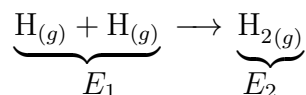


# 1 Le modèle de Lewis de la liaison chimique

Des atomes s'associent pour donner des molécules :



$E_2 < E_1$  : La molécule  $\text{H}_2$  est plus stable que les deux atomes H à l'état isolé. La variation d'énergie  $\Delta E$  représente l'énergie de la liaison H–H.

## 1.1 Règle de l'octet

Un atome ou un ion qui présente une structure électronique similaire à celle des gaz rares en  $S^2P^6$  (8 électrons = octet sur sa couche de valence) présentera une stabilité particulièrement importante.

**" Pour former un ensemble stable, les atomes tendent à échanger des électrons de façon à acquérir la configuration électronique des gaz rares.**

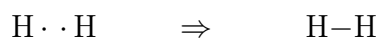
## 1.2 Nature de la liaison chimique

Dans le modèle de Lewis, la liaison chimique entre deux atomes résulte de la mise en commun d'un doublet d'électrons. Il existe deux manières de former une liaison :

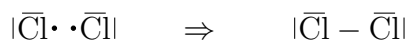
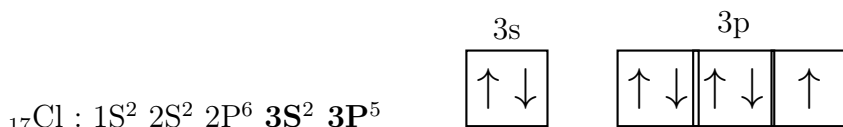
**a-** chaque atome fournit un électron célibataire, on parle de liaison de covalence normale.

**Exemples :**

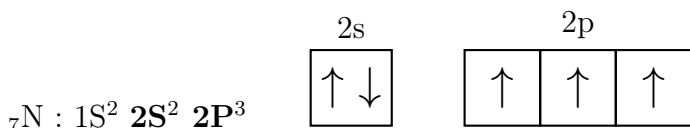
1) molécule  $\text{H}_2$

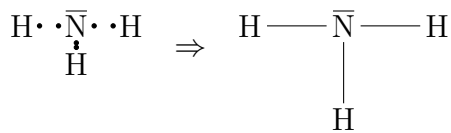


2) molécule  $\text{Cl}_2$

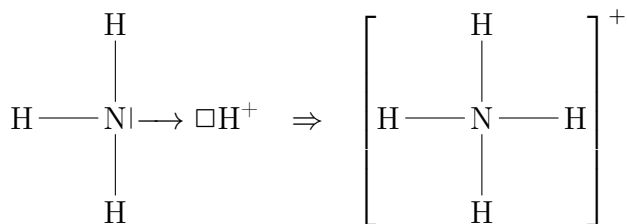


3) molécule  $\text{NH}_3$





**b-** un atome fournit un doublet et l'autre atome le reçoit dans une case vide, on parle alors de liaison de covalence dative ou de liaison de coordination.



**Remarques :**

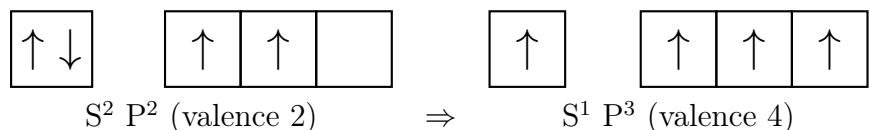
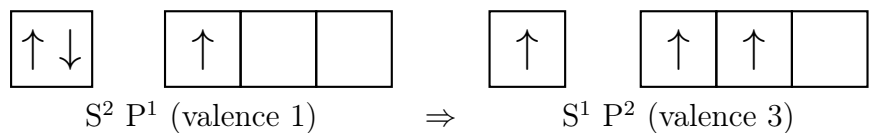
- Ces deux types de liaisons sont totalement identiques et indiscernables.
- Il peut arriver que deux atomes s'unissent entre eux par plusieurs liaisons simultanément, on parle alors de liaisons multiples. Il existe seulement trois types de liaisons : simple, double et triple qu'on symbolise par des traits.

**Exemples :**

- Liaison simple :  $\text{Cl}_2 \Leftrightarrow |\bar{\text{Cl}} - \bar{\text{Cl}}|$
- Liaison double :  $\text{O}_2 \Leftrightarrow \langle \text{O} = \text{O} \rangle$
- Liaison triple :  $\text{N}_2 \Leftrightarrow |\text{N} \equiv \text{N}|$

### 1.3 Notion de valence - Excitation des atomes

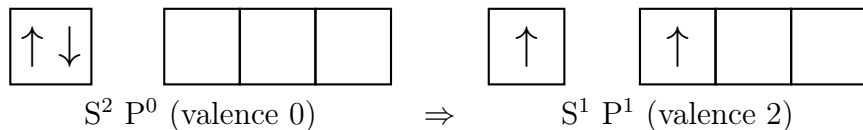
La valence correspond le plus souvent au nombre d'électrons célibataires présent sur la couche de valence de l'élément étudié. La valence d'un atome peut être modifiée par l'utilisation des niveaux excités, ce qui facilitera la formation des liaisons désirées.



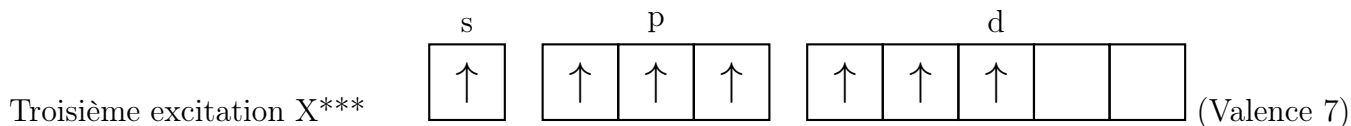
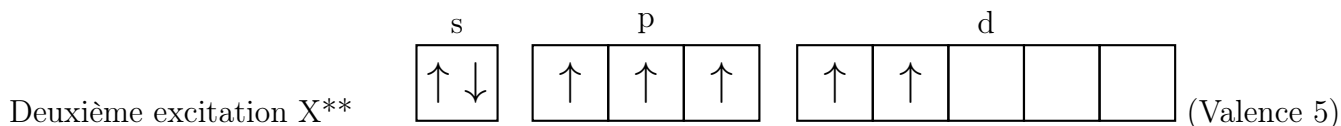
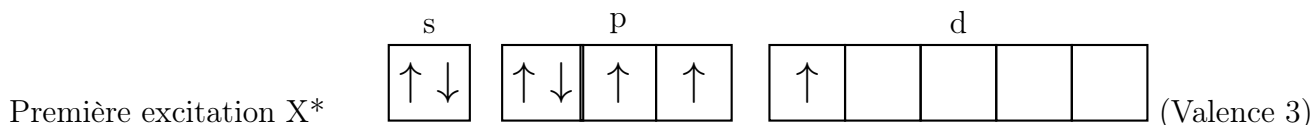
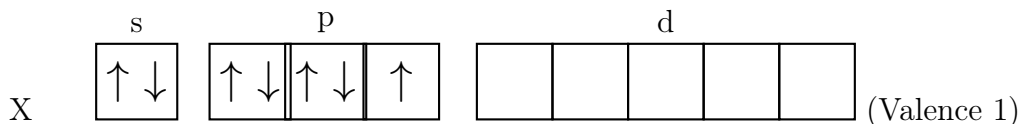
Un autre grand type d'excitation consiste à faire intervenir un niveau vide de la couche de valence (le plus souvent des cases P ou d).

**Exemples :**

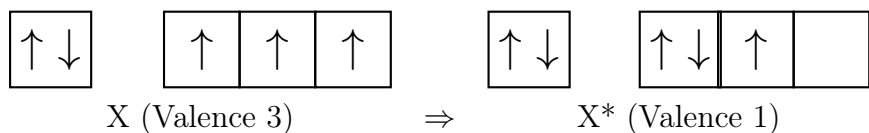
– Les alcalino - terreux :



– Les halogènes (à partir de la troisième période)



**Remarque :** Il est quelquefois intéressant de diminuer la valence. Au lieu de désappairer des doublets pour obtenir des électrons célibataires, il est possible d'appairer des électrons célibataires pour obtenir des doublets.



### 1.4 Diagramme de Lewis des molécules et des ions moléculaires

Il est possible de déterminer beaucoup plus rapidement le schéma de Lewis moléculaire en utilisant les règles suivantes :

1. On suppose que l'atome central peut utiliser tous les électrons présents sur sa couche de valence pour contracter des liaisons avec les atomes latéraux. Cela revient à supposer qu'il existe un hypothétique état excité dans lequel tous les électrons de l'atome central sont célibataires. On pourra alors construire la molécule uniquement avec des liaisons de covalence normales. On compte donc tous les électrons de la couche de valence de l'atome central. Soit C ce nombre.

- Dans le cas des ions moléculaires la charge de l'ion est supposée être celle de l'atome central. On ajoute donc autant d'électrons à l'atome central qu'il y a de charges négatives. Inversement on enlève autant d'électrons à l'atome central qu'il y a de charges positives. On ajoute (ou enlève) donc la charge  $Q$  de l'ion au nombre  $C$  trouvé précédemment. Soit  $N$  le nombre trouvé.  $N = C + (\text{ou } -) Q$
- On suppose que les atomes latéraux n'utilisent que leurs électrons célibataires pour se lier à l'atome central. Cela revient à dire qu'ils s'unissent à lui par une liaison simple s'il possède 1 électron célibataire, double s'ils en possèdent 2 et triple s'ils en possèdent 3.
- Sur les hypothèses précédentes on construit un premier schéma de Lewis moléculaire, faisant apparaître les diverses liaisons simples ou multiples unissant l'atome central aux autres atomes.
- On dénombre ensuite les électrons appartenant à l'atome central engagés dans des liaisons. Ce nombre est égal au nombre total des liaisons puisqu'on a supposé qu'il n'y avait que des liaisons de covalence normales dans lesquelles chaque atome fournit un électron. Soit  $L$  le nombre trouvé.
- On retranche ensuite le nombre total des électrons de liaison  $L$  du nombre total d'électrons de l'atome central  $N$ . Le nombre  $E$  obtenu correspond au nombre d'électrons de l'atome central non utilisés pour des liaisons.  $E = N - L$ . Il suffit de diviser ce nombre par deux pour obtenir le nombre de doublets libres de l'atome central.
- On complète ensuite le schéma de Lewis moléculaire écrit précédemment en y faisant figurer les doublets libres de l'atome central ainsi que ceux des atomes latéraux. On y fait aussi figurer les éventuelles charges formelles.
- Le schéma obtenu correspond souvent à une forme mésomère de faible poids statistique, voire à une forme impossible. On corrigera donc le schéma obtenu par des déplacements électroniques judicieux pour obtenir une forme plus représentative à haut poids statistique.

## Exemples

$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{O}_3$
$C=5, Q=1, N=6, L=6, E=0$ pas de doublet libre	$C=6, Q=2, N=8, L=8, E=0$ pas de doublet libre	$C=6, Q=0, N=6, L=4, E=2$ un doublet libre

## 2 La liaison covalente polarisée, moment dipolaire et caractère ionique partielle de la liaison

### 2.1 La liaison covalente polarisée

Quand une liaison est formée entre deux atomes différents, le doublet d'électrons a tendance à se rapprocher de l'atome le plus électronégatif. La liaison n'est pas symétrique, l'atome le plus électronégatif reçoit un excès d'électrons et acquiert donc une charge négative. Inversement l'autre atome perd des électrons et acquiert une charge positive. La molécule est alors un dipôle électrique, on dit que la liaison est polarisée.

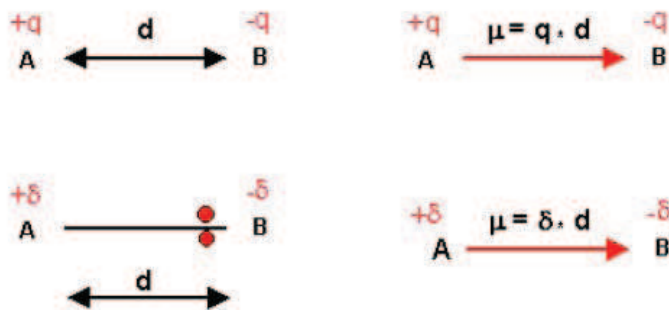


La charge  $\delta$  doit normalement être exprimée en Coulombs (C), en pratique on utilise très souvent comme unité la charge  $e$  de l'électron (soit  $1,6 \cdot 10^{-19}$  C). Les charges  $\delta$  (exprimées en unité  $e$ ) ne sont pas des charges entières, ces charges sont totalement différentes des charges formelles des schémas de Lewis moléculaires et ne doivent pas être confondues avec elles.

## 2.2 Moment dipolaire

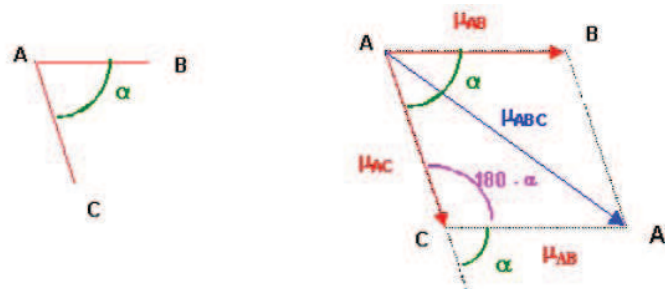
La liaison polarisée possède un moment dipolaire  $\mu$ , ce moment dipolaire est une grandeur vectorielle caractérisé par :

- direction : celle de la liaison
- sens : du pôle (+) vers le pôle (-).
- Norme ou intensité :  $\mu = q \times d$  ( $q$  : charge électrique,  $d$  : distance séparant les 2 charges)



L'unité internationale du moment dipolaire est le Coulomb.mètre ( $C \cdot m$ ). En pratique on utilise souvent une unité plus adaptée le Debye ( $D$ ). La conversion est la suivante :  $1D = 3,33 \cdot 10^{-30} C \cdot m$ .

Pour les molécules polyatomique les moments dipolaires des liaisons s'ajoutent vectoriellement, on peut ainsi calculer à priori le moment dipolaire global d'une molécule si l'on connaît les moments dipolaires partiels associés à chaque liaison.



Théorème de Pythagore généralisé : Triangle  $ACA'$

$$\mu_{ABC}^2 = \mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 - 2\mu_{AB} \cdot \mu_{AC} \cdot \cos(180 - \alpha)$$

$$\mu_{ABC}^2 = \mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 + 2\mu_{AB} \cdot \mu_{AC} \cdot \cos \alpha$$

$$\mu_{ABC} = \sqrt{\mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 + 2\mu_{AB} \cdot \mu_{AC} \cdot \cos \alpha}$$

**Remarque :** Cette méthode est assez approximative. D'une part les moments dipolaires de liaisons donnés par les tables ne sont que des valeurs moyennes, d'autre part l'environnement influe sur leur leurs valeurs. Ainsi la présence de doublets libres modifie parfois sensiblement la valeur des moments dipolaires globaux, en effet le doublet libre possède lui aussi son propre moment dipolaire partiel et il faudrait normalement en tenir compte dans le calcul du moment global. Dans la pratique on néglige cet effet et on ne tient pas compte des doublets libres ce qui peut parfois modifier sensiblement le résultat.

## 2.3 Caractère ionique partielle de la liaison

- Une liaison entre deux atomes identiques ne sera pas polarisée (sauf effet important de l'environnement), cette liaison sera purement covalente et ne possédera, ni moment dipolaire, ni charges partielles.
- Une liaison entre deux atomes d'électronégativités très différentes sera au contraire très polarisée et présentera un fort moment dipolaire et des charges partielles importantes. A la limite la charge partielle pourra atteindre la valeur 1 qui correspond au transfert total du doublet électronique d'un atome sur l'autre. On obtient alors deux ions, on a affaire à une liaison purement ionique.
- Si l'électronégativité des atomes impliqués dans la liaison est peu différente on aura bien évidemment une situation intermédiaire.

**On exprime l'ionicté d'une liaison par son pourcentage d'ionicté.**

Sa détermination nécessite la connaissance du moment dipolaire de liaison et de la longueur de celle-ci.

Il se calcule de la manière suivante :

Moment dipolaire expérimentale :  $\mu_{exp} = q \times d$

Moment dipolaire théorique :  $\mu_{th} = e \times d$

Caractère ionique partiel :  $\delta = \frac{\mu_{exp}}{\mu_{th}} = \frac{q}{e}$

Pourcentage d'ionicté (de caractère ionique) :  $\%I = 100 \times \delta = 100 \times \frac{q}{e} = 100 \times \frac{\mu(C \cdot m)}{e(C) \times d(m)}$

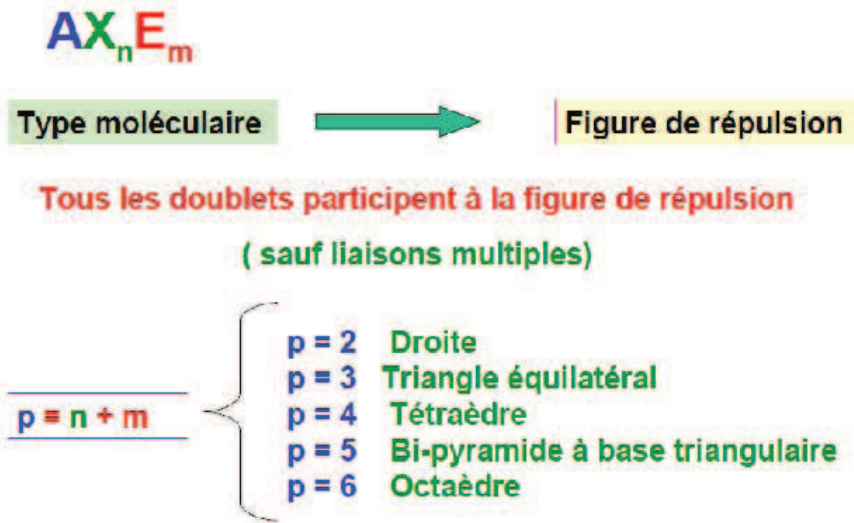
## 3 La géométrie des molécules

### 3.1 Méthode V.S.E.P.R. (Répulsion des paires électroniques de la couche de valence)

Cette méthode mise au point par GILLESPIE permet de prévoir la forme géométrique des molécules à partir de leur schéma de LEWIS moléculaire. Ce dernier permet de connaître le nombre de doublets entourant l'atome central et par la même, **la figure de répulsion** correspondante (les doublets électroniques étant chargés négativement se repoussent et vont se placer de manière à être le plus éloigné possible les uns des autres) et donc déduire **la géométrie moléculaire**.

Nous allons distinguer plusieurs **types moléculaires** conduisant à des géométries différentes selon le nombre total de doublets entourant l'atome central.

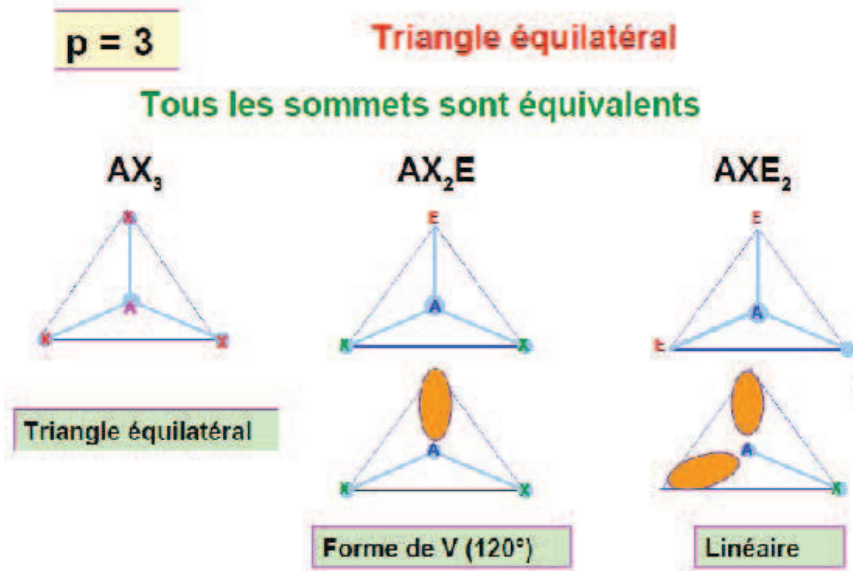
Un type moléculaire sera décrit par le symbolisme suivant :  $AX_nE_m$ , A désigne l'atome central, n est le nombre d'atomes directement liés à l'atome central, m est le nombre de doublets libres de l'atome central. Selon la valeur de  $p=n+m$ , on aura les figures de répulsion suivantes :



### 3.2 Les différentes formes géométriques des molécules

La connaissance de la figure de répulsion n'est pas tout à fait suffisante pour connaître la géométrie de la molécule, en effet les doublets libres participent à la figure de répulsion mais pas directement dans la forme de la molécule qui va être déterminée par l'orientation relative des liaisons.

- P=2 Droite
- P=3 Figure de Répulsion : Triangle équilatéral ; 3 angles de 120° ; figure plane ; tous les sommets sont équivalents



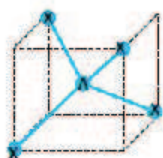
- P=4 Figure de Répulsion : Tétraèdre ; angles de 109° 27' ; figure inscrite dans un cube ; tous les sommets sont équivalents

**p = 4**

### Tétraèdre

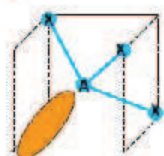
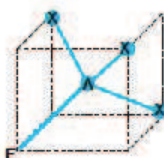
Tous les sommets sont équivalents

$AX_4$



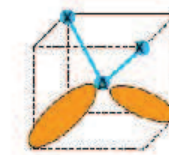
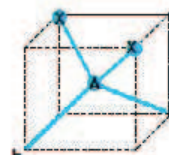
Tétraèdre

$AX_3E$



Pyramide base triangle

$AX_2E_2$



Forme de V (109,5°)

- P=5 Figure de Répulsion : Bi-pyramide à base triangulaire; angles de 120° et de 90° ; les sommets ne sont pas équivalents : sommets de type équatorial et sommets de type axial.

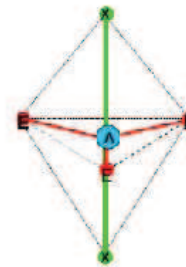
**p = 5**

### Bi-pyramide à base triangle

2 types de sommets

Axiaux

Equatoriaux

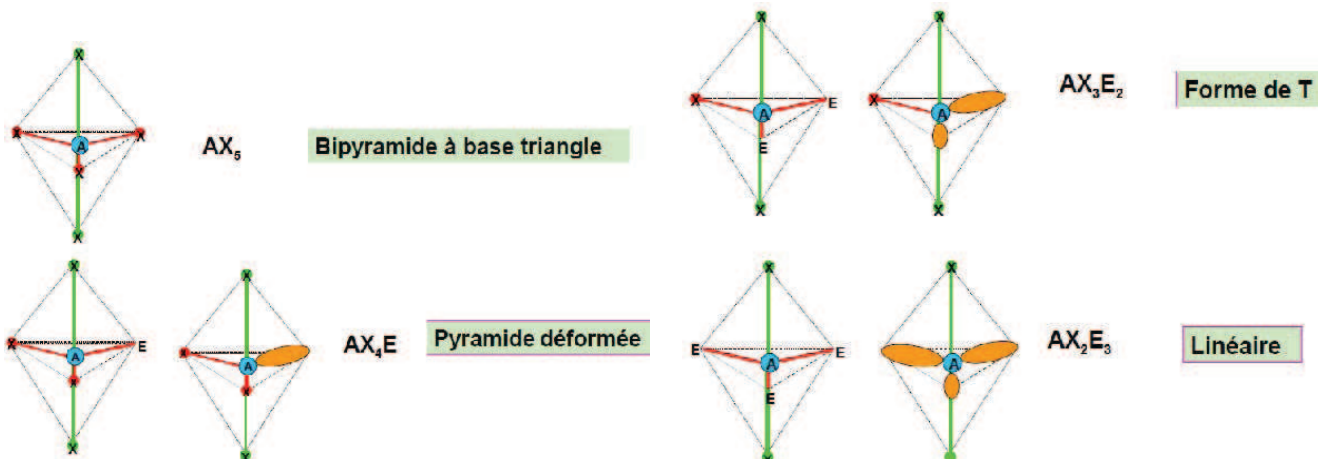


Les positions ne sont plus équivalentes

Les doublets libres E se placeront toujours prioritairement en position Equatoriale

Un doublet libre est plus « encombrant » qu'un doublet de liaison.

En équatorial il y a des angles de 120° et donc plus de place qu'en axial (90°)





- P=6 Figure de Répulsion : Octaèdre ; angles de 90° ; tous les sommets sont équivalents

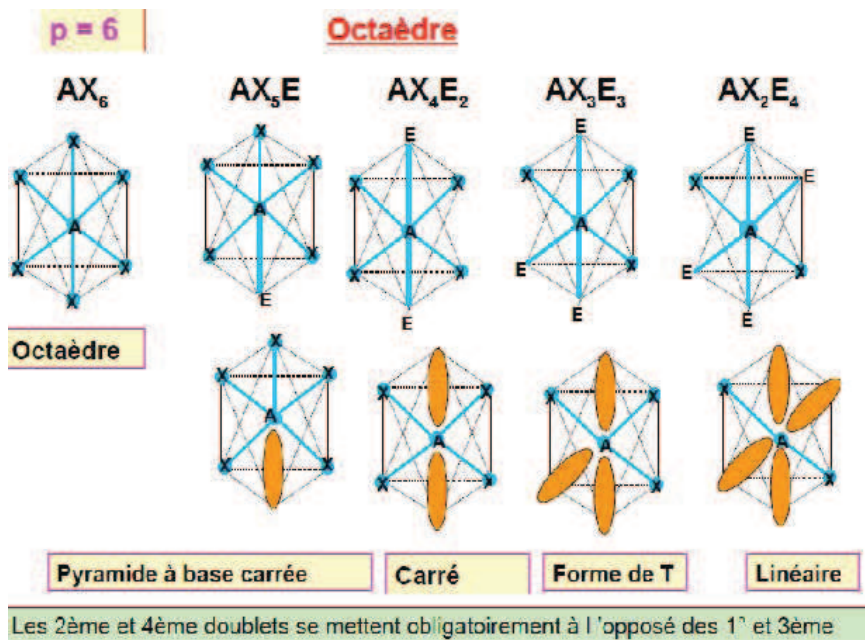


Tableau récapitulatif :

p	n	m	type	Figure de répulsion	Géométrie	Angles	Exemples
2	2	0	AX <sub>2</sub>	Droite	Linéaire	180	<u>BeCl<sub>2</sub></u> , <u>CO<sub>2</sub></u> , <u>HCN</u>
2	1	1	AXE	Droite	Linéaire	180	
3	3	0	AX <sub>3</sub>	Triangle équilatéral	Triangle équilatéral	120	<u>BF<sub>3</sub></u> , <u>AlCl<sub>3</sub></u>
3	2	1	AX <sub>2</sub> E	Triangle équilatéral	Coudée Forme de V	120	<u>SO<sub>2</sub></u> , <u>SnCl<sub>2</sub></u> , <u>O<sub>3</sub></u>
3	1	2	AXE <sub>2</sub>	Triangle équilatéral	Linéaire	180	
4	4	0	AX <sub>4</sub>	Tétraèdre	Tétraèdre	109,5	<u>CH<sub>4</sub></u> , <u>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></u> , <u>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></u>
4	3	1	AX <sub>3</sub> E	Tétraèdre	Pyramide déformée	109,5	<u>NH<sub>3</sub></u> , <u>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></u>
4	2	2	AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	Tétraèdre	Coudée Forme de V	109,5	<u>H<sub>2</sub>O</u> , <u>H<sub>2</sub>S</u>
4	1	3	AXE <sub>3</sub>	Tétraèdre	Linéaire	180	

p	n	m	type	Figure de répulsion	Géométrie	Angles	Exemples
5	5	0	AX <sub>5</sub>	Bi-pyramide triangle	Bi-pyramide triangle	120 et 90	<u>P</u> Cl <sub>5</sub>
5	4	1	AX <sub>4</sub> E	Bi-pyramide triangle	Pyramide déformée	120 et 90	<u>S</u> F <sub>4</sub> , <u>Te</u> Cl <sub>4</sub>
5	3	2	AX <sub>3</sub> E <sub>2</sub>	Bi-pyramide triangle	Forme de T	90	<u>I</u> Cl <sub>3</sub> , <u>Cl</u> F <sub>3</sub>
5	2	3	AX <sub>2</sub> E <sub>3</sub>	Bi-pyramide triangle	Linéaire (3 atomes)	180	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> , <u>Xe</u> F <sub>2</sub> , ICl <sub>2</sub> <sup>-</sup>
5	1	4	AXE <sub>4</sub>	Bi-pyramide triangle	Linéaire (2 atomes)	180	
6	6	0	AX <sub>6</sub>	Octaèdre	Octaèdre	90	<u>S</u> F <sub>6</sub>
6	5	1	AX <sub>5</sub> E	Octaèdre	Pyramide carrée	90	<u>Br</u> F <sub>5</sub> , <u>I</u> F <sub>5</sub>
6	4	2	AX <sub>4</sub> E <sub>2</sub>	Octaèdre	Carrée (plane)	90	<u>Xe</u> F <sub>4</sub> , BrF <sub>4</sub> <sup>-</sup>
6	3	3	AX <sub>3</sub> E <sub>3</sub>	Octaèdre	Forme de T	90	
6	2	4	AX <sub>2</sub> E <sub>4</sub>	Octaèdre	Linéaire	180	