

# Structure électronique des molécules : ↗

## Le modèle de Lewis

### I – Le modèle de Lewis de la liaison covalente

*Introduction*

*Schémas de valence des atomes*

*Structures de Lewis*

*Liaison covalente homolytique et de coordinence*

*Composés radicalaires*

*Règles de complétude*

*Hypervalence*

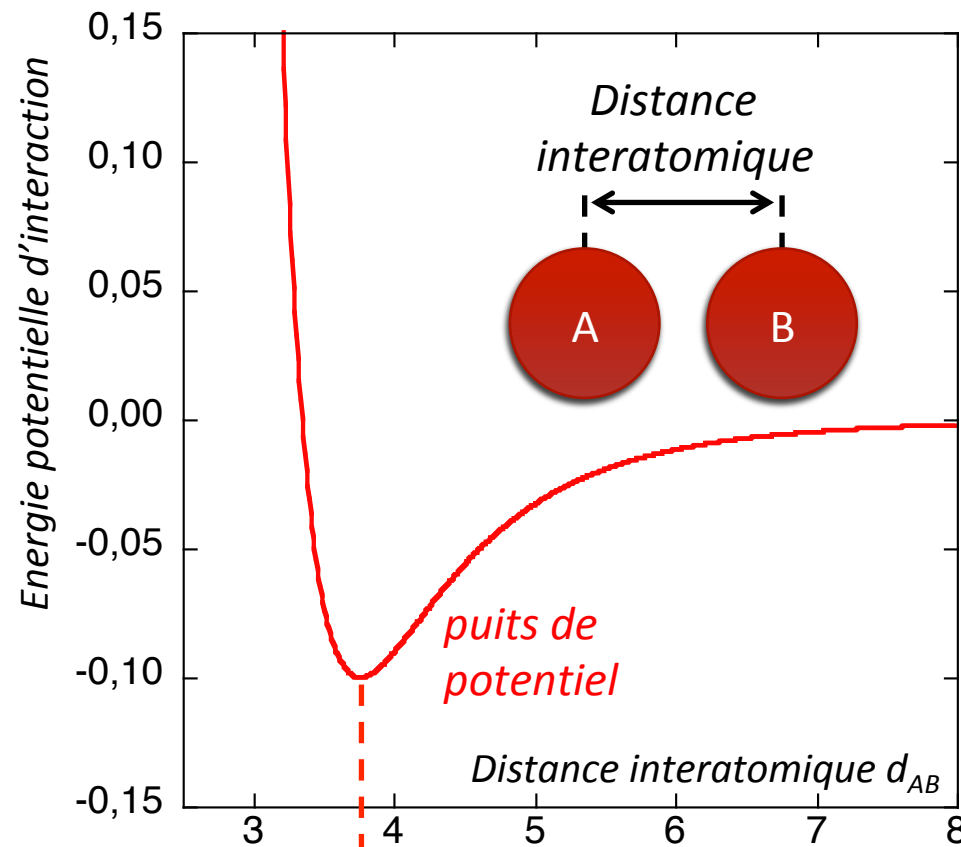
*Formes mésomères*

*Limites du modèle*

*Ecriture des formules moléculaires*

### II – Energies et longueurs de liaison

# La liaison chimique



Distance  
d'équilibre

La liaison A-B est caractérisée par l'existence d'un minimum (puits de potentiel) de la courbe  $E = f(d_{AB})$

Une liaison chimique entre 2 atomes résulte d'un **équilibre entre interactions attractives et répulsives** de leurs particules constitutives.

- Quand  $d_{AB}$  tend vers 0, la répulsion internucléaire l'emporte et l'énergie potentielle tend vers l'infini (asymptote verticale)
- Quand  $d_{AB}$  tends vers l'infini, il n'y a plus d'interaction entre les particules appartenant aux atomes A et B (asymptote horizontale)

# La liaison chimique

Comprendre la formation des liaisons chimiques exige de faire appel à la mécanique quantique et au comportement ondulatoire des particules. ***Il n'est pas possible de décrire une liaison chimique par la physique classique.***

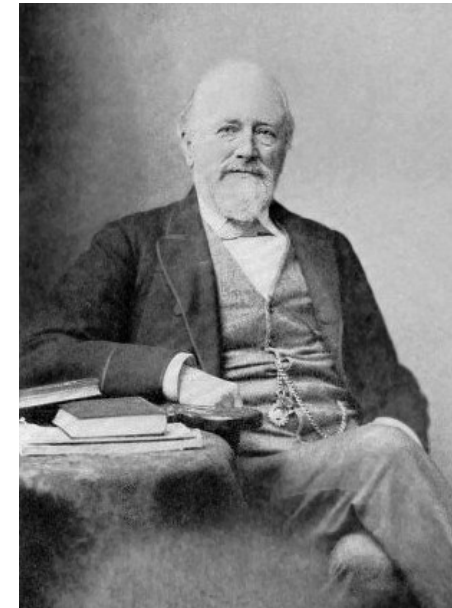
Dès le début des théories atomistes, les chimistes ont toutefois développé des règles permettant de traduire un certain nombre de faits expérimentaux concernant l'aptitude des atomes à former des liaisons.

## **Edward Frankland (1825-1899)**

### **1852 : Théorie de la valence chimique**

*Chaque substance élémentaire a une capacité de saturation définie de telle façon qu'elle ne peut se combiner qu'avec un nombre limité d'atomes d'une autre sorte.*

Le lien entre les propriétés chimiques des éléments et leur position dans la classification périodique permet de désigner ***les électrons de valence des atomes comme responsables de l'existence de liaisons.***



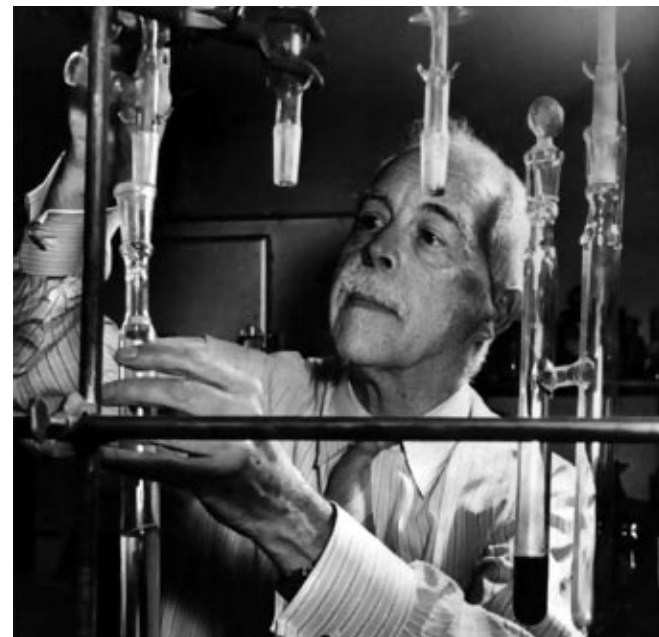
# La liaison chimique

Au début des années 1920, **Gilbert Newton Lewis** propose un modèle de liaison faisant intervenir les électrons de valence (les plus externes) des atomes.

Dans ce modèle, *la liaison covalente résulte du partage de deux électrons de valence par les atomes qui se lient.*

Les règles de Lewis permettent de définir **l'arrangement des électrons de valence dans les molécules** et de distinguer les paires d'électrons responsables de l'établissement des liaisons (**les paires liantes**) et celles qui conservent leur caractère atomique (**les paires non liantes**).

**Gilbert Newton Lewis**  
(1875-1946)



# Le schéma de valence

Dans le modèle de Lewis, il faut d'abord établir **le schéma de valence** des atomes impliqués dans la molécule. **Le schéma de valence traduit l'organisation des électrons autour de l'atome lorsqu'il est engagé dans une molécule.**

Un même atome peut adopter différents schémas de valence selon la molécule dans laquelle il se trouve.

**Le schéma de valence le plus stable d'un atome se déduit à partir de sa configuration électronique de valence, en considérant que les électrons de valence occupent un maximum d'OA de valence.**

Exemple : le carbone

C (Z=6) :  $1s^2 2s^2 2p^2 \rightarrow 4 \text{ OA de valence, } 4 \text{ électrons de valence}$

Schéma de valence :  $\cdot \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}} \cdot$

**4 électrons célibataires** disponibles pour engager 4 liaisons. **Le carbone est le plus souvent tétravalent.**  
Exemple : molécule de méthane  $\text{CH}_4$

# Le schéma de valence

## Éléments de la couche K : 1 OA de valence disponible (1s)

H (Z=1)	$1s^1$	1 électron de valence	Schéma de valence :	H•
He (Z=2)	$1s^2$	2 électrons de valence	Schéma de valence :	He•• = He

L'hydrogène est monovalent.

L'hélium ne peut pas avoir d'électron célibataire sur sa couche de valence.

Il ne peut donc pas former de liaison. *C'est le cas de tous les gaz rares.*

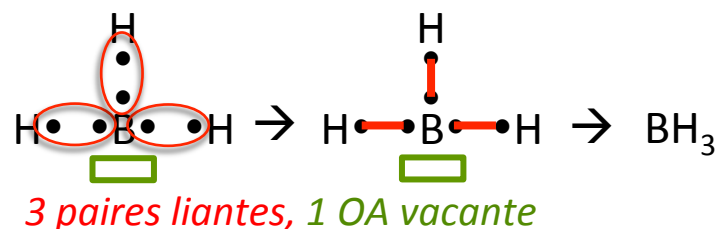
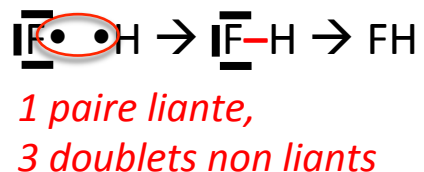
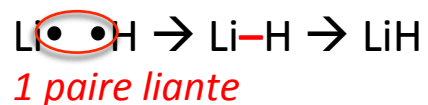
## Éléments de la couche L : 4 OA de valence disponibles (2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>)

Li (Z=3)	$2s^1$	1 électron de valence	Schéma de valence :	Li•
Be (Z=4)	$2s^2$	2 électrons de valence	Schéma de valence :	•Be•
B (Z=5)	$2s^2 2p^1$	3 électrons de valence	Schéma de valence :	•B•
C (Z=6)	$2s^2 2p^2$	4 électrons de valence	Schéma de valence :	•C•
N (Z=7)	$2s^2 2p^3$	5 électrons de valence	Schéma de valence :	•N•
O (Z=8)	$2s^2 2p^4$	6 électrons de valence	Schéma de valence :	•O•
F (Z=9)	$2s^2 2p^5$	7 électrons de valence	Schéma de valence :	F•
Ne (Z=10)	$2s^2 2p^6$	8 électrons de valence	Schéma de valence :	Ne

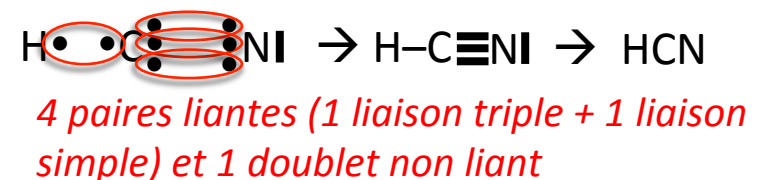
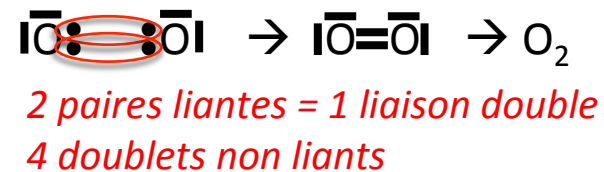
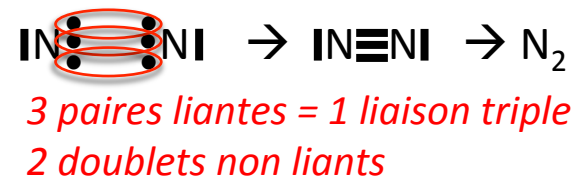
# Structures de Lewis

La connaissance du schéma de valence permet de représenter les arrangements par paires des électrons de valence au sein d'une molécule. Chaque paire correspond à deux électrons appariés. On distingue les paires non liantes et les paires liantes.

## Exemples :



## Liaisons multiples :

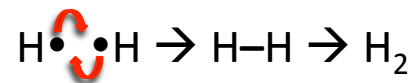


# Deux types de liaison covalente

Les liaisons covalentes s'établissent dans les molécules suivant deux modes :

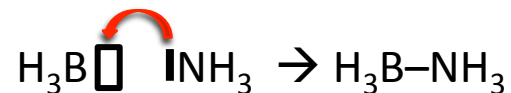
## ✓ le mode homolytique

Chaque atome apporte un électron pour former une paire liante



## ✓ le mode de coordinence

Un même atome apporte les deux électrons de la liaison



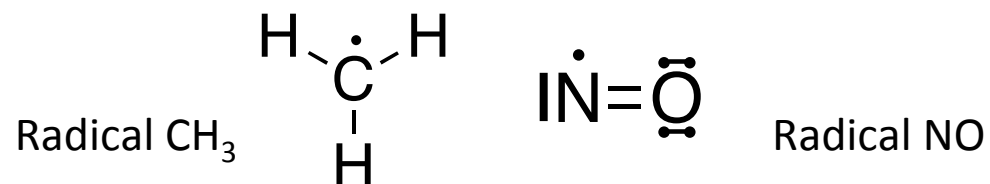
Les espèces susceptibles d'établir des liaisons de coordinence sont :

- les **bases de Lewis** qui disposent d'au moins une paire non liante
- les **acides de Lewis** qui disposent d'OA vacantes



# Les radicaux

Dans le cas où le nombre d'électrons de valence de la molécule est impair, on ne peut appairer tous les électrons. Les règles de construction laissent alors un électron célibataire. La molécule est un **radical**.



L'électron célibataire est susceptible de former une liaison avec un autre radical. Les radicaux sont des espèces très réactives, dont la durée de vie est très courte.

Il peut aussi arriver qu'une molécule à nombre pair d'électrons possède deux électrons célibataires. On a alors affaire à un **diradical**. C'est par exemple le cas du dioxygène.

***Le modèle de Lewis ne peut rendre compte de l'existence des diradicaux pour lesquels un modèle orbitalaire plus rigoureux est nécessaire.***

# Règles de complétude

Les règles de complétude constituent, pour les éléments les plus courants, un critère important permettant d'orienter la construction des schémas de Lewis.

Elles traduisent la propension des éléments à s'entourer du nombre d'électrons suffisant pour acquérir une configuration électronique stabilisante, en général en **saturant** leur couche de valence. Ces règles fixent le nombre de liaisons que peuvent former les atomes.

## Éléments de la couche K : 1 OA de valence disponible (1s)

L'hydrogène de configuration  $1s^1$  peut accommoder un électron supplémentaire pour saturer sa couche de valence (l'orbitale 1s) en adoptant la configuration électronique de l'hélium. Il obéit à la **règle du duet**.

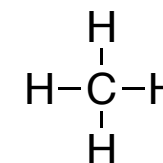
L'hydrogène peut partager un autre électron avec un élément voisin et former une liaison simple. Il est dit **monovalent**.

# Règles de complétude

## Éléments de la couche L : 4 OA de valence disponibles ( $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ )

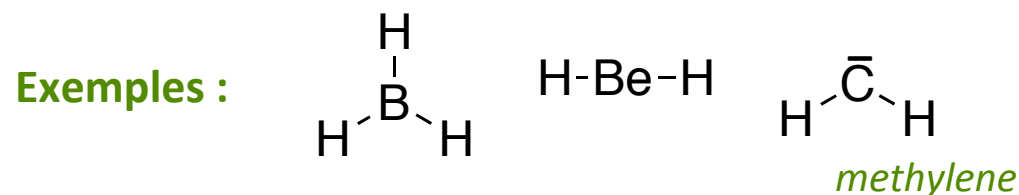
La couche externe des éléments de la couche L (Li – F) peut accueillir au plus 8 électrons. S'ils peuvent trouver suffisamment d'électrons à partager avec leur voisins pour saturer la couche, ces éléments vérifient la **règle de l'octet**.

*Exemple : la règle de l'octet est satisfaite dans le méthane*



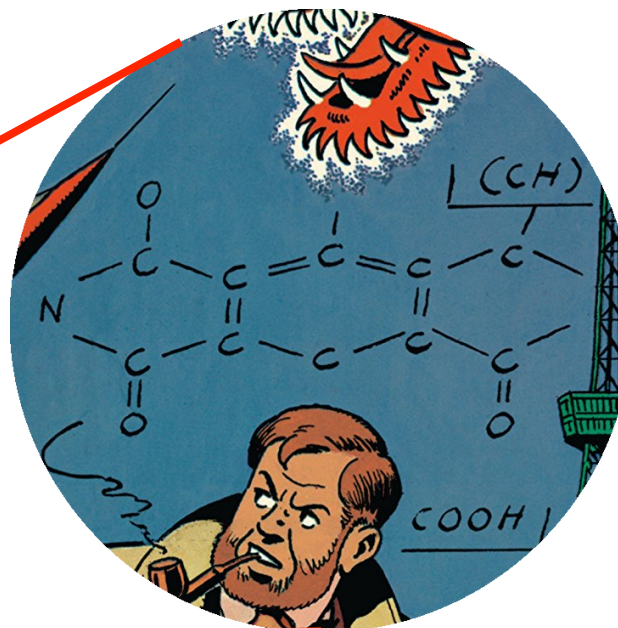
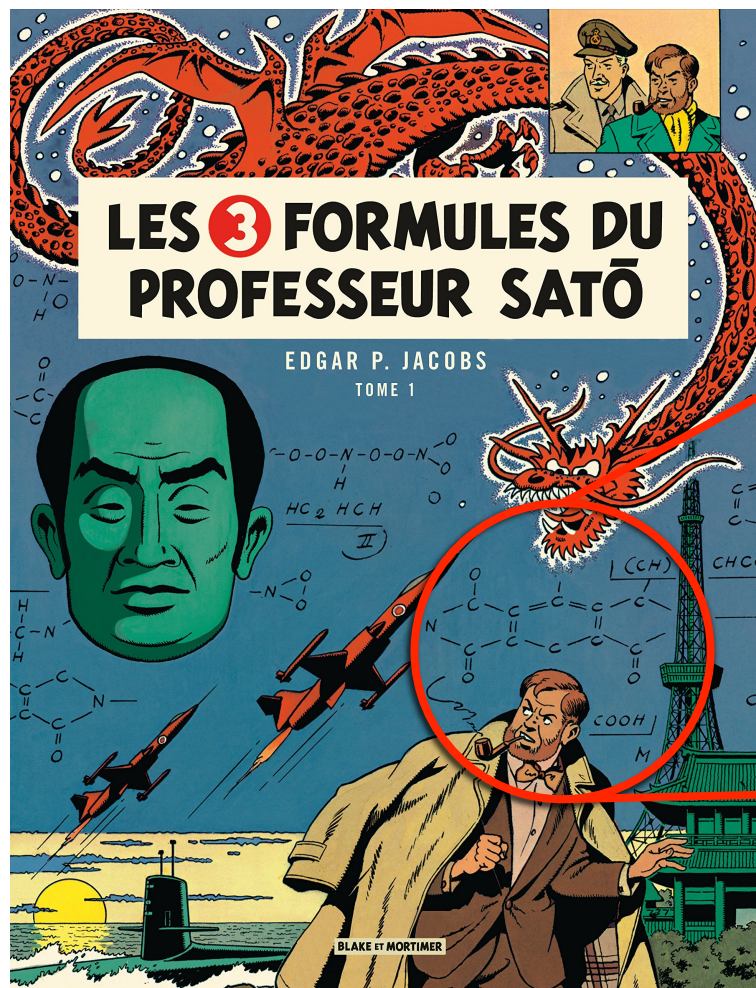
**La règle de l'octet n'est pas impérative mais traduit une tendance.**

Il peut arriver que le nombre d'électrons disponibles dans la molécule ne suffise pas à satisfaire chaque élément.



**Règle absolue : la couche L contient 4 OA et peut accueillir au plus 8 électrons. Les éléments de la 2<sup>ème</sup> période (C, N, O, F) peuvent donc former au maximum 4 liaisons.**

# Règles de complétude



Argh ! Interdit en CPBx !

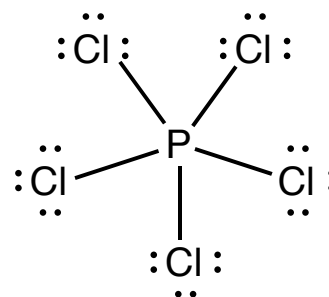
# hypervalence

Au delà de la seconde période, les éléments peuvent accepter plus de 8 électrons car les orbitales de valence sont plus nombreuses (orbitales s, p **et d**). Ils peuvent donc outrepasser la règle de l'octet. ***On parle d'hypervalence.***

**Exemple :  $\text{PCl}_5$**

**P (Z=15) :  $3s^23p^3$  : 5 électrons et 9 OA de valence**

**→ il est possible de former 5 liaisons**



La saturation des sous-couches s, p et d conduit à un maximum de 18 électrons.

En théorie, un atome de la couche M pourrait donc former 9 liaisons. Cependant, il est impossible de former un nombre trop important de liaisons : la forte concentration d'électrons se traduirait par une énergie de répulsion électrostatique trop importante par rapport à la stabilisation que procure la saturation de la couche externe.

# Formes mésomères

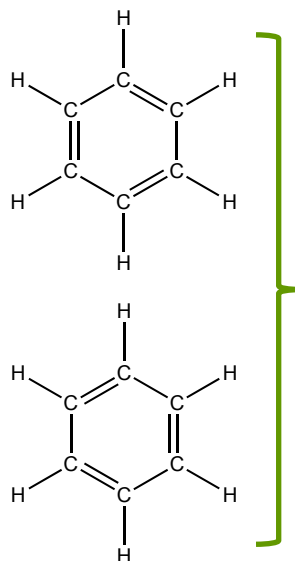
On peut rencontrer un certains nombre de cas pour lesquels il existe plusieurs schémas possibles sans pouvoir privilégier l'un d'entre eux.

On dit alors que la molécule possède plusieurs **formes de résonance** (également appelées **formes limites** ou **formes mésomères**).

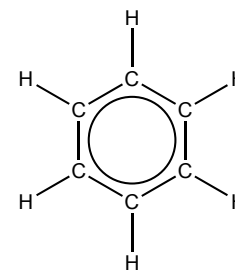
## Exemple du benzène :

La structure de Lewis fait apparaître une alternance simple/double non physique entre les carbones du cycle

Pour représenter la structure du benzène, il faut tenir compte d'une seconde forme mésomère



L'existence de ces deux formes mésomères est schématisé de la manière suivante :



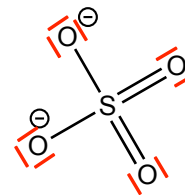
# Formes mésomères

## Exemple de l'ion $\text{SO}_4^{2-}$

S :  $3s^2 3p^4 \rightarrow 6$  électrons de valence

O :  $2s^2 2p^4 \rightarrow 6$  électrons de valence

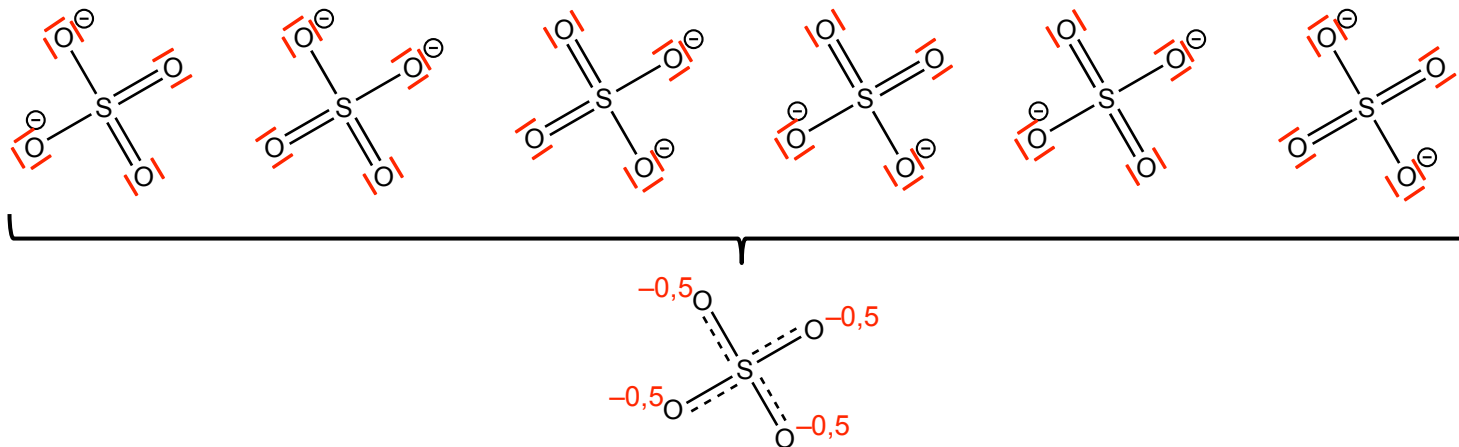
## Structure de Lewis



— : paires liantes

— : paires non liantes

Une structure de Lewis unique ne rend pas compte du fait que toutes les liaisons sont équivalentes, et que tous les oxygènes portent la même charge. Il faut considérer 6 formes mésomères, toutes équiprobables :

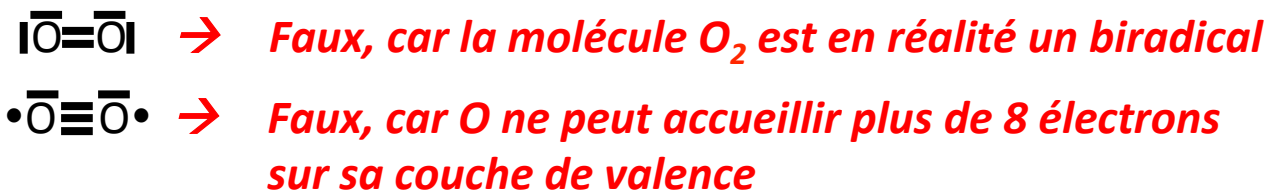


# Limites du modèle de Lewis

## Le modèle de Lewis :

- Ne distingue pas les  $\neq$  types de liaisons dans les liaisons multiples
- Ne donne pas d'information sur la géométrie des composés
- Ne peut pas décrire les systèmes biradicalaires

Exemple:  $O_2$



Des modèles plus sophistiqués, basés sur la mécanique quantique, permettent d'établir une description plus rigoureuse de l'organisation des électrons dans les molécules.



# Écriture des formules moléculaires

Une molécule peut s'écrire en utilisant plusieurs conventions.

## La formule brute

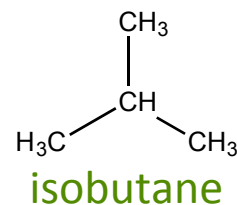
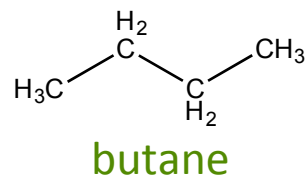
C'est l'écriture la plus compacte décrivant un composé. Elle donne le type et le nombre d'atomes qui le compose, mais n'informe pas sur la disposition des atomes. Une même formule brute peut correspondre à plusieurs molécules différentes, appelés *isomères*.

**Exemple :** le butane a pour formule brute  $C_4H_{10}$

## La formule semi-développée

C'est une représentation compacte, dans laquelle on ne représente pas les liaisons C-H. Elle permet de distinguer les différents isomères.

**Exemple :**

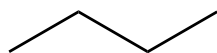


# Écriture et représentation des molécules

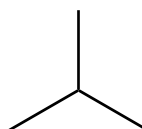
## Représentations simplifiées

On utilise également des représentations simplifiées dans lesquelles les atomes de carbone ne sont pas représentés, de même que les atomes d'hydrogène lorsqu'ils sont liés au carbone. Seuls les hétéroatomes (autres que C et H) apparaissent explicitement.

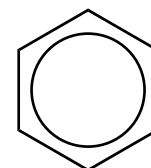
### Exemples :



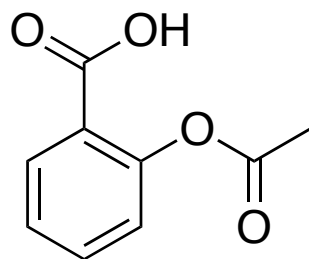
butane



isobutane



benzène



Acide acétylsalicylique  
(aspirine)

# Energies de liaison

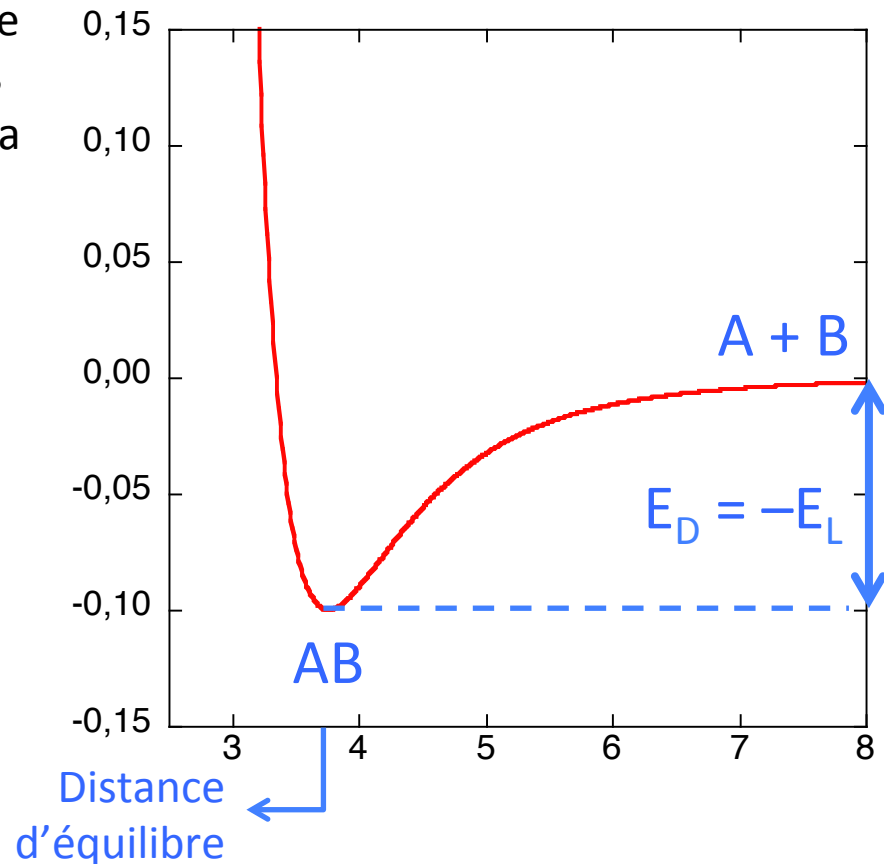
**L'énergie de la liaison A–B** est l'énergie libérée au cours de la formation de la liaison entre les atomes A et B. Elle correspond à l'énergie de la réaction :



**L'énergie de dissociation** est l'énergie qu'il faut fournir pour séparer les atomes A et B. Elle correspond à l'énergie de la réaction :



*Elle correspond à la profondeur du puits de potentiel dans la courbe  $E = f(d_{AB})$*

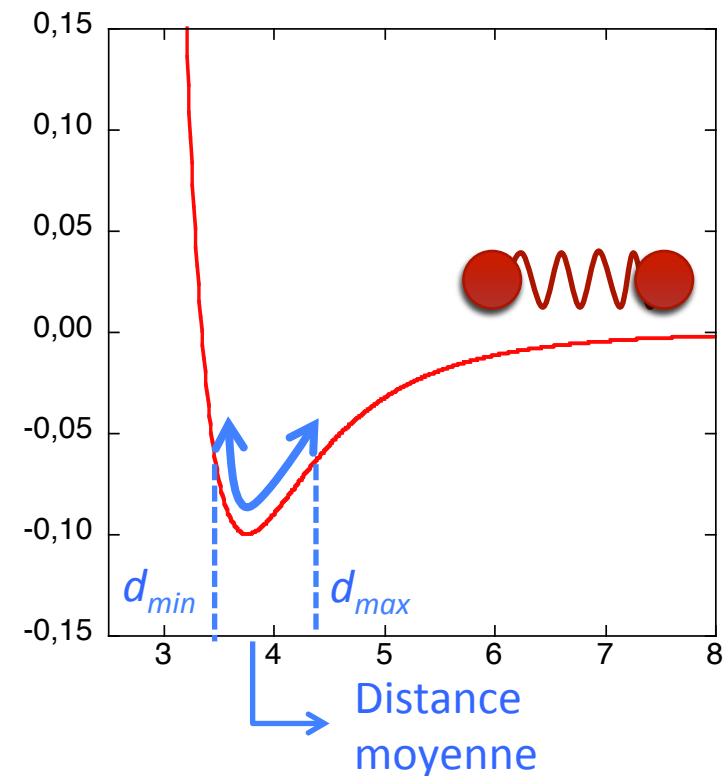


# Longueurs de liaison

**Deux atomes liés ne restent pas à distance fixe** : la longueur de la liaison chimique varie dans des proportions non négligeables. Dans une vision mécanique et classique, on peut l'assimiler à un ressort dont la longueur oscille au cours du temps. On dit qu'elle est animée d'un ***mouvement de vibration***.

Pour comprendre cet aspect dynamique, on peut adopter un point de vue classique dans lequel on assimile les deux atomes à un ressort.

Lorsque l'énergie cinétique n'est pas trop élevée, l'énergie totale n'atteint pas le bord du puits : elle n'est pas assez importante pour permettre à la molécule de se dissocier. La longueur de liaison est alors confinée, par le puits d'énergie potentielle, entre deux bornes  $d_{min}$  et  $d_{max}$ .



# Energies de liaison

***Il s'agit de valeurs moyennes*** : la force d'une liaison particulière dans une molécule est légèrement affectée par son environnement (les paires libres et liaisons voisines) et son énergie dépend donc de la nature de la molécule dans laquelle elle est établie.

## Energies de quelques liaisons simples (kJ.mol<sup>-1</sup>)

	H	C	N	O	F
H	-436				
C	-415	-344			
N	-391	-292	-159		
O	-463	-350	-175	-143	
F	-563	-441	-270	-212	-158

## Liaisons doubles (kJ.mol<sup>-1</sup>)

C=C	: -615
C=N	: -614
C=O	: -724
N=O	: -678

## Liaisons triples (kJ.mol<sup>-1</sup>)

C≡C	: -812
N≡N	: -946
C≡N	: -889

**Variation de l'énergie de Liaison  
(en valeur absolue)**

*simple < double < triple*

# Longueurs de liaison

## Liaisons simples (Å)

C-C	1,54
C-N	1,47
C-O	1,43
C-H	1,07
N-H	1,01
O-H	0,96
C-F	1,35
C-Cl	1,77
C-Br	1,94
C-I	2,14

## Liaisons doubles (Å)

C=C	1,34
C=N	1,30
C=O	1,21

## Liaisons triples (Å)

C≡C	1,20
C≡N	1,16

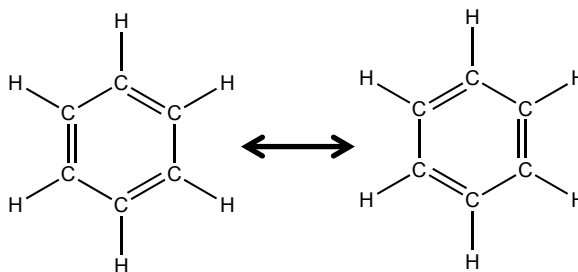
### Variation de la longueur de Liaison

*triple < double < simple*

**Plus une liaison est forte, plus elle est courte.**

**Pour deux éléments liés, la longueur de liaison sera plus faible s'ils sont doublement ou triplement liés.**

**Dans le cas de résonances, on peut observer des longueurs de liaison intermédiaires.**



Longueur de liaison = 1,4 Å  
**Intermédiaire entre liaison simple et double**