

## CH. Cl.3 : LA LIAISON COVALENTE LOCALISEE (THEORIE DE LEWIS)

### ■ Objectifs :

- Savoir établir le schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion polyatomique.
- Introduire la notion de liaison covalente localisée ; connaître les ordres de grandeur de longueur et d'énergie d'une liaison covalente.
- Liaison polarisée, Molécule polaire, Moment dipolaire ; savoir relier la structure géométrique d'une molécule à l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent ; à la direction et sens du vecteur moment dipolaire d'une molécule ou d'une liaison.

Les atomes n'existent que très rarement à l'état isolé dans la nature (gaz nobles), mais s'associent pour former des **édifices chimiques** (assemblages d'atomes). Les **liaisons chimiques** entre atomes correspondent aux **interactions** permettant de décrire l'existence de ces édifices chimiques ; en fonction de la position des atomes dans la classification périodique, ces liaisons chimiques entre deux atomes peuvent être de natures différentes. On distingue ainsi **différents types de liaisons** : les **liaisons fortes** (elles-mêmes divisées en **liaisons covalentes** (en général entre des atomes qui sont des non-métaux), **liaisons ioniques** (en général entre métaux et non métaux) et **liaisons métalliques** (entre les métaux)) et les **liaisons faibles** (liaisons de **Van der Waals** et **liaison hydrogène**).

Ce chapitre a pour but de décrire un modèle des liaisons chimiques covalentes. La première interprétation de la notion de **liaison chimique** dans les composés moléculaires a été proposée par **Lewis et Langmuir** en 1916 : il s'agit du modèle de la **liaison covalente localisée**, qui peut être prédit grâce à la *règle de l'octet*.

La différence d'électronégativité des atomes mis en jeu dans une liaison va impliquer l'existence de **liaisons** plus ou moins **polarisées**, menant, selon la géométrie des molécules, à leur **caractère** plus ou moins **polaire** (existence ou non d'un moment dipolaire permanent), dont nous verrons au chapitre suivant qu'il a des conséquences extrêmement importantes sur le **comportement physico-chimique** des molécules.

## I) LA LIAISON COVALENTE LOCALISEE

### A) Représentation de Lewis d'un atome

× **Représentation de Lewis** : permet de schématiser la **configuration de valence** d'un atome ou d'un ion.

× **Noyau et orbitales de cœur** : représentés / le symbole de l'élément

× **Orbitales de valence** (représentées autour du symbole de l'élément) :

**Doublets non liants (d.n.l.)** : O.A. comportant 2 e- de valence = 2 e- non partagés et non célibataires → [X

**Electron célibataire** : Electron seul dans une O.A. : X°

**Lacune électronique** : cas d'une O.A. vide, inoccupée

× **Charge éventuelle** : entourée par un **cercle**. X<sup>-</sup> ou X<sup>+</sup>

### B) Formation des liaisons covalentes

#### 1) Liaison covalente : définition

- **Liaison covalente (ou de covalence)** entre 2 atomes : **Mise en commun de deux électrons de valence** entre les deux atomes qui sont alors liés par un **doublet liant**.

#### 2) Les différentes liaisons covalentes<sup>1</sup>

Il existe 2 modes de mise en commun des électrons<sup>2</sup> :

× **chaque atome** apporte un **électron** de valence : liaison covalente «classique » : A° + °B → A°°B ou A :B = A-B

× **un des atomes** apporte le **doublet** d'électrons tandis que l'autre l'accepte dans une **case quantique vide** : liaison dite **dativ** ou de **coordinance** : A + /B → A°°B = A-B

<sup>1</sup> Les liaisons covalentes sont formées entre des atomes ayant des *électronégativités voisines* et *pas de caractère métallique* : il s'agit des non-métaux du bloc p auxquels vient s'ajouter l'hydrogène, plus quelques espèces du bloc d pour les liaisons datives.

<sup>2</sup> Une fois le doublet liant formé, les électrons étant indiscernables, il n'est pas possible de distinguer une liaison covalente d'une liaison de coordinance.

× **Liaison multiple** : si les 2 atomes mettent en commun au moins 2 paires d'e<sup>-</sup>

## C) Représentation de Lewis d'une molécule

### 1) Principe

Comme pour les atomes, les électrons célibataires sont représentés par un point, les lacunes par une case ou rien, les doublets non liants et les liaisons par des traits.

### 2) Notion de charge formelle

- × **Charge formelle** : intervient lorsque se pose la question de la localisation de la charge, en particulier dans le cas d'un ion (concept formel inventé par Lewis). Elle sert à mettre en valeur la **modification du cortège électronique** d'un atome donné lorsqu'il est **inclus dans une molécule**.
- × Nombre d'**électrons entourant l'atome lié** : obtenu **en attribuant à l'atome** de façon arbitraire les e<sup>-</sup> non liants et la moitié des e<sup>-</sup> liants.
- × Détermination de la **charge formelle** : obtenue **en comparant** le nombre d' e<sup>-</sup> de valence entourant l'atome isolé au **nombre d' e<sup>-</sup>** entourant l'atome lié.
- × Chaque électron « en trop » correspond à une charge -, chaque électron en défaut à une charge +.
- × Dans le cas où plusieurs atomes de la structure polyatomique possèdent une charge formelle, il faut vérifier que la charge globale est égale à la somme des charges formelles

## II) **THEORIE DE LEWIS DE LA LIAISON COVALENTE LOCALISEE** <sup>3</sup>

### A) Règle de l'octet

#### 1) Principe de Lewis et règle de l'octet

Les atomes forment généralement des ions de manière à atteindre la **configuration électronique la plus stable** (par **perte ou gain d'électrons**), qui est celle du **gaz rare (ou noble) le plus proche** pour les atomes des blocs s et p.

Lewis a constaté qu'on pouvait interpréter de la même manière la **formation des liaisons covalentes** :

- × Formation des liaisons par la mise en commun d'électrons : les liaisons se forment de manière à ce que chaque atome possède 8 électrons périphériques, correspondant à la formation d'un octet, soit d'une couche externe de la forme  $ns^2np^6$ , et ce en considérant que chaque atome a capté l'ensemble des deux électrons de la liaison considérée (et ce bien que les doublets soient partagés).
- × Ainsi, dans les formules obéissant à la **règle de l'octet**, chaque atome est **entouré de 4 doublets d'électrons** (doublets **liants** localisés entre les atomes et doublets **non liants** localisés sur un atome).

#### 2) Remarques

- × La règle de l'octet exclut **l'hydrogène**, dont la couche  $n = 1$  est *saturée* par 2 électrons, ainsi que les métaux de transition, que nous étudierons ultérieurement ; **l'hélium ne donne** quant à lui *pas d'associations moléculaires*.

× **ATTENTION !** Il ne faut pas confondre les 2 méthodes de comptage des électrons :

- Pour vérifier la **stabilité d'une structure**, on vérifie que chaque atome est entouré d'un octet d'électrons de valence en lui attribuant **tous** les électrons des liaisons auxquelles il participe en plus des doublets non liants qu'il porte.

<sup>3</sup> **Liaison covalente localisée** : lorsque le nuage électronique est localisé dans l'espace entre les 2 noyaux liés par la liaison. Chaque liaison est alors supposée **indépendante des autres liaisons** éventuelles de cet atome. Certaines liaisons ne peuvent être décrites ainsi, il faut alors faire appel au concept de mésomérie (le nuage électronique étant réparti sur plus de deux atomes).

- Pour déterminer la **charge d'un atome**, on compare le nombre d'électrons de valence qu'il possède en propre à celui qu'il doit avoir lorsqu'il est neutre ; lors de ce décompte on attribue à chaque atome tous les électrons de valence non liants qu'il possède et **la moitié** des électrons de liaison auxquelles ils participent.

## B) Formules satisfaisant la règle de l'octet

### 1) Valence

- **Valence x d'un atome** : nombre usuel de liaisons covalentes qu'il forme (éléments dits **monovalents, divalents, trivalents, tétravalents**, etc.)
- **Règle des 8-Nv**<sup>4</sup> (conséquence directe de la règle de l'octet) : permet de déterminer le nombre x de liaisons covalentes que peut engager un atome (l'hydrogène étant de nouveau un cas particulier) :

Ceci revient à traduire le nombre d'électrons dont a besoin un atome pour respecter la règle de l'octet.

- **Résultats à connaître parfaitement** (représentations schématiques, ne correspondant en rien à la réalité) :



### 2) Application à la détermination du schéma de Lewis d'une molécule

#### a) Démarche

Ecrire une formule de Lewis obéissant à la règle de l'octet consiste à rechercher la **répartition** des **électrons de valence** en doublets **liants et non liants**, l'**enchaînement** des atomes étant **connu**, et sans chercher à donner **aucune information** sur la **géométrie** de la molécule (obtention d'une formule en 2 dimensions).

- **Démarche** :

- 1) Placer les atomes
- 2) Compter le nombre d'électrons de valence (attention aux charges formelles !!)
- 3) En déduire le nombre de doublets (et éventuellement d'électrons célibataires)
- 4) Placer les liaisons simples
- 5) Compléter par des doublets non liants et des liaisons multiples pour que la règle de l'octet soit vérifiée tout en respectant la valence des atomes
- 6) Placer les charges formelles (contrôler que la charge globale est bien égale à la somme des charges formelles).

#### b) Structures ioniques

- **A visualiser** :



#### c) Charges formelles et formules les plus probables

<sup>4</sup> La représentation de Lewis d'un atome ne donne pas toujours accès aux valences de cet atome ! cf. par exemple le carbone qui est tétravalent, sa représentation de Lewis pouvant laisser supposer qu'il est divalent...

Le respect de la règle de l'octet nécessite parfois l'écriture de structures avec **séparation de charges** alors que la **charge globale est nulle** (molécule).

- **Formule de Lewis la plus probable** (ou la plus plausible) : le plus souvent celle pour laquelle :
  - 1) tous les atomes vérifient l'octet ;
  - 2) il y a le **moins de charges formelles** ;
  - 3) la **charge négative** est sur l'atome le **plus électro-négatif**, et la charge **positive** sur l'atome le **moins électro-négatif**.

## C) Formules ne satisfaisant pas la règle de l'octet

### 1) Composés déficitaires en électrons

- ✗ Certains composés n'ont pas assez d'électrons pour satisfaire à la règle de l'octet : (composés moléculaires du Li, du Be, du B, du Na, du Mg et de l'Al...). Ils comportent alors des **lacunes électroniques**.

### 2) Atomes hypervalents (expansion de la couche de valence)

- **Éléments hypervalents** : à partir de la 3<sup>ème</sup> ligne, le rapprochement des niveaux d'énergie et la présence d'orbitales *d* dans la 3<sup>ème</sup> couche rend possible le non-respect de la règle de l'octet et l'utilisation de tous les électrons de valence pour former des liaisons de covalence.

- ⊕ **Remarque** : s'il y a possibilité d'extension de l'octet ou vérification de l'octet avec séparation de charges, l'expérience montre que la structure réelle correspond à celle d'extension de l'octet.

### 3) Composés des métaux de transition : règle des 18 électrons ou règle de Sidwick

- **Règle "des 18 électrons"** : A partir de la 4<sup>ème</sup> période (ligne), les orbitales 3*d*, dont Lewis ne connaissait pas l'existence, apparaissent et interviennent dans les liaisons chimiques. La saturation correspond alors à 18 électrons externes ( $3s^2 3p^6 3d^{10}$ ) : les atomes et ions des 4<sup>ème</sup> et 5<sup>ème</sup> lignes tendent à compléter à 18 leur couche de valence afin d'acquérir la configuration électronique du **gaz rare** le plus proche, et ce en **formant  $(18 - N_v)/2$  liaisons**.

En réalité, ces cas sont assez **peu nombreux**, et les **exceptions nombreuses**.

### 4) Structures radicalaires

- ✗ **Radical libre** : avec un électron célibataire
- ✗ **Réactivité** des radicaux libres (conséquences de l'existence d'un électron célibataire) : **molécule d'une grande réactivité, se dimérisant facilement, et paramagnétique** (elle se comporte comme un petit aimant ou l'aiguille d'une boussole).
- ✗ Dans les formules de Lewis, les électrons étant appariés au maximum, seules les structures possédant un nombre impair d'électrons de valence possèdent un électron célibataire.

## III) GEOMETRIE DES MOLECULES : THEORIE DE GILLEPSIE – MODELE VSEPR

La connaissance de la géométrie des molécules peut être interprétée grâce au concept de *répulsion des paires électroniques* de la couche de valence (modèle **VSEPR** de *Gillespie*), permettant ensuite de relier la **géométrie** des molécules à leur **caractère polaire** (existence ou non d'un moment dipolaire permanent) ; ce caractère plus ou moins polaire a des conséquences extrêmement importantes sur le **comportement physico-chimique** des molécules (interactions de Van Der Waals).

## A) Fondements de la théorie

### 1) Hypothèses fondamentales

- **Méthode VSEPR** (Valence Shell Electronic Pairs Répulsion) : méthode beaucoup plus récente que la théorie de Lewis (1957), cependant simple d'utilisation, et permettant de prévoir très correctement la **géométrie spatiale d'une molécule** à partir de son **schéma de Lewis**.

- **Principe** : tous les doublets électroniques liants ou non liants ainsi que les électrons célibataires interagissent entre eux (**répulsion électrostatique**) ; la **géométrie d'une molécule sera celle pour laquelle les répulsions électrostatiques seront minimales**, et donc les distances mutuelles entre les différentes entités maximales.

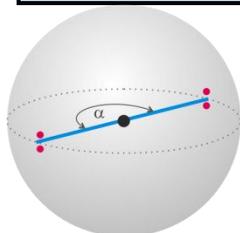
## B) Répartition spatiale des paires

### 1) Démarche d'obtention de la formule « VSEPR » :

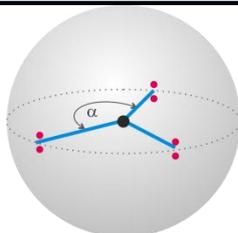
- ✗ Etablir la formule de Lewis de la molécule considérée,
- ✗ identifier l'atome central A ;
- ✗ identifier le nombre  $n$  d'entités X liés à l'atome central A ;
- ✗ identifier le nombre  $p$  d'entités non liantes E (doublets non liants ou électrons célibataires).
- ✗ **Ecriture symbolique** de la molécule sous la forme  $AX_nE_p$  (formule « VSEPR »).

### 2) Géométrie globale de la molécule

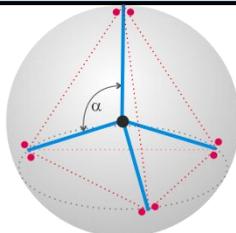
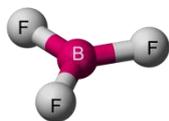
On suppose en première approximation que les  $(n + p)$  paires liantes et non liantes sont équidistantes de l'atome central A et réparties sur une sphère de centre A (voir tableau et schémas ci-dessous). Cette somme  $(n + p)$  détermine donc le **polyèdre de référence** dans lequel va **s'inscrire l'édifice polyatomique** étudié.



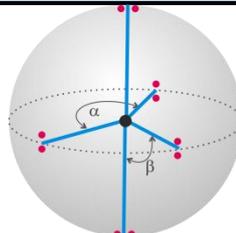
Droite  
 $\alpha = 180^\circ$



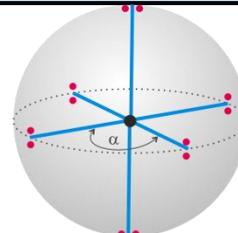
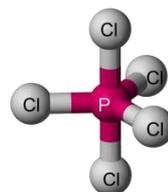
Triangle équilatéral  
 $\alpha = 120^\circ$



Tétraèdre  
 $\alpha = 109^\circ 28'$



Bipyramide trigonale  
 $\alpha = 120^\circ$   
 $\beta = 90^\circ$



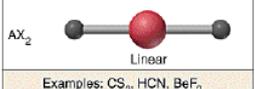
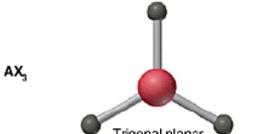
Octaèdre  
 $\alpha = 90^\circ$

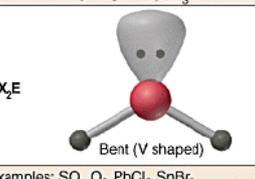
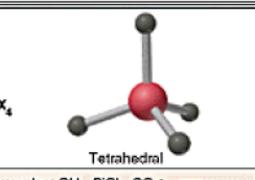
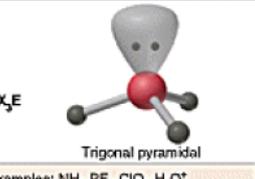
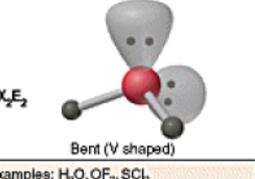


### 3) Arrangements idéaux

$n+p$	Polyèdre de référence	de	Formule structurale	Figure	Forme de la molécule	Molécule à liaisons simples	Molécule à liaisons multiples
2	segment		$AX_2E_0$	a	linéaire	$BeH_2$ , $BeCl_2$	$CO_2$ , HCN
3	triangle équilatéral		$AX_3E_0$	b	triangle	$BH_3$ , $AlCl_3$	$SO_3$
			$AX_2E_1$	c	coudée	$SnCl_2$	$SO_2$
4	tétraèdre		$AX_4E_0$	d	tétraèdre	$CH_4$ , $NH_4^+$	$SO_4^{2-}$
			$AX_3E_1$	e	Pyramide à base triangle	$NH_3$ , $OH_3^+$	$SOBr_2$
			$AX_2E_2$	f	coudée	$OF_2$ , $NH_2^-$	$ClO_2^-$

5	Bipyramide à base triangle	AX <sub>5</sub> E <sub>0</sub>	g	Bipyramide à base triangle	PCl <sub>5</sub> , AsF <sub>5</sub>	SOF <sub>4</sub>
		AX <sub>4</sub> E <sub>1</sub>	h	Tétraèdre non régulier	IF <sub>4</sub> <sup>+</sup> ; TeCl <sub>4</sub>	IOF <sub>3</sub>
		AX <sub>3</sub> E <sub>2</sub>	i	en T	BrF <sub>3</sub> , ICl <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	
		AX <sub>2</sub> E <sub>3</sub>	j	linéaire	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> XeF <sub>2</sub>	
6	Bipyramide à base carrée	AX <sub>6</sub> E <sub>0</sub>	k	octaèdre	SF <sub>6</sub>	IF <sub>5</sub> O
		AX <sub>5</sub> E <sub>1</sub>	l	Pyramide à base carrée	BrF <sub>5</sub> , SbCl <sub>5</sub> <sup>-</sup>	XeF <sub>4</sub> O
		AX <sub>4</sub> E <sub>2</sub>	m	carrée	ICl <sub>4</sub> <sup>-</sup> , XeF <sub>4</sub>	

Nb de liaisons (X)	Nb de paires non liantes (E)	Arrangement	Géométrie de la molécule	Angle	Dénomination
2	0	AX <sub>2</sub>	 <p>Linear</p> <p>Exemples: CS<sub>2</sub>, HCN, BeF<sub>2</sub></p>	$\alpha = 180^\circ$	Linéaire
3	0	AX <sub>3</sub>	 <p>Trigonal planar</p>	$\alpha = 120^\circ$	Triangulaire

2	1	AX <sub>2</sub> E <sub>1</sub>	 <p>Bent (V shaped)</p> <p>Exemples: SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, PbCl<sub>2</sub>, SnBr<sub>2</sub></p>	$\alpha < 120^\circ$	Coudée ou Forme en V
4	0	AX <sub>4</sub>	 <p>Tetrahedral</p> <p>Exemples: CH<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup></p>	$\alpha = 109,5^\circ$	Tétraédrique
3	1	AX <sub>3</sub> E <sub>1</sub>	 <p>Trigonal pyramidal</p> <p>Exemples: NH<sub>3</sub>, PF<sub>3</sub>, ClO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></p>	$\alpha < 109,5^\circ$	Pyramide trigonale
2	2	AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	 <p>Bent (V shaped)</p> <p>Exemples: H<sub>2</sub>O, OF<sub>2</sub>, SCl<sub>2</sub></p>	$\alpha < 109,5^\circ$	Coudée ou Forme en V

5	0	$AX_5$	<p><math>AX_5</math> Trigonal bipyramidal</p>	$\alpha = 120^\circ$ $\beta = 90^\circ$	<b>Bipyramide trigonale</b>
4	1	$AX_4E_1$	<p><math>AX_4E_1</math> Seesaw</p>	$\alpha < 120^\circ$ $\beta < 90^\circ$	<i>Croix-V</i>
3	2	$AX_3E_2$	<p><math>AX_3E_2</math> T-shaped</p>	$\alpha < 90^\circ$	<i>Forme en T</i>
2	3	$AX_2E_3$	<p><math>AX_2E_3</math> Linear</p>	$\alpha = 180^\circ$	<i>Linéaire</i>
Examples: $PF_5, AsF_5, SOF_4$					
Examples: $SF_4, XeO_2F_2, IF_4^+, IO_2F_2^-$					
Examples: $ClF_3, BrF_3$					
Examples: $XeF_2, I_3^-, IF_2^-$					
6	0	$AX_6$	<p><math>AX_6</math> Octahedral</p>	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$	<b>Octaèdre</b>
5	1	$AX_5E_1$	<p><math>AX_5E_1</math> Square pyramidal</p>	$\alpha < 90^\circ$ $\beta < 90^\circ$	<i>Pyramide carrée</i>
4	2	$AX_4E_2$	<p><math>AX_4E_2</math> Square planar</p>	$\alpha = 90^\circ$	<i>Plan carré</i>
Examples: $SF_6, IOF_5$					
Examples: $BrF_5, TeF_6^-, XeOF_4$					
Examples: $XeF_4, IO_4^-$					

**Exemples :**

