

La liaison covalente

C1 – Chapitre 3

I. La liaison covalente dans la théorie de Lewis

1. Définition

Une liaison covalente entre deux atomes A et B résulte de la **mise en commun par les deux atomes d'un doublet d'électrons**.

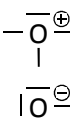
2. Règle de Lewis

Lors de la formation de liaisons covalentes dans une molécule, chaque atome tend à acquérir la structure du gaz noble le plus proche c'est-à-dire **s'entourer de quatre doublets**, exception faite de l'hydrogène qui ne s'entourera que d'un seul doublet.

3. Charge formelle

Dans une structure de Lewis, la charge formelle d'un atome (q_F) correspond à la différence entre le nombre d'électrons de valence (N_v) de l'atome et le nombre d'électrons distribués (N_{attr}) à l'atome dans la structure.

$$q_F = N_v - N_{attr}$$



4. Formules limites

Dans certain cas, une molécule peut correspondre à plusieurs structures différentes. On écrit alors une formule limites :

$$\{\text{struct}_1 \leftrightarrow \text{struct}_2 \leftrightarrow \dots\}$$

5. Infractions à la règle de l'octet

Nom	Lewis	Conditions & précisions
Acides de Lewis	B^-	Pas assez d'électrons de valence.
Hypervalence	P (avec 5 liaisons)	Si $n \geq 3$, un atome peut former plus de 4 liaisons s'il est lié à des atomes plus électronégatifs que lui. Si $n = 3$ ou 4, il peut former 6 liaisons, si $n \geq 5$, il peut en former 7.
Radicaux	$\text{N}^\cdot$	Si le nombre d'électrons de valence est impair.

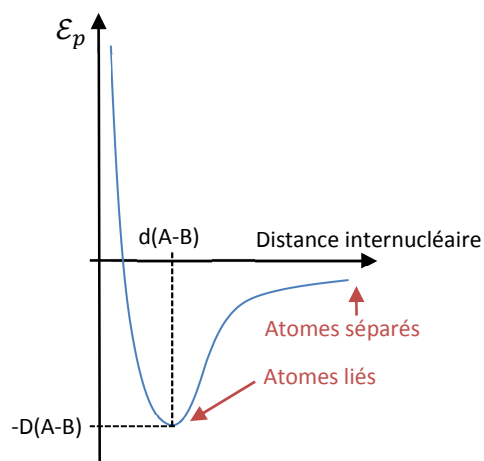
Les meilleures structures sont celles qui respectent la règle de l'octet, à condition ne pas faire apparaître trop de charges formelles. Un atome de la 2ème période ne peut s'entourer de plus de 4 doublets.

II. Caractéristique de la liaison de valence

1. Définitions

- Longueur de liaison $d(\text{A-B})$** : distance entre les 2 atomes A et B dans la position d'énergie la plus stable.
- Energie de liaison $D(\text{A-B})$** : énergie qu'il faut fournir à 1 mole de liaisons A-B dans l'état le plus stable pour séparer les deux atomes A et B.

Liaison	C-C	C=C	C≡C
Ordre	1	2	3
Distance	$d(\text{C-C})$	$d(\text{C=C})$	$d(\text{C}\equiv\text{C})$
Energie	$D(\text{C-C})$	$D(\text{C=C})$	$D(\text{C}\equiv\text{C})$



La liaison covalente

C1 – Chapitre 3

2. Moment dipolaire

Si $\chi(A) < \chi(B)$, le doublet est plus attiré par l'atome le plus électronégatif. La liaison est polarisée. Il y a un moment dipolaire $\vec{\mu}(A-B)$ de B vers A.

$$\chi(A) < \chi(B)$$

$$+\delta \quad -\delta$$



$$\vec{\mu}(A-B)$$

$$q = q_A = -q_B > 0$$

$$\delta e = q$$

$$\mu(A-B) = q \cdot d(A-B)$$

$$\% \text{ ionicité} = 100 \delta$$

Une liaison (polaire ou pas) est polarisable.

III. La liaison covalente dans la théorie des orbitales moléculaires

1. Orbitales moléculaires liantes et antiliantes

σ^l : OM liante $\rightarrow$ stabilise l'édifice $\Delta E^l < 0$

σ^* : OM antiliante $\rightarrow$ déstabilise l'édifice $\Delta E^* > 0$

$$|\Delta E^*| > |\Delta E^l|$$

2. Configuration électronique

On répartit les électrons sur les O.M. en respectant les règles suivantes (comme pour les O.A.) :

- Les électrons utilisent les O.M. par ordre d'énergie croissante
- 2 électrons au plus par O.M. avec des spins antiparallèles (Pauli) Pas $\uparrow\uparrow$ mais $\uparrow\downarrow$
- En cas d'égalité d'énergie entre 2 O.M. les électrons utilisent le maximum d'O.M. Pas $\uparrow\downarrow$ mais $\uparrow\uparrow$

3. Indice de liaison (ordre de liaison)

$$i.l. = \frac{1}{2}(N^l - N^*)$$

$$i.l. \nearrow d \searrow D \nearrow$$

4. Recouvrements

Sous-couche s	$\rightarrow$ Recouvrement axial	$\rightarrow \sigma_s^l$	$\rightarrow$ liant	$\oplus\oplus$	$ \Delta E(\sigma^*) > \Delta E(\sigma^l) $
		$\rightarrow \sigma_s^*$	$\rightarrow$ non-liant	$\oplus\ominus$	
Sous-couche p	$\rightarrow$ Recouvrement axial (Axe z)	$\rightarrow \sigma_z^l$	$\rightarrow$ liant	$\circ\circ\circ\circ$	$ \Delta E(\pi^*) > \Delta E(\pi^l) $
		$\rightarrow \sigma_z^*$	$\rightarrow$ antiliant	$\circ\circ\circ\circ$	
	$\rightarrow$ Recouvrement latéral (Axe x ou y)	$\rightarrow \pi_x^l$	$\rightarrow$ liant	$\circ\circ$	$ \Delta E(\pi^*) < \Delta E(\sigma^*) $ $ \Delta E(\pi^l) < \Delta E(\sigma^l) $
		$\rightarrow \pi_x^*$	$\rightarrow$ antiliant	$\circ\circ$	

IV. Diagramme énergétique des O.M. de O_2 , F_2 , B_2 , C_2 , N_2

O_2, F_2	B_2, C_2, N_2

V. Molécule diatomiques hétéronucléaires

$$\chi(X) < \chi(Y) \Rightarrow E_{O.A.}(X) > E_{O.A.}(Y)$$