

Schéma de Lewis, électronégativité, polarité

Une partie de la chimie de terminale repose sur trois notions vues en première : le **schéma de Lewis**, l'**électronégativité** et la **polarité** des liaisons. Elles expliquent, entre autres, la structure et la réactivité des molécules.

1. Les électrons de valence

Les **électrons de valence** sont les électrons de la **couche externe** d'un atome. Ce sont eux, et eux seuls, qui interviennent dans les liaisons chimiques.

Dans la classification périodique, on remplit une couche électronique **de la gauche vers la droite** ; **changer de ligne** correspond au remplissage d'une **nouvelle couche**, qui devient alors la couche externe (couche de valence).

1	2	3	4	5	6	7	8
H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar

On lit directement le nombre d'électrons de valence d'un atome dans la classification périodique simplifiée car d'après cette règle **le numéro de colonne donne directement le nombre d'électrons de la couche externe** : 1 pour la colonne 1 (H, Li, Na), 4 pour la colonne 4 (C, Si), 6 pour la colonne 6 (O, S), 8 pour la colonne 8 (gaz nobles — sauf l'hélium, qui n'en compte que 2).

Liaison covalente

Une **liaison covalente** correspond au partage de deux électrons entre deux atomes. Ces deux électrons comptent dans l'entourage électronique de **chacun** des deux atomes impliqués, ce qui leur permet de compléter leur couche de valence. Dans une représentation de molécule, une liaison covalente est représentée par un **trait**, appelé **doublet liant**.

Règle du duet et de l'octet

En établissant des liaisons covalentes, les atomes tendent à acquérir la structure électronique stable du gaz noble le plus proche : **2** électrons externes (duet) pour H, **8** (octet) pour les autres atomes courants.

On peut ainsi prévoir le nombre de liaisons qu'un atome tend à former. Par exemple, l'oxygène O est situé **deux colonnes avant celle des gaz nobles** : il lui manque deux électrons pour compléter son octet et adopter la structure électronique de l'atome de

néon Ne et tend donc à former **deux liaisons covalentes**.

2. Le schéma de Lewis

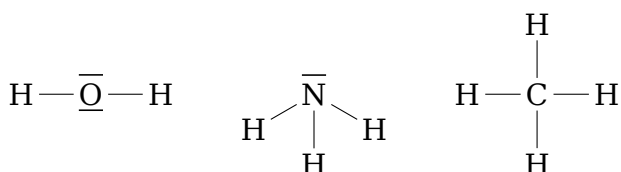
Schéma de Lewis

Le **schéma de Lewis** représente tous les électrons de valence d'une molécule, répartis en :

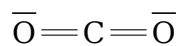
- **doublets liants** (un trait entre deux atomes : une liaison covalente);
- **doublets non liants** (un trait porté par un seul atome : une paire libre).

Il permet de s'assurer qu'une molécule est stable en vérifiant que chaque atome en son sein respecte la règle du duet ou de l'octet. Il suffit pour connaître son nombre d'électrons de valence de compter les doublets entourant l'atome et de multiplier ce nombre par deux.

Exemples



De gauche à droite : l'eau (deux doublets non liants sur O), l'ammoniac (un doublet non liant sur N) et le méthane (aucun doublet non liant). Pour le dioxyde de carbone, deux liaisons doubles satisfont l'octet du carbone :



Méthode pour établir la représentation de Lewis d'une espèce chimique

1. Compter le **nombre total d'électrons de valence** : additionner les électrons de valence de chaque atome, puis **ajouter 1 électron par charge négative** et **retirer 1 électron par charge positive**. Diviser ce total par deux donne le **nombre de doublets** à répartir.
2. Disposer les atomes et les relier par des **doublets liants** (une liaison covalente par paire d'atomes voisins).
3. Placer les doublets restants en **doublets non liants**, en servant d'abord les atomes les plus électronégatifs, jusqu'à ce que chaque atome respecte le **duet** (H) ou l'**octet**.
4. S'il manque des doublets pour qu'un atome atteigne l'octet, former une **liaison double ou triple** avec un voisin.
5. **Attribuer les charges** (pour un ion) : repérer le ou les atomes dont l'entourage diffère de la normale et leur affecter la charge correspondante.

Charge formelle

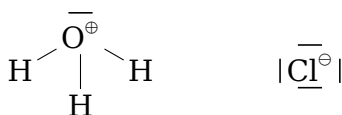
Pour savoir quel atome porte la charge :

$$\text{charge formelle} = (\text{nb } e^- \text{ de valence}) - (\text{nb de liaisons}) - (\text{nb } e^- \text{ non liants}).$$

La somme des charges formelles de tous les atomes est égale à la charge globale de l'espèce.

Cas des ions. La charge se prend en compte dès l'étape 1.

- **Ion oxonium** H_3O^+ : $3 \times 1 + 6 = 9$ électrons de valence, moins 1 pour la charge +, soit 8 électrons = 4 doublets. On obtient trois liaisons O-H et un doublet non liant; l'oxygène (3 liaisons, 1 doublet non liant) porte la charge +.
- **Ion chlorure** Cl^- : $7 + 1 = 8$ électrons = 4 doublets non liants; le chlore porte la charge -.

**3. L'électronégativité****Électronégativité**

L'**électronégativité**, notée χ (lettre grecque « chi » prononcée *ki*), mesure la tendance d'un atome à **attirer vers lui les électrons** d'une liaison covalente qu'il partage avec un autre atome.

Elle suit une tendance claire dans la classification périodique :

L'électronégativité **croît de la gauche vers la droite et du bas vers le haut**.
Le **fluor** est l'élément le plus électronégatif.

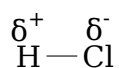
En pratique, pour la chimie de terminale, retenir cet ordre :

$$\chi(\text{F}) > \chi(\text{O}) > \chi(\text{N}) > \chi(\text{C}) \approx \chi(\text{H})$$

Point crucial pour la suite : **le carbone et l'hydrogène ont des électronégativités très proches**. Une liaison C-H est donc non polarisée (voir ci-dessous).

4. La polarité d'une liaison

Quand deux atomes liés ont des électronégativités différentes, le plus électronégatif attire davantage le doublet liant : il porte une charge partielle négative δ^- , l'autre une charge partielle positive δ^+ . La liaison est dite **polarisée**.



- Si les deux atomes sont identiques (ou d'électronégativités très proches, comme C et H), la liaison est **apolaire**.
- Plus l'écart d'électronégativité est grand, plus la liaison est polarisée.

Pièges fréquents

Ne pas confondre **liaison polaire** et **molécule polaire**. Une molécule peut contenir des liaisons polaires et rester globalement apolaire si sa géométrie fait que les effets se compensent (cas du CO_2 , linéaire et symétrique).

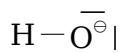
5. Auto-test

Répondez avant de regarder les corrigés.

1. Quels atomes de la classification simplifiée ont **trois** électrons de valence ?
2. Quelle est la couche externe de l'atome de phosphore (P) ?
3. Combien d'électrons de valence l'atome de soufre (S) possède-t-il ?
4. Combien de doublets non liants l'atome de chlore porte-t-il dans la molécule HCl ?
5. Quelle est la particularité des éléments de la dernière colonne ?
6. Donner la **représentation de Lewis** de l'ion hydroxyde HO^- .
7. Dans la molécule de **méthanamine** $\text{CH}_3\text{-NH}_2$, identifier les liaisons **polarisées** et **non polarisées**, et préciser les charges partielles.

Corrigés

1. Le **bore** (B) et l'**aluminium** (Al), colonne 3.
2. La **troisième** couche ($n = 3$) : P est sur la 3^e ligne.
3. **Six** (colonne 6).
4. **Trois** doublets non liants : Cl a 7 électrons sur sa couche externe, dont 1 engagé dans la liaison H-Cl ; il en reste 6, soit 3 doublets.
5. Ce sont les **gaz nobles** : leur couche externe est déjà saturée (duet pour He, octet pour les autres), ce qui les rend chimiquement très stables.
6. **Ion hydroxyde** HO^- : O (6) + H (1) + 1 pour la charge $-$, soit 8 électrons = 4 doublets. Une liaison O-H et **trois doublets non liants** sur l'oxygène, qui porte la charge $-$.



7. **Méthanamine** $\text{CH}_3\text{-NH}_2$: les liaisons **C-H** ne sont **pas polarisées** ($\chi(\text{C}) \approx \chi(\text{H})$). Les liaisons **N-H** et **C-N** sont **polarisées**, car $\chi(\text{N}) > \chi(\text{C}) \approx \chi(\text{H})$: l'azote porte δ^- , tandis que le carbone et les deux hydrogènes liés à l'azote portent δ^+ .

