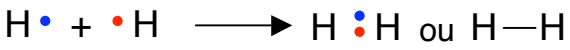
Modèle simplifié de la liaison covalente

1. Théorie de Lewis

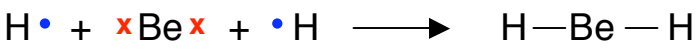
La liaison chimique résulte de la mise en commun de deux électrons de valence.

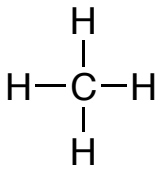
1.1. Paires de liaison, paires libres



Les électrons assurant la liaison forment **une paire de liaison** ou **paire liée**.

Si un atome possède plus d'un électron de valence, il peut former plusieurs liaisons:

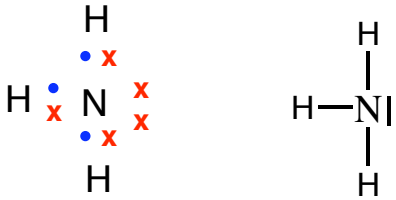




→ ne représente que la répartition des liaisons dans la molécule

→ ne donne aucune indication sur la géométrie spatiale de la molécule.

Si un atome engage moins d'électrons qu'il n'a d'électrons de valence, il reste alors des électrons qui ne participent pas aux liaisons et sont appelés **électrons non liants**.
Ces électrons forment une ou plusieurs **paires libres** et restent localisés sur l'atome.

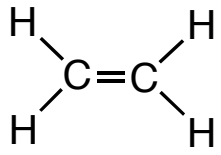


Le schéma représentant l'ensemble des liaisons et des paires libres au sein d'une molécule :

structure de Lewis de la molécule

Cours V. Fritsch

Plusieurs paires d'électrons peuvent être mises en commun entre deux atomes:



éthylène

acétylène

Plus les liaisons sont nombreuses, plus les atomes sont fortement liés.

→ distance plus courte entre les atomes.

Longueur C - C: 1,2 Å dans l'acétylène
1,34 Å dans l'éthylène
1,54 Å dans l'éthane

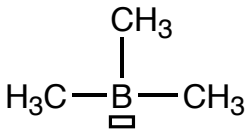
Energie pour rompre C - C: 834 kJ $mole^{-1}$ dans l'acétylène
623 kJ $mole^{-1}$ dans l'éthylène
351 kJ $mole^{-1}$ dans l'éthane

1.2. Règle de l'octet

La stabilité maximale d'une molécule est obtenue lorsque chaque atome de la 2ème et 3ème période est entouré de quatre paires d'électrons (libres ou liées). Les atomes de la 1ère période ne cherchent à s'entourer que d'une seule paire.

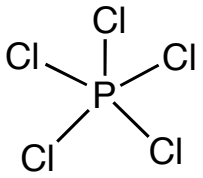
Exceptions:

- composés déficients en électrons:
  - parfois impossible d'entourer de 4 paires d'électrons
  - on représente le déficit par une case vide.



triméthylborane

- composés hypervalents
  - à partir de la 3ème période, peuvent être entourés de plus de 4 paires d'électrons *(essentiellement de Si à Cl).*



1.3. Charges formelles

2 façons de former une liaison:

- chaque atome apporte un électron

  → *pas de perte ni de gain d'électron puisque la paire est partagée.*

$$A\bullet + \bullet B \longrightarrow A - B$$

- un atome apporte les 2 électrons de la liaison

  → *perte d'un électron pour celui qui en avait deux à l'état isolé;*
  → *gain d'un électron pour le partenaire qui n'en avait aucun;*
  → *apparition de charges formelles.*

$$A + :B \longrightarrow \overset{\ominus}{A} - \overset{\oplus}{B}$$

Calcul de la charge formelle:

- noter le nombre d'électrons de valence de chaque atome n_v
- noter le nombre d'électrons attribué à chaque atome n_e
- calculer la charge formelle = différence entre n_v et n_e

  - si charge formelle positive: défaut d'électrons
  - si charge formelle négative: excès d'électrons

cyanure d'hydrogène

$H-C\equiv N|$

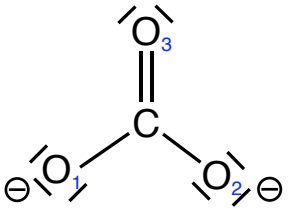
$|C\equiv \overset{\oplus}{N}-H$ ($\ominus$ sur C)

		paires liées	paires libres	n_e	n_v	CF
	H	1	0	1	1	0
$H-C\equiv N\|$	C	4	0	4	4	0
	N	3	1	5	5	0
	H	1	0	1	1	0
$\|C\equiv \overset{\oplus}{N}-H$ ($\ominus$ sur C)	C	3	1	5	4	-1
	N	4	0	4	5	+1

Cours V. Fritsch

1.4. Résonance (mésomérie)

Exemple: ion carbonate CO_3^{2-}



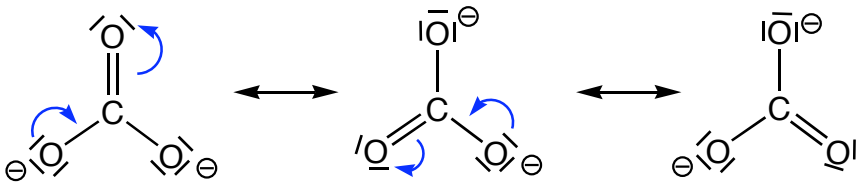
résultat expérimentaux: les 3 liaisons C-O sont équivalentes

→ la description par une seule structure de Lewis est incorrecte!

→ représentation à l'aide de trois structures de Lewis

→ l'ion carbonate est décrit par le mélange des trois formes

→ résonance entre les trois formes mésomères.



- aucune de ces structures prise individuellement n'a de réalité chimique
- une seule structure expérimentale dans laquelle les liaisons C-O sont égales.

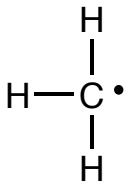
Sélection des formes mésomères

→ un grand nombre de formes mésomères est souvent possible
→ il faut éliminer celles dont la contribution est négligeable.

- respecter la règle de l'octet dans la mesure du possible
- faire apparaître le maximum de liaisons
- éviter l'apparition de charges formelles trop nombreuses.

1.5. <u>Les radicaux</u>

- pas toujours possible de regrouper les électrons par paires (libres ou liées)
- c'est le cas des molécules dont le nombre total d'électrons de valence est impair.



radical méthyle

Une molécule (ou un atome) possédant un nombre impair d'électrons de valence est dite paramagnétique.

2. Théorie de Gillespie

Théorie de la répulsion des paires électroniques de la couche de valence
(méthode V.S.E.P.R. **V**alence **S**hell **E**lectron **P**air **R**epulsion)

L'arrangement le plus stable sera celui qui minimise la répulsion des paires électroniques des couches de valence (qui les éloigne au maximum).

Principe:

les paires ou doublets électroniques de la couche externe de valence d'un atome central A se repoussent.

Méthode:

→ à partir de la structure de Lewis d'une molécule, on détermine:

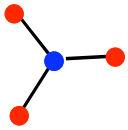
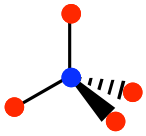
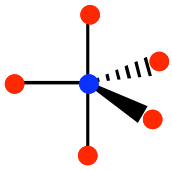
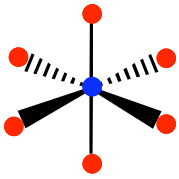
- le nombre **m** de paires liantes entre l'atome central A et les atomes liés X
- le nombre **n** de paires non liantes E de l'atome central.

la formule du composé est donc AX**m**E**n** et sa géométrie va dépendre des (**m**+**n**) paires électroniques

Remarques:

- les paires non liantes exercent une répulsion plus importante que les paires liantes
- les paires de liaisons multiples exercent une répulsion plus importante que les paires de liaisons simples.

La géométrie d'une molécule est déterminée par le souci de minimiser la répulsion électronique des couches de valence de l'atome central.

- 2 paires électroniques → structure linéaire
- 3 paires électroniques → triangle plan 
- 4 paires électroniques → tétraèdre 
- 5 paires électroniques → bipyramide à base triangulaire 
- 6 paires électroniques → octaèdre 

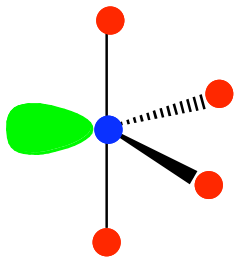
Cours V. Fritsch

S'il y a des paires électroniques libres dans la couche de valence, elles vont intervenir dans les formes spatiales des molécules.

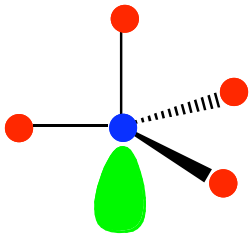
- ne sont pas aussi localisées que les paires électroniques des liaisons covalentes
- sont donc plus volumineuses qu'une paire électronique liante.

répulsion paire libre - paire libre
>
répulsion paire libre - paire liante
>
répulsion paire liante - paire liante

➡ dans une pyramide à base triangulaire, les paires libres pointent toujours vers les sommets équatoriaux (de façon à minimiser les interactions avec les autres ligands).

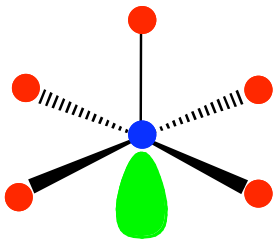


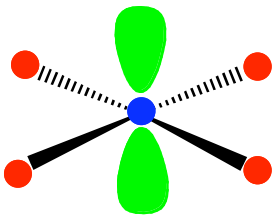
2 voisins à 90°



3 voisins à 90°

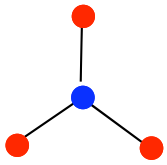
➡ dans un octaèdre, deux paires électroniques libres pointent vers deux sommets opposés (les 6 sommets de l'octaèdre sont équivalents).



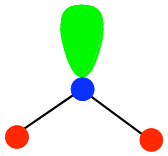


Cours V. Fritsch

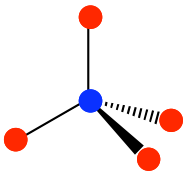
AX_2
Structure linéaire



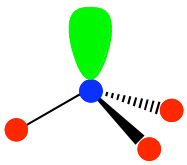
AX_3
Triangle plan



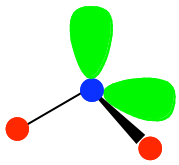
AX_2E
Structure angulaire



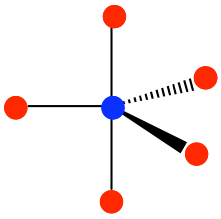
AX_4
Tétraèdre



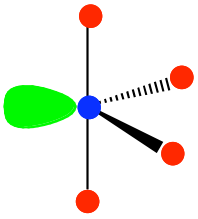
AX_3E
Pyramide trigonale



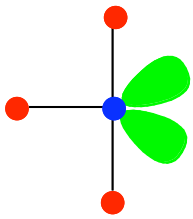
AX_2E_2
Structure angulaire



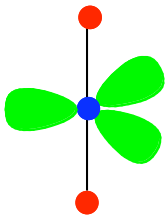
AX_5
Bipyramide trigonale



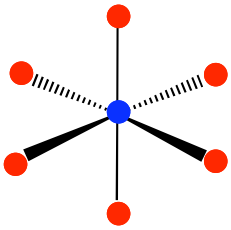
AX_4E
En forme de bascule



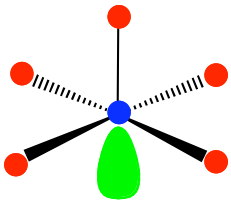
AX_3E_2
Structure en forme de T



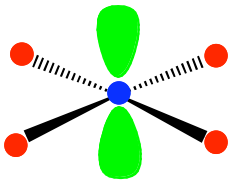
AX_2E_3
Structure linéaire



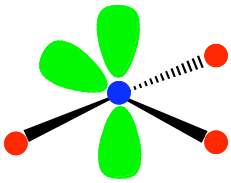
AX_6
Octaèdre



AX_5E
Pyramide à base carrée



AX_4E_2
Carré plan



AX_3E_3
Forme T

A atome central

X ligand

E paire électronique vide

Cours V. Fritsch

Moment dipolaire

Le moment dipolaire d'un système globalement neutre provient de l'existence de deux charges +q et -q localisées en deux points distincts de l'espace. C'est une grandeur vectorielle.

$$|\vec{\mu}| = q \times d$$

En chimie, $+q \longrightarrow -q$ (inverse en physique)

Unité: le Debye (D) 1D = 3,34 . 10^{-30} C m

atome isolé

ne présente pas de moment dipolaire permanent puisque le barycentre des charges négatives est en moyenne localisé au noyau où sont d'autre part regroupées les charges positives.

molécule diatomique homonucléaire (H_2, Cl_2, ...)

- les 2 électrons de liaison sont également distribués entre les 2 noyaux puisque les atomes ont la même électronégativité;
- le barycentre des charges + se trouve à égale distance des 2 noyaux, sur la droite qui les joint;
- le nuage électronique possède une symétrie de révolution / à cette droite et une symétrie / au plan perpendiculaire à cette droite, à mi-distance des noyaux. Les barycentres coïncident donc.

→ *la liaison est purement **covalente** et **non polaire***

lorsque les deux atomes liés sont différents:

il y a un excès de densité électronique sur le plus électronégatif (-δ)
et un défaut densité électronique (+δ) sur le moins électronégatif.

➡ *la liaison est* ***polaire***

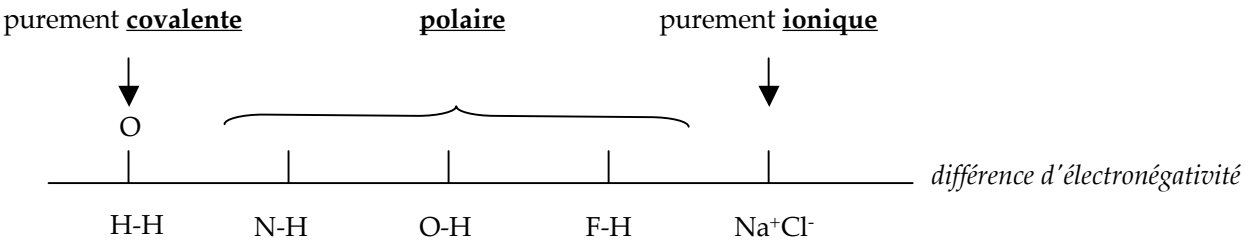
ex: $\overset{+\delta}{Li}—\overset{-\delta}{H}$ ⟶

lorsque la différence d'électronégativité entre les 2 atomes est grande:

la "paire de liaison" peut-être accaparée par le plus électronégatif.
La molécule est alors représentée par l'interaction de 2 ions (l'un + et l'autre -).

➡ *la liaison est purement* ***ionique***

(*ex:* NaCl, la cohésion du solide étant assurée par les interactions électrostatiques favorables entre Na^+ et Cl^-).



Caractère ionique partiel de la liaison polaire:

déterminé en calculant le rapport entre le moment dipolaire expérimental et et le moment dipolaire fictif qu'aurait la molécule si la liaison était purement ionique.

purement covalente — purement ionique

$$0 \leq \frac{\mu exp}{\mu ion} \leq 1$$

exemple: H-F $\mu exp = 1{,}82$ D d = 92 pm

si purement ionique: H^+F^- $\mu ion = q \times d = 1{,}6.10^{-19} \times 92.10^{-12} = 1{,}472.10^{-29}$ C.m

$= 4{,}41$ D

$\frac{\mu exp}{\mu ion} = 0{,}41$ ou 41%

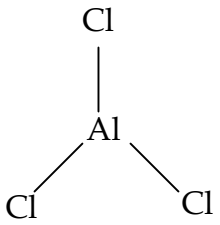
$\overset{\delta+}{H}—\overset{\delta-}{F}$ avec δ = 0,41

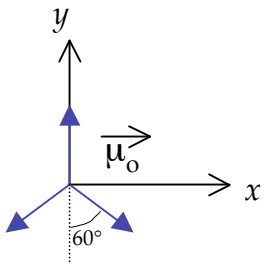
Cours V. Fritsch

Moment dipolaire d'une molécule polyatomique

Le moment dipolaire total provient de la combinaison vectorielle des moments dipolaires associés aux liaisons et éventuellement de la présence de paires libres.

exemple 1: $AlCl_3$





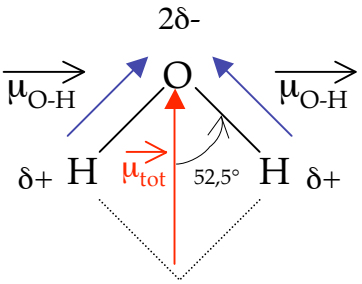
- chaque liaison Al-Cl est polaire (Al - électronégatif que Cl);
- $\vec{\mu}_{total} = \sum \vec{\mu}_{Al\text{-}Cl}$
- molécule trigonale plane : les 3 vecteurs forment des angles de 120° entre eux;
- si μ_o est la norme des vecteurs,

  la somme des projections des vecteurs sur l'axe des x est nulle
  $(0 + \mu_o\cos30° - \mu_o\cos30°)$
  la somme des projections des vecteurs sur l'axe des y est nulle
  $(\mu_o - \mu_o\cos60° - \mu_o\cos60°)$

  → $\mu_{total} = 0$ bien que chaque liaison soit polaire.

(rem.: la mise en évidence de μ_{exp}=0 est une preuve de la géométrie trigonale plane de cette molécule)

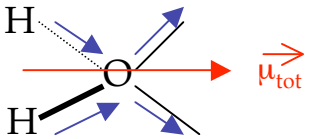
exemple 2: H_2O



μ_{obs} = 1,85 D
= $2(\mu_{O-H}\cos 52{,}5°)$

μ_{O-H} = 1,51 D (comprend la contribution des 2 paires libres de O)

- les deux moments dipolaires ne se compensent pas (molécule coudée);
- H_2O équivalente à un dipôle dont la charge - serait sur O et la charge + serait sur un point virtuel, équidistant des deux H;
- il faut considérer les paires libres portées par O ⟶ créent 2 moments dipolaires



⟹ ***μ_{total} provient de la polarité des liaisons et de la présence des paires libres sur O***