

LES EDIFICES COVALENTS

1. Notion de liaison chimique

Les édifices polyatomiques (molécules ou ions) résultent d'interactions entre les électrons de valence des atomes qui se lient par liaisons chimiques. Il peut s'agir de liaison ionique ou de liaison covalente.

1.1 La liaison ionique

Lorsque la différence d'électronégativité est supérieure à 2, les forces en présence s'exerçant sur les électrons de l'élément le moins électronégatif sont suffisantes pour lui arracher définitivement un ou plusieurs électrons. Il ne s'agit donc plus d'une mise en commun, mais d'un don.

Les charges seront donc complètes, l'élément le moins électronégatif perd un ou plusieurs électrons et devient donc un ion positif (cation) et l'élément le plus électronégatif reçoit un ou plusieurs électrons et devient donc un ion négatif (anion).

Il se forme un composé ionique : $A^+ B^-$

1.2 La liaison covalente

La liaison covalente correspond à la mise en commun de deux électrons de valence. Elle est notée : $A - B$

2. Formation de la liaison covalente : théorie de Lewis

2.1 Formation de la liaison covalente

Cette liaison peut se former de deux façons différentes.

1^{er} cas : Les atomes qui se lient fournissent chacun un électron de valence (électron célibataire de la couche externe). Ils mettent en commun chacun un électron.



2^{ème} cas : L'un des atomes fournit un doublet tandis que l'autre l'accepte dans une case vide de sa couche externe. Dans ce cas, la liaison covalente est dite de coordination.



Remarque : Un électron célibataire est représenté par un point (•) et un doublet est représenté par un tiret (-).

2.2 Schémas de Lewis

Pour représenter les schémas de Lewis, il faut considérer les seuls électrons de valence qui entrent en jeu.

| Atome | Hydrogène | Helium | Carbone | Azote | Oxygène | Fluor | Aluminium | Soufre | Chlore |
|-------------------------------|-----------|-----------------|-----------------------|----------------------------|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------------|------------------------|
| Nombre d'électrons de valence | 1 | 2 | 4 | 5 | 6 | 7 | 3 | 6 | 7 |
| | $1s^1$ | $1s^2$ | $2s^2 2p^2$ | $2s^2 2p^3$ | $2s^2 2p^4$ | $2s^2 2p^5$ | $3s^2 3p^1$ | $3s^2 3p^4$ | $3s^2 3p^5$ |
| Schéma de Lewis | \dot{H} | \overline{He} | $\cdot \dot{C} \cdot$ | $\cdot \overline{N} \cdot$ | $\overset{\curvearrowright}{O}$ | $ \overline{F} \cdot$ | $\overline{Al} \cdot$ | $\overset{\curvearrowright}{S}$ | $ \overline{Cl} \cdot$ |

2.3 Règle de stabilité

A partir des schémas de Lewis des atomes usuels, on peut former les molécules en respectant soit la règle du duet (saturation à deux électrons) pour l'hydrogène soit la règle de l'octet (saturation à huit électrons) pour les atomes de la deuxième ligne.

On peut donc prévoir les divers assemblages entre atomes :

| Type de liaison | Molécule | Assemblage | Notation de Lewis |
|-------------------------------|------------------|------------|-------------------|
| Liaison de covalence simple | H ₂ | H··H | H—H |
| Liaison de covalence simple | F ₂ | F··F | F—F |
| Liaison de covalence simple | HF | H··F | H—F |
| Liaison de covalence simple | H ₂ O | H··O··H | H—O—H |
| Liaison de covalence multiple | O ₂ | <O::O> | <O=O> |

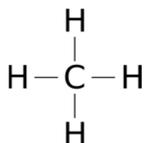
2.4 D'autres structures de Lewis

a) Cas de l'atome de carbone

La structure électronique de l'état fondamental de l'atome de carbone (1s² 2s² 2p²) ne permet pas de comprendre sa valence qui est de 4 (création de 4 liaisons). La représentation de Lewis dans ce cas est la suivante : $\cdot\underset{\cdot}{\text{C}}\cdot$

On envisagerait alors une valence 2 (création de deux liaisons) et la règle de l'octet ne serait pas vérifiée (l'atome de carbone serait entouré de 6 électrons). Pour expliquer la valence 4 de l'atome de carbone, on considère une autre structure électronique pour l'atome de carbone. Un électron de la sous-couche 2s passe sur la sous-couche 2p : 1s² 2s¹ 2p³. La représentation de Lewis est alors : $\cdot\underset{\cdot}{\text{C}}\cdot$

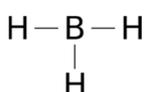
Cette structure permet d'expliquer la formation du méthane CH₄ où la règle de l'octet est respectée :



b) Limite de la règle de l'octet

Dans le cas de l'atome Bore, sa structure électronique (1s² 2s² 2p¹) ne permet d'expliquer sa valence de 3. Il faut donc considérer une autre structure électronique où un électron de la sous-couche 2s passe vers la sous-couche 2p (1s² 2s¹ 2p²). La représentation de Lewis est la suivante : $\cdot\underset{\cdot}{\text{B}}\cdot$

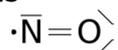
Pour l'hydrure de bore BH₃, on a la représentation de Lewis suivante :



Dans ce cas, la règle de l'octet n'est pas respectée puisque l'atome de bore n'est entouré que de 6 électrons.

c) Cas d'un électron célibataire : radical

La molécule de monoxyde d'azote NO est construite à partir de $\cdot\bar{\text{N}}\cdot$ et $\langle\bar{\text{O}}\rangle$. Cela conduit à la formule de Lewis ci-dessous :

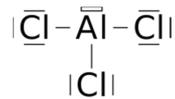


L'atome d'oxygène est bien entouré de 8 électrons (règle de l'octet vérifiée) mais l'atome d'azote n'est entouré que de 7 électrons (la règle de l'octet n'est pas vérifiée). Il y a donc existence d'un électron célibataire, cette molécule est appelée radical.

d) Lacune électronique : Acide de Lewis

Lorsqu'il manque un doublet d'électrons à un atome pour vérifier la règle de l'octet, on dit qu'il possède une lacune électronique. Elle est notée \equiv

C'est le cas du chlorure d'aluminium AlCl_3 dont la formule de Lewis avec une lacune électronique est donnée ci-dessous :



Une telle molécule capable de capter un doublet d'électrons est dit acide de Lewis.

e) Cas des ions

• Cas des ions simples : Pour obtenir l'ion fluorure F^- , on ajoute un électron à la structure électronique de l'atome de fluor. La représentation de Lewis pour l'ion fluorure est $|\bar{\text{F}}|^\ominus$

Dans ce cas, la règle de l'octet est vérifiée.

• Cas des ions complexes :

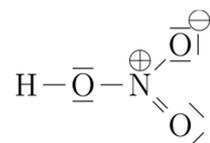
- L'ion hydroxyde HO^- est construit à partir de $|\bar{\text{O}}\cdot$ et de $\cdot\text{H}$ soit $\text{H}-\bar{\text{O}}|^\ominus$

- L'ion nitronium NO_2^+ est construit à partir de $\cdot\bar{\text{N}}\cdot$ et de 2 $\langle\bar{\text{O}}\rangle$ soit $\langle\text{O}=\text{N}^+=\text{O}\rangle$

f) Séparation de charges dans une molécule : charges formelles

Pour respecter la règle de l'octet, il faut parfois écrire des structures avec séparation de charges alors que la charge globale de la molécule est nulle.

C'est le cas de l'acide nitrique HNO_3 . Cette molécule est construite à partir de : $\text{H}\cdot$, $\langle\bar{\text{O}}\rangle$, $\cdot\bar{\text{N}}\cdot$, $\langle\bar{\text{O}}\rangle$ et $|\bar{\text{O}}\cdot$. On obtient la représentation de Lewis suivante pour la molécule d'acide nitrique :



Dans cet exemple, la règle de l'octet est vérifiée pour l'atome d'azote N et les atomes d'oxygène O.

3. Géométrie des édifices (Méthode VSEPR)

3.1 Principe et intérêt de la méthode

Avec la méthode VSEPR (Valence Shell Electron Paire Repulsion), les molécules sont symbolisées par le formalisme AX_nE_p où A est l'atome central, X_n est le nombre n de liaisons réalisées par A avec un atome X et E_p est le nombre p de doublets non liants de l'atome A.

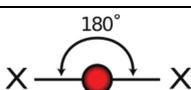
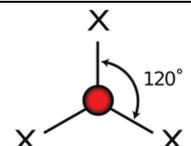
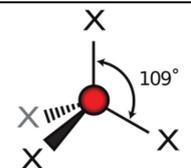
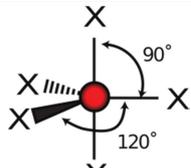
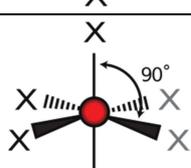


L'atome central A est l'atome d'oxygène O. Cet atome central réalise 2 liaisons donc $n = 2$ et possède deux doublets non liants donc $p = 2$. La molécule d'eau sera de type AX_2E_2 .

La géométrie d'une molécule autour d'un atome donné sera celle pour laquelle les répulsions entre les doublets seront minimales. La méthode VSEPR permet de prévoir, à partir d'un schéma de Lewis, la géométrie d'une molécule.

3.2 Molécules de type AX_n

Pour les molécules de type AX_n où l'atome central A engage n liaisons simples équivalentes avec X, la répulsion minimale impose la géométrie suivante :

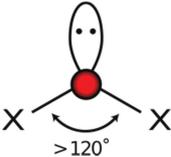
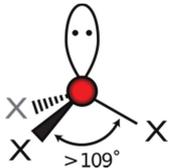
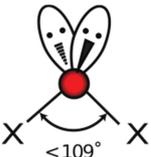
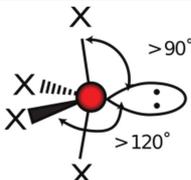
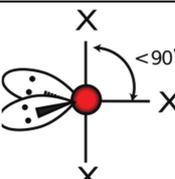
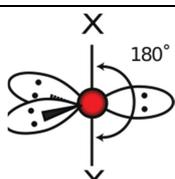
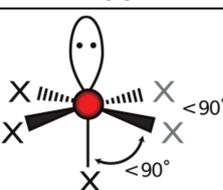
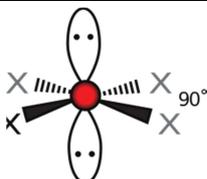
| Type de molécule | Nombre de liaisons | Géométrie de la molécule | Forme de la molécule | Exemple |
|------------------|--------------------|---|-----------------------------|---------|
| AX_2 | 2 |  | Linéaire | BeH_2 |
| AX_3 | 3 |  | Triangulaire (ou trigonale) | AlH_3 |
| AX_4 | 4 |  | Tétraédrique | CH_4 |
| AX_5 | 5 |  | Bipyramide trigonale | PCl_5 |
| AX_6 | 6 |  | Octaédrique | SF_6 |

Remarque : Le cas des liaisons sont non équivalentes se déduit de ce qui précède. Par exemple l'éthane CH_3-CH_3 de type AX_3X' (3 liaisons avec un atome d'hydrogène H et une liaison avec un groupement CH_3) est analogue à AX_4 . L'éthane a donc une structure tétraédrique.

3.3 Molécules avec doublets non liants de type AX_nE_p

Dans le cas de la molécule de type AX_nE_p , A est entouré par $n + p$ doublets non équivalents. La géométrie globale est celle de AX_{n+p} .

Exemple : Si une molécule est de type AX_2E_2 , sa géométrie sera équivalente à une molécule de type AX_4 mais les angles idéaux seront modifiés. Dans cet exemple, ils seront différents de 109° . En effet un doublet non liant est plus volumineux qu'un doublet liant et modifie donc la valeur idéale des angles.

| Type de molécule | $n + p$ | Géométrie de la molécule | Forme de la molécule | Exemple |
|------------------|---------|---|---|-----------|
| AX_2E | 3 |  | Plane coudée | SiH_2 |
| AX_3E | 4 |  | Pyramide à base triangulaire | NH_3 |
| AX_2E_2 | 4 |  | Plane coudée | H_2O |
| AX_4E | 5 |  | Bipyramide à base triangulaire déformée | SiF_4 |
| AX_3E_2 | 5 |  | Plane (en forme de T) | ClF_3 |
| AX_2E_3 | 5 |  | linéaire | XeF_2 |
| AX_5E | 6 |  | Pyramide à base carrée | XeF_5^+ |
| AX_4E_2 | 6 |  | Plan carré | XeF_4 |

4. Caractéristiques de la liaison covalente

4.1 Energie de liaison

L'énergie d'une liaison A-B est l'énergie qu'il faut fournir à la molécule AB gazeuse pour la dissocier en atomes gazeux. Elle est notée D_{A-B} et s'exprime en $J.mol^{-1}$, elle est aussi appelée énergie de dissociation.



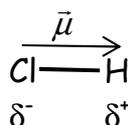
Exemple : $D_{O-H} = 459 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Cette énergie de liaison D augmente avec la multiplicité des liaisons et avec la différence d'électronégativité.

4.2 Liaison covalente polarisée

La liaison covalente est polarisée lorsque la différence d'électronégativité n'est pas nulle entre deux atomes. Cela veut dire que les électrons ne sont pas répartis également entre les deux atomes. C'est le cas de la molécule de chlorure d'hydrogène HCl où il existe une différence d'électronégativité entre les atomes de chlore Cl et d'hydrogène H.

On représente cette liaison covalente polarisée en plaçant des charges partielles δ^+ et δ^- sur chacun des atomes. L'atome le plus électronégatif possède la charge partielle δ^- .



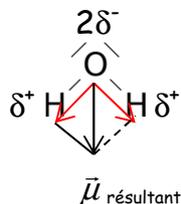
Cette molécule possède un moment dipolaire $\overline{\mu}$ dirigé de δ^- vers δ^+

4.3 Molécules polaires et apolaires

Le moment dipolaire d'une molécule est égal à la somme vectorielle des moments dipolaires de chaque liaison. Si cette somme vectorielle est non nulle, la molécule est polaire sinon elle est apolaire.

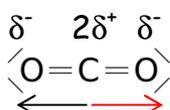
Exemples :

- molécule d'eau H_2O : type AX_2E_2 (molécule coudée)



Le moment dipolaire résultant est non nul donc la molécule d'eau est polaire.

- molécule de dioxyde de carbone CO_2 : type AX_2 (molécule linéaire)



Le moment dipolaire résultant est nulle donc la molécule de dioxyde de carbone est apolaire.

4.4 Application à la chromatographie

La chromatographie est une méthode physique de séparation basée sur les différentes affinités d'un ou plusieurs composés à l'égard de deux phases (stationnaire et mobile).

L'échantillon est entraîné par la phase mobile au travers de la phase stationnaire qui a tendance à retenir plus ou moins les composés de l'échantillon à l'aide de différentes interactions.

Les séparations sont basées sur le principe de polarité entre la phase mobile (éluant) et la phase stationnaire (gel de silice par exemple).

a) La phase stationnaire

La phase stationnaire peut être constituée de gel de silice. Le gel de silice est polaire, il a par conséquent une plus grande affinité pour les composés polaires :

- Un composé peu polaire est peu adsorbé et migrera bien.
- Un composé polaire est très adsorbé et migrera très peu.

b) La phase mobile

Une phase mobile liquide est appelée éluant. C'est elle qui fait migrer les composés, son choix est donc important.

Il faut que le soluté soit soluble dans l'éluant. Il est possible de faire des mélanges de solvants pour changer sa polarité.

La polarité de l'éluant va déterminer à quelle vitesse le composé migre :

- Moins un composé est polaire, moins il s'accroche à la phase stationnaire, plus il migre avec l'éluant. On choisit un éluant peu polaire.
- Plus un composé est polaire, plus il s'accroche à la phase stationnaire, moins il migre avec l'éluant. On choisit un éluant polaire.

