

Chapitre

Liaisons covalentes

3.1 Modèle de Lewis

3.1.1 Point de vu énergétique

Modèle de Lewis : Venu avant que l'on connaisse les OA, il ne peut pas être juste mais couvre 80% des molécules correctement.

Les atomes forment des liaisons chimiques car l'espèce chimique qui en résulte est plus stable que les atomes séparésⁱ. La formation des molécules est contrôlée par des critères de stabilité

Le but est d'avoir une énergie plus faible que les molécules séparées.

Il y a une déformation des nuages électroniques et les OA se recouvrent : il y a une mise en commun des électrons.

i Info

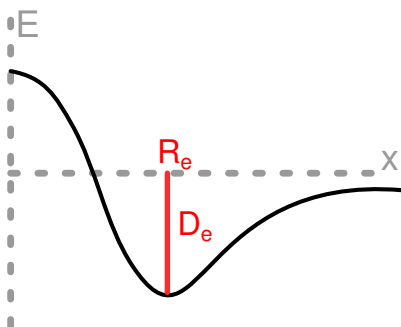
Lorsque les atomes ne sont pas liés, on parle de d'état dissocié



Exemple

H_2 est plus stable que les 2 atomes d'H isolés l'un de l'autre.

Avec R_e la distance d'équilibre intermédiaire pour la quelle les forces répulsives et attractives se balancent et D_e l'énergie de dissociation à fournir pour briser la liaison



3.1.2 Différentes types de liaison

C'est l'électronégativité qui contrôle le mode de partage des électrons

Éléments	$\Delta\chi$	Liaison
Métal/Non métal	> 2.0	Ionique
2 non métaux	< 0.6	Covalente non polarisée
2 non métaux	$2.0 > \Delta\chi > 0.6$	Covalente peu polarisée
2 métaux	Faible	Métallique
2 non métaux avec H	χ_A élevé	Hydrogène

3.1.3 Liaisons covalentes : modèle de Lewis



Théorème 1.1 : Définition d'une liaison covalente

Liaison chimique formée par la mise en commun de 2 électrons, chaque atome apportant un de ses électrons de valence à la liaison.

On représente par un trait les électrons mis en commun.

La mise en commun de 2 électrons forment un doublet d'électron ✗

La liaison covalente est représentée par le doublet d'e entre 2 atomes, on parle d'un doublet Liant.

✗ Difficulté

En méca Q, cela représente 2 électrons appariés dans une OA.



Théorème 1.2 : Électron célibataire

Un électron non apparié, représenté par un point. Certaines molécules en ont et se nomment des radicaux.

la formation de liaisons covalentes conduit à la formation d'une molécule



Théorème 1.3 : Molécule

un groupe défini indépendant (= non permutable) d'atomes liés.
Une molécule est un agencement de taille finie bien précis d'atomes liés entre eux



Théorème 1.4 : Formule de Lewis

un schéma qui représente une molécule avec tous ses atomes, ses liaisons covalentes, ses doublets non liants et ses électrons célibataires. Elle représente tous les e^- de Valence de la molécule.

3.2 Construire une formule de Lewis

3.2.1 Travail préliminaire

On compte le nombre total d'électrons de Valence de la molécule. On utilise la formule, avec $N_v(a)$ est le nombre d'électrons de Valence de l'atome a et z le nombre d'électrons en plus ou en moins dans le cas d'un ion. ✓ :

$$N_e = \sum_a N_v(a) + z$$

Pour trouver le nombre de doublets, on divise par 2 si N_e est pair ou on soustrait 1 et on divise par 2 dans le cas contraire.

✓ Exemple

Pour CO_3^{2-} , z vaut +2 et pour NH_4^+ , il vaut -1

3.2.2 Écriture

Assemblage

On écrit les atomes avec leur doublets non liants, puis on tente de les assembler.

Règle de l'octet

L'assemblage doit respecter la règle de l'octet pour les atomes C, H, O, N au moins. ✗

✗ Difficulté

Les atomes à partir de la 3e période peuvent devenir hypervalents : ils sont alors entourés de plus d'un octet d'électrons.

3.2.3 Charge formelle

On définit le nombre apparent d'électrons N_a autour de chaque atome de l'édifice en se fondant sur les règles suivantes : ✗

- Les électrons de tout doublet non liant appartiennent en propre à l'atome.

✗ Difficulté

Cette façon de compter est différente de la manière de compter les électrons pour vérifier la règle de l'octet.

- Les électrons d'un doublet liant sont équitablement partagés entre les deux atomes concernés par la liaison.

Si $N_a > N_v$, on rajoute une charge formelle \ominus sur l'atome

Si $N_a < N_v$, on rajoute une charge formelle \oplus sur l'atome

On fait porter la charge partielle - sur l'atome le plus électronégatif.
Souffre = 6 liaisons P = 5



Somme des charges formelles

La somme des charges formelles doit être égale à celle de la molécule

3.2.4 Mésonérie

Pour certaines molécules, il y a plusieurs schémas de Lewis possible. Ces représentations de Lewis s'appellent des formes mésomères. La molécule évolue continuellement entre ces dernières.

Conséquences sur les longueurs et les énergies de liaison

Si 2 liaisons changent continuellement entre liaison simple et liaison double, elles ont des propriétés intermédiaires entre celles des liaisons simples et celles des liaisons doubles, concernant leur longueur mais aussi leur énergie.

Forme la plus probable

Les formes les plus probables sont celles qui sont les plus stables, i.e. respectant les 2 règles :



Théorème 2.1 : Règles des formes probables

1. Les représentations de Lewis qui décrivent les configurations les plus stables d'un édifice chimique sont celles qui possèdent le moins de charges formelles possibles.
2. Les plus stables seront celles qui attribuent les charges négatives aux atomes les plus électronégatifs et les charges positives aux atomes les moins électronégatifs.

3.2.5 Exemptions à la règle de l'octet

Radicaux

Les molécules avec un nombre impair d'électrons de Valence, i.e. avec un électron célibataire.

Molécules avec des lacunes électroniques

C'est le cas du *Be*, *B*, *Li*. Ils possèdent des OA vides que l'on symbolise par des rectangles.

Atomes hypervalents

Seuls les atomes à partir de la 3e période peuvent l'être. C'est le cas du *P*, qui est pentavalent et du *S* qui est hexavalent.

3.3 Géométrie des molécules

Les structures de Lewis ne donnent aucune information sur la géométrie de la molécule.

3.3.1 Méthode VSEPR

On minimise la répulsion entre paires électroniques.

La géométrie la plus stable est celle où la répulsion entre doublets est minimisée au maximum.

1. Elle s'applique autour d'un atome central ou de plusieurs atomes centraux.
2. On prend le nombre de liaisons covalentes (toutes liaisons multiples comptent pour 1) (n) et le nombre de NDL (m)
3. On obtient la catégorie molécule : AX_nE_m
4. On obtient les figures de répulsion
5. Géométrie = figure de répulsion en ignorant les doublets non liants.

3.3.2 Angles et doubles liaisons

Une liaison double repousse un peu plus que des liaisons simples, tout comme une triple repousse plus qu'une double

Les doublets non liants repoussent plus que ceux liants

Le modèle marche donc bien à quelques degrés près

3.4 Liaisons

3.4.1 Liaisons de coordination

Elles se produisent entre des atomes présentant une lacune électronique (acide de Lewis) et un atome avec un Doublet non liant (base de Lewis).

3.4.2 Liaisons polarisées et moment dipolaire

Des liaisons peuvent être à la fois ioniques et covalentes : liaisons iono-covalentes

Les 2 atomes forment un dipole permanent et un moment dipolaire (de la charge - vers +, dans la direction des 2 atomes et de norme $q \times R$ avec R la distance entre les atomes et q . ? . Elle s'exprime en Debye.

? Question

On ne mesure pas q mais le moment dipolaire de façon expérimentale.

3.4.3 Caractère Ionique Partiel

$CIP = 100 \times \frac{\mu_{exp}}{\mu_{TC}}$: C'est le rapport entre le moment dipolaire réel et le moment dipolaire théorique si l'on transfère 100% des électrons.

i



Théorème 4.1 : Calculer μ_{TC}

$$\mu_{TC} = \frac{1.6 \times 10^{-19} \times R}{3.336 \cdot 10^{-30}}$$

avec 1.6×10^{-19} 1 eV et $3.336 \cdot 10^{-30}$ pour obtenir le résultat en Debye.

i Info

On calcule au numérateur la norme du vecteur avec la charge (1eV car transfert d'électron complet) multiplié par la distance (donnée) et on divise pour obtenir un résultat en Debye et non en C.m.

Exemple : $HF : \mu_{TC} = \frac{1.6 \times 10^{-19} \times (92 \times 10^{-12})}{3.336 \cdot 10^{-30}} = 4.4D$

$CIP = 100 \times \frac{1.8}{4.4}$

Évolution

Une différence d'électronégativité entre les 2 éléments liés fait que le CIP sera plus élevé. Le moment dipolaire diminue car les distances diminuent.

Calculs

Utiliser les formules trigonométriques et Alkashi pour projeter les vecteur de moment dipolaire et obtenir le moment dipolaire de la molécule.

3.5 Liaisons

3.5.1 Liaisons hydrogènes



Théorème 5.1 : Définition

Entre 2 molécules : un atome électronégatif portant des DNL et un hydrogène. Ce sont des liaisons faibles en énergie. Plus l'électronégativité de l'atome est haute, plus la liaison sera forte

Il faut que la molécule possède un moment dipolaire. Cela a des conséquences sur la vitesse de propagation des ions dans l'eau. ⁱ

ⁱ Info

Diffusion hydrodynamique dans l'eau pour la majorité des molécules. Mais liaison structurante pour l'Hydrogène qui se propage à travers les molécules même

3.5.2 Liaisons de Van des Waals

Entre atomes ou molécules et sont d'origine électrostatique. Il y en a 3 types :

- Entre dipôles permanents, molécules polaires (faible par rapport à une liaison hydrogène)
- Entre un dipôle permanent et une molécule polarisable (dipôle induit)
- Entre molécules polarisables (dipôles instantanés), sans moment dipolaire. Mais les nuages proches entre eux vont se polariser mutuellement (très très faible)



Exemple du D₂O

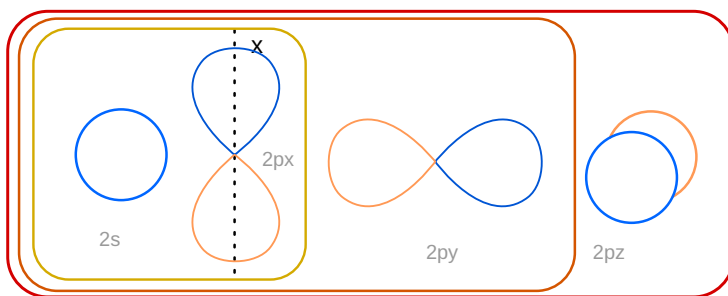
Avec l'eau possédant du deutérium à la place de l'hydrogène. Il est plus lourd donc déplaçable moins facilement, donc moins

acide, donc le pH sera supérieur.

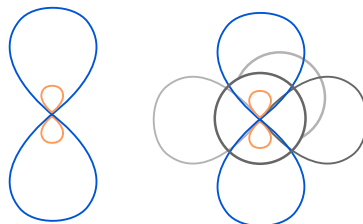
3.6 Hybridation d'OA et liaison

3.6.1 Hybridation

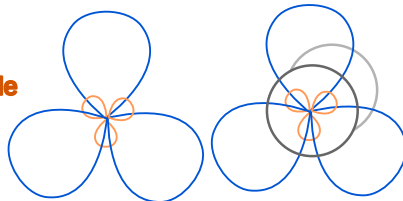
Pour représenter les géométrie, on fait des combinaisons linéaires des OA. Les OA issues de ces dernières sont dites hybridées. Le nombre d'OA dans la combinaison dépend de la géométrie que l'on veut obtenir.



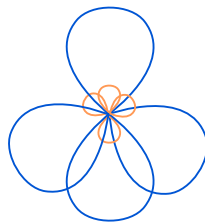
Géométrie linéaire
sp



Géométrie trigonale
sp²



Géométrie tétraédrique
sp³



3.6.2 Liaisons

On distingue 2 types de liaison :

- Liaison σ : Interaction entre 2 OA avec une symétrie de révolution le long de l'axe de la liaison **i**.
- Liaison π : Interaction entre 2 OA présentant un plan d'antisymé-

i Info

L'OA ne change pas tout autour de l'axe

trie contenant l'axe de la liaison ⁱ. Elles sont d'une énergie plus faible que les liaisons σ mais peuvent se délocaliser. ^x

ⁱ Info

Il s'agit d'un plan de symétrie mais avec un changement de signe des OA par la symétrie



Lien avec le type de liaison et l'hybridation

Les orbitales hybridées produisent des liaisons σ et celles non hybridées des liaisons π .

^x Difficulté

Ce sont les seules à pouvoir le faire. Les liaisons σ ne le font pas ou extrêmement rarement.

Dans les molécules, les liaisons doubles sont constituées d'une liaison σ et d'une π . Les triples sont constituées d'une liaison σ et de deux π .

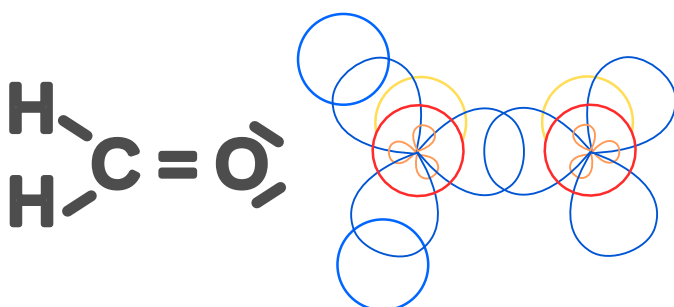
3.6.3 Représentation

Une fois le schéma de Lewis effectué puis la représentation VSEPR, on détermine la figure de répulsion des atomes afin de déterminer le type d'hybridation des OA. Enfin, remplace dans le schéma VSEPR les atomes par leur OA.



Géométrie

Pour déterminer le type d'hybridation, il faut prendre en compte la figure de répulsion de l'atome et non sa géométrie ou formule VSEPR. Par exemple, pour une formule AX_2E , on prend la figure AX_3 , donc une géométrie trigonale, et non coudée.

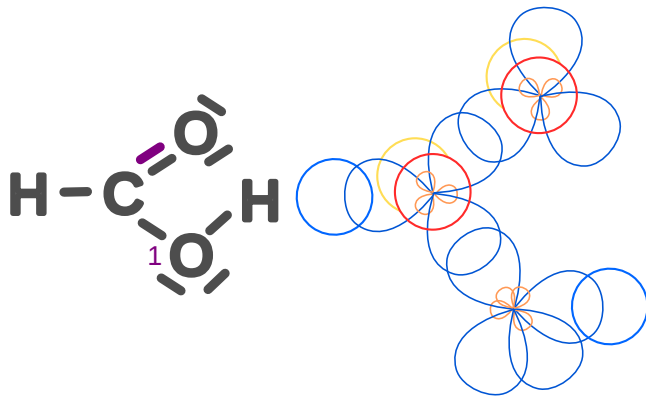


Ici, les OA bleues forment le système σ et celles en rouge le système π .

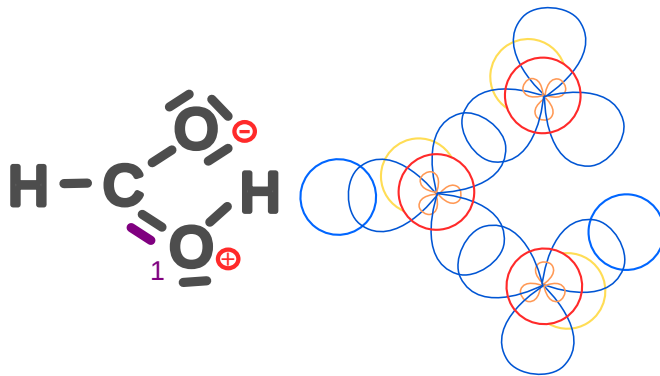
3.6.4 Exceptions

Parfois les hybridations choisies ne sont pas compatibles avec d'autres formes mésomère "secondaires" de la molécules. Il faut alors souvent baisser le niveau d'hybridation pour ajouter une OA non hybridée et ainsi créer une liaison π , seule à pouvoir être délocalisée.

On peut représenter les OA de la molécule d'HCOOH :



Cependant, une forme mésomère existe. Il y a donc délocalisation de la liaison violette. Or, sur le schéma précédant, l'Oxygène 1 n'a pas d'OA non hybridée pouvant réaliser une liaison π . Il faut donc baisser le degré d'hybridation φ pour cet atome, comme sur le schéma ci-dessous, qui est la bonne représentation, respectant les 2 formes mésomères :



Astuce

Souvent, il faudra simplement passer de sp^3 à sp^2 .