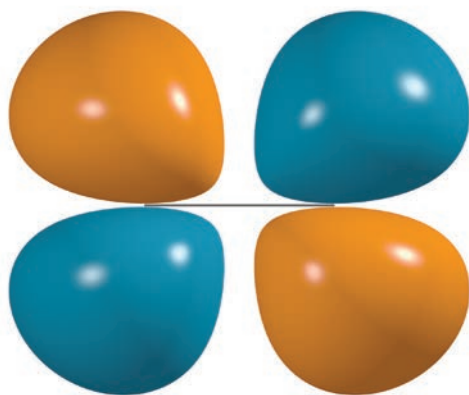




ENSEIGNEMENT SUP CHIMIE



Mark J. Winter

Traduction : Alan Rodney



LES LIAISONS CHIMIQUES

Original English
language edition by

OXFORD
UNIVERSITY PRESS





Mark J. Winter

est professeur de chimie à l'Université de Sheffield en Grande Bretagne.

.....

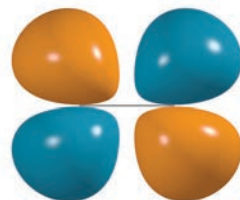
La collection « Enseignement Sup Chimie » se présente comme une introduction sur des sujets incontournables en chimie. Adaptée aux besoins des étudiants et des chercheurs, le traitement rigoureux, mais accessible, de chaque sujet est idéal pour ceux qui veulent une amorce dans un sujet donné pour les préparer à une étude ou à une recherche plus avancée.

La liaison chimique, qui constitue la base de la structure et de la réactivité de toutes les molécules, est expliquée de façon claire et succincte dans cet ouvrage de base, ce qui en fait le texte idéal pour initier les étudiants à cet aspect fondamental de la chimie.

Le livre aborde les aspects de la structure orbitale atomique et s'en sert pour développer une discussion sur les liaisons diatomiques et polyatomiques à l'aide des structures de points de Lewis, des méthodes orbitales hybrides et des orbitales moléculaires. La prédiction de la forme moléculaire est abordée par la méthode RPECV (VSEPR en anglais).

Cet ouvrage est destiné aux étudiants de première année d'université et devrait fournir une base solide pour étayer les cours ultérieurs de chimie inorganique.

« Cet ouvrage . . . devrait fournir une base solide pour étayer les cours ultérieurs de chimie inorganique. »



ISBN : 978-2-7598-2118-1



9 782759 821181



www.edpsciences.org



Les liaisons chimiques

Mark J. Winter

Traduction : Alan Rodney

Original English
language edition by

OXFORD
UNIVERSITY PRESS

 | **edp sciences**

“Chemical Bonding”, 2nd Edition, was originally published in English in 2016. This translation is published by arrangement with Oxford University Press. EDP Sciences is solely responsible for this translation from the original work and Oxford University Press shall have no liability for any errors, omissions or inaccuracies or ambiguities in such translation or for any losses caused by reliance thereon.

© Mark J. Winter, 2016.

L’auteur a fait valoir ses droits moraux.

Imprimé en France

ISBN (papier) : 978-2-7598-2118-1 - ISBN (ebook) : 978-2-7598-2440-3

Tous droits de traduction, d’adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays. La loi du 11 mars 1957 n’autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l’article 41, d’une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l’usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d’autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d’exemple et d’illustration, « toute représentation intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l’auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (alinéa 1^{er} de l’article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal.

© EDP Sciences 2020

Avant-propos de la 2^e édition anglaise

Ce livre présente quelques concepts qui sous-tendent les liaisons chimiques, de manière descriptive et, pour l'essentiel, sous une forme non mathématique. Nous ne prétendons pas à l'exhaustivité du sujet car la cible est avant tout les étudiants plutôt que leurs maîtres de conférence. Nous espérons que ce court texte aura sa place *aux côtés d'ouvrages de référence* qui offrent un traitement plus détaillé, y compris des démonstrations mathématiques. Une analyse complémentaire à la nôtre, pour le cas des liaisons de composés métalliques du bloc-*d* se trouve dans un autre livre de la série Oxford Chemistry Primers. Notre introduction vise notamment les étudiants en 1^{re} année d'université et fournira des bases solides pour aborder en toute confiance des cours de chimie inorganique qu'ils auraient à suivre plus tard.

Cette seconde édition apporte quelques corrections à la première, et ajoute du contenu neuf pour traiter de la construction des diagrammes de liaison de Lewis, ainsi que quelques notions de base sur les liaisons ioniques et métalliques.

Je suis toujours redevable à de nombreuses personnes qui ont aidé à la préparation de la 1^{re} édition (Duncan Bruce, Alison Cherry, Bill Clegg, Mike Morris et Barry Pickup) auxquels s'ajoutent Patrick Fowler, Anthony Meijer et Grant Hill, pour la préparation de cette 2^e édition.

Prof. Mark Winter
Département de chimie
Université de Sheffield, Angleterre
Mars 2016

Sommaire

Avant-propos de la 2 ^e édition anglaise	iii
1. Schémas de liaisons simples	1
1.1. Introduction	1
1.2. Structure de Lewis des atomes	2
1.3. Liaisons covalentes de Lewis	3
1.4. Structures ioniques	13
1.5. Structures métalliques	15
1.6. Résumé	18
1.7. Exercices et problèmes	18
2. Structure de l'atome	19
2.1. Introduction	19
2.2. Aspects historiques de la structure atomique	19
2.3. Modèle de Bohr de l'atome	21
2.4. Orbites et orbitales	29
2.5. Principe de construction pour de nombreux atomes monoélectroniques	43
2.6. Structures électroniques et tableau périodique	48
2.7. Résumé	51
2.8. Exercices et problèmes	52
3. Molécules diatomiques	53
3.1. Introduction	53
3.2. Chevauchement des orbitales 1s et la plus simple des molécules diatomiques : H ₂ ⁺	53
3.3. Diagrammes de niveaux d'énergie de l'H ₂ et de certains composés diatomiques associés	59
3.4. Processus de liaison pour les molécules diatomiques homonucléaires du bloc-p	62
3.5. Liaisons des molécules diatomiques homonucléaires du bloc-p (<i>suite</i>)	67
3.6. Longueurs, intensités et ordres de liaison	75
3.7. Molécules diatomiques hétéronucléaires	76
3.8. Résumé	80
3.9. Exercices et problèmes	81

4. Géométrie moléculaire – RPECV	83
4.1. Introduction	83
4.2. Modèle RPECV	83
4.3. Molécules ne contenant que des liaisons simples	87
4.4. Molécules avec des liaisons multiples	94
4.5. Méthode RPECV avec plus de six paires d'électrons	97
4.6. Systèmes métalliques du bloc- <i>d</i>	98
4.7. Résumé	99
4.8. Exercices et problèmes	99
5. Hybridation - une description orbitale des liaisons	101
5.1. Introduction	101
5.2. Hydrogène	101
5.3. Hybridation pour les systèmes linéaires	102
5.4. Hybridation des systèmes trigonaux	106
5.5. Hybridation des systèmes tétraèdres	108
5.6. Hybridation, utilisation des orbitales- <i>d</i>	109
5.7. Benzène	112
5.8. Résumé	113
5.9. Exercices et problèmes	113
6. Approche orbitale moléculaire et molécules polyatomiques	115
6.1. Introduction	115
6.2. Molécules triatomiques EX ₂	116
6.3. Molécules EX ₃ triatomiques	123
6.4. Orbitales moléculaires à 5 ou à 6 centres	125
6.5. Résumé	128
6.6. Exercices et problèmes	128
Lectures supplémentaires proposées	129
Glossaire	131



Schémas de liaisons simples

1.1. Introduction

Ce premier chapitre offre une brève introduction à la description « lewisiennne » d'une liaison chimique, décrite par une combinaison d'atomes selon le modèle de Lewis. Nous donnons par la même occasion les instructions nécessaires à la construction de structures moléculaires lewisiennes avec des liaisons simples, multiples et covalentes de coordination (anciennement « datives »). Une attention toute particulière est portée à la liaison covalente de Lewis, mais ce chapitre comporte également un bref résumé du remplissage compact de sphères d'un réseau ionique (les sels) et sur des métaux.

Il n'est pas facile de comprendre *comment* les atomes s'attachent les uns aux autres. Il est clair, cependant, que la liaison est la conséquence d'interactions électrostatiques entre les noyaux atomiques avec leurs charges positives et les électrons, chargés négativement. Les deux principaux types de liaison chimiques sont, d'une part, la liaison *covalente*, d'autre part, la liaison *ionique*. Dans le cas d'un métal, tel que le fer, la liaison est de type *métallique* (cf. Section 1.5).

Les composés diatomiques tels que l'oxygène (dioxygène, O_2) et l'azote (diazote, N_2) de l'air que nous respirons se tiennent en raison de liaisons d'électrons partagées, comme le sont les composés polyatomiques, tels que l'eau (H_2O) et l'ammoniaque (NH_3). Dans ces cas, on parle de *liaisons covalentes* (cf. Section 1.3).

On peut voir les liaisons des composés tels que le sel ($NaCl$, ou chlorure de sodium) comme un réseau régulier d'ions chargés positivement (les cations) et d'ions chargés négativement (les anions) attachés les uns aux autres par les forces électrostatiques. D'un point de vue formel, un électron est transféré depuis l'atome de soude vers l'atome de chlore, créant les ions Na^+ et Cl^- qui forent ensemble le réseau de sel. Cela porte le nom de *liaison ionique* (cf. Section 1.4).

Une analyse plus détaillée nous apprend que les liaisons de la plupart des composés, tout en étant désignées comme soit covalentes soit ioniques, se situent en fait quelque part entre une « covalence » pure et une « ionique » pure.

Il existe des façons simples (et moins simples) pour décrire les liaisons. Toute tentative dans ce sens s'appelle *un modèle*, reconnaissant que même les modèles les plus compliqués et les plus sophistiqués ne sont pas parfaits. Le modèle de Lewis avec ses points et ses traits est simple

Gilbert Newton Lewis, né le 23 octobre 1875 dans le Massachusetts, mort le 23 mars 1946 à Berkeley, en Californie, physicien et chimiste américain.

Les trois catégories de liaison sont *covalente*, *ionique* et *métallique*.

La liaison covalente est une région de densité électronique placée entre plusieurs noyaux atomiques créée par un partage d'électrons.

La liaison ionique a lieu entre atomes avec des électronégativités très différentes et consiste en une attraction électrostatique due aux charges opposées d'un cation et d'un anion.

Tableau 1.1 Structures de Lewis des atomes des 18 premiers éléments.

H							He:
Li	·Be·	·B·	·C·	·N·	·O·	·F·	·Ne:
Na	·Mg·	·Al·	·Si·	·P·	·S·	·Cl:	·Ar:

Gilbert Lewis (1875–1946) a mis au point une théorie des liaisons basée sur les interactions des électrons de valence (les plus éloignés du noyau) de deux atomes.

Les forces de van der Waals. Des fluctuations transitoires de la densité électronique d'une molécule créent un dipôle. Ce dernier induit une autre fluctuation de la densité électronique (et donc un autre dipôle) d'une molécule voisine. Le résultat net est une attraction exercée entre les deux dipôles créés simultanément.

Les électrons de cœur sont les plus proches du noyau ; leur nombre est celui des électrons du gaz rare précédent (sur le Tableau périodique).

Les électrons de valence désignent tout électron qui n'est pas un électron de cœur.

et à mettre au crédit de Gilbert N. Lewis, un physicien/chimiste américain qui travaillait dans ce domaine au début du xx^e siècle. Sa contribution à la chimie est immense, surtout quand on observe qu'on ne savait pratiquement rien des structures atomiques à l'époque.

Parfois les atomes ne s'attachent pas au moyen de liaisons classiques. Pour illustrer cela, nous pouvons citer les gaz nobles du Groupe 18 ; il s'agit de gaz dits monoatomiques. Les gaz du Groupe 18 gèlent, formant des réseaux réguliers d'atomes pendant le processus de refroidissement. Et puisque ces états solides existent, il y a au moins un peu d'interactions entre les atomes de ces solides. Ces interactions sont dues à de très faibles forces d'attraction, appelées forces de van der Waals.

Le modèle de liaison de Lewis (cf. Sections 1.2 et 1.3) a le mérite important de la simplicité, mais il présente certains problèmes connexes. Lorsque le modèle de Lewis se révèle défaillant, d'une manière ou d'une autre, il vous faut utiliser un modèle plus sophistiqué. Il se peut que le *modèle d'hybridation* suffise (cf. Chapitre 5). Si ce modèle fait défaut, peut-être qu'un autre modèle, qui implique les *orbitales moléculaires* (cf. Chapitre 6), sera mieux adapté.

1.2. Structure de Lewis des atomes

Pour avoir une description des liaisons de Lewis covalentes et ioniques (cf. Sections 1.3 et 1.4), il faut au préalable saisir quelques notions des structures de Lewis des atomes.

Fréquemment, il s'avère malcommode de prendre en compte la totalité de la structure électronique d'un atome quand on veut analyser les liaisons, puisque seuls les électrons de valence jouent un rôle dans les réactions chimiques. Dans le cas du fluor, par exemple, il y a sept électrons de valence (sept électrons au-delà du noyau d'hélium, l'hélium étant le gaz noble précédent).

Les structures de Lewis font apparaître seulement le nombre d'électrons de valence et pas (du moins normalement) celui des électrons du noyau, même s'ils peuvent être inclus, le cas échéant. La structure électronique du fluor est représentée par sa structure de Lewis : $\cdot\ddot{F}\cdot$ dans laquelle les sept points représentent les sept électrons de valence. La structure atomique de la couche fermée après le fluor est le néon. Le néon possède un électron de plus que le fluor, ce qui signifie que le composé fluorure, F^- ($:\ddot{F}:^-$), possède la même configuration que le néon. La structure de Lewis des atomes des premiers éléments du tableau (Tableau 1.1) montre clairement pourquoi leur structure est périodique – le nombre d'électrons de valence est le même pour chaque colonne.

1.3. Liaisons covalentes de Lewis

C'est en 1916 que G.N. Lewis suggère qu'une liaison covalente est l'interaction où deux atomes sont attachés l'un à l'autre par une paire d'électrons placée entre les deux atomes. Il s'agit d'un *partage* de deux électrons par les deux atomes. Pour tenir une comptabilité électronique exacte, on admet que chacun des deux atomes – pour la grande majorité des molécules – fournit un électron à la liaison. Ceci constitue la base des explications des liaisons de Lewis, un peu simpliste, certes, mais utile. Parfois, on appelle cela une représentation de la liaison de Lewis « par points », ou par « points et traits ».

Depuis que Lewis a fait valoir ce concept des structures, on les appelle souvent « structures de Lewis ».

Au cœur d'un traitement de Lewis des liaisons covalentes, on note que les atomes impliqués doivent atteindre la configuration électronique du *prochain* gaz noble en partageant des électrons avec des atomes voisins. Lewis s'était rendu compte que la plupart des composés covalents de la seconde période sont entourés de composés covalents avec huit électrons. Pour les éléments de la seconde rangée sur la droite du tableau périodique, le prochain gaz noble est le néon, qui possède huit électrons de valence. Cette seconde rangée d'éléments va acquérir ses huit électrons de valence en partageant des électrons avec les atomes voisins. C'est le chiffre « huit » qui est important dans ce contexte, car toutes les orbitales de valence sont remplies avec huit électrons ou, comme on dit, par un *octet* d'électrons.

Pour le cas de l'hydrogène, le prochain gaz noble est l'hélium, qui n'a que deux électrons de valence. De ce fait, l'hydrogène ne s'associe pas avec huit électrons (c'est-à-dire le nombre d'électrons de valence du néon et de l'argon, par exemple), mais avec deux électrons seulement, appelé *doublet* ou *paire d'électrons de Lewis*.

La molécule neutre la plus simple est celle de l'hydrogène (H_2) et sa structure lewisienne est tout aussi simple. Chaque atome neutre d'hydrogène possède un électron. Dans le cas de la molécule H_2 , chaque atome atteint la configuration du prochain gaz noble, en l'occurrence le doublet d'électrons d'hélium en partageant son électron avec un atome d'hydrogène voisin. Cette configuration s'écrit H:H (où « : » désigne une paire d'électrons) ou plus simplement H–H. Le « – » représente les deux électrons placés entre les deux noyaux d'hydrogène et signifie que ces deux électrons constituent la liaison qui fait que les noyaux s'attachent ensemble. Il y a plusieurs interactions au niveau du H_2 représentées dans la figure 1.1. L'interaction de force entre deux charges ponctuelles varie comme le carré de la distance qui les sépare. Les deux protons se repoussent car chacun porte une charge positive. De même, les deux électrons se repoussent puisque chargés négativement. Cependant, les effets de répulsion sont largement compensés par les quatre forces d'attraction proton-électron. Prises ensemble, ces six interactions représentent la force de liaison nette du système du H_2 .

Une structure de Lewis est une présentation imagée d'une structure moléculaire qui utilise des points placés entre deux atomes liés. Chaque paire de points représente une liaison covalente avec deux électrons.

Les gaz nobles (ou rares) sont He (hélium), Ne (néon), Ar (argon), Kr (krypton), Xe (xénon) et Rn (radon).

La règle de l'octet (de G.N. Lewis) est une règle qui énonce que le nombre maximum de paires d'électrons à pouvoir être logées sur la couche de valence d'un élément du premier rang [du Tableau] est de quatre, ce qui fait huit électrons en tout. Il existe de nombreuses exceptions à la règle de l'octet, notamment pour des éléments placés plus bas sur le tableau périodique.

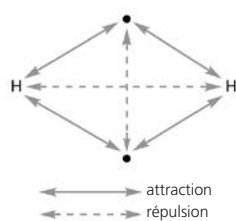


Fig. 1.1 Les interactions entre charges ponctuelles qui représentent deux noyaux d'hydrogène et deux électrons – les points ici – de H_2 .

Au fur et à mesure que le nombre d'atomes dans une molécule (ainsi que le nombre d'électrons en jeu) augmente, la situation devient de plus en plus complexe. Mais ce modèle présente des défauts ; par exemple, ni le noyau ni les électrons ne sont des charges ponctuelles. Néanmoins, le modèle s'avère instructif.

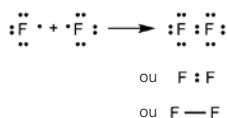
Règle de l'octet pour des molécules diatomiques

Dans un sens, le cas du fluor dans une molécule telle que le difluor, F_2 , s'apparente au cas du H_2 , même si la molécule de F_2 possède davantage d'électrons. L'atome de fluor possède sept électrons de valence et a besoin d'acquies un électron de plus pour atteindre la configuration électronique du néon. Une manière d'y arriver consiste en *un partage* d'électron avec un autre atome de fluor. Les électrons ainsi partagés (et chargés négativement) maintiennent ensemble les noyaux chargés positivement au moyen des forces d'attraction électrostatiques. La molécule qui en résulte $:\ddot{F}:\ddot{F}:$ illustre un autre point. Elle comprend six paires d'électrons qui *ne sont pas* partagées avec d'autres atomes. On appelle ces paires des paires « libres ». Les paires libres sur des atomes de fluor adjacents se repoussent. Les interactions qui en résultent annulent, du moins partiellement, l'énergie de liaison de la paire d'électrons partagée et ainsi les deux atomes de fluor de la molécule F_2 se trouvent liés de manière très faible, et représentent l'une des raisons qui fait que la molécule F_2 est extrêmement réactive.

Les structures conçues et dessinées par Lewis en 1916 utilisent des points pour représenter les électrons. De cette façon, les octets deviennent particulièrement nets et visibles. Cependant, dès lors que la molécule contient un peu plus qu'un petit nombre d'atomes, les points qui vont apparaître tendent à diminuer l'utilité et la visibilité de ces structures en points. Deux ajustements peuvent servir alors à en préserver la clarté. Il s'agit d'abord de représenter les liaisons par un diagramme en traits, tel que $F-F$ ou $:\ddot{F}-\ddot{F}:$ au lieu de $:\ddot{F}:\ddot{F}:$. Le trait (-) correspond aux deux électrons de liaison dans $:\ddot{F}:\ddot{F}:$ et offre une représentation plus commode que les points. Ensuite, on se servira des points pour désigner des paires libres, mais celles-ci ne sont incluses que si elles ont un intérêt dans la démonstration. Les électrons les plus intéressants du F_2 sont les électrons de liaison et assez fréquemment on omet d'inclure dans le diagramme les six paires d'électrons libres du fluor. Le diagramme final de la liaison devient $F-F$ (ou $F:F$ si l'auteur préfère utiliser des points).

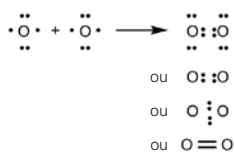
L'oxygène, avec six électrons de valence, a besoin de *deux* électrons pour atteindre la structure en octet du néon. Une façon d'y arriver consiste à partager *deux* électrons avec un atome d'oxygène voisin, ce qui crée une molécule O_2 (le dioxygène), avec ses deux paires d'électrons partagés, placées entre les deux noyaux d'oxygène. Une paire d'électrons partagés placée entre deux atomes définit une *liaison simple* alors que deux paires d'électrons entre deux atomes constituent deux liaisons, ou *liaison double*. On dit alors que l'*ordre de liaison* du dioxygène est 2 et on écrira : $:\ddot{O}::\ddot{O}$ ou $\ddot{O}=\ddot{O}$. Chaque atome d'oxygène possède deux paires d'électrons libres, ce qui signifie que pour la molécule d' O_2 il y a quatre

Paire libre désigne une paire d'électrons de valence non partagée avec un autre atome.



Oxygène O_2 , appelé aussi *dioxygène*.

Ordre de liaison. Le nombre de liaisons de paires d'électrons entre deux noyaux pour une structure de Lewis donnée, typiquement 1 (par exemple la liaison C-C de l'éthane), 2 (la liaison C=C de l'éthène (ou l'éthylène)) ou 3 (la liaison C≡C de l'éthyne (ou acétylène)).



paires libres. On peut, le cas échéant, omettre de montrer ces paires, si on représente la structure ainsi : O::O ou O=O.

L'azote possède cinq électrons de valence et, en appliquant la règle de l'octet au diazote, N₂, il faut que cette molécule partage *trois* électrons de valence avec un atome d'azote voisin, créant ainsi trois liaisons. On écrit N≡N, pour mettre en évidence la *liaison triple* et l'ordre de liaison 3. Chaque atome d'azote ne possède qu'une paire d'électrons libres. Le plus souvent on écrit :N≡N: puisque la chimie du diazote, N₂, fait souvent intervenir les paires libres.

La construction des diagrammes de structures de Lewis pour d'autres molécules diatomiques revient à déterminer le nombre total d'électrons possédés par les deux atomes et à les disposer schématiquement de sorte que, dans l'idéal, la règle de l'octet soit satisfaite pour chaque atome concerné. Ainsi, le monoxyde de carbone possède 4 électrons de valence pour l'atome de carbone, et pour l'oxygène 6, soit un total de 10. Il s'agit du même nombre d'électrons de valence que celui possédé par la molécule N≡N (structure :N≡N:) et le monoxyde de carbone a ses dix électrons disposés de la même manière (écrit :C≡O:). On traite chaque espèce chargée (ou ion monoatomique), soit en ajoutant un point pour représenter un mono-anion, soit en retirant un point dans le cas d'un mono-cation. Ainsi, l'ion cyanure CN⁻, et l'ion nitrosonium (ou l'oxycation), NO⁺, sont tous les deux des systèmes avec 10 électrons que l'on écrit avec le symbole d'une liaison triple entre les deux atomes. Les molécules qui possèdent le même nombre d'atomes et le même nombre total d'électrons, telles que N₂, CO, CN⁻, et NO⁺, sont *isoélectroniques*. Les composés chimiques isoélectroniques ont souvent quelques similitudes.

Quelques abréviations courantes (pour des atomes et groupes périphériques)

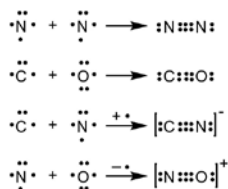
On utilise souvent des abréviations en chimie pour désigner certains types d'atomes ou groupes d'atomes spécifiques (Tableau 1.2). Quelques exemples de groupes périphériques courants sont donnés dans le tableau 1.3.

Structures de Lewis pour les molécules polyatomiques

Une extension du modèle de Lewis pour rendre compte des structures polyatomiques se révèle souvent sans problème. La structure de Lewis d'une molécule polyatomique est une représentation simple de ses liaisons avec des liaisons simple, double, triple et les paires libres d'électrons de sorte que la règle de l'octet (ou doublet dans le cas d'hydrogène) est satisfaite autant que possible pour tous les atomes.

On voit fréquemment des affirmations que telle ou telle propriété d'un atome existe puisque la règle de l'octet est (ou n'est pas) satisfaite. La règle de l'octet nous apprend que le nombre « huit » est important, mais ceci n'explique pas tout – et exige tout de même de maîtriser quelques notions de chimie.

Azote N₂, appelé aussi *diazote*.



Isoélectronique. On dit de diverses molécules qu'elles sont isoélectroniques si elles possèdent le même nombre d'électrons de valence et les mêmes dispositions de connexion de leurs atomes, mais diffèrent en même temps pour ce qui est d'au moins un des éléments constitutifs.

Tableau 1.2 Abréviations courantes pour certains atomes ou groupes d'atomes.

Symbole	Définition
M	n'importe quel élément métallique
E	n'importe quel élément mais réservé le plus souvent aux éléments non métalliques des groupes principaux
R	n'importe quel groupe alkyle (parfois aussi pour les groupes aryles)
Me	méthyle, CH_3
Et	éthyle, C_2H_5
Ar	n'importe quel groupe aryle (on notera qu'Ar, c'est aussi le gaz argon, et par conséquent le symbole complet Aryle est peut-être préférable).
Ph	phényle, C_6H_5
X	souvent utilisé pour désigner un halogène, mais aussi comme symbole général pour un élément ou groupe connecté à un élément d'intérêt, E, avec une liaison simple E:X (comprenant de la sorte tous les substitués R ou aryles, cf. Tableau 1.3).
X_2	un élément ou groupe connecté à un élément d'intérêt, E, avec deux liaisons E:X (cf. Tableau 1.3)
X_3	un élément ou groupe connecté à un élément d'intérêt, E, avec trois liaisons E:X (cf. Tableau 1.3)
L	un groupe (un ligand) connecté à un élément d'intérêt (le plus souvent un métal, M) par une liaison à 2 électrons M:L où les 2 électrons de liaison viennent d'une seule paire sur le groupe L. Il s'agit d'une liaison dative (donneuse).

Tableau 1.3 Exemples de groupes périphériques reliés par des liaisons simple, double ou triple.

Nombre de liaisons	Classe	Représentation de la liaison	Exemples
1	X	E:X ou E-X	•H, •F, •Cl, •Br, •I •OH, •OR, •SR, •SeR, •O ⁻ , •S ⁻ •NH ₂ , •NR ₂ , •PR ₂ , •AsR ₂ •CN, •Me, •Ph, •R, •COR, •SiR ₃ , •GeR ₃ , •SnR ₃ •Mn(CO) ₅ , •Au(PPh ₃), •HgCl
2	X_2	E:(X ₂) ou E=(X ₂)	•O•, •S•, :CR ₂ , :C=CR ₂ , :NR, :N ⁻
3	X_3	E:(X ₃) ou E≡(X ₃)	:N, :CR

La construction d'une structure de Lewis d'une molécule donnée demande certaines connaissances préalables sur sa *connectivité* atome-atome. Pour illustrer cela, avec la formule empirique d'une molécule $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$, nous notons qu'il n'existe aucun moyen de savoir si sa structure est $\text{MeC}\equiv\text{N}$: (acétonitrile, ou cyanure de méthyle), $\text{MeN}\equiv\text{C}$: (isocyanure de méthyle), ou une autre configuration.

Les structures de Lewis ne donnent pas la géométrie physique des molécules mais seulement la base d'un simple algorithme qui permet, néanmoins, de prévoir (cf. Chapitre 4) la géométrie de composés du bloc-*p* avec beaucoup de succès. Cela vaut la peine de s'exercer sur la

procédure donnée ci-après (résumée dans le tableau 1.4, avec quelques exemples dans le tableau 1.5). Nous donnons quelques exemples supplémentaires dans la figure 1.2 mais sans démonstrations. Il est à noter que la représentation de Lewis pour l'éthène (ou l'éthylène) ($H_2C=CH_2$) rend compte correctement de sa liaison double. La procédure s'applique pour chaque atome central, l'un après l'autre dans le cas de grandes molécules où se trouvent plusieurs atomes centraux. Le premier des atomes de carbone est un atome central et est connecté à deux noyaux $\cdot H$ et à un groupe $=CH_2$, tandis que par symétrie on traitera le deuxième atome de carbone de la même manière.

1. **Identifier l'atome central** (annoté E, élément ou « atome d'intérêt »). L'atome central est, le plus souvent, l'élément le plus électropositif, autrement dit, celui qui se trouve le plus bas vers la gauche du tableau périodique. L'hydrogène ne peut pas être l'élément central, même quand il est l'atome le plus électropositif d'une molécule donnée. Si la règle de l'octet de Lewis s'applique à la plupart des éléments du bloc-p, ce n'est pas le cas pour l'hydrogène puisqu'il ne faut que deux électrons pour compléter la couche de valence qui contient deux électrons. Cela implique que l'hydrogène ne peut former qu'une seule liaison simple et sera toujours, de ce fait, « périphérique » et non central. Par conséquent, l'atome d'azote dans la molécule d'ammoniac (NH_3) et celui de l'oxygène dans de l'eau (H_2O) sont centraux, bien qu'ils soient plus électronégatifs que l'hydrogène.

Éléments bloc-p. Les éléments des 6 premières colonnes (13-18) du tableau périodique.

Tableau 1.4 Résumé de la procédure pour construire des structures de Lewis. Pour voir des exemples de cette procédure, cf. Tableau 1.5.

Étape	Procédure	Commentaire
1	Identifiez l'atome central (ou atome d'intérêt).	D'ordinaire c'est l'atome le plus grand, c'est-à-dire le plus bas et le plus à gauche du tableau périodique.
2	Affectez les charges qu'elles soient positives ou négatives à cet atome central.	
3	Disposez les atomes périphériques (ou les groupes d'atomes) autour de l'atome central et tracez des points pour représenter les électrons de valence pour l'atome neutre.	Utilisez un point pour chaque électron.
4	Connectez tous les groupes attachés à l'atome central au moyen de liaisons (simple, double ou triple).	Utilisez un électron de chaque atome pour chaque liaison. Cf. Tableau 1.3 pour les affectations des liaisons multiples.
5	Pour les cas où un groupe (ou plusieurs groupes) est connecté au travers de liaisons double ou triple, comme indiqué à l'étape 4, déplacez les charges négatives vers le(s) groupe(s) attaché(s) depuis l'atome central.	Par exemple, l'addition d'une charge négative à un atome d'oxygène terminal signifie que l'interaction OM ne s'écrit plus comme $M=O$ mais comme $M-O^-$. Répartissez ces charges négatives (l'une après l'autre) de manière aussi égale que possible.
6	Remplacez les points – qui représentent des paires d'électrons – par des traits, si vous le préférez.	Si vous préférez – pour le moment – dessinez M:F comme M-F et M::O comme M=O.
7	Les électrons qui restent sont des paires libres.	Les paires d'électrons libres peuvent se trouver sur l'atome central ou sur les atomes périphériques. Effacez à votre guise les paires d'électrons libres. (Fig. 1.3)

Tableau 1.5 Exemples de la procédure pour dessiner des structures de Lewis telles qu'esquissées dans le tableau 1.4.

Molécule		NH_4^+	PF_6^-	SO_4^{2-}
Étape 1	Identifiez l'atome central, E.	N	P	S
Étape 2	Affectez, pour l'instant, toute charge nette à cet atome central E.	N^+	P^-	S^{2-}
Étape 3	Disposez les atomes et représentez tous les électrons de valence par des points.			
Étape 4	Affectez tous les groupes attachés comme nominalement connectés par des liaisons simple, double ou triple, le cas échéant.			
Étape 5	Ajustez les positions de toute charge négative s'il y a des liaisons multiples.			
Étapes 6 et 7	Remplacez les points des paires d'électrons de liaison par des lignes si vous avez une préférence.			

2. **Pour le moment, affectez toute charge globale de la molécule analysée à l'atome central.** Les charges, qu'elles soient positives ou négatives, sont affectées à l'atome central, mais leur emplacement exact peut être ajusté s'il existe de multiples liaisons (cf. Étape 5).

Par conséquent, la charge positive de NH_4^+ est affectée à l'atome d'azote tandis que les deux charges négatives de SO_4^{2-} sont affectées à l'atome de soufre.

3. **Disposez les groupes périphériques autour de l'atome central puis dessinez des points pour représenter les électrons de valence**, y compris sur l'élément central E pour toute charge négative et, à l'inverse, effacez des points là où il y a des charges positives.

4. **Considérez tous les groupes attachés comme connectés de façon nominale par des liaisons simples, doubles ou triples** (Tableau 1.3). Représentez chaque liaison de la molécule avec un point (c'est-à-dire, un point par électron) de l'atome central et un du groupe périphérique. La plupart des groupes sont liés par des liaisons simples, mais certains comme l'O terminal possèdent deux liaisons (une liaison double) de façon à maintenir l'octet de Lewis pour l'O (O possède six électrons ce qui nécessite l'acquisition de deux électrons afin de compléter l'octet) ;

ces deux électrons sont fournis par deux liaisons de partage d'électrons séparées. D'autres groupes périphériques sont liés à l'atome central par des liaisons triples, par exemple $E=N$ or $E\equiv CR$ de manière à préserver l'octet de Lewis pour les atomes de N et de C respectivement.

5. **Ajustez les emplacements des charges négatives si des liaisons multiples sont présentes.** Pour les cas où une ou plusieurs liaisons multiples (telles que $E=O$) sont dessinées entre l'atome central et le groupe attaché, déplacez les charges négatives vers le groupe attaché. Un transfert d'une charge négative vers l'atome d'oxygène terminal signifie que l'interaction MO ne peut plus être représentée par la liaison double $M=O$ (deux paires d'électrons libres sur l'atome d'O) mais avec la liaison simple $M-O^-$ (trois paires libres sur l'atome d'O). La raison en est que le transfert de la charge négative vers l'atome d'oxygène augmente son nombre d'électrons, qui passe à sept ; cela signifie qu'une seule liaison est nécessaire pour compléter l'octet de l'oxygène. On justifie le fait d'affecter les charges négatives à l'atome terminal d'O de cette manière en ce sens que, puisque l'oxygène attire les électrons fortement (on dit que l'O est plus *électronégatif* que l'atome central), il s'ensuit que les charges négatives « appartiennent » à l'oxygène terminal.

6. **Remplacez les points représentant toutes les paires de liaison d'électrons par des traits** pour identifier les liaisons, si on préfère disposer d'un diagramme de traits de Lewis.

7. **Les électrons résiduels sont des paires libres.** On peut représenter une paire quelconque d'électrons sur un atome central ou sur un groupe périphérique par des paires de points (ou pas, selon sa préférence) (Fig. 1.3).

Électronégativité décrit le pouvoir d'un atome d'attirer des électrons quand il fait partie d'une molécule et est une notion introduite par Linus Pauling. Il existe de nos jours plusieurs échelles d'électronégativité. Sur l'échelle de Pauling, par exemple, le fluor est l'élément le plus électronégatif et le césium le moins électronégatif (parmi les éléments non radioactifs).

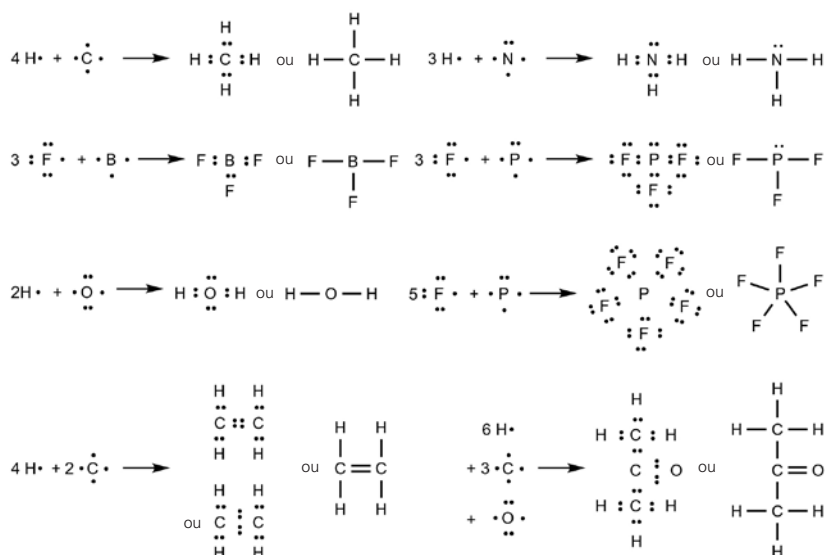


Fig. 1.2 Exemples de structures de Lewis des molécules polyatomiques. Il est assez courant d'omettre les paires libres des atomes périphériques ; dans le PF_3 , on écrit $(:PF_3)$ pour la paire libre du phosphore et on omet de mentionner les neuf paires libres du fluor.

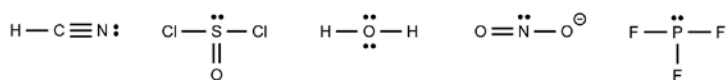


Fig. 1.3 Structures de Lewis où seules les paires libres des atomes centraux sont désignées en clair.

Liaison covalente de coordination¹

Les bases de Lewis sont des donneurs d'électrons. Elles peuvent fournir une paire d'électrons par une coordination avec un acide de Lewis, produisant ainsi un adduit de Lewis. (cf. Glossaire) de Lewis.

Acides de Lewis. Récepteurs de paires d'électrons.

Adduit de Lewis. Une base de Lewis peut fournir une paire d'électrons par une coordination avec un acide Lewis, produisant ainsi un adduit de Lewis.

Liaison de coordination (anciennement dative). La liaison de coordination est formée par une interaction entre espèces moléculaires, l'une étant le donneur et l'autre le récepteur d'une paire d'électrons à partager.

Parfois la structure de Lewis exige que les deux électrons d'une liaison simple viennent formellement d'un seul atome. Un excellent exemple ici est le $\text{H}_3\text{N}-\text{BF}_3$. Ce composé n'a qu'une liaison simple entre les atomes d'azote et de bore. Le bore n'a que trois électrons de valence et la structure a bien besoin des trois électrons pour connecter avec les atomes de fluor. Cependant, le NH_3 possède une paire d'électrons libres et ces deux électrons servent à bâtir la liaison B-N puisque le bore n'a plus d'électrons résiduels.

L'azote partage sa paire libre avec le bore dans un adduit $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BF}_3$ (Fig. 1.4). Cela porte le nom de liaison covalente de coordination. Il est courant de voir cette interaction écrite comme $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BF}_3$. Il faut comprendre que la flèche représente une interaction covalente avec deux électrons et ne peut être distinguée par rapport à n'importe quelle autre liaison présente dans cette molécule. Cette symbolique de la flèche, en un sens, est utile pour clarifier la comptabilité des électrons. En revanche, elle peut être gênante car la flèche semble impliquer que, d'une certaine façon, la liaison est différente d'une liaison d'une paire d'électrons partagée.

Ce n'est pas le cas, et les deux liaisons, celle d'électrons partagés et la liaison covalente de coordination, ne sont que de simples liaisons à deux électrons. Dès qu'une liaison existe, il n'y a aucun moyen de distinguer une caractéristique dans cette liaison d'électrons qui diffère, selon le cas analysé. Dans l'exemple donné ici le NH_3 est une base de Lewis et le BF_3 un acide de Lewis. L'origine [de l'ancienne] appellation « dative » vient du latin *dare*, donner. On observera que la représentation $\text{H}_3\text{N}^+-\text{B}^-\text{F}_3$ est également valable.

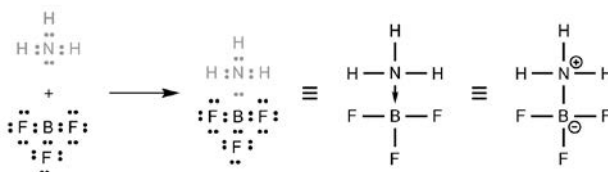


Fig. 1.4 La réaction entre la base de Lewis NH_3 et l'acide de Lewis BF_3 créant l'adduit $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BF}_3$.

Des exceptions à la règle de l'octet

Il existe quelques exceptions à la règle de l'octet pour certains éléments dans la seconde période du tableau des éléments. Dans le BF_3 , le bore ne possède que six électrons dans la structure de Lewis du BF_3 même si

¹ N.d.T. : anciennement « dative » (terme devenu obsolète).

tous les atomes de fluor atteignent la configuration de l'octet. En fait, la chimie du BF_3 est dominée par la tendance du fluor de réagir face à une source d'électrons, pour pouvoir justement atteindre la configuration de l'octet. Autre exemple : le dioxyde d'azote neutre, NO_2 . Dans ce cas, les atomes ne peuvent pas tous atteindre l'octet puisque, additionnés, les électrons de valence de l'azote et les deux atomes d'oxygène représentent un nombre impair ($5 + 6 + 6 = 17$). On écrit cette molécule sous la forme $\text{O}=\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}-\text{O}^\ominus$ ou $\text{O}=\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\rightarrow\text{O}$ où l'azote est entouré de sept électrons plutôt que huit.

La règle de l'octet est satisfaite pour beaucoup d'éléments principaux des groupes en dessous de la seconde période, mais il existe néanmoins encore des exceptions. Des molécules telles que celles du PF_5 et du SF_6 possèdent des atomes centraux où le compte d'électrons de valence dans les structures de Lewis augmente au-delà de huit.

Parfois, ce phénomène s'explique par une participation à la liaison des orbitales mais d'autres descriptions (qui vont plus loin que ne le peut cet ouvrage) des liaisons dans le PF_5 et le SF_6 n'en ont pas besoin.

Structures de résonance

Les règles énoncées ci-dessus offrent une structure de Lewis unique et acceptable, sans que cela ne garantisse qu'il s'agisse de la meilleure structure possible. Pour illustrer ce point, le schéma de $[\text{SO}_4]^{2-}$ (étape 5, Tableau 1.5) est celui que l'on dessine le plus souvent, mais les calculs suggèrent qu'une structure avec des liaisons simples (étape 3, Tableau 1.5) est la plus importante.

Dans certains cas, la molécule analysée est mieux décrite par plus d'une structure. L'acide acétique ou acide éthanoïque, MeCO_2H , est partiellement ionisé en solution et forme de l'acétate d'éthyle, aussi appelé éthanoate d'éthyle, MeCO_2^- . Deux structures en points (Fig. 1.5) représentent assez bien l'éthanoate. Les deux *contribuent* à décrire la vraie structure et de façon égale. Les longueurs des liaisons de CO dans la vraie structure sont égales mais cela n'est pas rendu implicite ni par l'un ni par l'autre des *hybrides de résonance*. On qualifie alors la vraie structure d'hybride de résonance des deux structures « contributives ». Il ne s'agit pas d'un phénomène d'interconversion (qu'on appelle « oscillations » entre les deux structures). La vraie structure est simple, mais il est impossible d'aligner une structure de Lewis unique pour la représenter. Il est courant d'avoir recours à des structures de résonance et une excellente idée d'en devenir familiers.

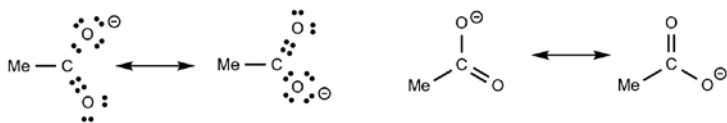
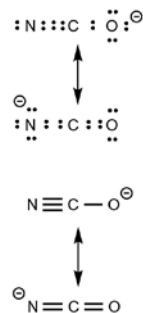


Fig. 1.5 Deux structures de résonance pour le MeCO_2^- représentées ici par des diagrammes de points et de traits (Lewis).

L'hybride de résonance

est une représentation de liaison de valence locale d'une molécule ; certaines molécules peuvent être représentées par plusieurs hybrides de résonance.



Les structures contributives pour l'éthanoate sont manifestement dégénérées. Dans d'autres cas, les structures de résonance ne le sont pas. L'anion cyanate, CNO^- , est un bon exemple et ses deux structures les plus importantes ont les charges sur l'oxygène pour l'une d'elles et sur l'azote pour l'autre.

Liaisons polaires et molécules diatomiques asymétriques

Des molécules diatomiques homonucléaires telles que N_2 , O_2 et F_2 sont symétriques, et il n'y a pas de déséquilibre de charge entre les deux atomes. Le partage des électrons dans ces composés se fait par liaison covalente. La liaison des molécules diatomiques telle que HF est également covalente mais il n'y a pas de raison, sauf par accident, qu'il n'y ait pas un déséquilibre de charge entre les deux atomes. Dans une molécule diatomique telle que H-F, c'est le fluor qui déplace la densité électronique en l'éloignant de l'hydrogène avec pour conséquence que la densité d'électrons est plus élevée à l'extrémité fluor de la molécule qu'à l'extrémité hydrogène. La liaison est *polaire* (Fig. 1.6). L'atome de fluor dans H-F est très électronégatif. Il existe une *échelle d'électronégativité* qui donne une mesure du pouvoir d'attraction exercé par les atomes pour attirer des électrons à l'intérieur des molécules. Les éléments qui réussissent ici – et nous avons cité le fluor – sont très électronégatifs. Ceux qui n'y arrivent pas sont faiblement électronégatifs, voire électropositifs. Il existe diverses échelles d'électronégativité, par exemple l'*échelle de Pauling* ou l'*échelle de Mulliken*, utilisées fréquemment. Les éléments qui se trouvent vers le haut et vers la droite du tableau périodique sont les plus électronégatifs. Ceux vers le bas et vers la gauche sont les moins électronégatifs, ou *électropositifs*.

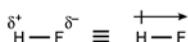
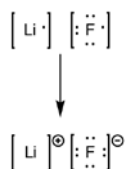


Fig. 1.6 Deux manières de montrer qu'une liaison H-F est polaire.

Le déséquilibre de charge représente ici une *contribution ionique* à la liaison H-F qui autrement serait covalente. La plupart des liaisons avec des atomes différents à chaque extrémité manifestent un déséquilibre de charge et peuvent être considérées comme ayant en quelque sorte une nature ionique.

Examinons à présent le cas du fluorure de lithium, LiF. L'atome de lithium attire les électrons fortement et l'atome de fluor de même, mais faiblement. Une manière pour que les deux atomes satisfassent la règle de l'octet est de transférer un électron complètement depuis l'atome très électropositif du lithium vers celui du fluor très électronégatif. Le fluor atteint ainsi la configuration électronique du néon tandis que le lithium atteint celle de l'hélium. À la suite du transfert d'électron, la représentation de Lewis sera $[\text{Li}]^+ [\text{F}]^-$. Quand un électron est retiré du lithium, cela correspond à une ionisation de l'atome alors que l'addition d'un électron au fluor est l'inverse d'une affinité d'électron. Les pénalités pour ce transfert d'électrons sont plus que compensées par les forces d'attraction électrostatiques entre les ions Li^+ et F^- . Il s'agit de ce que nous appelons la liaison ionique (*cf.* Section 1.4). C'est une forme de liaison privilégiée, notamment pour les cas diatomiques où l'un des atomes est électropositif et l'autre très électronégatif.



Enthalpie d'ionisation. Le changement d'enthalpie lors de la réaction $\text{M} \rightarrow \text{M}^+$.

Affinité électronique. Le changement d'enthalpie lors de la réaction $\text{M}^- \rightarrow \text{M}$.

Glossaire

Acides de Lewis Ce sont des receveurs de paires d'électrons.

Adduit de Lewis Une base de Lewis fournit une paire d'électrons par une coordination à un acide de Lewis produisant ainsi un adduit de Lewis. Le produit d'une réaction d'addition entre deux unités moléculaires distinctes donnant un produit unique qui contient tous les atomes initiaux mais liés différemment entre eux.

Affinité électronique « AE », parfois **A**, changement d'enthalpie dans la réaction $M^- \rightarrow M$.

Anion Tout atome ou composé chimique portant une (ou davantage) charge négative.

Atome La plus petite des particules qui caractérisent un élément chimique ; il est composé d'un noyau chargé positivement et d'électrons chargés négativement qui l'entourent.

Atome central L'atome qui occupe la position centrale d'une entité de coordination liée à d'autres atomes (ou groupes d'atomes).

Azote N_2 , appelé aussi *diazote*.

Bases de Lewis Ce sont des donneurs de paires. Ils peuvent fournir une paire d'électrons par coordination à un acide de Lewis, formant ainsi un adduit de Lewis.

Cation Tout atome ou composé chimique portant une (ou davantage) charge positive.

Constante de Planck Une constante fondamentale désignée par la lettre h . Sa valeur est $6,62607 \cdot 10^{-34}$ Js. L'énergie, E , d'un photon à la fréquence ν s'obtient par $E = h\nu$.

Constante de Rydberg Une constante fondamentale en physique désignée par R_∞ qui s'applique aux atomes lourds et R_H pour l'hydrogène. R_∞ a la valeur $1,09737 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ mais s'exprime souvent comme $109,737 \text{ cm}^{-1}$.

Coordinance (ou coordination) d'un atome : le nombre d'atomes voisins les plus proches dans les trois directions de l'espace. Elle s'appelle aussi le nombre de coordination.

Diamagnétisme Les substances dont la susceptibilité magnétique est inférieure à 0 sont classées comme « diamagnétiques ». Elles sont refoulées par un champ magnétique et ne possèdent pas d'électrons non appariés.

Électronégativité L'électronégativité désigne le pouvoir d'un atome d'attirer des électrons dans une configuration moléculaire, un concept introduit par Linus Pauling. Il existe différentes échelles d'électronégativité. Sur l'échelle de Pauling, le fluor est l'élément le plus électronégatif et le césium le moins électronégatif (parmi les éléments radioactifs).

Électrons de cœur. Ce sont les électrons les plus proches du noyau (occupant les orbitales les plus basses) dont le nombre correspond au comptage d'électrons du gaz noble précédent.

Électron de valence Tout électron qui n'est pas un électron de cœur.

Éléments du bloc-p Éléments des six colonnes (de 13 à 18) du tableau périodique.

Énergie d'ionisation Énergie nécessaire pour retirer un électron du niveau d'énergie le plus élevé occupé vers celui qui correspond à $n = \infty$.

Enthalpie d'ionisation Désigne le changement d'enthalpie dans la réaction $M \rightarrow M^+$.

État fondamental Désigne l'état d'énergie libre de Gibbs le plus bas d'un système donné.

Forces de van der Waals Les fluctuations transitoires de la densité électroniques d'une molécule donnent lieu à un dipôle. Ce dernier induit une fluctuation de cette densité (et d'un dipôle associé) d'une molécule voisine. Il en résulte une attirance entre les deux dipôles créés instantanément.

Gaz rares ou nobles He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn.

HOMO Acronyme (en anglais) pour l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée.

Hybride de résonance Représentation d'une molécule en termes de liaison de valence localisée ; certaines molécules peuvent être représentées par plusieurs hybrides de résonance.

Isoélectroniques Se dit de molécules si elles possèdent le même nombre d'électrons de valence et de connectivité de leurs atomes, mais ont au moins un élément différent dans leur configuration moléculaire.

Liaison covalente Une région de densité électronique placée entre les noyaux atomiques créée par un partage d'électrons.

Liaison covalente de coordination Une liaison covalente de coordination (anciennement appelée liaison dative) qui se forme lors d'une interaction entre deux espèces chimiques, l'une jouant le rôle de donneur, l'autre de receveur de la paire d'électrons à partager.

Liaison ionique Il s'agit de liaisons entre atomes ayant des niveaux d'électronégativité très différents, exprimée comme une attirance électrostatique entre les charges négatives et positives respectivement d'un anion et d'un cation.

Longueur de liaison Distance entre les deux centres impliqués dans une liaison chimique.

LUMO Acronyme (en anglais) pour l'orbitale moléculaire non occupée la plus basse.

Molécule diamagnétique Molécule où tous les électrons sont appariés.

Moment = masse \times vélocités. Il faut *et* la *vitesse absolue* et la *direction* pour définir la *vélocité*.

Nœud Surface où la fonction d'onde a la valeur zéro exactement.

Nombre d'onde Ce nombre est l'inverse de la longueur d'onde et est désigné par ν . Le nombre d'onde par unité de longueur dans le sens de la propagation de l'onde. L'unité SI (système international) est m^{-1} mais on trouve fréquemment l'unité cm^{-1} .

Orbitale hybride Une orbitale atomique d'un atome obtenue en mélangeant des orbitales atomiques avec des nombres quantiques de moments cinétiques différents.

Orbitale moléculaire antiliante Une orbitale moléculaire (OM) dont le remplissage fait décroître la liaison totale d'une molécule. Le niveau d'énergie d'une OM antiliante est plus élevé que la moyenne des niveaux des orbitales de valence atomiques constitutives.

Orbitale moléculaire liante Orbitale moléculaire (OM) où le remplissage par des électrons augmente la liaison totale d'une molécule.

Orbitales dégénérées Orbitales dont les niveaux d'énergie sont égaux, en l'absence d'effets de champs externes.

Ordre de liaison Le nombre de liaisons de paires d'électrons entre deux noyaux dans une structure de Lewis quelle qu'elle soit, typiquement, l'ordre est de 1 (ex. la liaison C–C de l'éthane), de 2 (la liaison C=C dans l'éthylène), ou de 3 (la liaison C \equiv C dans l'acétylène).

Oxygène O₂, appelé aussi *dioxygène*.

Paire libre désigne une paire d'électrons de valence libre, c'est-à-dire non partagée avec un autre atome.

Paramagnétique Une molécule paramagnétique possède un (ou davantage) électron non apparié. Dans les molécules *diamagnétiques*, tous les électrons sont appariés.

Paramagnétisme Les substances dont la susceptibilité magnétique est supérieure à 0 sont classées comme « paramagnétiques ». Elles sont attirées par un

champ magnétique et possèdent au moins un électron non apparié.

Photon Le photon est une particule avec zéro charge, une masse zéro au repos, le nombre de spin quantique 1 et qui exhibe une force électromagnétique.

Principe d'exclusion de Pauli Ce principe énonce qu'un atome ne peut avoir deux électrons avec le même ensemble des quatre nombres quantiques.

Quantifiée S'applique à la restriction d'une quantité physique ou d'une valeur mathématique à un ensemble de valeurs fixes.

Quantum Désigne une quantité fixe minimale d'une entité donnée telle que les autres valeurs de cette entité s'exprimeront en multiples entiers de la valeur minimale.

Rayon de Bohr Unité de longueur atomique (52,9 pm)
1 pm = 10⁻¹² m.

Règle de Hund Cette règle énonce que la configuration de niveau d'énergie le plus bas pour un ensemble d'orbitales, dégénérées et partiellement occupées, se présente lorsque le maximum possible d'électrons occupent les différentes orbitales et avec tous leurs spins orientés dans le même sens.

Règle de l'octet (Lewis) C'est une règle qui énonce que le nombre maximum de paires d'électrons qui peuvent être logées dans une couche électronique d'un élément de premier rang est de 4, ce qui donne 8 électrons en tout. Il y a de nombreuses exceptions à cette règle, notamment pour d'autres éléments plus bas dans le tableau périodique.

RPECV (de l'acronyme en anglais **VSEPR**, *Valence shell electron pair repulsion*). La théorie VSEPR désigne la répulsion des paires électroniques de la couche de valence ; elle offre une méthode pour prédire la géométrie des molécules.

Structure de Lewis. Cette structure donne une description des électrons de valence au moyen de points affichés entre atomes liés. Chaque paire de points représente une liaison covalente avec deux électrons.