

# MODÈLE DE LEWIS DES MOLÉCULES ET DES IONS

## 1 ASSOCIATION D'ATOMES : MOLÉCULES ET IONS

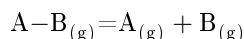
### 1.1 Stabilité des structures polyatomiques

Les atomes sont liés entre eux pour former des molécules ou des ions par des forces dites **intramoléculaires**.

- Une **molécule** est une entité **polyatomique** (constituée de plusieurs atomes) **neutre**.
- Un **ion** est une entité **chargée**. Si cette charge est **positive**, on parle de **cation** ; si elle est **négative**, on parle d'**anion**.

Ces structures polyatomiques maintenues par des forces intramoléculaires existent car elles sont plus stables que les atomes isolés les uns des autres. Cette stabilité des édifices polyatomiques est caractérisée par l'**énergie de liaison**. Cette grandeur est une mesure de l'énergie à fournir pour rompre la liaison entre deux atomes d'une molécule ou d'un ion.

On appelle **énergie de liaison** l'énergie à fournir à une mole de matière pour casser une liaison existant entre deux atomes A et B. Toutes les espèces sont en phase gazeuse. Elle est notée  $D_{AB}$  et s'exprime en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Elle est associée à la transformation suivante :



Exemples d'énergie de liaison dans des molécules diatomiques

Liaison	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	HF	HCl	HBr
$D_{AB}$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	432	494	942	155	240	565	428	362

**Remarque :** On retiendra que l'énergie de liaison entre deux atomes est de l'ordre de quelques centaines de  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , et qu'elle varie de manière significative selon la liaison considérée.

### 1.2 Liaison chimique

L'idée de LEWIS est que l'**échange des électrons de valence** des atomes est à la base de la force intramoléculaire qui lie les atomes entre eux au sein d'un édifice moléculaire. Il propose de symboliser cette **liaison** par un trait horizontal entre les deux atomes A et B : A-B.

La liaison chimique entre deux atomes A et B est due au **partage de deux électrons** et est symbolisée par un trait horizontal entre les deux atomes : A-B.

### 1.3 Règle de l'octet

La raison de cette stabilité particulière des édifices moléculaires peut être comprise en observant tout d'abord les composés monoatomiques stables.

**Composés monoatomiques stables :** Les composés monoatomiques stables sont nombreux dans la nature, par exemple : l'argon Ar, les ions chlorures  $\text{Cl}^-$ , les ions sodium  $\text{Na}^+$ , les ions calcium  $\text{Ca}_2^+$ .

Tous ces composés possèdent  $2 + 6 = 8$  électrons de valence. Cet ensemble s'appelle un **octet** et correspond à des sous-couches  $s$  et  $p$  totalement remplies, ce qui est un facteur de stabilité comme nous l'avons vu dans le cours précédent.

**Composés moléculaires stables :** En considérant la liaison chimique comme un partage de deux électrons et suite à l'observation d'une configuration électronique particulière pour les composés monoatomiques, nous pouvons proposer la **règle de l'octet** :

Pour la plupart des composés moléculaires stables constitués d'atomes des blocs  $s$  et  $p$ , chaque atome partage autant d'électrons que nécessaire pour s'entourer de son octet.

Cette règle n'est pas universelle, mais elle décrit bien la construction de très nombreux édifices polyatomiques. Elle comporte des exceptions importantes :

- Les composés **déficients** en électrons pour lesquels des atomes s'entourent de moins d'un octet d'électrons.
- Les composés **hypervalents** pour lesquels des atomes s'entourent de plus d'un octet d'électrons.

**Remarque :** Les atomes de la première période de la classification périodique (H et He) n'obéissent pas à la règle de l'octet mais à la **règle du duet**, car la couche de valence de ces atomes est la couche  $1s$  et ne peut contenir que deux électrons.

## 2 MODÈLE DE LEWIS DES MOLÉCULES ET DES IONS

Le modèle de LEWIS est particulièrement bien adapté aux éléments des blocs  $s$  et  $p$ . On peut bien sûr décrire les éléments des blocs  $d$  et  $f$  grâce à ce modèle, mais il ne permet pas de rendre compte des propriétés chimiques et physiques de ces éléments de façon satisfaisante.

### 2.1 Symboles de LEWIS

Dans une molécule, chaque atome des blocs  $s$  et  $p$  dispose de quatre orbitales atomiques pouvant contenir zéro, un ou deux électrons. Le partage de deux électrons (doublet) entre deux atomes est symbolisé, comme nous l'avons vu, par un trait entre ces deux atomes. Mais tous les électrons de valence ne peuvent pas être symbolisés de cette manière : certains ne sont pas partagés, certains peuvent être seuls dans une orbitale, et certaines orbitales de la couche de valence peuvent être vides.

### 2.2 Nombre total d'électrons et de paires de valence

La représentation de LEWIS d'une molécule ou d'un ion modélise l'ensemble des électrons de valence de chacun de ses atomes et des électrons dus aux charges de l'ion. Il faut donc commencer par les compter.

Soit une molécule ou un ion de formule générale  $[X_i]^z$  constituée de  $n$  atomes  $X_i$  et porteur d'une charge totale  $z$  ( $z > 0$  pour un cation,  $z < 0$  pour un anion et  $z = 0$  pour une molécule).

Par exemple, pour les ions carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $X_1 = \text{C}$ ,  $X_2 = \text{O}$ ,  $X_3 = \text{O}$ ,  $X_4 = \text{O}$  et  $z = -2$ .

Soient  $n_{Vi}$  le nombre d'électrons de valence de l'atome  $X_i$ ,  $N_V$  le nombre total d'**électrons de valence** de la molécule ou de l'ion et  $P_V$  le nombre total de **paires de valence** de la molécule. Nous avons alors :

$$N_V = \left( \sum_i^n n_{Vi} \right) - z$$

$$P_V = E \left[ \frac{1}{2} \left( \left( \sum_i^n n_{Vi} \right) - z \right) \right]$$

où  $E[x]$  est la partie entière de  $x$ .

## 2.3 Représentation de LEWIS des molécules simples

La représentation de LEWIS indique tous les électrons de valence de manière à respecter la règle de l'octet pour tous les atomes (éventuellement la règle du duet pour l'hydrogène), dans la mesure du possible.

Il faut néanmoins, pour donner une représentation fidèle de la molécule, connaître l'enchaînement des atomes dans cette molécule. En général, cet enchaînement ne peut pas être prédit par le modèle de LEWIS, mais il peut être déterminé par des techniques de caractérisations spectroscopiques ou chimiques.

**Exemple :** pour la molécule d'eau  $\text{H}_2\text{O}$ ,

- l'enchaînement est H-O-H (c'est la seule possibilité)
- la molécule possède  $P_V = 4$  paires de valence
- chaque atome d'hydrogène est entouré d'une paire de valence pour satisfaire la **règle du duet**
- l'atome d'oxygène est entouré de deux paires liantes et il faut donc compléter avec deux paires non-liantes (c'est à dire non partagées). Ainsi l'atome d'oxygène respecte bien la **règle de l'octet**.

Nous allons maintenant étudier la représentation des molécules plus complexes selon le modèle de LEWIS.

## 2.4 Liaisons multiples

Prenons l'exemple du diazote  $\text{N}_2$  : il possède  $P_V = (5 \times 2)/2 = 5$  paires de valence à répartir. Une paire d'électron lie les deux atomes d'azotes, il en reste donc quatre à répartir sur deux atomes. Ceci ne permettrait pas de satisfaire la règle de l'octet pour les deux atomes d'azote.

De plus, l'expérience montre que la liaison azote-azote ( $d = 110 \text{ pm}$ ,  $D = 942 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) est beaucoup plus courte et beaucoup plus difficile à rompre qu'une liaison chlore-chlore par exemple ( $d = 199 \text{ pm}$ ,  $D = 240 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Pour cette raison, on peut représenter la molécule en faisant apparaître plus d'une paire d'électrons liant deux atomes dans une molécule :

- |   |
|---|
| <ul style="list-style-type: none"><li>— on parle de <b>liaison double</b> lorsque les atomes sont liés par deux paires d'électrons (deux paires liantes),</li><li>— et de <b>liaison triple</b> lorsqu'ils sont liés par trois paires d'électrons (trois paires liantes).</li></ul> |
|---|

Ainsi pour le diazote, afin que chaque atome d'azote respecte la règle de l'octet, trois paires doivent être partagées par les deux atome. La liaison azote-azote dans la molécule de diazote est donc qualifiée de **liaison triple**.

Distances interatomiques  $d$  et énergies de liaison  $D$  dans quelques molécules

Molécule	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	$\text{HN}=\text{NH}$	$\text{N}\equiv\text{N}$
$d$ pm	154	134	120	145	125	110
$D$ kJ · mol <sup>-1</sup>	346	602	835	167	418	942

**Remarque :** L'**indice de liaison**, noté  $I$ , d'une liaison chimique entre deux atomes est défini comme le nombre de paires d'électrons mis en commun pour assurer la liaison entre deux atomes. Cela permet de corréler l'indice de liaison à des critères géométriques et énergétiques : lorsque l'indice de liaison augmente entre deux atomes, la distance interatomique  $d$  diminue et l'énergie de liaison  $D$  augmente.

## 2.5 Composés déficients en électrons

Prenons maintenant l'exemple du trihydruure de bore  $\text{BH}_3$ . Cette molécule possède  $N_V = 3 + 3 \times 1 = 6$  électrons de valence, donc trois paires de valence. Ce nombre est insuffisant pour que l'atome de bore puisse respecter la règle de l'octet. Seules trois orbitales du bore sont donc occupées. Il reste une **orbitale vide**, qui est symbolisée par une **lacune électronique**.

## 2.6 Charges formelles

### 2.6.1 Cas des ions monoatomiques

Les ions peuvent aussi être décrits par le modèle de LEWIS avec l'introduction de la charge  $+$  ou  $-$ . Ainsi l'anion chlorure possède  $N_V = 7 - (-1) = 8$  électrons de valence, soit 4 paires de valence.

Pour cette représentation de LEWIS, il est intéressant d'introduire la notion de **charge formelle**, qui rend compte de la répartition des charges au sein de l'édifice polyatomique. Par exemple, dans le cas de l'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$ , la question se pose de l'attribution des charges à des atomes plutôt qu'à la structure dans son ensemble.

### 2.6.2 Calcul du nombre de charge formelle $c_F(X)$ d'un atome X

Cet excédent ou ce déficit d'électron est modélisé comme étant parfaitement localisé sur un atome du composé. Le modèle de LEWIS attribue une **charge formelle** aux atomes d'un édifice polyatomique, en comparant le nombre d'électrons de valence de l'atome seul  $n_V$  au nombre d'électrons de valence  $n_{Vm}$  dont s'est entouré l'atome dans la molécule.

Pour ce décompte, un doublet non liant est considéré comme appartenant totalement à l'atome, et compte donc pour deux électrons. En revanche, un doublet liant est partagé entre deux atomes, donc ne compte que pour un électron pour l'atome considéré. Notons que de ce fait, le décompte pour le calcul de la charge formelle est différent du décompte pour la règle de l'octet.

Le **nombre de charge formelle** de l'atome X dans une molécule ou un ion est l'entier  $c_F(X)$  tel que  $c_F(X) = n_V(X) - n_{V_m}(X)$ .

### 2.6.3 Séparation de charges dans une molécule

Même si une molécule n'est pas chargée, il peut être nécessaire de faire apparaître des charges formelles dans la représentation de LEWIS de la molécule. Par exemple, dans l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$ , les trois atomes d'oxygènes sont liés à l'atome d'azote central, et l'atome d'hydrogène est lié à un atome d'oxygène.

Bien que l'acide nitrique ne soit pas un ion, la représentation de LEWIS fait intervenir des charges formelles, dont la somme est bien sûr nulle. Cette situation est appelée **séparation de charge**. Elle est en général à éviter car considérée énergétiquement défavorable pour la stabilité de la structure, mais cela est parfois inévitable, comme c'est le cas de l'acide nitrique. Notons que pour obtenir une représentation de LEWIS satisfaisante, il faut minimiser le nombre de charges formelles dans la structure.