

Modèle de Lewis

Plan du cours

I	Modèle de la liaison covalente	3
I.1	Premier point de vue : énergie potentielle d'interaction	3
I.2	Deuxième point de vue : partage d'électrons	4
II	Règles empiriques de stabilité	5
III	Schéma de Lewis d'un édifice polyatomique	6
III.1	Conventions de représentation	6
III.2	Décomptes préalables	6
III.3	Méthode simple	7
III.4	Méthode générale	8
III.5	Cas des ions.	9
III.6	Cas des radicaux.	10
III.7	Complément : comment choisir si plusieurs schémas de Lewis conviennent ?	11
IV	Limites du modèle de Lewis	12

Ce que vous devez savoir et savoir faire

- ▷ Définir le modèle de Lewis de la liaison covalente localisée.
- ▷ Citer un ordre de grandeur de la longueur et de l'énergie d'une liaison covalente.
- ▷ Établir le schéma de Lewis d'une entité donnée.

Questions de cours pour les colles

- ▷ Définir le modèle de Lewis de la liaison covalente localisée.
- ▷ Citer un ordre de grandeur de la longueur et de l'énergie d'une liaison covalente.

Partons d'observations expérimentales pour introduire les motivations de ce chapitre : les molécules H_2 et O_2 existent, mais ni He_2 ou Be_2 , alors que O_3 existe mais pas H_3 . Comment l'expliquer ? Cela est directement relié à la structure électronique des atomes impliqués.

L'objet de ce chapitre est ainsi d'exploiter les connaissances acquises sur la structure électronique des atomes pour prévoir celle des entités chimiques à plusieurs atomes, les molécules et les ions polyatomiques.

I - Modèle de la liaison covalente

I.1 - Premier point de vue : énergie potentielle d'interaction

Si on raisonne d'un point de vue mécanique, pour que deux atomes puissent se lier au sein d'une molécule, il faut qu'il existe des interactions attractives entre eux. Néanmoins, à cette échelle microscopique, les effets quantiques sont essentiels et une vision purement mécanique est rapidement limitée.

↪ on admet qu'une liaison chimique résulte de l'équilibre entre une interaction attractive d'origine quantique et une interaction répulsive (à courte distance au moins) d'origine électrostatique.

Remarque : On peut qualitativement comprendre pourquoi l'interaction électrostatique est toujours répulsive à courte distance : si l'on imaginait superposer les deux atomes, les charges de même signe seraient aux mêmes endroits. On peut aussi comprendre pourquoi c'est moins simple à grande distance : comme un atome est globalement neutre, les interactions entre électrons et protons sont attractives et celles entre électrons d'une part et protons d'autre part sont répulsives. Pas évident de deviner lesquelles dominant ! Nous en dirons un peu plus à ce sujet au chapitre AM4 sur les interactions entre molécules.

Au niveau microscopique, toutes les interactions sont conservatives, et on peut donc qualitativement associer un profil d'énergie potentielle à cette interaction entre atomes, représenté figure 1. Ce profil a une allure en puits, la position stable des atomes correspondant à son minimum, comme nous l'expliquerons dans le cours de mécanique. La distance ℓ séparant les atomes à ce minimum est appelée **longueur de liaison**. La profondeur du puits ε est souvent donnée sous forme de l'**énergie de liaison** $D = N_A |\varepsilon|$, qui correspond à l'énergie à fournir à un système pour rompre $6 \cdot 10^{23}$ liaisons (1 mole).

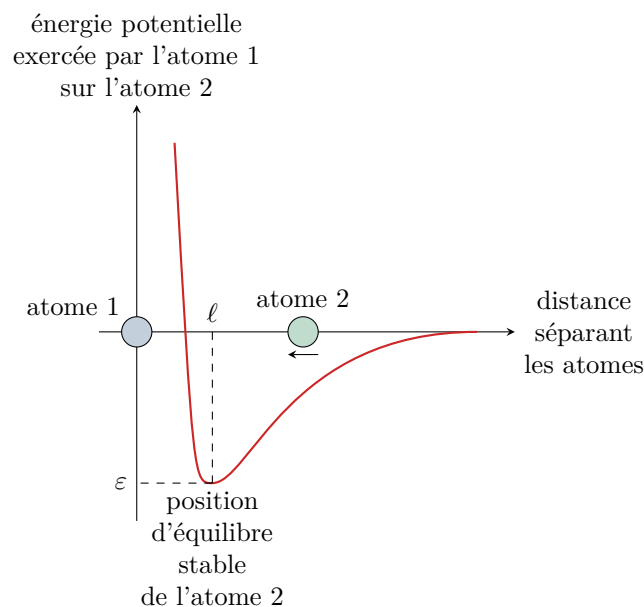


Figure 1 – Allure schématique du profil d'énergie potentielle entre deux atomes liés.

Ordres de grandeur :

La longueur de liaison ℓ augmente avec la taille des atomes et diminue avec la multiplicité de la liaison.

Liaison	H-F	H-Cl	H-Br	H-I
ℓ (pm)	92	127	141	161

Liaison	C-C	C=C	C≡C
ℓ (pm)	154	134	120

L'énergie de liaison D augmente avec la différence d'électronégativité et la multiplicité de la liaison

Liaison	N-H	O-H	F-H
D (kJ · mol ⁻¹)	386	459	565

Liaison	C-C	C=C	C≡C
D (kJ · mol ⁻¹)	346	602	835

I.2 - Deuxième point de vue : partage d'électrons

- **Doublet liant**

En complément de cette vision mécanique, Gilbert Lewis a proposé un autre modèle, tout aussi qualitatif, de la liaison entre deux atomes au sein d'une molécule.



Dans ce modèle, lorsqu'un électron est impliqué dans un doublet liant, il ne « gravite » plus librement autour de son atome : il est **localisé** entre les deux atomes.

- **Charge formelle**

Pour former un doublet, ou bien chaque atome apporte un électron, on parle parfois de liaison covalente ordinaire, ou bien un atome apporte seul les deux électrons, ce que l'on nomme liaison covalente de coordination (vocabulaire hors programme). La distinction est artificielle, il n'y a aucune différence physique entre les deux types liaisons.

Espace 2

Les électrons d'un doublet liant peuvent être vus comme partagés entre les deux atomes. Dans le cas d'une liaison covalente de coordination, la densité de charge augmente au voisinage de l'atome qui a reçu les électrons et diminue au voisinage de celui qui les donne. On le traduit dans les schémas de Lewis par une **charge formelle**.

Espace 3

En pratique, pour déterminer la charge formelle portée par un atome, on considère que les deux électrons du doublet liant passent la moitié du temps autour de l'atome A et la moitié du temps autour de l'atome B. Du point de vue de la charge, tout se passe comme si l'un des électrons du doublet était « rattaché » l'atome A et l'autre à l'atome B. Si le nombre effectif d'électrons de l'atome au sein de la molécule est différent de celui qu'il a lorsqu'il est seul, alors il acquiert une charge formelle.

⚠️⚠️⚠️ **Attention !** Comme son nom l'indique, cette charge est formelle : les atomes gardent leur statut d'atome et ne deviennent pas des ions. Une liaison faisant apparaître une charge formelle ne doit pas être confondue avec une liaison ionique.

- **Remarque : liaison ionique**

Toutes les liaisons entre atomes ne sont pas covalentes. Il est parfois plus favorable pour un atome de céder complètement un électron à son partenaire pour former un cation et un anion, ces deux ions restant ensuite liés l'un à l'autre grâce à la force coulombienne. On parle alors de liaison ionique. Pour une telle liaison, l'approche en termes d'énergie potentielle mécanique est plus parlante. Nous y reviendrons dans le chapitre AM5 au sujet des différents types de solides cristallins.

- **Lien entre les deux modèles**

Ces deux points de vue peuvent sembler complètement disjoints et sans aucun lien l'un avec l'autre. En réalité, les modèles quantiques sont plutôt à l'interface entre les deux. Une liaison, covalente ou ionique, peut se comprendre en termes de minimisation de l'énergie des électrons de valence d'un atome au voisinage de son partenaire de liaison, mais cela implique un calcul complètement quantique des fonctions d'ondes des électrons et de leur énergie.

II - Règles empiriques de stabilité

Comme on l'a déjà mentionné au chapitre précédent, il s'avère que les électrons de cœur d'un atome sont intouchables, et n'interviennent jamais ni dans la formation d'ions monoatomiques, ni dans la formation de liaisons covalentes.

Espace 4

Rappel : Les électrons de valence sont ceux de la sous-couche en cours de remplissage et de toutes les sous-couches de n le plus grand.

Par ailleurs, on a déjà indiqué l'inertie chimique des gaz nobles, reliée à leur configuration électronique où toutes les sous-couches sont complètement remplies. Dans le même esprit, nous avons interprété l'électronégativité des éléments comme la « volonté » de tendre vers une configuration de type gaz noble. Ce grand principe qualitatif gouverne aussi la formation des liaisons covalentes.

Espace 5

Tout se passe comme si les deux électrons d'un doublet appartenaient aux deux atomes à la fois. Il n'est donc pas possible de perdre des électrons par formation d'une liaison covalente ... ce qui peut être relié à l'existence des liaisons ioniques.

Conséquence pour la première période : le gaz noble de la période est l'hélium, de configuration $1s^2$.

Règle du duet :

Espace 6

Conséquence pour la deuxième période : le gaz noble de la période est le néon.

Espace 7

Règle de l'octet :

Espace 8

Un élément de la deuxième période peut éventuellement (rarement) être entouré de moins d'électrons que ce demande la règle de l'octet : il alors dit **lacunaire**. Par contre, il n'existe aucun édifice chimique dans lequel un tel atome est entouré par plus de huit électrons.

Conséquence pour la troisième période : le gaz noble de la période est l'argon.

Espace 9

Cependant, des subtilités apparaissent car la couche $n = 3$ compte aussi des orbitales de type d qui peuvent intervenir dans la formation de liaisons. On touche ici les limites des règles de stabilité qui ne sont qu'empiriques.

Espace 10

Il y a bien une stabilité particulière lorsque l'atome est entouré de huit électrons, mais cette condition d'octet n'est pas contraignante. Lorsque l'atome est entouré de plus de huit électrons, il est dit **hypervalent**. Un atome de la troisième période peut également (rarement) être lacunaire.

Bilan :

	2 ^e période	3 ^e période
Octet : 8 électrons	Systématique	Très souvent
Lacune : < 8 électrons	Rare mais possible	Rare mais possible
Hypervalence : > 8 électrons	Impossible	Souvent

Les cas de lacune électronique ne se rencontrent que pour des atomes ayant 1 à 3 électrons de valence, jamais pour ceux qui en ont 4 ou plus.

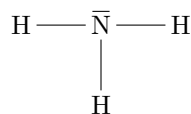
III - Schéma de Lewis d'un édifice polyatomique

Un schéma de Lewis est une représentation en deux dimensions de la structure électronique externe des atomes composant une molécule.

Avant de se lancer dans le détail des méthodes, il faut signaler qu'il n'existe pas de méthode générale permettant d'écrire le schéma de Lewis de n'importe quelle molécule. On ne peut que présenter des méthodes qui marchent « la plupart du temps » et les adapter au cas par cas.

III.1 - Conventions de représentation

Exemple : schéma de Lewis de l'ammoniac NH_3 .



- ▷ Le noyau et les électrons de cœur sont représentés par le symbole chimique de l'élément ;
- ▷ Les deux électrons impliqués dans un doublet liant sont représentés par un trait entre les symboles chimiques ;
- ▷ Les électrons de valence qui ne sont pas impliqués dans les liaisons sont représentés sous forme de **doublet non-liant**, c'est-à-dire que deux de ces électrons sont représentés par un trait directement au dessus du symbole chimique de l'élément.

III.2 - Décomptes préalables

Notre premier exemple sera la molécule de dioxyde de carbone CO_2 .

Étape 1 : Compter le nombre d'électrons de valence de chaque atome impliqué. Cela passe par l'écriture de la configuration des atomes.

Espace 11

Étape 2 : En déduire le nombre de doublets électroniques présents dans la molécule, égal au nombre total d'électrons de valence divisé par 2.

Espace 12

Le nombre total d'électrons de valence est presque toujours pair, si bien que le nombre de doublets est presque toujours entier. Si vous tombez sur un nombre de doublets demi-entier, vérifiez le calcul et les configurations. Si le résultat se confirme, cela signifie que la molécule est un radical, dont on reparlera au paragraphe III.6.

Outre la formule brute de la molécule, il est nécessaire de connaître l'enchaînement des atomes dans celle-ci (on parle aussi de squelette de la molécule) pour en dessiner le schéma de Lewis. S'il n'est pas donné, il faut faire une hypothèse. Il n'y a pas de principe général, on retiendra alors simplement que

- ▷ une molécule est souvent symétrique ;
- ▷ une molécule possède souvent un atome central auquel les autres sont liés ;
- ▷ les molécules cycliques sont rares, et les éventuels cycles comptent presque toujours cinq ou six atomes.

En pratique à la banque PT, une molécule cyclique sera toujours signalée par l'énoncé. Ne proposez donc jamais par vous-même des structures cycliques, et encore moins si le cycle compte moins de cinq atomes.

III.3 - Méthode simple


Cette variante simple est facile à tester et doit donc l'être systématiquement. Les étapes sont détaillées dans le cours, mais n'ont pas à être rédigées sur une copie : seul le décompte d'électrons préalable, paragraphe III.2, et le résultat final doivent apparaître.

- **Détail de la méthode sur un exemple : schéma de Lewis du dioxyde de carbone CO₂**

Raisonnons sur l'exemple du dioxyde de carbone CO₂, dans lequel l'enchaînement des atomes est O—C—O.

Espace 13

Étape 1 : squelette. Représenter sur la feuille les atomes en dessinant leur configuration de valence. Chaque électron de valence de l'atome est représenté par un point, qui a vocation à rejoindre un autre point d'un autre atome pour former un doublet liant. Pour les atomes de la deuxième période (et seulement eux), qui doivent absolument respecter la règle de l'octet, le nombre de doublets liants formés par l'atome ne peut pas être supérieur à 4. Si l'atome compte plus que 4 électrons de valence, il formera d'autant moins de doublets liants et d'autant plus de doublets non liants. On représente alors directement les points qui ne se lieront pas sous forme de doublets non liants.

 **Attention !** Ces représentations des atomes sont un outil dans une recette, elles n'ont aucune réalité physique. En particulier le dessin ou non de doublets non liants dans ces schémas de Lewis d'atomes ne doit pas être mis sur le même plan que l'appariement au sein des OA de plus basse énergie, qui a lui une vraie signification.

Étape 2 : liaisons. En respectant le squelette de la molécule, appairer les électrons (les points) des différents atomes pour dessiner les doublets liants.

Étape 3 : charges formelles.

- ▷ Compter le nombre effectif d'électrons de chaque atome au sein de la molécule en considérant que les deux électrons passent la moitié du temps « sur » chaque atome, ou de façon équivalente qu'un électron parmi les deux du doublet est « rattaché » à chaque atome ;
- ▷ Comparer au nombre d'électrons de l'atome pris seul et en déduire la charge formelle.

Sur notre exemple,

Espace 14

Étape 4, la plus importante : **VÉRIFIER!**

- ▷ Il doit y avoir au moins une liaison entre chaque atome de la molécule ...
- ▷ Le nombre total de doublets dans la molécule doit être égal à celui calculé initialement ...
- ▷ L'hydrogène doit respecter la règle du duet, les atomes de la deuxième période celle de l'octet ;
- ▷ Il ne doit pas rester d'électron non-apparié dans la molécule, ou au plus un seul ;
- ▷ La somme des charges formelles est égale à la charge totale.

Dans le cas où ces vérifications (et d'éventuelles corrections) ne seraient pas concluantes, passer à la méthode générale.

Une des raisons pour lesquelles cette méthode rapide peut ne pas conduire au résultat est qu'elle présuppose que chaque atome apporte un électron dans chaque liaison ... mais on a indiqué au paragraphe I.2 que ce n'est pas le cas dans les liaisons de coordination.

- **Exemple : schéma de Lewis de molécules sulfurées**

Exercice C1 : Schéma de Lewis de molécules sulfurées

Le soufre a pour numéro atomique $Z = 16$. On le rencontre dans de multiples molécules telles que H_2S , SF_4 ou encore SF_6 . Construire leurs schémas de Lewis sachant que, dans tous les cas, le soufre est l'atome central.

Espace 15

⚠⚠⚠ **Attention !** Pour les atomes de la troisième période, qui peuvent être hypervalents, on ne dessine les doublets non liants qu'à la fin.

III.4 - Méthode générale

Cette méthode est à adopter si la méthode simple ne permet pas d'aboutir à un résultat cohérent. Raisonons ici sur l'exemple du monoxyde de carbone CO .

- **Essai avec la méthode simple**

Espace 16

Il faut donc passer à la méthode générale.

- **Détail de la méthode**

Les étapes sont détaillées dans le cours, mais n'ont pas à être rédigées sur une copie : seul le décompte d'électrons préalable, paragraphe III.2, et le résultat final doivent apparaître.

Espace 17

Étape 1 : squelette. Dessiner le squelette de la molécule en attribuant un doublet liant par liaison.

Étape 2 : recherche de liaisons multiples. On cherche à attribuer les doublets restants, dont on ne sait a priori pas s'ils sont liants (formation de liaison double voire triple) ou non-liants. Il n'est en général pas possible d'avancer à vue, sinon la méthode simple aurait marché, et on procède de la façon suivante :

- ▷ Compter le nombre de doublet non-liants que chaque atome devrait se voir attribuer pour vérifier la règle de l'octet.

Sur notre exemple, si tous les doublets étaient non-liants,

→ C s'en verrait attribuer

→ O s'en verrait attribuer

→ et il faudrait donc un total de

- ▷ Compter le nombre total de doublets encore disponibles : nombre calculé en préambule auquel on soustrait le nombre de doublets liants impliqués dans le squelette dessiné à l'étape 1.

Sur notre exemple, il reste

- ▷ Comparer ces deux nombres :

→ s'il y a autant de doublets requis que de doublets restants, alors tous les doublets sont non liants ;

→ s'il y a moins de doublets requis que de doublets restants, alors il y a hypervalence : ce n'est pas un souci si un atome appartient à la période 3, sinon il y a erreur dans le calcul ;

→ s'il y a plus de doublets requis que de doublets restants, alors la différence correspond au nombre de liaisons multiples dans la molécule.

Sur notre exemple,

Attribuer ensuite les liaisons multiples éventuelles, sachant que deux liaisons doubles valent souvent mieux qu'une liaison triple. Attribuer également le doublet non-liant excédentaire éventuel à l'atome hypervalent.

La méthode n'est pas infaillible, puisqu'une même molécule peut présenter de l'hypervalence et des liaisons doubles. Des problèmes peuvent se poser aussi pour des espèces radicalaires. Il faut alors s'adapter et raisonner par essai-erreur, en retenant que la priorité n° 1 est que chaque atome de la deuxième période respecte la règle de l'octet.

Étape 3 : doublets non liants. Attribuer les doublets restants, qui sont tous non-liants, en faisant en sorte de satisfaire l'octet.

Étape 4 : charges formelles. *Sur notre exemple*,

Espace 18

Étape 5, la plus importante : **VÉRIFIER!**

- ▷ Il doit y avoir au moins une liaison entre chaque atome de la molécule ...
- ▷ Le nombre total de doublets dans la molécule doit être égal à celui calculé initialement ...
- ▷ L'hydrogène doit respecter la règle du duet, les atomes de la deuxième période celle de l'octet ;
- ▷ Il ne doit pas rester d'électron non-apparié dans la molécule, ou au plus un seul s'il s'agit d'un radical ;
- ▷ La somme des charges formelles est égale à la charge totale.

III.5 - Cas des ions

La charge de l'ion vient du fait que l'entité chimique compte un électron de plus (anion) ou de moins (cation) que ses atomes pris seuls. Compte tenu des critères de stabilité, cet électron est nécessairement un électron de valence.

↔ un schéma de Lewis d'un ion se construit avec la même méthode que pour une molécule, il suffit de prendre en compte sa charge dans le décompte des électrons de valence.

Pour appliquer la méthode simple, il faut savoir à quel atome ajouter l'électron excédentaire de l'anion ou retirer l'électron déficitaire du cation. Le plus efficace est de le faire suivant l'électronégativité : la charge d'un anion est imputée à l'atome le plus électronégatif, celle d'un cation à l'atome le moins électronégatif.

Exercice C2 : Schéma de Lewis de l'ion hydroxyde HO⁻

Construire le schéma de Lewis de l'ion hydroxyde HO⁻.

Espace 19

Exercice C3 : Schéma de Lewis de l'ion nitrate NO₃⁻

Construire le schéma de Lewis de l'ion nitrate NO₃⁻. L'azote est l'atome central.

Espace 20

III.6 - Cas des radicaux

On appelle **radical** une espèce chimique portant un électron célibataire.

En pratique, avoir un électron célibataire est peu avantageux et les radicaux sont souvent des espèces très réactives.

Exercice C4 : Schéma de Lewis du monoxyde d'azote NO

Construire le schéma de Lewis du monoxyde d'azote NO. Utiliser d'abord la méthode simple, puis la méthode générale.

Compte tenu des configurations électroniques détaillées dans l'exemple précédent, la molécule $5 + 6 = 11$ électrons de valence, ce qui fait 5 doublets et un électron célibataire.

Méthode simple :

Espace 21

Méthode générale :

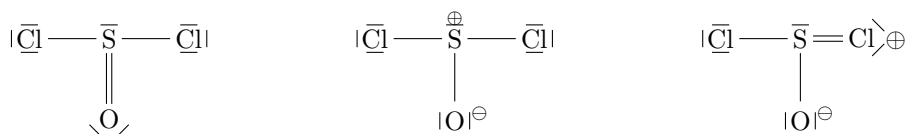
Espace 22

Exactement comme pour les ions, c'est l'atome le moins électronégatif de la molécule radicalaire qui est déficitaire en électrons.

III.7 - Complément : comment choisir si plusieurs schémas de Lewis conviennent ?

Il peut arriver qu'une molécule soit représentable par plusieurs schémas de Lewis différents, évidemment tous compatibles avec les règles de base (octet, etc.). Dans un tel cas, la structure réelle de la molécule est un hybride entre tous ces schémas.

Exemple : Chlorure de thionyle $SOCl_2$



Cela ne veut pas dire pour autant que tous les schémas sont de pertinence équivalente pour décrire la structure réelle de la molécule. Pour savoir quel schéma de Lewis est le plus représentatif, on retiendra les principes suivants :

- ▷ les lacunes électroniques sont rares pour les atomes de la deuxième période, l'hypervalence fréquente pour ceux de la troisième ;
- ▷ moins la structure compte de charges formelles, plus elle est représentative ;
- ▷ la structure est d'autant plus représentative que les charges formelles sont réparties en accord avec l'électronégativité.

Exemple :

Espace 23

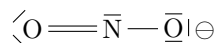
IV - Limites du modèle de Lewis

Le modèle de Lewis n'est qu'une manière de décrire l'agencement des atomes et des liaisons au sein d'un édifice polyatomique. Beaucoup d'observations expérimentales sont inexplicables dans ce modèle, et demandent de développer une théorie quantique plus précise, la théorie des orbitales moléculaires. Citons en trois.

- ▷ Quelle que soit la molécule, une liaison double n'est pas équivalente à deux liaisons simples, comme le montre le tableau d'ordres de grandeur du paragraphe I.1.
- ▷ Les propriétés magnétiques du dioxygène sont caractéristiques de la présence d'électrons célibataires, alors que son schéma de Lewis n'en fait pas apparaître.



- ▷ Une étude spectroscopique de l'ion nitrite montre que les deux liaisons N–O de l'ion sont identiques, alors que le schéma de Lewis les distingue.



Par ailleurs, on peut également noter que les schémas de Lewis ne renseignent en rien sur la géométrie des molécules.