

CHIMIE PHYSIQUE – CHP1

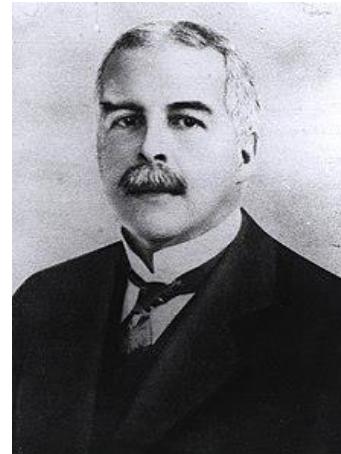
Chapitre 7

La théorie de Lewis de la liaison covalente

Dr. Pierre-Alexis GAUCHARD

Chapitre 7. La théorie de Lewis de la liaison covalente

Théorie de Lewis (1916)



Pour Lewis : la liaison covalente est localisée

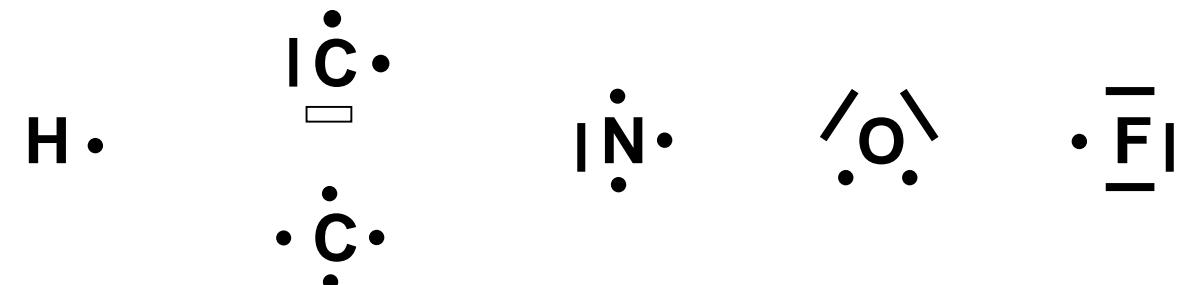
- I. Formation de la liaison covalente
- II. Règles de stabilité
- III. Charges formelles
- IV. Méthodes de construction des représentations de Lewis

EXERCICES

I. Formation de la liaison covalente

Rappel : nombre d'électrons de valence et représentation de Lewis de quelques atomes fondamentaux

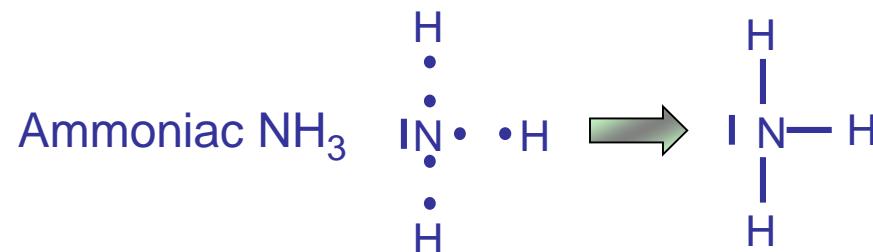
colonne	1	2	13	14	15	16	17	18
	₁ H							₂ He
Nv	1	₃ Li ₄ Be	₅ B ₆ C ₇ N ₈ O ₉ F	4 5 6 7	₁₀ Ne			



I. Formation de la liaison covalente

2 cas possibles pour la mise en commun de 2 électrons de valence

➤ Cas n° 1 : chaque atome apporte 1 électron A  B  A — B

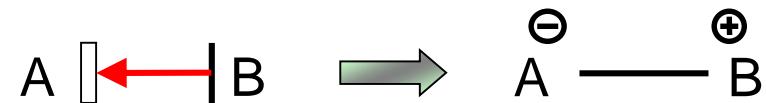


Fluorure d'hydrogène HF



I. Formation de la liaison covalente

➤ Cas n° 2 : les 2 électrons proviennent du même atome

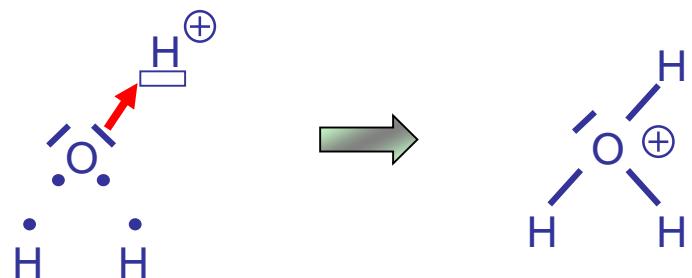


Liaison dite de coordination (anciennement liaison dative)

« mise en commun de 2 électrons » : l'acide de Lewis capte un électron alors que la base de Lewis cède un des 2 électrons de son ou de l'un de ses doublets non liants

- charge - sur l'élément A (ou disparition de la charge si l' élément A était chargé +)
- charge + sur l'élément B (ou disparition de la charge si l'élément B était chargé -)

Ion hydronium
 H_3O^+



I. Formation de la liaison covalente

Les liaisons formées peuvent être simples ou multiples



Il se peut qu'il reste un électron célibataire

Monoxyde d'azote : NO



II. Régles de stabilité

Chaque atome va, par l'établissement de liaisons covalentes, tendre vers la configuration du gaz noble qui le suit (configuration stable)

II.1) Règle du duet

II.2) Règle de l'octet

II.3) Limites de la règle de l'octet

II.1) Règle du duet

L'atome d'hydrogène $_1\text{H}$ ($1s^1$) sature à 2 électrons (configuration électronique de l'hélium $_2\text{He}$ ($1s^2$))

Hydrogène monovalent

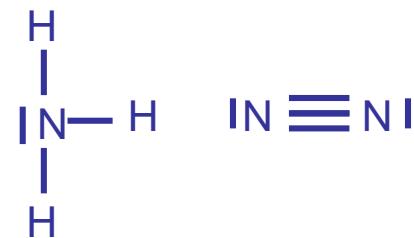
II.2) Règle de l'octet

Atomes de la 2^{ème} période :

saturation à 8 électrons de valence (configuration électronique du néon $_{10}\text{Ne} = [\text{He}] 2s^2 2p^6$)

$$N_V(\text{C}) = 4, N_V(\text{N}) = 5, N_V(\text{O}) = 6, N_V(\text{F}) = 7$$

F est monovalent, O divalent, N trivalent et C tétravalent.



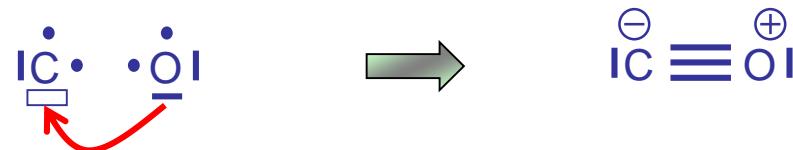
La règle de l'octet peut être mise en défaut (cf. § II.3])
mais les éléments de la seconde période (dont le carbone C, l'azote N, l'oxygène O et le fluor F)
ne seront jamais entourés de plus de 4 doublets d'électrons

II.2) Règle de l'octet

Cas du carbone

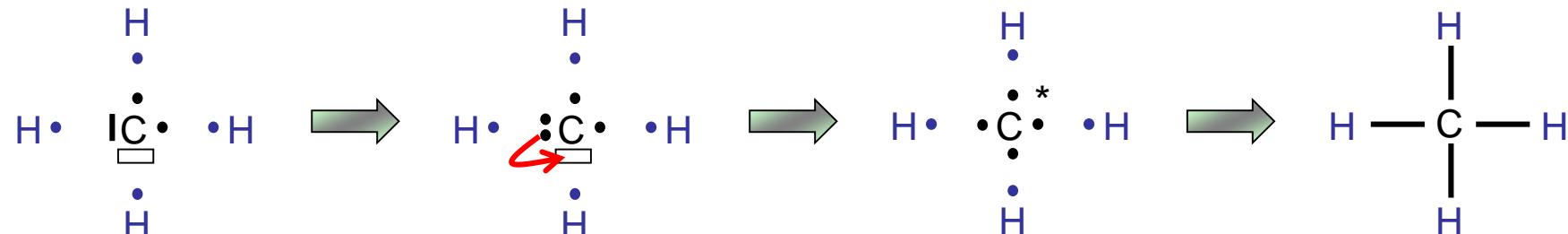
Formule de Lewis de l'atome (cf. chapitre 3) : C^{\bullet}

➤ Monoxyde de carbone : CO



Carbone trivalent? Non, c'est un cas particulier

➤ Méthane : CH_4

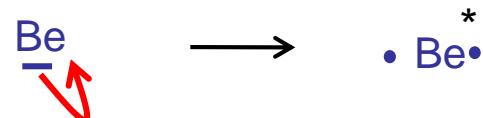


Un électron de 2s « passe » vers 2p

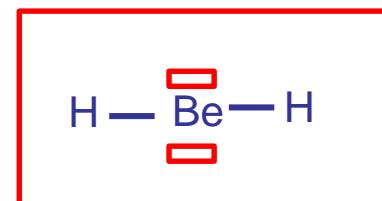
II.3) Limites de la règle de l'octet

II.3.i) Limites de la règle de l'octet : composés déficients en électrons

Hydrure de beryllium BeH_2 (${}^4\text{Be} : [{}^2\text{He}] 2s^2$)



Défaut de 4 électrons (2 paires) par rapport à l'octet



Idem pour l'hydrure de bore (${}^5\text{B} : [{}^2\text{He}] 2s^2 2p^1$)
et le chlorure d'aluminium (${}^{13}\text{Al} : [{}_{10}\text{Ne}] 3s^2 3p^1$)



Tous ces composés sont des
acides de Lewis (lacune
électronique)

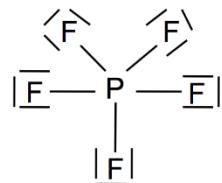
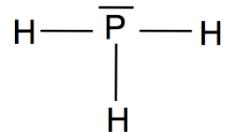
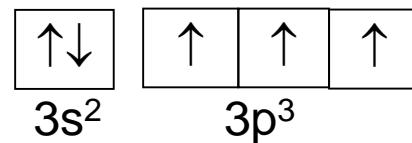
II.3) Limites de la règle de l'octet : composés hypervalents

Éléments de la 3^e période et plus

plus de 4 doublets possible



$$N_V = 5$$



Un atome donné : plusieurs valences envisageables
Valence max = nombre d'e⁻ de valence de l'atome
(rappel : valence = nb de doublets liants)

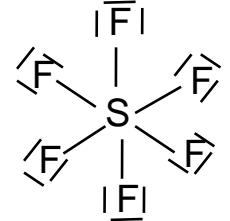
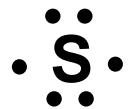
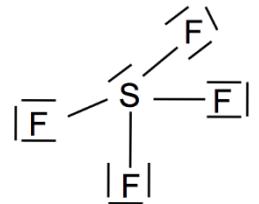
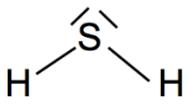
II.3) Limites de la règle de l'octet : composés hypervalents

Éléments de la 3^e période et plus

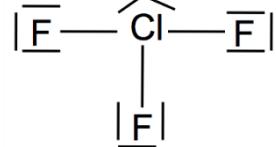
plus de 4 doublets possible



$$N_V = 6$$



$$N_V = 7$$



Valence max = nombre d'e⁻ de valence de l'atome

III. Charges formelles

La charge formelle portée par un atome correspond à la différence entre le nombre d'électrons de valence d'un atome isolé et le nombre d'électrons qui lui sont propres lorsque l'édifice est formé.

Dans un édifice, un doublet non liant compte pour 2 électrons propres à l'atome par lequel il est porté ; un doublet liant est partagé équitablement entre les 2 atomes qui se voient attribués 1 électron chacun.

Propriétés : la somme de toutes les charges formelles est égale à la charge de l'espèce.

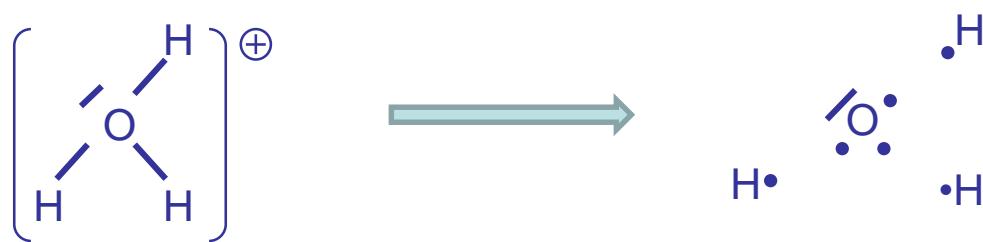
III.1) Exemples de calculs de charges formelles

III.2) Modification de la valence (éléments de la 2ème période)

III.1) Exemples de calcul de charges formelles

La charge formelle portée par un atome correspond à la différence entre le nombre d'électrons de valence d'un atome isolé et le nombre d'électrons qui lui sont propres lorsque l'édifice est formé.

Dans un édifice, un doublet non liant compte pour 2 électrons propres à l'atome par lequel il est porté ; un doublet liant est partagé équitablement entre les 2 atomes qui se voient attribués 1 électron chacun.



Hydrogène :

Atome isolé $N_v = 1$ électron

Dans l'édifice
1 électron en propre

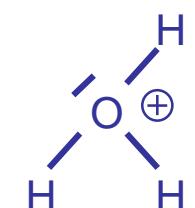
⇒ Pas de charge

Oxygène :

Atome isolé
 $N_v = 6$ électrons

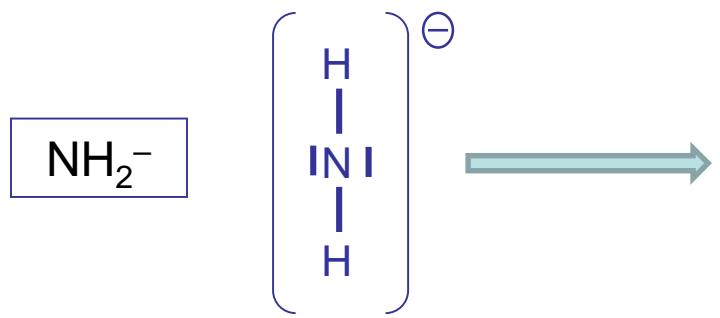
Dans l'édifice
5 électrons en propre

⇒ Charge +
(déficit d'1 e⁻)



III.1) Exemples de calculs de charges formelles

Autres exemples



Hydrogène :

Atome isolé : $N_v = 1$ électron
Dans l'édifice : 1 électron
CF (H) = 0

Azote :

Atome isolé : $N_v = 5$ électrons
Dans l'édifice : 6 électrons
CF (N) = - 1 (excès d'un e^-)



Monoxyde de carbone : CO



CF (C) = -1
CF (O) = + 1

}

CO → charge de l'espèce nulle

III.2) Modification de la valence (atomes de la 2ème période)

Tétravalent	Trivalent	Divalent	Monovalent	Pas de liaison
Carbone : $\cdot\ddot{\text{C}}\cdot$ $\cdot\ddot{\text{N}}^+$	Azote : $\begin{array}{c} \cdot\ddot{\text{N}}\cdot \\ \\ \cdot\ddot{\text{C}}\cdot \end{array}$ $\begin{array}{c} \cdot\ddot{\text{O}}\cdot \\ \\ \cdot\ddot{\text{O}}^+ \end{array}$	Oxygène : $\begin{array}{c} \cdot\ddot{\text{O}}\cdot \\ \\ \cdot\ddot{\text{N}}\cdot \end{array}$	Fluor : $\cdot\ddot{\text{F}}^-$ $\cdot\ddot{\text{O}}^-$	$\begin{array}{c} \cdot\ddot{\text{F}}\cdot \\ \\ \cdot\ddot{\text{F}}^-\end{array}$

La valence augmente d'une unité lorsque l'on passe au cation
La valence diminue d'une unité lorsque l'on passe à l'anion

IV. Méthodes de construction des représentations de Lewis

1^{ère} méthode

Méthode systématique utilisant dans un ordre défini un certain nombre de règles.

Avantage : méthode systématique qui convient souvent mieux aux cas compliqués

Inconvénient : plus lente sur des cas simples

2^{nde} méthode

en utilisant les formules de Lewis des atomes.

Avantage : plus rapide

Inconvénient : peut s'avérer délicate dès que l'on sort des cas simples

EXERCICES

IV.1) 1^{ère} méthode de construction des représentations de Lewis

IV.2) 2^{ème} méthode de construction des représentations de Lewis

IV.3) Structure de l'ion nitrate NO_3^- par les deux méthodes

IV.1) 1^{ère} méthode de construction des représentations de Lewis

méthode systématique

Illustration sur le cas de l'ion hydronium H₃O⁺.

1 – Faire le bilan du nombre total d'électrons de valence **Ne**, en tenant compte de la charge de l'édifice s'il y a lieu.

- Retrancher 1 électron par charge (+).
- Ajouter 1 électron par charge (-).

Hydrogène : N_V = 1 électron de valence / Oxygène : N_V = 6 électrons de valence

1 charge (+) ⇒ moins 1 électron

$$3 \times 1 + 6 - 1 = 8$$

⇒ 8 électrons de valence pour l'édifice H₃O⁺

Ne= 8

2 – Déterminer le **nombre de doublets D**

= ½ nombre d'électrons Ne. Si le nombre de doublets n'est pas entier mais demi-entier, on a affaire à un radical (électron célibataire)

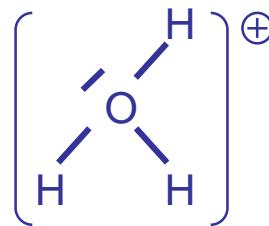
Ne = 8 ⇒ D = 4 doublets

la structure ne possède pas d'électron célibataire

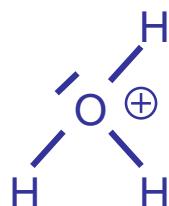
IV.1) 1^{ère} méthode de construction des représentations de Lewis

méthode systématique

3 - Construire la structure en positionnant les doublets (liants - par simple, double ou triple liaison – ou non liants) en respectant au maximum la règle de l'octet et en plaçant l'éventuel électron célibataire.



4 – Positionner la ou les éventuelle(s) **charge(s) formelle(s)**.

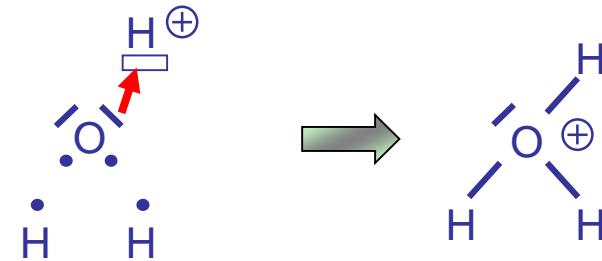


IV.2) 2^{ème} méthode de construction des représentations de Lewis

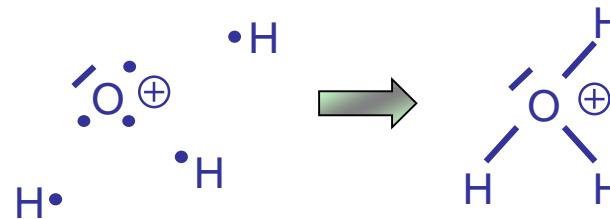
méthode utilisant les formules de Lewis des atomes

➤ Ion hydronium : H_3O^+

Soit on considère que c'est un hydrogène qui au départ est chargé +



Soit on considère que c'est l'oxygène qui au départ est chargé +



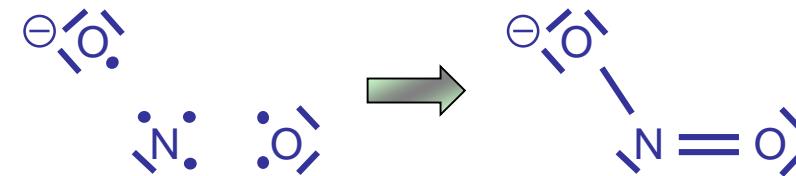
Mais c'est loin d'être toujours aussi simple et il faut souvent faire appel à des atomes excités et non dans leur état fondamental (cf. cas du méthane § II.2]).

IV.2) 2^{ème} méthode de construction des représentations de Lewis

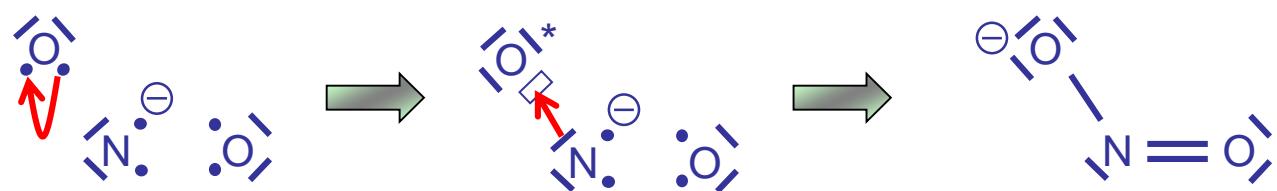
méthode utilisant les formules de Lewis des atomes

➤ Ion nitrite : NO_2^-

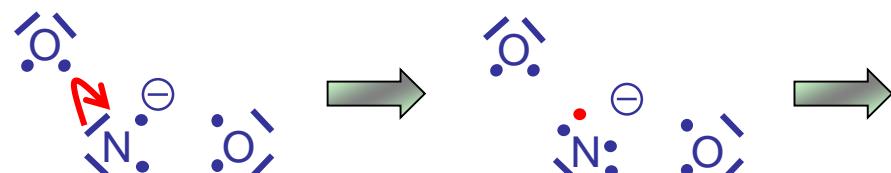
Soit on considère que c'est un oxygène qui au départ est chargé (-)



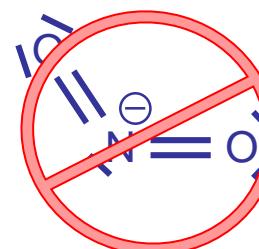
Soit on considère que c'est l'azote qui au départ est chargé (-)



Un électron de 2p « passe » vers une autre 2p



Un électron de 2p « passe » vers une orbitale 3s



Remarque : passage 2p – 3s impossible (écart énergétique trop important) ce qui justifie la règle de l'octet

IV.3) Structure de l'ion nitrate NO_3^- par les deux méthodes

Méthode 1

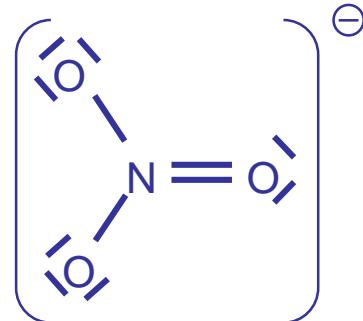
1 – Électrons de valence et charge

Oxygène : Nv = 6 ; Azote : Nv=5
1 charge (-) \Rightarrow plus 1 électron
 $3 \times 6 + 5 + 1 = 24$ électrons

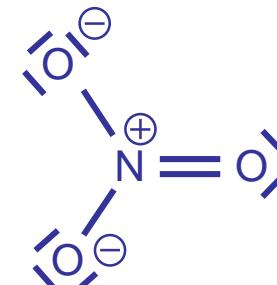
2 – Doublets.

$\text{Ne} = 24$ électrons \Rightarrow 12 doublets

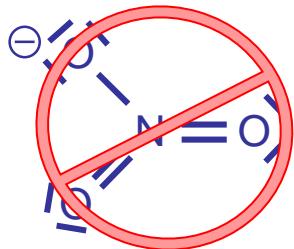
3 – Structure.



4 – Charge(s) formelle(s).



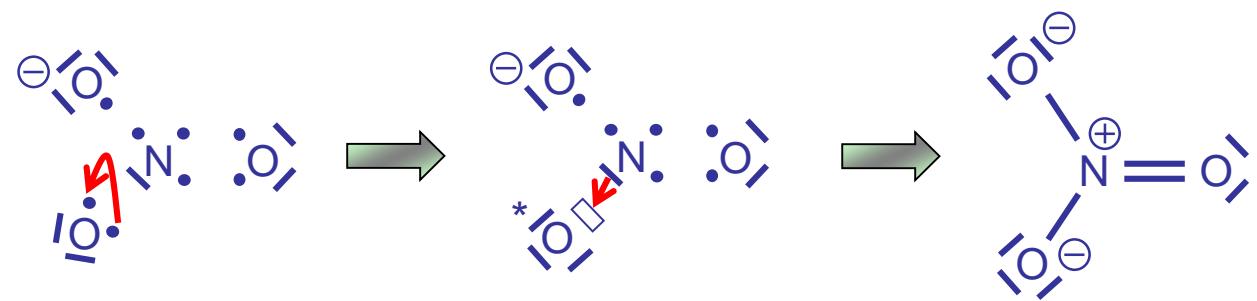
IV.3) Structure de l'ion nitrate NO_3^- par les deux méthodes



Règle de l'octet pas respectée avec un excès d'électrons sur l'azote → impossible

Méthode 2

Si on considère que c'est un oxygène qui au départ est chargé (-)



Si on considère que c'est l'azote qui au départ est chargé (-) alors il est nécessaire d'écrire deux atomes d'oxygène dans un état excité. Au final on trouve bien la même structure.

L'essentiel

Lewis définit une liaison covalente comme la mise en commun de 2 électrons

A partir des atome et de leurs électrons de valence on construit les molécules en respectant la règle du duet pour l'hydrogène et la règle de l'octet pour C, N, O et F

Il peut exister un électron célibataire (radical)

Il peut exister une lacune électronique lorsqu'on est en défaut d'électrons par rapport à l'octet. Ceci définit un acide de Lewis qui a tendance à réagir avec une base de Lewis (porteuse d'un doublet non liant).

A partir de la 3^{ème} période, les éléments peuvent en excès d'électrons par rapport à l'octet (on parle de composés hypervalents).

EXERCICES

Exercices

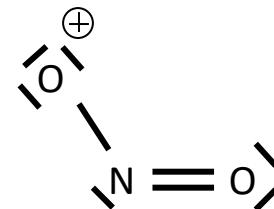
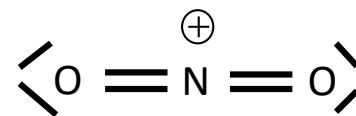
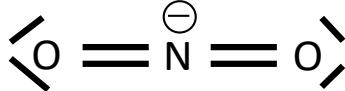
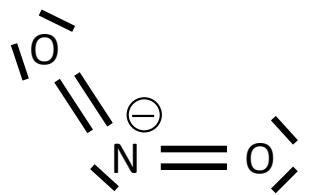
Exercice 1.

1) Citer les 4 éléments principaux ne pouvant s'entourer de plus de 4 doublets (liants ou non liants) par respect de la règle de l'octet.

Quel est le nombre d'électrons de valence des atomes correspondants ? Quelle est alors leur valence (=nombre de liaisons liantes) lorsqu'ils sont engagés dans des molécules)

2) Donner les représentations de Lewis des molécules NH₃, H₂O, CF₄ et CO₂

Exercice 2. Parmi les représentations de Lewis de NO₂⁻ et NO₂⁺ suivantes, quelles sont celles qui sont incorrectes ? Indiquer pourquoi.



Exercice 3.

Donner la représentation de Lewis des molécules PF₅, SO₂, SO₃ et SF₆, (l'atome central est souligné)
on donne le nombre d'électrons de valence des atomes de phosphore (N_V(P)=5) et de soufre (N_V(S)=6)

Exercices (correction)

Exercice 1.

1) Les éléments mentionnés sont le carbone C, l'azote N, l'oxygène O et le fluor F.

Les atomes correspondant ont un nombre d'électrons de valence de, respectivement, 4, 5, 6 et 7 et donc une valence (pour respecter la règle de l'octet) de, respectivement, 4, 3, 2, 1.

2)

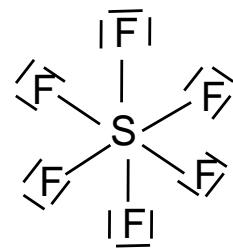
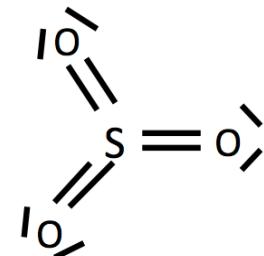
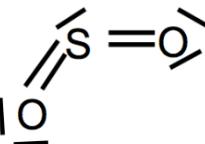
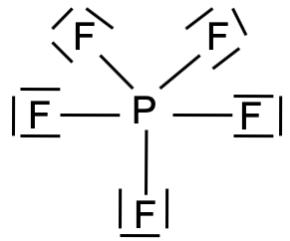


Exercice 2.

Seule la troisième est correcte. Dans la première, l'azote N ne respecte pas la règle de l'octet d'électrons or l'azote est dans la 2^{ème} période de la classification périodique : impossible. Dans la seconde, la charge formelle négative sur l'azote est fausse : un calcul de CF (ou le fait que l'azote soit tétravalent) montre qu'elle doit être positive, d'où la troisième formule, correcte. Dans la 4^{ème} formule, la charge formelle positive sur l'oxygène est fausse : un calcul de CF (ou le fait que l'oxygène soit monovalent) montre qu'elle doit être négative.

Exercices (correction)

Exercice 3. Le phosphore et le soufre n'étant pas dans la 2^{ème} période de la classification périodique, on peut envisager des composés hypervalents (+ de 4 doublets autour de ces atomes). On demande la représentation de Lewis, sous-entendue la plus probable (cf. notion de représentativité des formules de Lewis au chapitre suivant)



Mentions légales

L'ensemble de ce document relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle. Tous les droits de reproduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Ce document est interdit à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'Université Grenoble Alpes (UGA).

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits à l'Université Grenoble Alpes (UGA), et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.