

Chapitre

Liaisons covalentes

3.1 Introduction

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

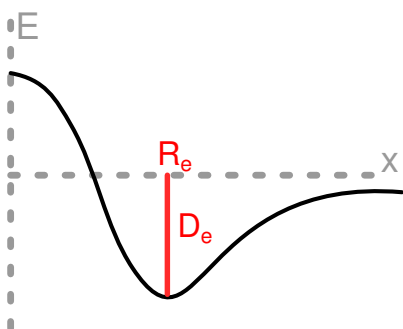
Lorsque les atomes ne sont pas liés, on parle de d'état dissocié



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 électro-niques

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

3.2 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. ✓ :

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

✓ Exemple

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

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.

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

✗ Difficulté

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

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



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 né-

gatives 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. ⁱ

ⁱ Info

Pour voir les liens entre figure de répulsion, géométrie et catégorie, voir les cartes de révision associées à cette ressource.

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

$100 \times \frac{\mu_{exp}}{\mu_{TC}}$: 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} 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 : $HF : \mu_{TC} = \frac{1.6 \times 10^{-19} \times (92 \times 10^{-12})}{3.336 \cdot 10^{-30}} = 4.4D$

$CIP = 100 \times \frac{1.8}{1.4}$

Évolution

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

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

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 permanent, 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)

ⁱ Info

Par exemple, on peut s'attendre à ce que le moment dipolaire entre *N* et *O* soit plus faible qu'entre *O* et *H* car la différence d'électronégativité est plus faible.

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