Chapitre III :
Théories de Lewis et VSEPR (ou Gillespie)

Plan :

****

I- THEORIE DE LEWIS : *REGLE DE L'OCTET* 5

1- Rappels concernant l'atome 5
- a- *Symbole* 5
- b- *Electronégativité* 7
- c- *Polarisabilité* 9

2- Présentation de la théorie de Lewis : *liaison covalente localisée* 10
- a- *Règle du duet, de l'octet* 10
- b- *Electrons σ et π* 11
- c- *Espèces ioniques* 11
- d- *Charge formelle ou apparente* 11
- d- *Règle étendue à 18 électrons* 13

3- Exceptions à la règle de l'octet 13
- a- *Hypervalence* 13
- b- *Présence de lacune électronique* 15

4- Acides et bases de Lewis 15
- a- *Définition* 15
- b- *Exemples* 15
- c- *Liaison de type acide-base de Lewis* 16

5- Espèces radicalaires 16
- a- *Définition* 16
- b- *Exemples* 17

6- Nombre d'oxydation 17

7- Conclusion : *Ecriture des structures de Lewis* 18

****

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 18 pages.

Chapitre III :
Théories de Lewis et VSEPR (ou Gillespie)

Introduction : les différents types de liaison en chimie

On distingue différents ***types de liaisons chimiques*** inter-atomiques :

- la ***liaison ionique*** entre cations et anions dans un ***cristal (ou solide) ionique*** est due à une ***interaction électrostatique attractive*** de Coulomb :
  - force ***électrostatique*** en $1/r^2$, r étant la distance entre l'anion et le cation
  - attractive entre des ions de charge opposée
  - norme :

$$\boxed{\left\|\vec{F}\right\| = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \times \frac{|q \times q'|}{r^2}}$$

q et q' charge
r distance entre les deux charges q et q'
et ε_0 permittivité du vide

$$\text{avec } \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} = 8,9 \cdot 10^9 \ \text{N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{C}^{-2}$$

Dans un milieu autre que le vide, la norme de cette force est :

$$\boxed{\left\|\vec{F}\right\| = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r} \times \frac{|q \times q'|}{r^2}}$$

avec ε_r permittivité relative du milieu

- Cette ***liaison ionique*** se rencontre par exemple dans les solides dit ***ioniques*** tels que le chlorure de sodium Na^+, Cl^-. La différence d'électronégativité entre le chlore (halogène dont l'électronégativité est élevée) et le sodium (alcalin dont l'électronégativité est faible) est telle que la liaison n'est pas covalente.

- Les ***solides ioniques*** sont très solubles dans l'eau, solvant ***polaire et protique*** de ***permittivité relative élevée***. Un solide ionique se solubilise dans l'eau en donnant ses ions dissociés.
  La ***théorie des orbitales moléculaires*** peut également décrire cette liaison.

- la ***liaison métallique*** entre atomes constituant un métal tel que le fer ou le cuivre. Cette ***liaison métallique*** est modélisée en physique par un « ***gaz d'électrons de valence*** » assurant la cohésion entre les noyaux de l'atome métallique et permettant d'expliquer les propriétés de conduction électrique ou thermique des métaux.
  La ***théorie des bandes*** (application de la mécanique quantique et de la ***théorie des orbitales moléculaires*** appliquée à un grand nombre d'atomes) rend compte de la ***liaison métallique*** (théorie présentée en classe de Spéciale PC)

- la ***liaison covalente*** entre deux ou plusieurs atomes dans les molécules dites ***covalentes***. La ***théorie de Lewis*** suppose qu'il y a ***mise en commun de deux électrons*** entre deux atomes ou de groupes d'atomes, comme par exemple la molécule de dihydrogène H-H de telle sorte que chaque atome complète sa ***structure électronique de valence*** à celle du gaz rare le plus proche qui le suit ($_2$He, hélium, $_{10}$Ne, néon, $_{18}$Ar, argon, $_{36}$Kr, krypton, $_{54}$Xe, xénon, $_{86}$Rn, radon).

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 18 pages.

La ***Théorie de Lewis*** s'appuie donc sur :

- la ***règle du duet*** pour l'hydrogène,
- ***de l'octet*** pour les éléments de la seconde période et des périodes suivantes,
- voire étendue à ***18 électrons*** pour les éléments de transition, notamment du bloc d

La ***Théorie de Lewis*** permet de déduire très facilement un certain nombre de ***propriétés physique et chimique*** sur les molécules :

- existence de ***moments dipolaires permanents ou induits***, expliquant la cohésion de la matière et les phénomènes de solvatation ;
- ***réactivité chimique*** en chimie organique, sites ***électrophile*** et ***nucléophile***.

Remarque :

La ***liaison covalente*** est à caractère ***ionique*** important lorsque la différence d'électronégativité entre les deux atomes engagés dans la liaison est grande.

Le ***pourcentage d'ionicité*** de la liaison correspond à la valeur absolue de la charge partielle $\delta \times 100$.

La ***Théorie de Lewis*** associée à la théorie de ***Gillespie*** ou ***théorie VSEPR*** (***Valence Shell Electron Pair Repulsion***), permet alors de prévoir la ***géométrie*** des atomes d'une molécule autour d'un atome central et d'en déduire l'existence notamment de moments dipolaires permanents.

Remarque :

Cette liaison chimique ***covalente*** est également décrite par la ***théorie des orbitales moléculaires*** (ou ***théorie des OM***). Cette théorie est une application de la ***mécanique quantique*** à l'étude des ***électrons de valence*** assurant une liaison chimique. Cette théorie permet de pallier à quelques insuffisances de la ***théorie de Lewis*** telles que l'existence d'ion moléculaire du type H_2^+ (liaison chimique à 1 seul électron) ou du paramagnétisme du dioxygène… La ***théorie des OM*** est au programme des classes de Spéciale PC.

La ***théorie des orbitales moléculaires*** donne une description quantique des électrons de valence de la molécule et donc de la liaison chimique. La liaison est alors décrite, après résolution d'une équation (différentielle de Schrödinger), par une ***fonction d'onde***. Le carré de cette fonction représente une densité de probabilité de présence des électrons de valence. A cette fonction d'onde est associée une ***énergie*** représentant l'énergie des électrons. Cette fonction d'onde est « construite », de manière analogue à celle décrivant les électrons de l'atome poly-électronique après trois ***approximations*** :

- ***approximation de Born-Oppenheimer*** : les noyaux sont supposés immobiles ;
- ***approximation orbitalaire*** : un électron perçoit une charge moyenne, la fonction d'onde se met alors sous la forme d'une produit de fonction d'onde mono-électronique, (les probabilités de présence des électrons devenant alors indépendantes si les électrons perçoivent une charge moyenne), nommées ***orbitales moléculaires*** ;
- ***approximation LCOA ou CLOA*** : une orbitale moléculaire est une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (Théorie CLOA).

La ***théorie des OM*** appliquées aux molécules diatomiques apporte alors un complément d'informations par rapport à la ***théorie de Lewis*** sur les propriétés physiques de certaines molécules et expliquent notamment (ce que la ***théorie de Lewis*** ne peut faire) :

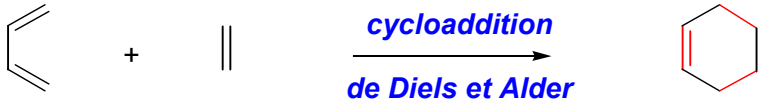
- le ***paramagnétisme*** du dioxygène,
- l'***existence*** de l'ion carbure C_2^{2-} ;
- ou la ***dimérisation*** de Hg^+ en Hg_2^{2+} ;

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 18 pages.

La ***théorie de Hückel*** est un prolongement de la ***théorie des OM*** et a pour but de construire les orbitales moléculaires des électrons π, électrons assurant une liaison multiple carbone-carbone (double ou triple). Cette théorie est au programme des classes de Spéciale PC.
La ***théorie de Hückel*** permet d'expliquer le déroulement de certaines réactions (que la théorie de Lewis ne peut donner) telles que :

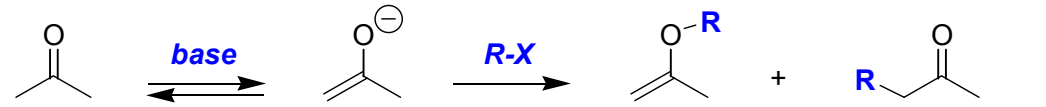
- les réactions de cycloaddition de Diels et Alder étudiées en classe de Spéciale PC entre un ***diène*** tel que le butadiène et un ***diénophile*** tel que l'éthène conduisant à la formation de cyclohexène :



butadiène ***éthène*** ***cyclohexène***

Exemple de cycloaddition de Diels et Alder

- les réactions de O ou C-alkylation des énolates (bases conjugués d'un aldéhyde ou d'une cétone) étudiées en classe de Spéciale PC :

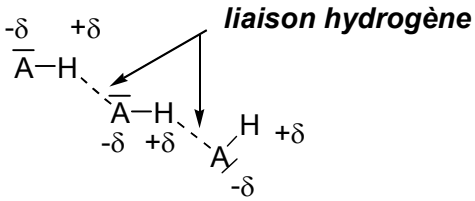


cétone ***énolate*** ***produit de O-alkylation*** ***produit de C-alkylation***

Exemple de réaction de O et C-alkylation d'énolate

Il existe également des « liaisons » ***inter-moléculaires*** :

- la ***liaison hydrogène*** intermoléculaire ou ***interaction spécifique*** intermoléculaire se rencontre dans l'eau, les alcools, les amines ou les thiols. Il s'agit en effet de molécules dans lesquels un ***atome d'hydrogène*** est lié à un atome plus électronégatif, tel que respectivement l'oxygène, l'azote ou le soufre et portant un doublet d'électrons non liants. Cet atome d'hydrogène assure une liaison intermoléculaire entre deux molécules dite ***liaison hydrogène***. Ces molécules sont dites ***protiques*** ou ***protogènes*** :



Liaisons-H intermoléculaires

- ***les forces intermoléculaires attractives*** dans un liquide ou un solide. Les ***interactions intermoléculaires attractives*** sont dues aux ***forces électrostatiques attractives de Van der Waals*** liées à l'existence de ***moments dipolaires électrostatiques***. Il s'agit de force en $1/r^7$, r étant la distance entre les moments dipolaires.
  Les ***moments dipolaires électrostatiques*** sont :
  - soit ***permanents*** en raison de la différence d'***électronégativité*** entre deux atomes liés par une liaison covalente.
  - soit ***induits*** en fonction de la ***polarisabilité*** des atomes.

  On distingue donc parmi les ***forces de Van der Waals*** trois types de forces :
  - les forces dites de ***Keesom*** : forces attractives entre des ***moments dipolaires permanents*** et des ***moments dipolaires permanents*** responsables de la cohésion par exemple de l'eau liquide ou de la glace. L'eau est dite « ***polaire*** ».

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 18 pages.

Ces forces ne dépendent que de la ***polarité*** (existence d'un moment dipolaire électrostatique permanent) des molécules et sont inversement proportionnel à la température T. En effet, en raison de l'agitation thermique, les molécules « bougent », ce qui entraîne une interaction faible entre les moments dipolaires qui ne sont plus colinéaires.

- les forces dites de ***Debye*** : forces attractives entre ***moments dipolaires permanents*** et des ***moments dipolaires induits***. Ces forces dépendent de la ***polarité*** des molécules et de leur ***polarisabilité***.

- les forces de ***London*** : forces attractives entre ***moments dipolaires induits et moments dipolaires induits*** comme par exemple dans le diiode solide (latome d'iode étant très polarisable). Ces forces ne dépendent que de la ***polarisabilité*** des molécules.

- ***les liaisons acide/base de Lewis*** entre ***un acide de Lewis*** et une ***base de Lewis***. ***un acide de Lewis*** est une espèce chimique pour laquelle un des atomes (métalliques) présente une ou plusieurs ***lacunes électroniques***. Une ***lacune électronique*** est l'absence d'un doublet d'électrons par rapport à la règle de l'octet. Un ***acide de Lewis*** est donc d'une espèce chimique susceptible d'accepter un ou plusieurs doublets d'électrons (non-liants ou π d'une liaison multiple).
  Une ***base de Lewis***, espèce chimique pour laquelle un des atomes présente un ou plusieurs ***doublets d'électrons non-liants*** ou une liaison multiple et donc des ***doublets d'électrons*** π ; il s'agit donc d'une espèce pouvant céder un doublet d'électrons non-liants ou π.

Les liaisons ***ioniques, métalliques et intermoléculaires*** (***liaison hydrogène*** ou ***forces de Van der Waals***) se rencontrent essentiellement pour les édifices polyatomiques dans un état physique ***solides*** ou ***liquides***.

Ces liaisons permettent alors d'expliquer respectivement la cohésion dans les cristaux ioniques, métalliques ou moléculaires.

I- Théorie de Lewis : *Règle de l'octet*

1- Rappels concernant l'atome

a- Symbole

L'atome est représenté par un symbole, noté de manière générale M et caractérisé par :

$${}^{Z}_{A}M$$

Représentation symbolique de l'atome M

- un ***numéro atomique***, noté **Z**, représentant le nombre d'électrons, égal au nombre de protons du noyau, l'atome étant électriquement ***neutre*** ;
- un ***nombre de masse*** noté **A** qui représente le nombre de ***nucléons***, soit le nombre total de protons et de neutrons du noyau (**A-Z** représentant donc le nombre de neutrons).

Remarque :

Le nombre de masse permet de distinguer les différents isotopes d'un élément, tel que par l'exemple :

- l'hydrogène ${}^{1}_{1}H$ de nombre de masse 1 et de numéro atomique 1 soit constitué d'un proton et d'un électron.
- le deutérium ${}^{1}_{2}D$ de numéro atomique de 1 mais de nombre de masse de 2, soit un noyau constitué d'un neutron et d'un proton associés à 1 électron. Le deutérium est utilisé pour former de l'eau lourde D_2O utilisée dans les réacteurs nucléaires afin de ralentir la réaction en chaîne.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 18 pages.

- et enfin le tritium $^{1}_{3}T$ de nombre de masse 3, soit un noyau constitué de deux neutrons et d'un proton associés à 1 électron. Ce dernier est un isotope radioactif de l'hydrogène.

Le nombre de masse est important pour l'étude de la ***radioactivité*** de certains éléments, dont ***les transuraniens***.

Les atomes sont classés dans la ***classification périodique*** de ***Mendéliev***, par numéro atomique croissant. Ils sont regroupés en ***période ou ligne*** (7 actuellement) et en ***colonne ou famille d'éléments*** (jusqu'à 18 colonnes).

Le numéro de la colonne correspond en général au nombre ***d'électrons de valence***, situés sur les ***orbitales atomiques*** de nombre quantique principal, ***ns, np*** (voire ***(n-1)d*** ou ***(n-2)f*** pour des éléments de transition du bloc d ou f respectivement) le plus élevé et en cours de remplissage par rapport au gaz rare qui suit.

Ces ***électrons de valence*** sont responsables des ***propriétés physiques et chimiques*** de l'atome. Les ***électrons de valence*** permettent d'expliquer la formation des ***liaisons chimiques covalentes***.

Les ***électrons de cœur*** interagissent essentiellement avec le noyau (attraction coulombienne) et ne sont pas responsables de ces mêmes propriétés.
Il est donc intéressant dans le but d'écrire rapidement des structures de Lewis mettant en jeu les électrons de valence de connaître au moins les trois premières périodes de la ***classification périodique*** :

Électrons de valence	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
	$_{1}H$							$_{2}He$
	$_{3}Li$	$_{4}Be$	$_{5}B$	$_{6}C$	$_{7}N$	$_{8}O$	$_{9}F$	$_{10}Ne$
	$_{11}Na$	$_{12}Mg$	$_{13}Al$	$_{14}Si$	$_{15}P$	$_{16}S$	$_{17}Cl$	$_{18}Ar$

Premières périodes de la classification périodique

- Ainsi l'hydrogène H, le lithium Li, et le sodium Na ont chacun ***1 électron de valence*** (car de configuration électronique de type : [GR]$\mathbf{ns^1}$, GR pour gaz rare, les OA ns et np étant en cours de remplissage.
- Le béryllium Be, le magnésium Mg en ont **2** (car de configuration électronique de type : [GR]$\mathbf{ns^2}$, GR pour gaz rare).
- Le bore B, l'aluminium Al en ont **3** (car de configuration électronique de type : [GR]$\mathbf{ns^2np^1}$, GR pour gaz rare).
- Le carbone C, le silicium Si en ont **4** (car de configuration électronique de type : [GR]$\mathbf{ns^2np^2}$, GR pour gaz rare).
- L'azote N, le phosphore P en ont **5** (car de configuration électronique de type : [GR]$\mathbf{ns^2np^3}$, GR pour gaz rare).
- L'oxygène O, le soufre S en ont **6** (car de configuration électronique de type : [GR]$\mathbf{ns^2np^4}$, GR pour gaz rare).
- Le fluor F, le chlore Cl en ont **7** (car de configuration électronique de type : [GR]$\mathbf{ns^2np^5}$, GR pour gaz rare).

Remarque :
L'hélium, He, le néon, Ne, et l'argon, Ar, en ont respectivement 2, 8 et 8 sur les orbitales atomiques de nombre quantique principal, n, les plus élevé. Ils n'ont pas d'électrons de valence.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 18 pages.

Pour des ***éléments de transition du bloc d ou du bloc f***, le nombre d'électrons de valence peut excéder 7 :

- Le scandium et les éléments de la colonne du scandium ont **3** électrons de valence car de configuration électronique de type : [GR]$\mathbf{ns^2(n-1)d^1}$, les OA ns, (n-1)d et np étant en cours de remplissage.
- Le titane et les éléments de la colonne du titane ont **4** électrons de valence car de configuration électronique de type : [GR]$\mathbf{ns^2(n-1)d^2}$.
- Le vanadium et les éléments de la colonne du vanadium ont **5** électrons de valence car de configuration électronique de type : [GR]$\mathbf{ns^2(n-1)d^3}$.
- Le chrome et les éléments de la colonne du chrome ont **6** électrons de valence car de configuration électronique de type : [GR]$\mathbf{ns^1(n-1)d^5}$, ***exception aux règles de remplissage***.
- Le manganèse et les éléments de la colonne du manganèse ont **7** électrons de valence car de configuration électronique de type : [GR]$\mathbf{ns^2(n-1)d^5}$.
- Le fer et les éléments de la colonne du fer ont **8** électrons de valence car de configuration électronique de type : [GR]$\mathbf{ns^2(n-1)d^6}$.
- Le cobalt et les éléments de la colonne du cobalt ont **9** électrons de valence car de configuration électronique de type : [GR]$\mathbf{ns^2(n-1)d^7}$.
- Le nickel et les éléments de la colonne du nickel ont **10** électrons de valence car de configuration électronique de type : [GR]$\mathbf{ns^2(n-1)d^8}$.
- Le cuivre et les éléments de la colonne du cuivre ont **1** électron de valence car de configuration électronique de type : [GR]$\mathbf{ns^1(n-1)d^{10}}$, ***exception aux règles de remplissage***. Les OA d sont alors remplies !
- Le zinc et les éléments de la colonne du zinc ont **2** électrons de valence car de configuration électronique de type : [GR]$\mathbf{ns^2(n-1)d^{10}}$. Les OA d sont alors remplies !

b- Electronégativité

Une des propriétés physiques importante des atomes est l'***électronégativité***.

L'électronégativité d'un atome est l'aptitude de celui-ci à attirer les électrons D'une liaison chimique covalente.

Il existe différentes ***échelles d'électronégativité*** (voir Cours d'atomistique et propriétés physiques des éléments de la classification périodique) :

- ***Echelle de Mulliken***, basée sur l'énergie d'ionisation et l'énergie d'attachement électronique d'un atome :

$$EN = \frac{k_M}{2} \cdot (E.I. + A.E.),$$

k_M étant une constante homogène à l'inverse d'une énergie

- ***Echelle de Pauling***, basée sur les énergies de liaisons :

$$\left|\chi(A) - \chi(B)\right| = k_P \cdot \sqrt{E_{liaison}(A-B) - \sqrt{E_{liaison}(A-A) \times E_{liaison}(B-B)}}$$

$\chi(A)$ et $\chi(B)$ électronégativité des atomes A et B,

le fluor ayant une électronégativité fixée à 4 dans l'échelle de Pauling

Rappels :

On ne définit pas d'électronégativité pour les gaz rares (ils n'engagent pas ou peu de liaisons chimiques).

On observe une ***évolution générale de l'électronégativité*** dans la classification périodique suivante :

- ***augmentation*** de l'électronégativité dans une ***période*** de la gauche vers la droite, les halogènes étant des atomes fortement électronégatif ;

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 18 pages.