottes, en les faisant gonfler. On comprend alors qu'il est important d'étudier et de comprendre les lois régissant l'interaction entre plusieurs molécules.

Nous allons donner un autre exemple d'interaction entre deux molécules, résultant également sur un changement de propriété de l'une des molécules.

### 💡 Expérience 3 : Polarité et solvatochromisme

La mérocyanine est violette sous forme de poudre.

On a des tubes à essais contenant des liquides incolores. On dissout un peu de mérocyanine dans ces tubes et on observe des couleurs de solution différentes : violet pour l'isopropanol (dissolvant et dégraissant dans l'industrie), orange dans l'éthanol (boissons alcooliques), jaune dans l'eau, vert dans de l'acide acétique (vinaigre) et bleu dans du dichlorométhane (recherche scientifique). Si on mélange la solution bleue de dichlorométhane et la jaune (éthanol ou acide acétique), on n'obtient pas une solution verte !

Ce changement de couleur d'une molécule en solution en fonction du liquide utilisé (on dira du solvant) est appelé solvatochromisme. Ici, c'est une propriété du solvant, la polarité, que l'on change d'un cas à l'autre et qui explique ce phénomène.

La **polarité** est une grandeur qui permet de rendre compte de l'organisation et de la disposition des électrons au sein d'une molécule. Les électrons seront plus proches des atomes très électronégatifs (ceux qui attirent les électrons vers eux) et seront donc plus concentrés vers un endroit, un pôle de la molécule. Cette dernière sera donc "polarisée" (un endroit sera légèrement chargé négativement, par exemple celui contenant les oxygène dans la molécule d'acide acétique en figure 5 tandis qu'un autre le sera plutôt positivement (ses carbone)). Selon la polarité du solvant, on aura donc des interactions électroniques différentes entre la mérocyanine et le solvant, ce qui jouera sur les niveaux d'énergie électroniques de la mérocyanine et donc sur ses propriétés optiques : in fine la couleur de la solution change à cause de cela.

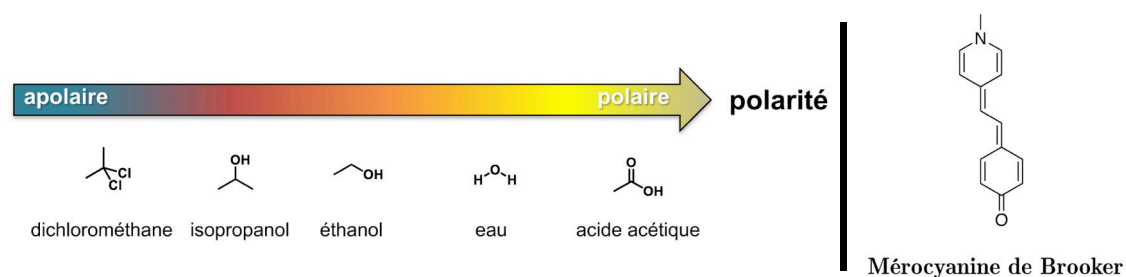


Figure 5 – Molécules utilisées dans le cadre de l'expérience 3

### Définition : Solution, solvant et soluté

Une **solution** est un système physico-chimique constitué d'au moins deux constituants. L'un des constituants est en très net excès devant tous les autres : c'est le **solvant**. Les autres sont en très faibles quantités : ce sont les **solutés**.

*Exemple :* Dans l'expérience 3, le solvant constitue les différents liquides des tubes à essais : eau, isopropanol, éthanol, acide acétique ou dichlorométhane. Dans tous les cas, il n'y a qu'un soluté, la molécule de mérocyanine. Nous aurons dissous la mérocyanine dans ces solvants pour former des solutions de mérocyanine respectivement dans l'eau, l'isopropanol, etc...

### Définition : Concentration en soluté

La composition en un soluté donné de la solution peut être évaluée par une grandeur appelée **concentration molaire**, s'exprimant en  $\text{mol.L}^{-1}$  et valant :

$$c = \frac{n}{V}$$

avec  $n$  la quantité de matière de soluté en mol et  $V$  le volume totale de la solution

### 🔍 A propos : la mole

La **quantité de matière** est une grandeur proportionnelle au nombre d'entités élémentaires (atomes, molécules, ions...) contenue dans le système considéré. Ce nombre étant en général très grand, on opère plutôt à un changement d'échelle pour exprimer la quantité de matière, en adoptant donc une nouvelle unité : la mole (symbole : mol).

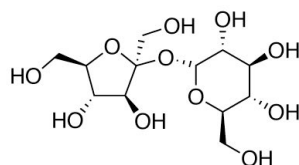
La **mole** est ainsi la quantité de matière qui contient autant d'entités élémentaires (atomes, molécules, ions...) qu'il y a d'atomes dans 12 g de carbone-12, à savoir  $6,022 \cdot 10^{23}$  atomes. Ce nombre définit la **constante d'Avogadro**  $\mathcal{N}_a = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  (pour l'unité, cela signifie que c'est un nombre de particules contenant dans une quantité de une mole).

### OA propos : la masse molaire

On définit la **masse molaire** d'une entité élémentaire comme étant la masse de une mole de cette dernière. La masse molaire s'exprime donc en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

La masse molaire d'une molécule M peut s'exprimer comme la somme de la masse atomique relative de chaque atome la constituant <sup>a</sup>.

*a.* Cela vient du fait que une mole de nucléide représente une masse en gramme qui est numériquement égale à sa masse atomique relative.



**Saccharose (sucre)**

**Figure 6** – Représentation de la molécule de saccharose (sucre)

*Exemple* : Soit la molécule de saccharose, plus connue sous l'appellation de sucre, représentée en figure 6. Elle contient 12 atomes de carbone, 22 d'hydrogène et 11 d'oxygène, ce que l'on peut résumer sous la forme de la **formule brute** suivante :  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ .

Sa masse molaire sera  $M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 12 \times M(\text{C}) + 22 \times M(\text{H}) + 11 \times M(\text{O})$   
Soit  $M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 12 \times 12 + 22 \times 1 + 11 \times 16 = 342 \text{ g/mol}$

### Définition : Lien entre masse molaire, masse et quantité de matière

Pour un composé donné, on peut relier sa masse  $m$  (en g), sa masse molaire  $M$  (en g/mol) et sa quantité de matière  $n$  (en mol) par la formule suivante :

$$n \times M = m$$

*Exemple* : Pour la molécule de saccharose, si l'on en a  $m=1$  g, alors cela correspondra à la quantité de matière  $n = \frac{m}{M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})} = \frac{1,0}{342} = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ . Si l'on dissout ce gramme de sucre dans  $V=0,5$  L d'eau, alors la solution résultante sera de concentration en saccharose  $c = \frac{n}{V} = \frac{2,9 \cdot 10^{-3}}{0,5} = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

## 🔍 A propos : les pouvoirs d'un solvant

L'interaction entre un solvant et un soluté est régie par trois caractéristiques du solvant :

- **son pouvoir ionisant**, qui est lié à sa polarité, soit la répartition électronique des électrons au sein de la molécule. La formation de pôles électriques au sein du solvant permettra de polariser à son tour des solutés et de les maintenir en solution. On définira mathématiquement pour décrire la polarité un vecteur, appelé **moment dipolaire**  $\vec{\mu}$ , allant du pôle chargé négativement au pôle chargé positivement de la molécule.

- **par son pouvoir dissociant**, lié à sa capacité à séparer deux charges électriques en solution (une espèce ionique par exemple), traduite par une grandeur que l'on appelle **permittivité diélectrique**  $\epsilon$  du solvant.

Ces deux grandeurs ( $\vec{\mu}$  et  $\epsilon$ ) contribueront donc grandement à la dissolution (ou non) du soluté dans le solvant.

- **par son pouvoir solvateur**, qui rend compte de la capacité d'un solvant à échanger et ainsi établir via un de ses atomes d'hydrogène (s'il en a!) une liaison de faible énergie avec un ou plusieurs atomes électronégatifs du soluté (par exemple un oxygène). Ces liaisons sont qualifiées de **liaisons hydrogène** (comme il y a pu en avoir dans le cas de l'eau et du pexiglass de l'expérience 2). Si le solvant peut échanger un tel proton, il est dit **protique**.

Les différentes interactions électrostatiques entre molécules sont regroupées sous le terme d'**interactions de Van der Waals** (comme il y a pu en avoir dans le cas de la dissolution de la mérocyanine en expérience 3).

## II.3 Réactivité entre molécules

### 💡 Expérience 4 : Chimiluminescence

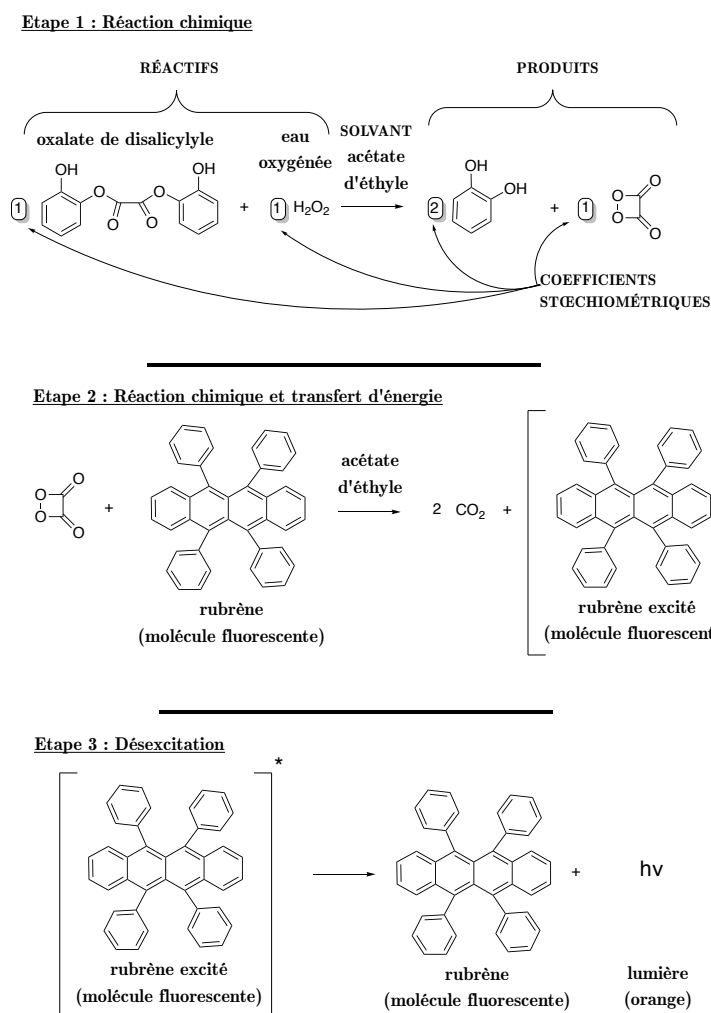
On mélange de l'oxalate de disalicylyle avec de l'eau oxygénée. La molécule d'oxalate de disalicylyle se transforme puis se décompose en dioxyde de carbone, et l'énergie de cette réaction est transférée à une autre molécule fluorescence (le rubrène). Les électrons du rubrène sont alors dans un état excité et vont revenir à leur état fondamental, plus stable, en émettant une lumière, orange. La réaction est représentée en figure 7.

On peut retrouver cette réaction dans les bracelets fluorescents que l'on trouve dans les fêtes et festivals.

## Définition : Réaction chimique

Une **réaction chimique** correspond à la transformation chimique d'un ensemble de composés (dits **réactifs**) en un ensemble d'autres composés (dits **produits**). Au cours de la réaction, certaines **liaisons** au sein de chaque réactif peuvent être rompues tandis que d'autres entre réactifs peuvent être créées, pour former les produits de la réaction.

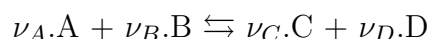
*Exemple :* Les réactions chimiques ayant eu lieu lors de l'expérience 4 sont les suivantes :



**Figure 7** – Réactions mises en jeu dans l'expérience 4 et à l'origine de la lumière dans les bracelets fluorescents

## ○A propos : équation d'une réaction chimique

- Les réactifs réagissent entre eux en des proportions définies et précises : dans l'étape 1, on a une mole d'oxalate de disalicyle qui réagit avec une mole d'eau oxygénée. Les produits formés le sont en quantités précises également : on forme 2 moles de l'un des produits et 1 mole de l'autre. Ces chiffres, encadrés en figure 7, sont ce que l'on appelle les **coefficients stœchiométriques** de la réaction.
  - La quantité de matière de réactif disparaissant au cours du temps nous permet de suivre dans le temps l'évolution de la réaction. Cette quantité est appelée **avancement** de la réaction.
  - La nombre total d'atomes est **conservé** lors d'une réaction (même nombre d'atomes de chaque type), ainsi que les charges électriques (rappelez-vous Lavoisier, "*rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme*"!).
  - Si l'intégralité d'au moins un des réactif est consommé durant la réaction, cette dernière est dite **totale**. On met alors une flèche simple  $\rightarrow$  des réactifs (à gauche de l'équation) vers les produits (à droite de l'équation) . Si ce n'est pas le cas, la réaction atteint un état d'**équilibre chimique**, et on met alors une double flèche  $\rightleftharpoons$  entre les réactifs et les produits.
- Pour déterminer si une réaction est totale dans le sens gauche-droite, on calculera la **constante de la réaction K**. Pour une réaction générique entre deux réactifs A et B, de coefficients stœchiométriques associés  $\nu_A$  et  $\nu_B$ , et en concentrations finales dans le milieu [A] et [B], donnant lieu à des produits C et D aux coefficients stœchiométriques  $\nu_C$  et  $\nu_D$  et en concentrations finales dans le milieu [C] et [D], telle que :



La constante de réaction s'exprime comme étant :

$$K = \frac{[C]^{\nu_C} \cdot [D]^{\nu_D}}{[A]^{\nu_A} \cdot [B]^{\nu_B}}$$

On considère que la réaction n'est totale que pour des valeurs de  $K > 10^4$ .

Nous verrons par la suite comment dessiner une molécule et la représenter spatialement, avant de s'intéresser dans un second cas aux différents types de réactions classiquement rencontrées en chimie.

N'hésitez pas à me contacter pour toute question, je reste à votre disposition.

Lilian Guillemeney  
[lilian.guillemeney@ens-lyon.fr](mailto:lilian.guillemeney@ens-lyon.fr)

**Cours de Chimie**  
 Cours dispensé à l'ENS de Lyon  
 CPES  
 2021-2022



LILIAN GUILLEMENEY  
ENS de Lyon  
Chimie - CPES 2021-2022  
lilian.guillemeney@ens-lyon.fr

---

## PARTIE 1 : DE L'ATOME À LA MOLÉCULE

---

### CHAPITRE 2 :

## Représentation des molécules

*Supplément : à propos des électrons de valence*

### Table des matières

I Notion d'orbitale atomique	1
II Les nombres quantiques pour caractériser une orbitale atomique	2
III Configuration électronique	3
IV Électrons de valence	5

## I Notion d'orbitale atomique

L'ensemble des informations sur un système considéré (un atome, une molécule, etc) peut être mathématiquement contenu dans une fonction mathématique que l'on nomme **fonction d'onde**  $\psi$ .

En considérant un système qui n'évolue pas dans le temps (qui ne se transforme pas, qui reste dans ce que l'on appelle un *état stationnaire*) l'énergie du système considéré sera alors tirée de la manipulation d'une équation, dite **équation de Schrödinger** :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

où  $\hat{H}$  est un opérateur mathématique qui permet d'extraire de la fonction d'onde  $\Psi$  l'énergie  $E$  du système.  $\hat{H}$  est ce que l'on appelle *l'opérateur hamiltonien*.

Après plusieurs approximations et développements mathématiques, on peut montrer que cette équation a une *infinité* de couple de solution  $(\Psi_i, E_i)$  : dans le cadre d'un atome, chaque couple représente ce qu'on appelle une **orbitale atomique**.

Finalement, les électrons de l'atome s'agenceront en son sein en se regroupant dans ces orbitales. Chaque orbitale a une énergie donnée et représente ainsi une *zone de l'espace autour de l'atome où l'on a 95% de chance de trouver un électron qui a cette énergie*.

La question se pose de maintenant savoir comment se disposent les électrons au sein de ces orbitales, et avant tout de savoir comment on différencie concrètement ces orbitales les unes des autres.



## II Les nombres quantiques pour caractériser une orbitale atomique

En fait, on peut à nouveau mathématiquement montrer que chaque  $\Psi_i$  peut s'exprimer à l'aide de plusieurs nombres, dits **nombres quantiques**, notés  $n, l, m$  :

- le **nombre quantique principal  $n$** , entier naturel supérieur ou égal à 1 ( $n \geq 1$ ). On associe  $n$  à la périodicité des propriétés des éléments et à chaque  $n$  est associé une couche électronique, dénommée souvent par des lettres majuscules : K, L, M, N, O... pour respectivement  $n=1, 2, 3, 4, 5...$

- le **nombre quantique secondaire ou azimutal  $l$** , entier naturel tel que  $0 \leq l < n$ , qui définit la sous-couche électronique à laquelle appartient l'électron. La valeur de  $l$  est indiquée par une lettre : s, p, d, f pour respectivement  $l = 0, 1, 2, 3$  (au-delà, on suit l'ordre alphabétique à partir de f). Physiquement,  $l$  est relié à la norme du moment cinétique de l'électron.

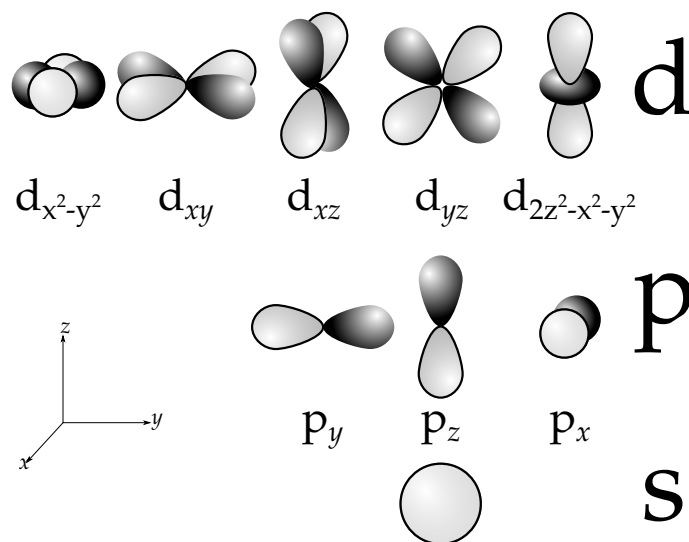
Ce nombre  $l$  déterminera ainsi la forme de l'orbitale atomique, que l'on représentera schématiquement et arbitrairement comme le volume particulier de l'espace où l'on a 95% de chance de rencontrer un électron. Le caractère directionnel ainsi marqué de certaines orbitales (exemple des orbitales p) entraînera alors des conséquences importantes lors de l'explication de la formation de certaines liaisons chimiques (Fig.1).

- Le **nombre quantique magnétique  $m_l$**  est lui un entier relatif pouvant prendre les valeurs comprises entre  $-l$  et  $+l$  :  $-l \leq m_l \leq +l$ . Il quantifie la valeur de la projection du moment cinétique de l'électron suivant l'axe de quantification principal. Il déterminera l'orientation de l'orbitale par rapport à une direction donnée (exemple des orbitales  $p_x, p_y$  ou  $p_z$ ).

On notera alors les noms des différentes orbitales atomiques OA (fonctions solutions de Schrödinger) d'après le modèle présenté dans le tableau suivant :

Valeur de $n$	Valeur de $l$	Valeur de $m_l$	Nom de l'OA
$n=1$	$l=0$	$m_l=0$	1s
$n=2$	$l=0$	$m_l=0$	2s
	$l=1$	$m_l=-1$	$2p_{-1}$
		$m_l=0$	$2p_0$
$n=3$	$l=1$	$m_l=1$	$2p_1$
		$l=0$	$3s$
		$l=1$	$3p_{-1}$
	$l=2$	$m_l=0$	$3p_0$
		$m_l=1$	$3p_1$
		$m_l=-2$	$3d_{-2}$
		$m_l=-1$	$3d_{-1}$
		$m_l=0$	$3d_0$
		$m_l=1$	$3d_1$
	$m_l=2$	$3d_2$	

Selon le repère choisit et la valeur de  $m_l$ , on substituera plutôt le chiffre correspondant par la direction de l'orbitale, par ex. ( $2p_x, 2p_y, 2p_z$ ) au lieu de ( $2p_{-1}, 2p_0, 2p_1$ ) (voir Fig.1).



**Figure 1** – Représentation schématique des orbitales atomiques s, p et d.

- La connaissance des trois nombres  $n, l, m_l$  (et donc de  $\Psi$ ) ne suffit cependant pas pour donner une caractérisation complète de l'électron : en effet, outre ses grandeurs classiques de masse et de charge, l'électron se décrit aussi par une grandeur purement quantique, le moment magnétique permanent  $\mu$ . Cette grandeur est quantifiée et ne peut prendre que deux valeurs possibles que l'on exprime généralement en fonction d'une unité de mesure du moment magnétique  $\mu_B$  appelée magnéton de Bohr :  $\mu = -2.m_S.\mu_B$  avec  $m_S = \pm\frac{1}{2}$ , le **nombre quantique magnétique de spin**. Le moment magnétique de spin de l'électron a été mis expérimentalement en évidence par Stern et Gerlach en 1921.

### III Configuration électronique

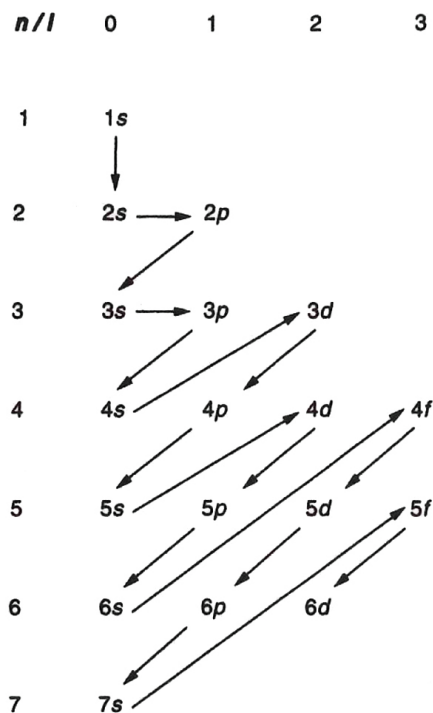
Etablir la configuration électronique d'un atome consiste à donner la répartition des électrons dans les différentes sous-couches 1s, 2s, 2p, etc... Le nombre d'électron dans la sous-couche électronique est alors noté sous forme d'exposant derrière le nom de celle-ci : par exemple, écrire  $1s^2$  consiste à indiquer que l'orbitale 1s est occupée par deux électrons. Afin de déterminer la configuration électronique de chaque atome à l'état fondamental, un ensemble de règles est à respecter :

- **Le principe de stabilité maximale** : *Les électrons d'un atome polyélectronique occuperont les différents états d'énergie possibles de la configuration de sorte que l'énergie totale de l'édifice soit minimale dans son état fondamental.*

- **Le principe d'exclusion de Pauli** : *2 électrons d'une même configuration ne peuvent se trouver dans un état énergétique caractérisé par les 4 mêmes nombres quantiques.*

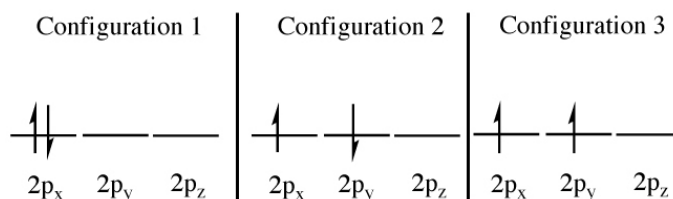
Cela entraîne le fait qu'une même orbitale ne peut contenir au plus que deux électrons, dont le spin est opposé.

• **Règle de Klechkowski** : L'ordre de remplissage des niveaux d'énergie est caractérisé par la somme  $(n+l)$  croissante. Si on a plusieurs possibilités, la priorité est donnée aux  $n$  croissants (Fig. 2). Attention il s'agit de l'ordre de remplissage électronique : lorsqu'il y a ionisation, les électrons sont retirés progressivement des orbitales les plus hautes en énergie occupées vers les plus basses en énergies occupées.



**Figure 2** – Illustration de la règle de Klechkowski et de l'ordre de remplissage des orbitales atomiques

• **Règle de Hund ou du spin maximum** : Chaque sous-niveau énergétique est peuplé du maximum d'électrons de même spin. Si l'on prend l'exemple des orbitales 2p, dans lesquelles on devrait placer deux électrons, trois possibilités s'offrent en effet à nous (Fig.3). Seule la configuration n°3 est à retenir d'après la règle de Hund, puisque c'est celle qui en fait correspond à la plus grande stabilité. En effet, dans la configuration n°1, les deux électrons occupant la même orbitale, cette configuration ajoute énergétiquement un terme de forte répulsion électrostatique. Enfin, si l'on s'intéresse à la différence d'énergie entre les configuration n°2 et n°3, que l'on appelle énergie d'échange, alors on peut montrer que la configuration n°3 est plus stable que la n°2.



**Figure 3** – Illustration de la règle de Hund

• A cela il faut ajouter un critère énergétique, pouvant entraîner quelques **exceptions à la règle de Klechkowski**. En effet, **la stabilité d'un atome est souvent renforcée lorsqu'une sous-couche est remplie ou demi-remplie**.

Ainsi, si l'on prend l'exemple du cuivre ( $Z=29$ ), la règle de Klechkowski privilégierait la configuration suivante :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$ . Néanmoins, c'est la configuration suivante, plus stable énergétiquement, qui est retenue :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$ .

## IV Électrons de valence

On distinguera alors les **électrons de valence** des **électrons de cœur**.

### Définition : Électrons de valences

Ce sont les électrons de l'atome qui occupent les OA de plus haute énergie, à savoir **les électrons de la dernière couche électronique, celle qui a le plus grand nombre quantique principal  $n$** .

*NB : Dans le cas où l'atome a également une sous-couche électronique ( $n-1$ ) non-pleine, il faut également prendre les électrons qui peuplent cette sous-couche non-pleine dans le décompte des électrons de valence et les additionnés à ceux de la couche électronique  $n$ .*

Le cas particulier où l'on prend en compte les électrons des sous-couches ( $n-1$ ) non-pleines en plus des électrons dans la couche  $n$  est celui des **éléments de transition** qui font intervenir les orbitales  $(n-1)d$ , proche en énergie des orbitales  $ns$ , et où on doit donc prendre en compte leurs électrons comme des électrons de valence. Dans le cas du Titane Ti par exemple ( $Z=22$ ), la configuration électronique est  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ , on compte 4 électrons de valence ( $4s^2 3d^2$ ) et non 2.

Les électrons de valence seront ceux impliqués dans les **liaisons chimiques** et ceux qui seront à l'origine des **propriétés chimiques** et de la **réactivité** des éléments.

### Définition : Électrons de cœur

Ce sont les électrons de l'atome qui occupent les OA d'énergies les plus basses.

### Application - Configurations électroniques :

1. Donner la configuration électronique de l'atome d'oxygène O, du soufre S, du chrome Cr, de l'argon Ar, du calcium Ca, du zirconium Zr et du tungstène W.

*Application - Configurations électroniques (suite) :*

Application - Configurations électroniques (suite) :

2. Donner le nombre d'électrons de valence de ces éléments

3. Donner la configuration électronique des ions suivants :  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Ti}^{2+}$ .

Application - Configurations électroniques (suite) :

**Solution**

1. O (Z=8) :  $1s^2 2s^2 2p^4$  ou  $[He] 2s^2 2p^4$   
 S (Z=16) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$  ou  $[Ne] 3s^2 3p^4$   
 Cr (Z=24) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$  ou  $[Ar] 4s^1 3d^5$   
 Ar (Z=18) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$  ou  $[Ne] 3s^2 3p^6$   
 Ca (Z=20) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$  ou  $[Ar] 4s^2$   
 Zr (Z=40) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^2$  ou  $[Kr] 5s^2 4d^2$   
 W (Z=74) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^4$  ou  $[Xe] 6s^2 4f^{14} 5d^4$   
 2. O : 6 électrons de valence / S : 6 / Cr : 6 / Ar : 8 / Ca : 2 / Zr : 4 / W : 6  
 3.  $Ca^{2+}$  :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$  ou  $[Ar]$   
 F<sup>-</sup> :  $1s^2 2s^2 2p^6$  ou  $[Ne]$   
 Ti<sup>2+</sup> :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^2$  ou  $[Ar] 4s^0 3d^2$



LILIAN GUILLEMENEY  
*ENS de Lyon*  
Chimie - CPES 2021-2022  
[lilian.guillemeney@ens-lyon.fr](mailto:lilian.guillemeney@ens-lyon.fr)

---

# PARTIE 1 : DE L'ATOME À LA MOLÉCULE

---

## CHAPITRE 2 :

### Représentation des molécules

#### Table des matières

<b>I</b>	<b>La liaison covalente décrite par le modèle de Lewis</b>	<b>2</b>
I.1	Les électrons de valence . . . . .	2
I.2	Stabilité énergétique : vers l'établissement des liaisons . . . . .	3
I.3	Différents types de liaisons chimiques . . . . .	4
I.4	Le modèle de Lewis . . . . .	7
I.5	Mésomérie . . . . .	10
<b>II</b>	<b>La géométrie des molécules décrites par le modèle VSEPR</b>	<b>13</b>
II.1	Représentation de Cram . . . . .	13
II.2	Théorie VSEPR . . . . .	14
II.3	Géométries réelles . . . . .	18
<b>III</b>	<b>Exercices</b>	<b>19</b>



## CHAPITRE 2 :

### Représentation des molécules

Nous allons dans cette partie aborder les différents outils pour décrire et représenter un édifice chimique, du modèle de Lewis pour représenter la liaison covalente entre atomes, à la théorie VSEPR pour représenter la molécule et sa disposition dans l'espace.

## I La liaison covalente décrite par le modèle de Lewis

### I.1 Les électrons de valence

Nous avons vu précédemment (chapitre 1) que les électrons occupent au sein de l'atome différents niveaux électroniques qui correspondent finalement à l'occupation de zones de l'espace plus ou moins proches du noyau, appelées **orbitales atomiques**. Chaque orbitale atomique peut contenir jusqu'à deux électrons. L'ordre exact de remplissage de ces orbitales est dicté par un certains nombres de règles que vous verrez dans vos prochaines années d'études, menant à ce que l'on appellera la **configuration électronique** des atomes.

Cette répartition en électrons au sein de l'atome est reflétée au sein du **tableau périodique** : on remplit les orbitales successivement le long d'une ligne de gauche à droite, et à chaque électron ajouté correspond un nouvel élément chimique. Chaque ligne représente ainsi une **couche électronique** donnée. Arrivé à la ligne suivante, on change ainsi de couche électronique. Les électrons qui se situent dans la dernière couche en cours de remplissage sont appelés **électrons de valence** : c'est eux qui assureront la réactivité chimique de l'atome et la liaison avec d'autres éléments. Ceux appartenant à des couches plus profondes sont appelés **électrons de cœur**.

*Par exemple, l'oxygène O aura 6 électrons de valence (ceux de la seconde ligne ou période du tableau périodique) et deux électrons de cœur (ceux de la ligne d'avant). L'aluminium Al aura 3 électrons de valence et 10 électrons de cœur.*

On comprend alors un peu mieux la **structure en bloc** du tableau périodique (Fig. 1) : pour une même période, on remplit d'abord en électrons l'orbitale s (avec 2 électrons - on parle de sous-couche s), puis les trois orbitales p de l'atome (avec  $3 \times 2 = 6$  électrons - on parle de sous-couche p). On passe ensuite à la couche électronique suivante (soit la ligne suivante) et on recommence ainsi. Arrivé à la quatrième ligne du tableau, et donc la 4<sup>ème</sup> couche électronique, un nouveau type d'orbitale intervient et se remplit avant les orbitales p : c'est les orbitales d, au nombre de 5 et accueillant jusqu'à 10 électrons. C'est pourquoi on parle de bloc s, bloc p, bloc d ou bloc f du tableau, et que chacun fait une largeur égale au nombre total d'électrons que peuvent accueillir chaque type d'orbitale. En outre, on comprend également la notion de **famille d'éléments chimiques** présenté au chapitre 1 : ce seront des éléments ayant le même nombre d'électrons de valence, et donc susceptible de présenter les mêmes caractéristiques en terme de réactivité et d'établissement des liaisons.

*Par exemple, les halogènes (F, Cl, Br, I, At) ont chacun 7 électrons de valence et auront le même comportement vis-à-vis d'autres réactifs.*

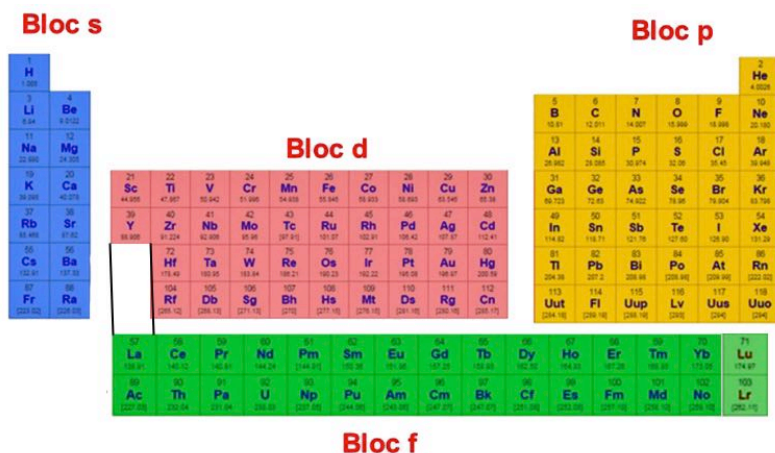


Figure 1 – Découpage du tableau périodique en différents blocs et familles

## I.2 Stabilité énergétique : vers l'établissement des liaisons

Les atomes sont rarement à l'état isolé, dans le sens où ils interagissent pour la plupart spontanément avec d'autres atomes en vue de créer des édifices chimiques plus stables en énergie, et notamment par la création de liaisons. Ce gain d'énergie du système peut alors être reflétée par une grandeur appelée **énergie de liaison** (Fig. 2). L'énergie de liaison  $E_l$  (en kJ/mol) est l'énergie à fournir à une mole de molécule AB en phase gazeuse pour rompre la liaison existant entre A et B.

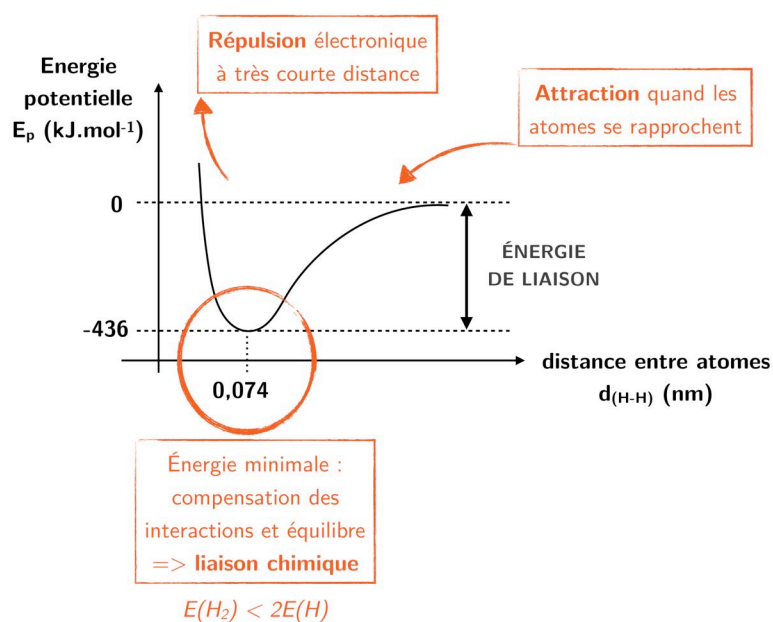
Table 1 – Energie de liaison de quelques molécules diatomiques

Liaison	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	HF	HCl
$E_l$ (kJ/mol)	436	494	942	240	565	428

Il existe alors une distance optimale à respecter entre les deux atomes pour maximiser la stabilisation énergétique (Fig. 2) : cette distance définit la **longueur de la liaison** entre les deux éléments.

Néanmoins, ce n'est pas le cas de tous les atomes, et d'autres n'auront pas à s'associer pour être stable énergétiquement parlant :

- c'est le cas des **gaz rares** de la dernière colonne du tableau : He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn qui sont inertes chimiquement (càd qui ne réagissent pas et sont neutres chimiquement parlant).
- c'est le cas d'un certains nombres d'atomes qui perdent ou gagnent un ou plusieurs électrons pour se stabiliser, et ainsi passer sous la forme d'un **ion** : on pensera aux cations sodium Na<sup>+</sup> et calcium Ca<sup>2+</sup> ou à l'anion chlorure Cl<sup>-</sup>.



**Figure 2** – Variation de l'énergie potentielle du système composé de deux atomes d'hydrogène H entrant en interaction, en fonction de la distance entre leurs noyaux.

On peut montrer que le comportement d'un atome en terme de stabilisation énergétique de sa structure suit la règle suivante, dit **règle de l'octet** :

#### Définition : Règle de l'octet

Tout atome a tendance à obtenir un nombre d'électrons de valence (par gain ou perte) égal à celui du gaz rare qui est son plus proche voisin dans la classification périodique, et donc à avoir autour de lui un nombre d'électrons tel que sa couche électronique de valence soit pleine.

Ce nombre d'électron étant de 8 pour les éléments des blocs s et p, on parle ainsi de règle de l'octet (mais il est par exemple de 2 pour H et He, et cette règle contient bien entendu des exceptions).

### I.3 Différents types de liaisons chimiques

En 1916, Gilbert Newton Lewis a introduit un modèle pour rendre compte des **liaisons chimiques**, comme étant due à un **partage d'électrons entre atomes**. On définit alors différents types de liaisons chimiques et on différencie les électrons intervenant dans ces liaisons des autres :

- **la liaison covalente** : chaque atome met en commun un de ses électrons de valence pour former un doublet électronique.

Exemple sur  $Cl_2$  et  $NH_3$  :

Les électrons participant à la liaison sont des électrons dits **liants**. Ceux qui ne participent pas à la liaisons sont dits **non-liants**.

Exemple sur  $H_2O$  et  $NH_3$  :

- **la liaison dative** : Un atome donneur fournit un doublet électronique déjà constitué dans sa couche externe à un accepteur auquel il manque deux électrons dans sa couche externe, ce qui est symbolisé par une case vide.

Exemple de  $NH_3 + H^+$  pour donner l'ion ammonium  $NH_4^+$  :

- **les liaisons multiples** : Des atomes peuvent mettre plus d'un doublet électronique en commun, pour donner des liaisons doubles, triples, quadruples...

Exemple sur  $CO$  et  $N_2$  :

Les liaisons multiples sont d'ailleurs **plus courtes** que les liaisons simples, du fait qu'elles témoignent également d'une stabilité accrue des composés.

**Table 2** – Distances interatomiques au sein de quelques molécules

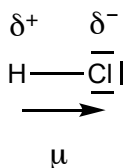
Liaison	NH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	NH=NH	N≡N	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	CH≡CH
Longueur (pm)	145	125	110	154	134	120

Enfin, lorsque la différence d'**électronégativité** entre deux atomes liés entre eux est grande, on dit que la liaison est **polarisée**. Comme évoqué au chapitre 1, cela signifie que les électrons ne sont pas répartis de manière homogène dans la liaison mais sont plus proches de l'atome le plus électronégatif. On marque cela en considérant que l'atome le plus électronégatif porte une charge  $\delta^-$  car il a un léger excès d'électrons. A l'inverse l'atome le plus électropositif porte une charge  $\delta^+$ . Ce sont des **charges partielles**. Elles permettront par la suite de comprendre certaines propriétés chimiques. On retiendra la notion suivante :

### Polarité des molécules :

Dans le cas d'une liaison polarisée, des **charges formelles**, notées  $\delta^+$  ou  $\delta^-$ , apparaissent. Chaque liaison polarisée possède un **moment dipolaire noté  $\vec{\mu}$** .

La valeur du moment dipolaire peut être calculé grâce à la relation :



$$||\vec{\mu}|| = \delta.l.e$$

où  $\delta$  est la charge partielle,  $l$  la longueur de la liaison et  $e$  la charge élémentaire. Un moment dipolaire s'exprime en C.m, ou plus souvent en Debye (1 D =  $3,33.10^{-30}$  C.m).

Une molécule est polaire lorsque le barycentre des charges formelles positives et des charges formelles négatives ne coïncident pas. La polarité est directement liée à la présence et à la position d'atomes électronégatifs au sein de la molécule.

Une molécule polaire possède un **moment dipolaire permanent** noté  $\vec{\mu}_{total}$ , somme des moments dipolaires  $\vec{\mu}$  de toutes les liaisons polarisées de la molécule<sup>(a)</sup>.

A travers les exemples ci-dessus, nous aurons introduit le formalisme du modèle de Lewis, à savoir 4 symboles particuliers :

- Un *point* représente un électron seul.
- Un *trait autour d'un seul atome* représente deux électrons appariés au sein d'un **doublet non liant**.
- Un *trait entre deux atomes* représente deux électrons appariés au sein d'un **doublet liant**, formant une liaison covalente.
- Un *rectangle vide* représente une absence d'électron, aussi appelée **lacune électronique**.

(a). Nous représenterons les moments dipolaires selon la définition physique de ceux-ci (vecteur allant du pôle négatif N au pôle positif P ;  $\vec{\mu} = q.\vec{NP}$  avec  $q$  la charge). En chimie, il est coutume de les trouver représentés à l'inverse (du + vers le -).

## I.4 Le modèle de Lewis

Une représentation de Lewis représente tous les **atomes**, toutes les **liaisons chimiques**, les **lacunes**, les **charges** et les **doublets non-liants**.

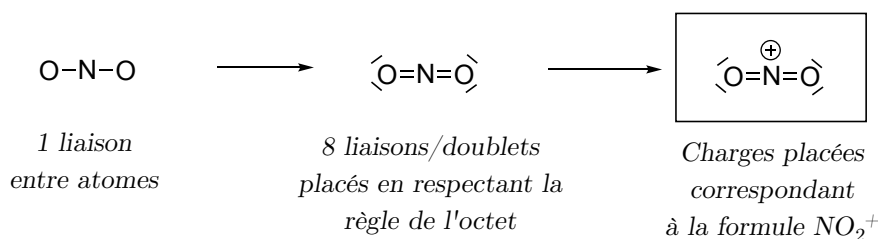
Dans le modèle de Lewis, on ne considère donc que les électrons de valence et on se concentre sur les éléments des trois premières lignes du tableau périodique. Autour d'un atome, il doit y avoir au plus quatre symboles (électron célibataire, doublet liant, non-liant ou lacune), et donc au plus 8 électrons, en accord avec la règle de l'octet.

### Méthode - Représenter en schéma de Lewis

- 1) Calculer le nombre d'électrons de valence de la molécule, noté  $n_V$ . Le nombre de doublets non liants plus de liaisons à placer est de  $n_V/2$ .
- 2) Représenter la molécule avec une liaison simple entre les atomes. Tous les atomes et liaisons entre atomes doivent apparaître dans un schéma de Lewis.
- 3) Placer les liaisons (multiples) ou doublets non liants restants (pour arriver à  $n_V/2$ ) ainsi que les charges et les lacunes, de manière à respecter les règles suivantes (classées par ordre d'importance) :
  - les atomes de la seconde période du tableau périodique doivent respecter la règle de l'octet<sup>(a)</sup>. De manière générale, il faut favoriser le schéma de Lewis dans lequel un maximum d'atomes respectent la règle de l'octet (minimiser les lacunes et l'hypervalence (càd le fait que les atomes s'entourent de plus d'un octet d'électrons, notamment à cause des électrons des orbitales d pouvant intervenir dans les liaisons)).
  - minimiser les charges.
  - les atomes les plus (resp. moins) électronégatifs doivent porter les charges négatives (resp. positives).

*Application* : Représenter le schéma de Lewis de  $\text{NO}_2^+$ .

L'azote possède 5 électrons de valence et l'oxygène 6, soit  $n_V = 5 + 6 \times 2 - 1 = 16$ . Il y a donc 8 liaisons/doublets à placer.



Il est possible que le modèle de Lewis pousse à associer des électrons en surnombre ou en défaut sur un atome par rapport à ce qu'il a apporté au départ. Il faut donc lui associer une charge partielle. La somme des charges partielles doit correspondre à la charge globale de la molécule. Pour un atome donné, sa charge formelle sera égale à la différence entre le nombre d'électrons de valence de l'atome seul et le nombre d'électrons dont il s'est entourés dans la molécule.

(a). Les atomes à partir de la troisième période peuvent éventuellement être hypervalents (grâce à leurs orbitales d vacantes).


*Prenons le cas de l'ion hydroxyde  $\text{HO}^-$  :*



### Application

Représenter les structures de Lewis :

1. des molécules d'eau  $\text{H}_2\text{O}$ , de méthane  $\text{CH}_4$ ,
2. de méthanal  $\text{CH}_2\text{O}$ , de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ ,
3. de trichlorure d'aluminium  $\text{AlCl}_3$ , de l'ion oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$ , de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$
4. du pentachlorure de phosphore  $\text{PCl}_5$ , de l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et de l'ion  $\text{ClO}_2^-$ .

 **Application (suite)**





## I.5 Mésonérie

Nous avons vu que dans de nombreux cas, il était possible de dessiner plusieurs formules de Lewis pour une seule molécule. Ces formules peuvent respecter toutes les règles et donc toutes sembler correctes. Le cas de l'acide sulfurique (Fig. 3) montrait que l'on préférerait prendre la forme avec une hypervalence sur le soufre plutôt que celle faisant apparaître des charges pour des raisons expérimentales (les liaisons S-O étant expérimentalement plus courtes que les liaisons S-OH).

### Définition : Formes mésomères

On appelle alors **formes mésomères** les différentes formes de Lewis possibles d'une même molécule. Les électrons pouvant se déplacer entre deux formes mésomères sont dits **délocalisables**. On appelle **système conjugué** l'ensemble des atomes qui partagent les mêmes électrons délocalisables.

Une molécule présente plusieurs **formes mésomères** (ou formes de résonance) lorsqu'il y a une délocalisation possible d'un ou plusieurs de ses doublets électroniques (double liaison ou doublet non-liant) sur plusieurs de ses atomes. La structure réelle d'une molécule correspond à une moyenne pondérée de ses formes mésomères (certaines formes ont un poids plus important que d'autres).

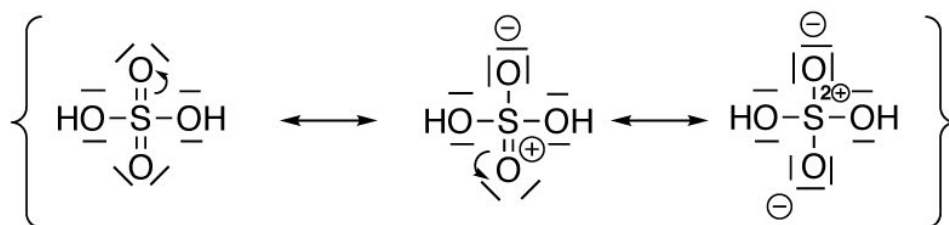
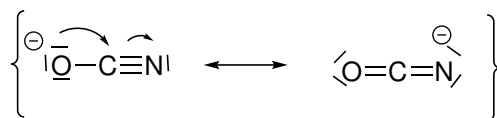


Figure 3 – Formes mésomères pour l'acide sulfurique

*Application : L'ion cyanate présente deux formes mésomères :*



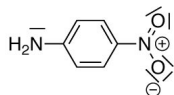
*La forme prépondérante est la forme de gauche car la charge négative est sur l'oxygène (plus électro-négatif que l'azote).*

### Méthode - Estimer la stabilité d'une molécule

| Plus une molécule présente de formes mésomères, plus elle stable.

 **Application**

1. Ecrire les formes mésomères du méthanal. Quelle est la plus représentative ?
2. Ecrire des formes mésomères du benzène (molécule cyclique de formule  $C_6H_6$ ). La distance entre deux atomes de carbone est dans tous les cas de 139 pm : que pouvez-vous en déduire ?
3. Ecrire des formes mésomères de la para-nitroaniline représentée ci-dessous. Cette molécule semble-t-elle plus stable que le méthanal ?



## Application (suite)



## II La géométrie des molécules décrites par le modèle VSEPR

Le modèle de Lewis permet de prédire comment les atomes sont liés entre eux dans une molécule, à quel degré de force (liaisons simple, double ou triple) mais ne renseigne en rien sur l'arrangement spatial des atomes. La géométrie dans l'espace de la molécule sera donc donnée par une autre théorie, appelée **théorie VSEPR** pour *Valence Shell Electronic Pair Repulsion* ou encore **méthode de Gillespie**. Connaître les propriétés géométriques de la molécule nous permettra de prédire d'autres propriétés qui en découlent, comme sa réactivité, sa polarité, etc.

### II.1 Représentation de Cram

Avant toute chose, il nous faut pouvoir représenter les molécules en 3 dimensions. On utilisera alors la représentation de Cram :

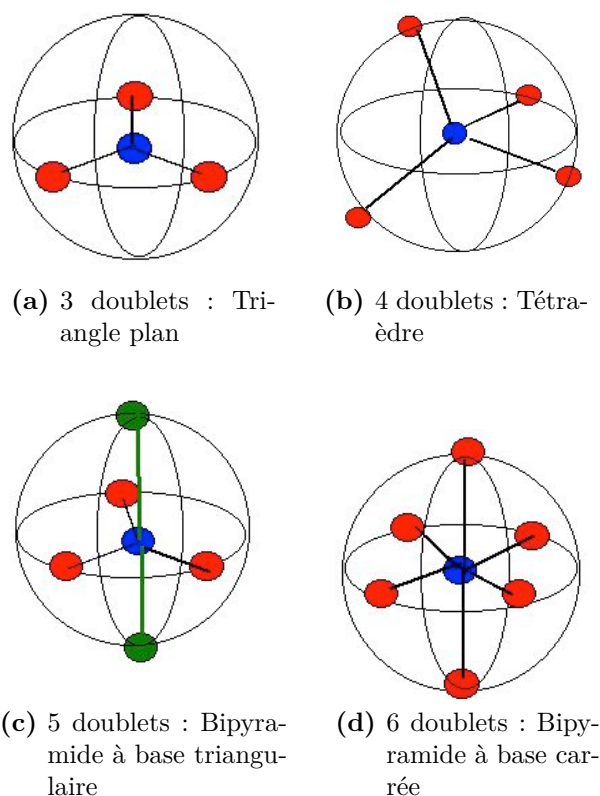
- Le formalisme de Lewis est conservé sauf pour les liaisons covalentes.
- Un **trait** représente une liaison covalente **dans le plan** de la feuille.
- Un **triangle noir** représente une liaison covalente **vers l'avant** de la feuille.
- Un **triangle hachuré** représente une liaison covalente **vers l'arrière** de la feuille.

Exemples :  $CH_4$ ,  $PCl_5$ , camphrène

Il reste maintenant à savoir pourquoi on place ainsi les atomes dans les exemples précédents, et c'est le but de la théorie VSEPR.

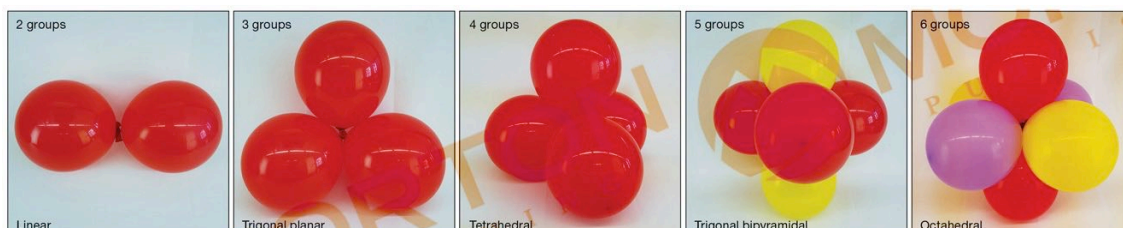
## II.2 Théorie VSEPR

Le problème est le suivant : on choisit un nombre  $n$  de paires d'électrons (provenant d'un certain nombre d'atomes X) à placer autour d'un centre atomique (atome particulier noté A). On suppose que ces électrons sont tous à égale distance du centre et on veut minimiser les interactions répulsives entre eux, de sorte à stabiliser au maximum la structure de l'édifice moléculaire. Il faut donc les répartir dans l'espace afin de les éloigner le plus possible les uns des autres. La réponse mathématique à cela réside dans ce qu'on appelle **les polyèdres de coordination** (Fig. 4).



**Figure 4** – Les polyèdres de coordination

On peut comparer ces formes à des ballons que l'on attache ensemble (Fig. 5) :



**Figure 5** – Analogie polyèdres de coordination - ballons attachés à un centre commun

## Théorie VSEPR

La méthode VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) permet de trouver la géométrie d'une molécule à partir de son schéma de Lewis. Les molécules sont alors classées selon la notation  $AX_nE_p$  où A représente l'atome central, n est le nombre d'atomes X auxquels il est lié et p son nombre de doublets non-liants E.

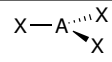
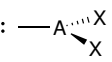
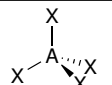
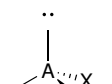
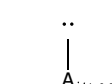
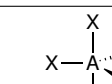

On notera que dans la méthode VSEPR, les liaisons multiples n'interviennent pas dans la détermination du type moléculaire.

### Méthode VSEPR

- 1) Représenter le schéma de Lewis de la molécule.
- 2) Ecrire la molécule sous la forme  $AX_nE_p$ .
- 3) Grâce à la valeur de  $n+p$ , associer la molécule à une figure de répulsion (Tableau 3).
- 4) Placer les atomes et les doublets non-liants dans la figure de répulsion de manière à ce qu'il y ait le moins de répulsion électronique entre atomes et doublets non-liants.
- 5) En déduire la géométrie. Attention : une figure de répulsion peut mener à plusieurs géométries selon le placement des atomes.

Pour les figures de répulsion bipyramide trigonale et octaèdre, on remarque que tous les sommets ne sont pas équivalents. On distinguera les positions **axiales** des positions **équatoriales**.

Un doublet non-liant étant toujours plus encombrant stériquement qu'un doublet liant, **on placera prioritairement les doublets non-liants E en position équatoriale**. Cela affectera donc la forme des molécules ayant ces deux figures de répulsion.

n+p	Figure de répulsion	$AX_nE_p$	Géométrie	Exemple
2	Droite	$AX_2$	Linéaire	$CO_2$
3	Triangle équilatéral	$AX_3$	 Trigonale plan	$BH_3$
		$AX_2E_1$	 Coudée	$O_3$
4	Tétraèdre	$AX_4$	 Tétraédrique	$CH_4$
		$AX_2E_2$	 Coudée	$H_2O$
		$AX_3E_1$	 Pyramide trigonale	$NH_3$
5	Bipyramide trigonale	$AX_5$	 Bipyramide trigonale	$PCl_5$
		$AX_4E$	Bascule	$TeCl_4$
		$AX_3E_2$	En T	$ClF_3$
		$AX_2E_3$	Linéaire	$XeF_2$
6	Octaèdre	$AX_6$	 Octaédrique	$Ni(H_2O)_6^{2+}$
		$AX_5E$	Pyramide à base carrée	$BrF_5$
		$AX_4E_2$	Carré	$XeF_4$
		$AX_3E_3$	en T	
		$AX_2E_4$	Linéaire	

**Table 3** – Quelques figures de répulsion et géométries à connaître (liste non exhaustive)

 **Application**

1. Donner le polyèdre de coordination, la géométrie et une représentation tridimensionnelle de l'ion phosphate  $\text{PO}_4^{3-}$ .
2. Retrouver la figure de répulsion et la géométrie de  $\text{PCl}_5$  dessinée précédemment en exemple.
3. Faire de même avec  $\text{AlCl}_3$ .



## II.3 Géométries réelles

La géométrie réelle des molécules va en fait être influencée par plusieurs critères :

- **La nature des doublets** : les doublets non-liants étant plus encombrants que les doublets liants, cela pourra modifier les angles de liaisons en repoussant les doublets liants.

Molécule	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
Géométrie	AX <sub>4</sub>	AX <sub>3</sub> E <sub>1</sub>	AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub>
Angle HAH	109.5°	107°	104.5°

- **Les liaisons multiples** : étant plus courtes, cela modifiera la répulsion électronique autour de l'atome central et donc potentiellement les angles de liaisons.

Par exemple, pour le méthanal CH<sub>2</sub>O,  $\widehat{H-C-H} = 116^\circ$  tandis que  $\widehat{H-C-O} = 122^\circ$ .

- **Electronégativité** : selon leur électronégativité, les atomes attireront plus ou moins les électrons vers eux, et il pourra en résulter une possible modification des angles de liaison. Le tableau suivant donne l'exemple de molécules de type AH<sub>3</sub> où l'on fait décroître l'électronégativité de l'atome central, de l'azote jusqu'à l'antimoine : les atomes ayant moins tendance à être autour de l'atome central A, il y a moins de répulsion électronique autour de ce dernier et les angles de liaison H-A-H seront donc plus faibles.

Molécule	NH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>	AsH <sub>3</sub>	SbH <sub>3</sub>
Angle HAH	107°	93.3°	91.8°	91.3°

- **La théorie VSEPR ne peut donner la géométrie qu'autour d'un seul atome.** Dans le cas de la molécule d'éthène H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> par exemple, la théorie VSEPR prédit qu'autour de chacun des atomes de carbone, considéré comme AX<sub>3</sub>, on a une géométrie plane. Pourtant elle ne peut pas prédire que les deux plans liés à chaque carbone sont confondus, comme c'est le cas expérimentalement.

### III Exercices

#### Exercice 1 : Formules de Lewis et théorie VSEPR

Pour les composés suivants, donner la formule de Lewis ainsi que leur géométrie selon la méthode VSEPR. Prévoir l'évolution de la géométrie (variation d'angles) quand cela est possible.

1.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$
2.  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CCl}_4$  et  $\text{SiHCl}_3$
3.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$  et  $\text{PCl}_3$

#### Exercice 2 : Formes mésomères

Ecrire la formule de Lewis puis les formes mésomères de l'ion phosphate  $\text{PO}_4^{3-}$ .

#### Exercice 3 : Formule de Lewis et longueurs de liaison

Le bore ( $Z=5$ ) forme avec les éléments halogènes (notés X) des molécules de forme  $\text{BX}_3$ . On donne ci-dessous les rayons covalents des atomes concernés ainsi que les longueurs des liaisons considérées :

Atome	B	F	Cl	Br	I
Rayon covalent (pm)	90	71	99	114	133
$d(\text{B-X})$ (pm)		130	175	187	210

1. Ecrire la représentation de Lewis de  $\text{BX}_3$ .
2. Comparer les longueurs de liaisons à celles prévues à partir des rayons covalents. Commenter l'évolution lorsque l'halogène varie.

#### Exercice 4 : Moment dipolaire

Le protoxide d'azote a pour formule brute  $\text{N}_2\text{O}$ .

Son moment dipolaire vaut  $\mu = 5.6 \times 10^{-31} \text{C.m}$ . Les liaisons dans la molécule sont proches de 120 pm de long.

1. Donner les formes mésomères du protoxide d'azote.
2. Calculer le moment dipolaire de chacune de ces formes (on rappelle  $e=1,6.10^{-19} \text{C}$ ).
3. Que peut-on en conclure ?

N'hésitez pas à me contacter pour toute question, je reste à votre disposition.

Lilian Guillemeney  
[lilian.guillemeney@ens-lyon.fr](mailto:lilian.guillemeney@ens-lyon.fr)

**Cours de Chimie**  
*Cours dispensé à l'ENS de Lyon*  
 CPES  
 2021-2022

