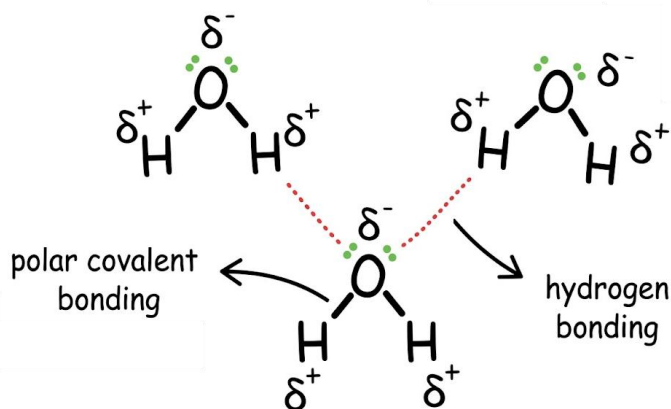


Chapitre 3

Liaisons chimiques et solvants

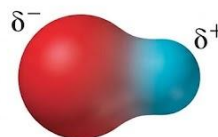
But: déterminer la structure et la géométrie d'une molécule pour comprendre et prédire ses propriétés.



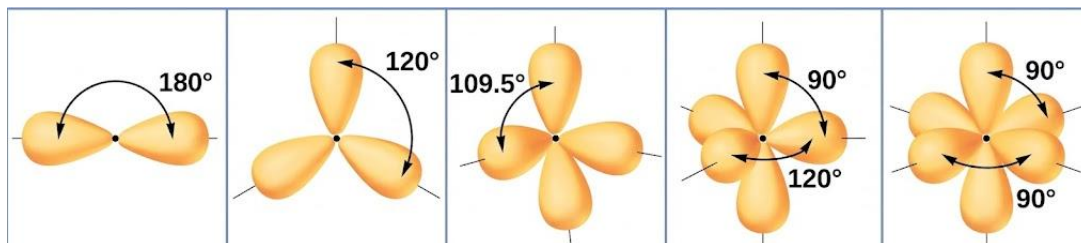
Liaison covalente pure (non polaire)



Liaison covalente polaire



Liaison ionique



1. Formation des liaisons

La **stabilité d'un élément** est d'autant plus grande que la
.....

Réalisée lorsqu'on atteint la **saturation électronique d'une couche électronique**

Exemple: oxygène O $Z=8$ $1s^2 2s^2 2p^4$

2 e⁻ manquent à l'atome pour atteindre la saturation de la couche de valence
→ ion O²⁻ stable (configuration du néon)

La liaison chimique-Molécules

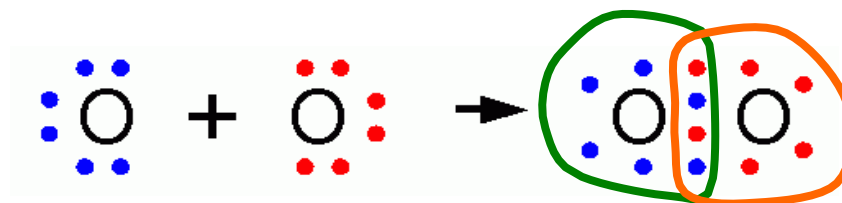
1.1. Lorsque 2 atomes se rapprochent...

Saturation électronique externe d'une couche de valence possible

Exemple : O $Z=8$ $1s^2 2s^2 2p^4$

pour 1 atome O : 6 e⁻ de valence

chaque atome d'O peut "partager" 2 e⁻ avec l'autre : 8e⁻ autour de chacun



O₂ , plus stable que deux atomes d'oxygène indépendants (8e⁻ autour de chaque atome O)

Formation d'une molécule → liaison chimique

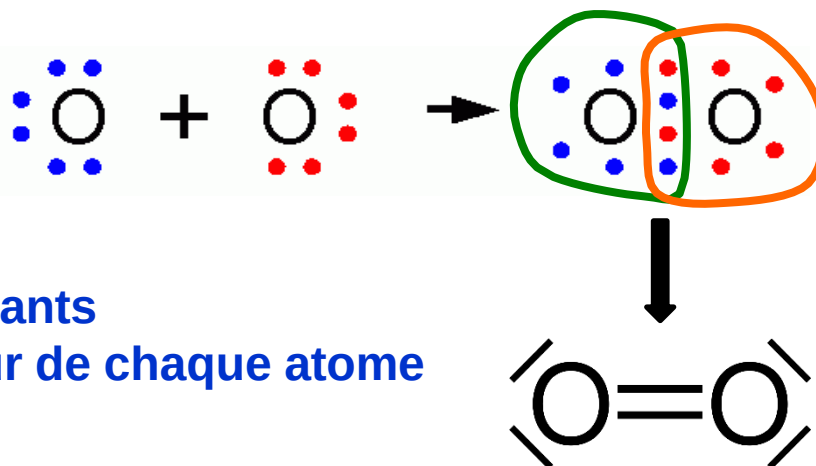
.....
.....

1.2. Electrons liants et électrons non liants

Parmi les électrons de valence, certains seulement participent à la formation des liaisons :

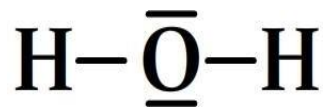
**Les doublets assurant des liaisons sont dits ,
ceux n'assurant pas de liaison sont dits**

Exemple :

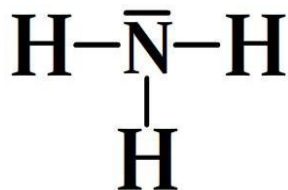


- ... doublets liants
- ... doublets non liants
- ... électrons autour de chaque atome

**Exercice : combien de doublets liants et de doublets non-liants
pour les molécules d'eau H_2O et d'ammoniac NH_3 ?**



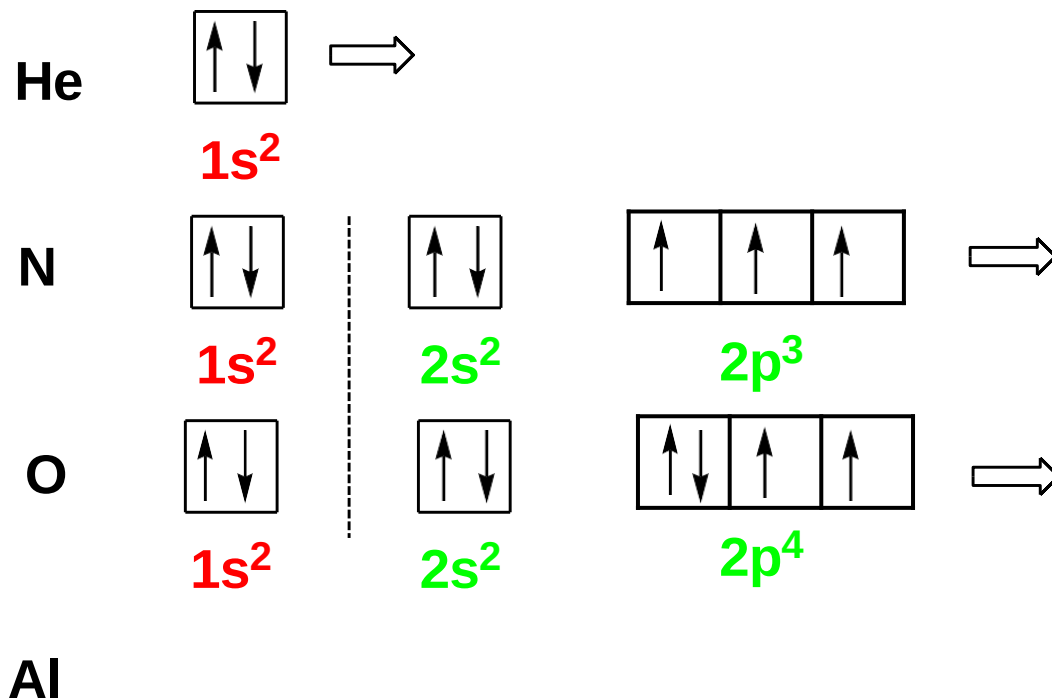
doublets liants
doublets non liants
électrons autour O
électrons autour de chaque H



doublets liants
doublets non liant
électrons autour de N
électrons autour de chaque H

1.3. Représentation de Lewis d'un atome:

- La représentation de Lewis représente les électrons autour de l'atome : les paires par des tirets et les électrons célibataires par des points.
- Elle permet de visualiser les électrons impliqués dans la formation des liaisons chimiques.



Lewis ne représente que les e- de valence.

Représentation des électrons de valence d'un atome...

Classification périodique réduite

→ Colonnes ↓ périodes	1	2	13	14	15	16	17	18
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	$\dot{\text{H}}$							$ \text{He} $
2	$\dot{\text{Li}}$	$\dot{\text{Be}}$	$\cdot\dot{\text{B}}\cdot$	$\cdot\dot{\text{C}}\cdot$	$ \dot{\text{N}}\cdot$	$ \overline{\text{O}}\cdot$	$ \overline{\text{F}}\cdot$	$ \overline{\text{Ne}} $
3	$\dot{\text{Na}}$	$\dot{\text{Mg}}$	$\cdot\dot{\text{Al}}\cdot$	$\cdot\dot{\text{Si}}\cdot$	$ \dot{\text{P}}\cdot$	$ \overline{\text{S}}\cdot$	$ \overline{\text{Cl}}\cdot$	$ \overline{\text{Ar}} $
4	$\dot{\text{K}}$	$\dot{\text{Ca}}$						

- La valence:

H : **O** : **N** :

1.4. Représentation des liaisons : modèle de Lewis

1.4.1. La liaison covalente

Selon Lewis, une liaison covalente résulte de la **mise en commun de deux électrons de valence**. Chaque atome peut apporter 0, 1 ou 2 électrons, ce qui permet de distinguer différents types de liaisons covalentes.

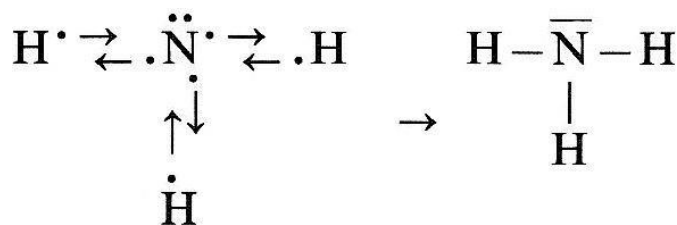
→ **liaison covalente classique:**
.....
.....

• : e- célibataire

: ou - : doublet



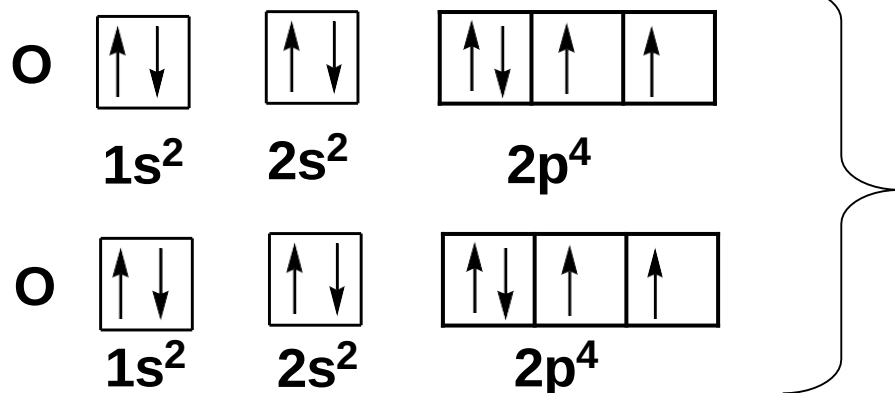
Exemple : formation de la molécule d'ammoniac NH_3



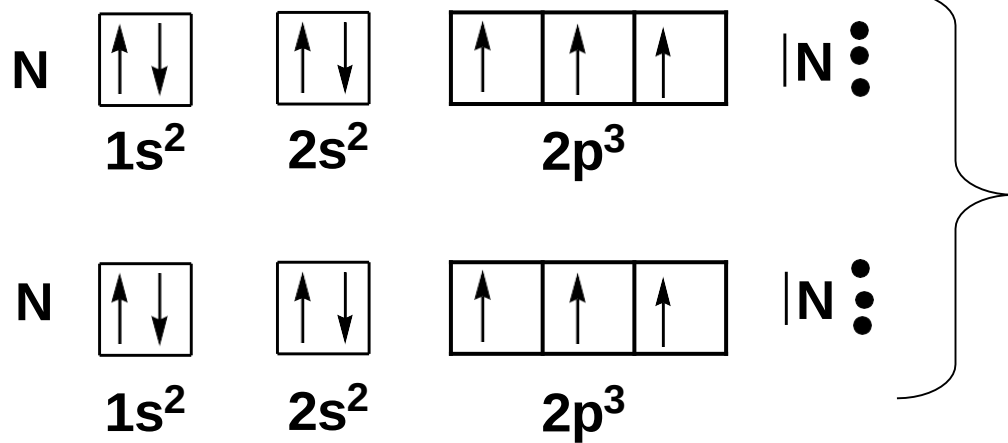
La liaison chimique-Molécules

Liaisons multiples : Deux atomes peuvent mettre en commun non seulement une paire d'électrons mais deux ou même trois paires d'ē ; ils forment alors une *liaison dite double ou triple*, respectivement.

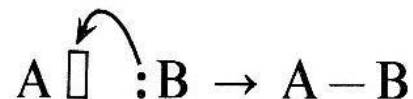
O : $1s^2 2s^2 2p^4$



N : $1s^2 2s^2 2p^3$

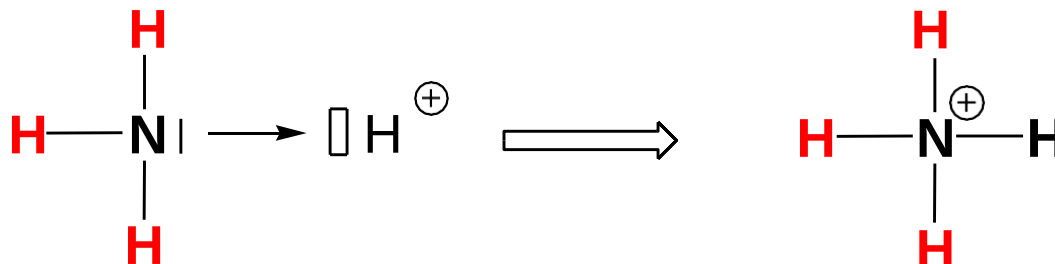


→ **liaison dative (liaison de coordination) :**
.....
.....

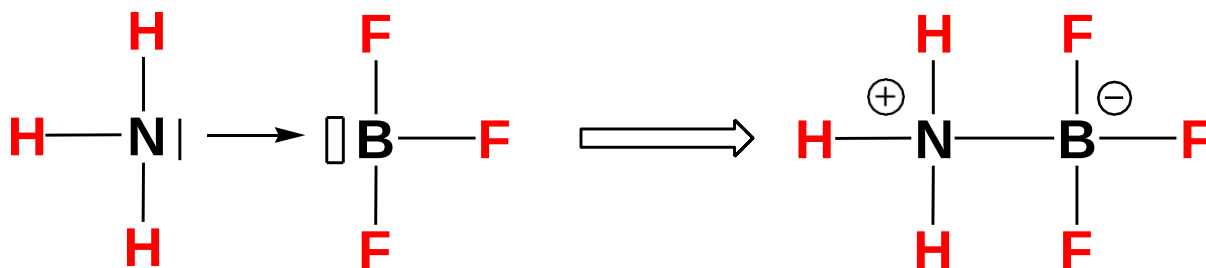
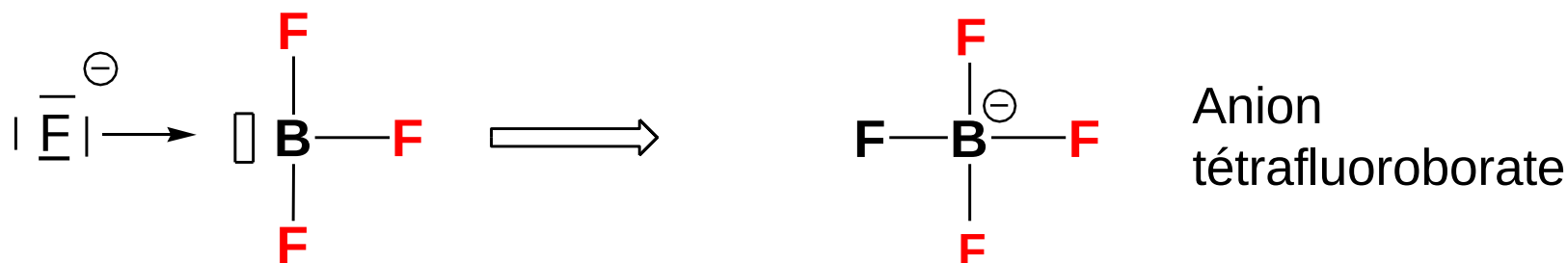


Exemples de liaison dative :

formation de l'ion ammonium NH_4^+ à partir de l'ammoniac NH_3 et d'un acide



Exemples de liaison dative :



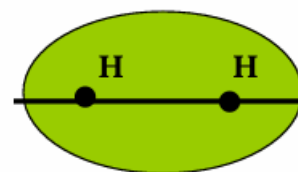
Dans ces exemples toutes les liaisons des espèces formées sont équivalentes

1.5. Polarisation des liaisons

■ 2 atomes identiques (H_2 , Cl_2) :

doublet électronique également partagé entre eux,
positionné, en moyenne, à égale distance des 2
noyaux :

→ la liaison n'est pas polarisée

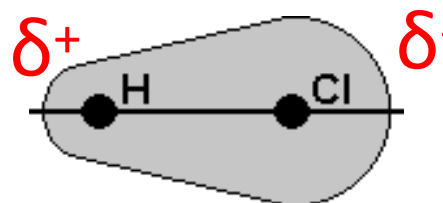


■ 2 atomes différents (HCl , CO) :

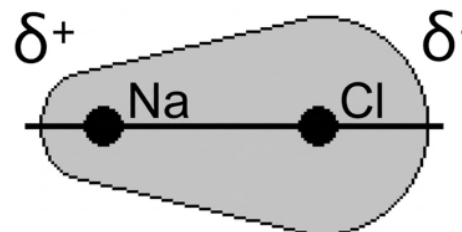
l'un des atomes est plus **électronégatif** que l'autre : il attire plus
fortement le doublet d'électrons à lui : excès d'électrons (<0) , formation
d'un **pôle négatif**

l'autre atome présente un défaut d'électrons autour de lui, **formation d'un
pôle positif**

→



■ Cas limite : **liaison ionique**



Si très forte différence d'électronégativité

charge de 1 e⁻ en excès ou en défaut sur l'atome

formation de deux ions, un anion et un cation

→ **liaison ionique** : situation limite, jamais réalisée à 100 %.

Remarque : Les liaisons sont classées en deux catégories : liaison de forte énergie (covalente, coordination, ionique) et liaison de faible énergie (London, Van der Waals, Debye, hydrogène etc.).

2. Comment trouver un schéma de Lewis vérifiant la règle de l'octet (et du duet) ?

1. Enoncé de la règle de l'octet

Une liaison ne se forme pas toutes les fois qu'un atome en rencontre un autre : certaines conditions doivent être remplies.

→ **Règle de l'octet** (pour les atomes autres que H → règle du duet pour H)

.....
.....
.....
.....

2.2. Comment trouver un schéma de Lewis ?

→ Il faut déterminer le nombre V d'électrons de valence dans l'édifice étudié (Prendre en compte les charges si la molécule est un ion) :

V : nombre total d'e- de valence de tous les atomes de l'édifice

Pour connaître le nombre de liaisons dans l'édifice, on divise V par 2

- Squelette : Choisir l'atome central (généralement l'atome le moins électronégatif) et placer les atomes périphériques.
- Former les liaisons simples (duets/octets initiaux) et distribuer les électrons restants sous forme de doublets non liants.
- Vérifier l'octet : si l'atome central n'a pas son octet, transformer un ou plusieurs doublets non liants d'un atome périphérique en liaisons multiples.
- Calculez enfin les charges formelles.

Charge formelle

La charge formelle permet de vérifier la répartition des électrons dans une structure de Lewis. La structure la plus stable minimise généralement les charges formelles.

$$C_f = V - (E + L)$$

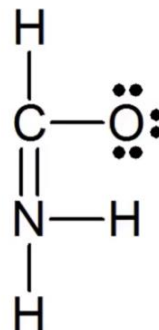
V= nombre d'électrons de valence à l'état fondamental isolé.

E = nombre d'électrons libres

L = nombre de liaisons formées dans la molécule.

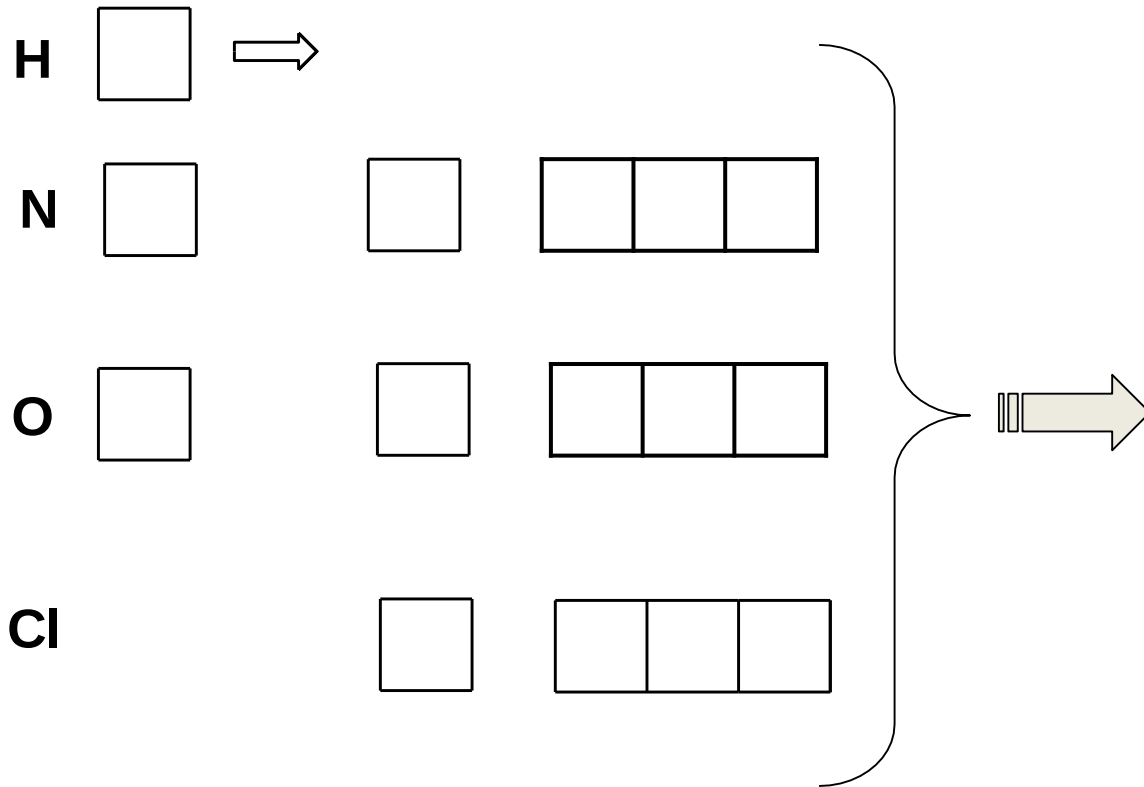
Exemple :

Calculer les charges formelles de chacun des atomes de cette molécule.



La liaison chimique-Molécules

Exemples de structure de Lewis pour des molécules simples : H_2O , NH_3 , HCl



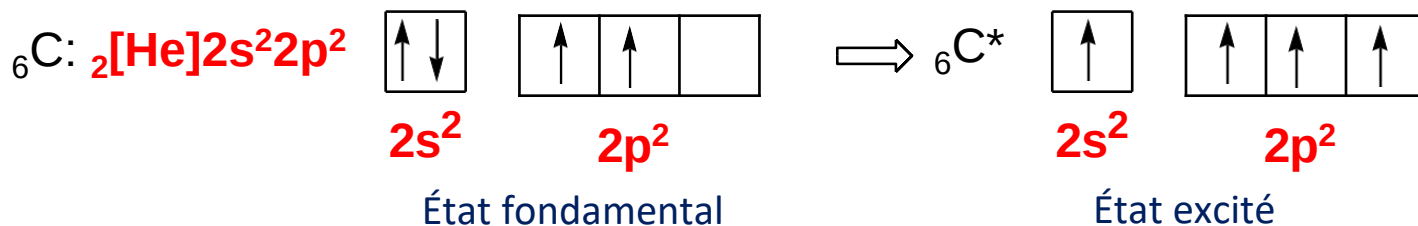
CH_4 ?

La liaison chimique-Molécules

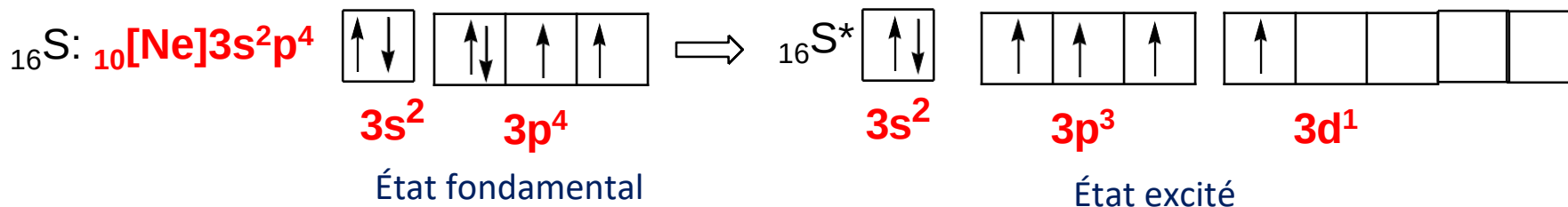
- Certains atomes ont plusieurs valences → utilisation des **niveaux excités**.

Exemples

Structure du Lewis de CH₄ :



Structure du Lewis de SO₂ :



Le soufre S devient tétravalent si un électron 3p est promu dans une case 3d.

${}_{16}\text{S}^{**}$ possible...

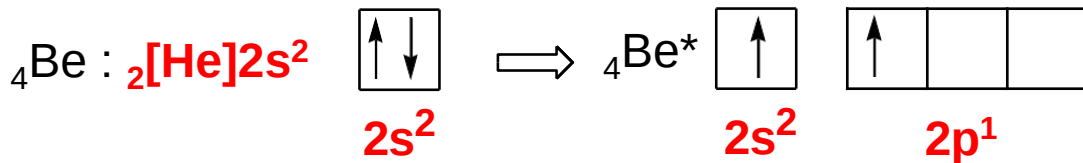
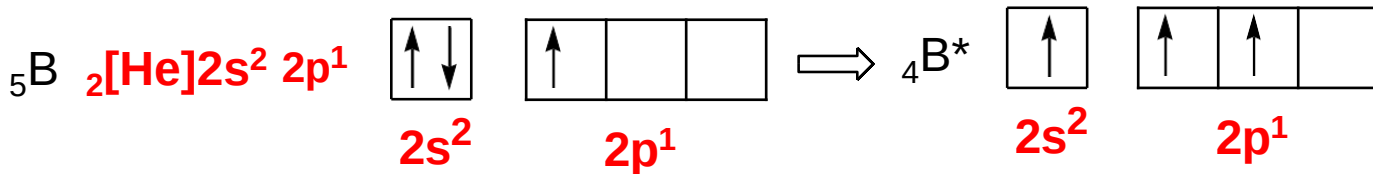
2.3. Limites du modèle de Lewis

2.3.4. L'octet incomplet : se produit lorsqu'un atome s'entoure de **moins de 8 électrons** de valence dans sa couche externe.  [H]

Examples

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

*cas des hydrures : LiH

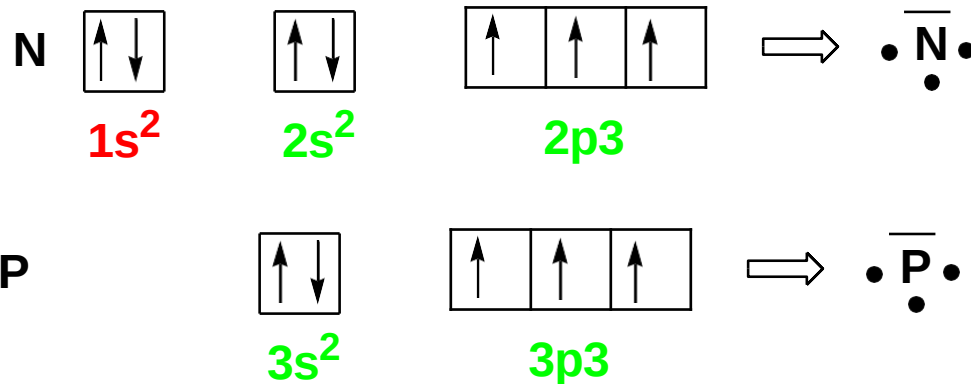
 $^*\text{BeCl}_2$ 
$$^*\text{BH}_3$$


2.3. Limites du modèle de Lewis

2.3.5. L'octet étendu: Polyvalence (insuffisances pour la 3^{ème} période)

Exemple de l'atome de phosphore

7	N	$2s^2 2p^3$
15	P	$3s^2 3p^3$
33	As	$4s^2 4p^3$
51	Sb	$5s^2 5p^3$

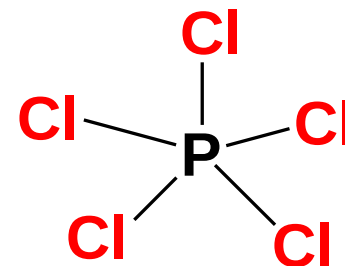


(NCl₅) qui n'existe pas du fait que sur la deuxième couche d'azote, il n'y a pas d'orbitales d.

Phosphore trivalent : PH₃, PCl₃, mais il existe aussi PCl₅ alors que NCl₅ n'existe pas.

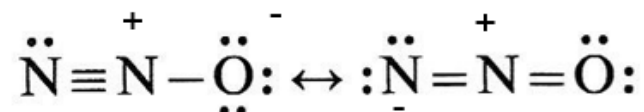
10 électrons autour du phosphore

=>



Remarque: (hors programme)

Pour une molécule ou un ion, **possibilité de 2 ou plusieurs structures électroniques**, sans que l'une ou l'autre paraisse plus évidente.



Chacune des 2 structures est une forme limite : enchaînement des atomes identique

mais distribution des électrons différente

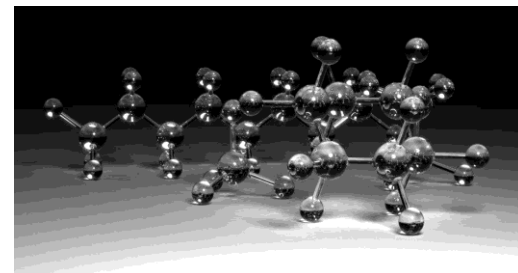
Il y a entre elles une relation de **mésomérie**, ou de **résonance**. La structure réelle est un hybride de ces 2 formes :



Application: donner la représentation de Lewis des molécules et ions polyatomiques suivants: NO_3^- , HCN , SO_3 , SO_4^{2-} , NO_2^-

3. Géométrie spatiale des molécules

3.1. Modèle de Gillespie (VSEPR)



=> La théorie VSEPR (*Valence Shell Electron Pairs Repulsion*) permet de prévoir la géométrie des molécules autour d'un atome central à partir de sa couche de valence.

Ce modèle repose sur le fait que les **doublets liants et non liants** se repoussent et adoptent une disposition qui minimise les répulsions électroniques, correspondant à un état d'énergie minimale et donc à une plus grande stabilité de la molécule.

La liaison chimique-Molécules

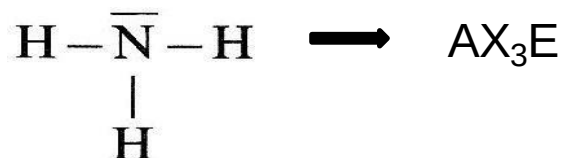
- On définit le type d'édifice en dénombrant les doublets liants et non-liants autour de l'ATOME CENTRAL A:

La molécule sera du type



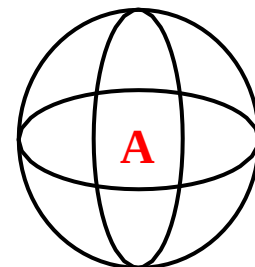
- n doublets **liants**, notés **X**
- m doublets **non liants**, notés **E**.

Exemple



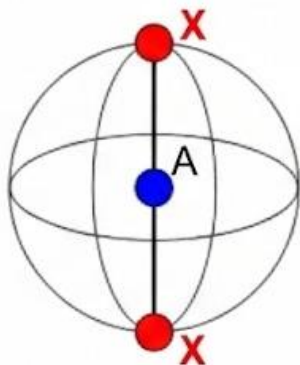
les doublets électriquement chargés vont se placer dans une sphère centrée sur l'atome central **A**.

On obtient une **figure de répulsion** différente selon la valeur de **(m+n)**



La liaison chimique-Molécules

AX_2



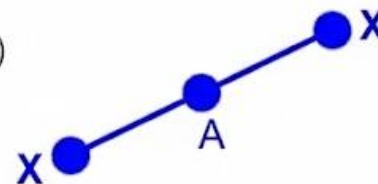
2 doublets

Figure de répulsion : Droite (Linéaire)

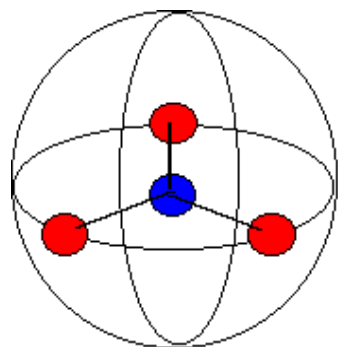
1 angle de 180°

Figure linéaire

Tous les sommets sont équivalents



AX_3



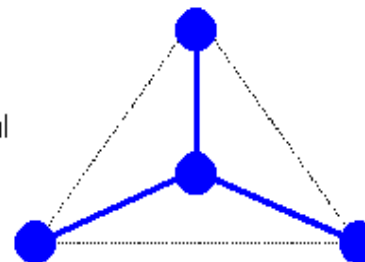
3 doublets

Figure de répulsion : Triangle équilatéral

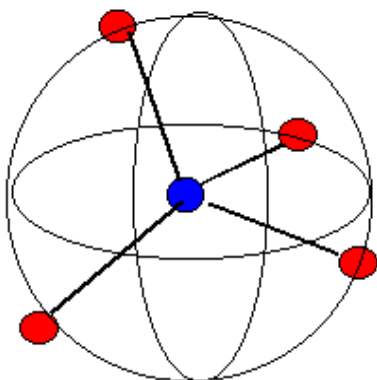
3 angles de 120°

Figure plane

Tous les sommets sont équivalents



AX_4



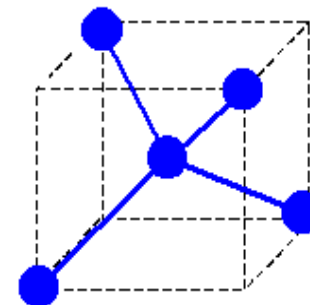
4 doublets

Figure de répulsion : Tétraèdre

Angles de $109^\circ 27'$

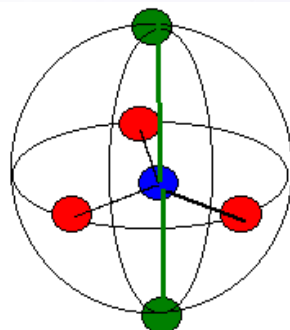
Figure inscrite dans un cube

Tous les sommets sont équivalents



La liaison chimique-Molécules

AX₅



5 doublets

Figure de répulsion : bi-pyramide à base triangulaire

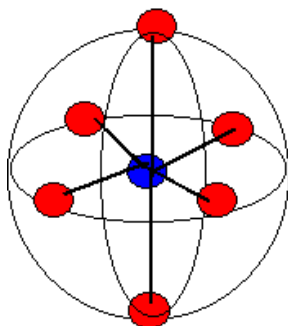
Angles de 120° et de 90°

Les sommets ne sont pas équivalents :

Sommets de type équatorial

Sommets de type axial

AX₆

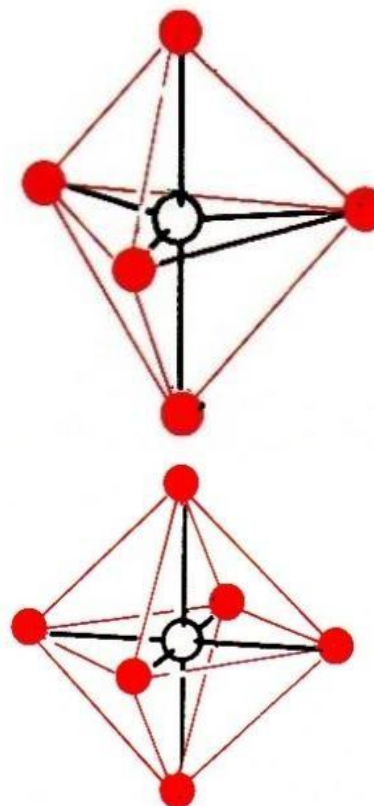


6 doublets

Figure de répulsion : Octaèdre

Angles de 90°

Tous les sommets sont équivalents



Remarques :

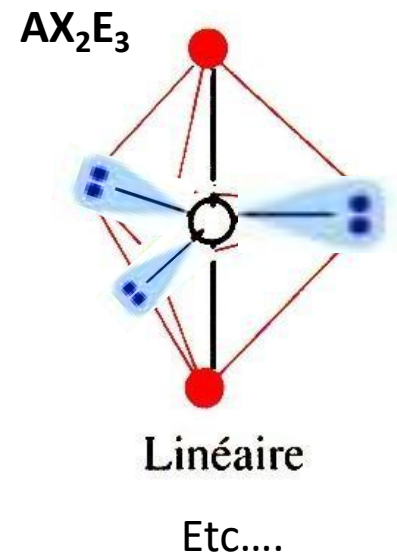
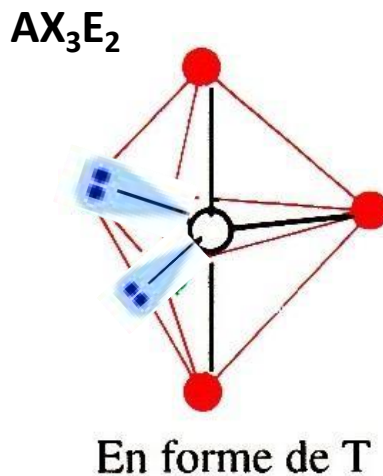
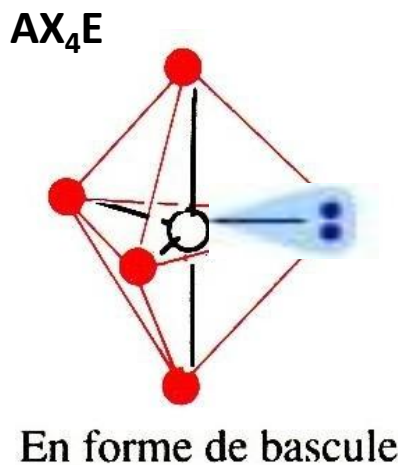
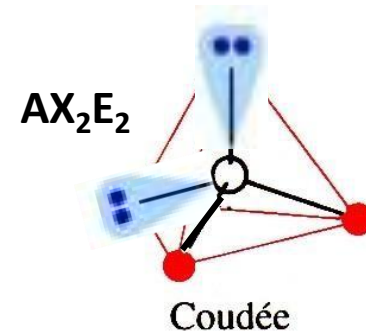
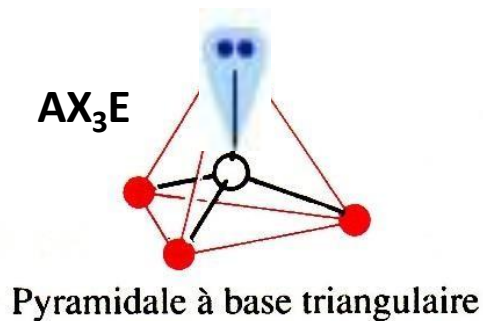
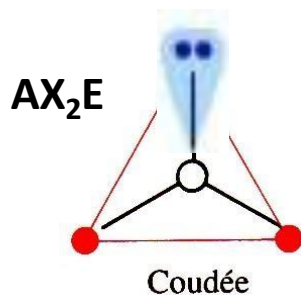
■ la géométrie est déterminée uniquement par la répulsion entre les doublets de l'atome central :

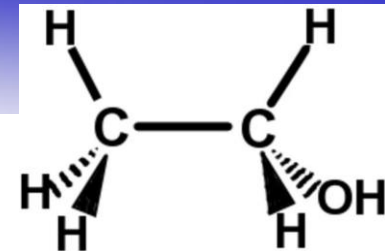
les doublets libres des atomes latéraux ne sont pas à considérer

■ les liaisons multiples n'interviennent pas dans la détermination du type Moléculaire : elles sont considérées comme des liaisons simples

La liaison chimique-Molécules

- Le but étant de connaître le positionnement des liaisons les unes par rapport aux autres, **ces géométries évoluent** selon le.....

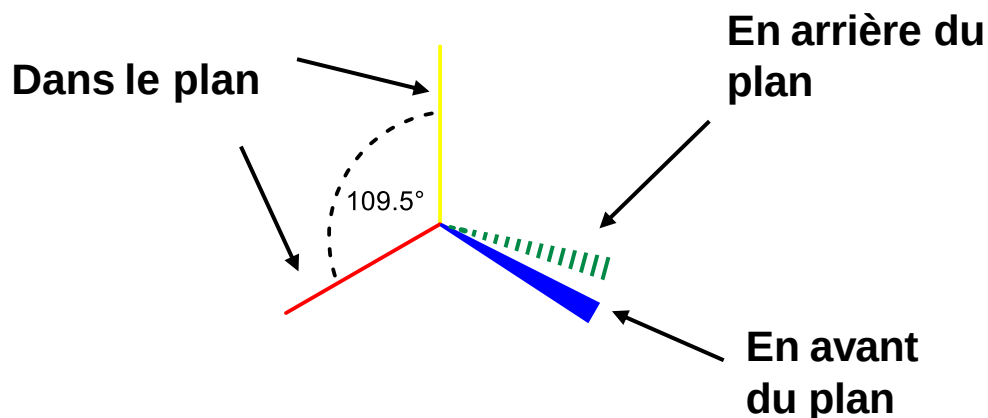




Représentation des molécules dans l'espace : modèle de Cram

La représentation de Cram permet de représenter la disposition tridimensionnelle des atomes dans l'espace :

- Trait simple : liaison dans le plan de projection.
- Triangle plein : liaison dirigée vers l'avant du plan.
- Triangle hachuré : liaison dirigée vers l'arrière du plan.



La liaison chimique-Molécules

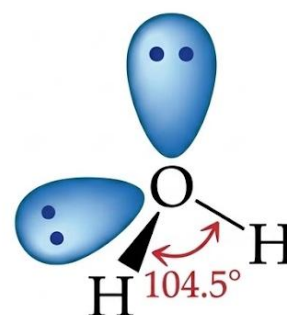
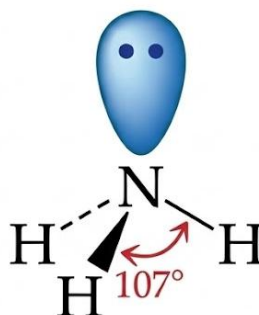
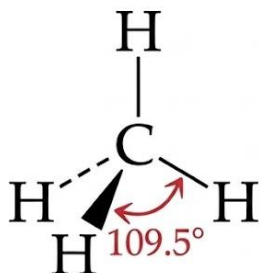
Exemples :

	Représentation de Lewis	Formulation VSEPR	Figure de répulsion	Géométrie	Représentation spaciale
CH ₄					
NH ₃					
H ₂ O					

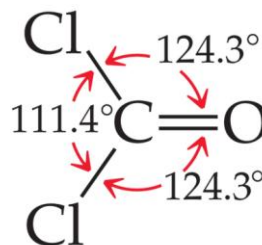
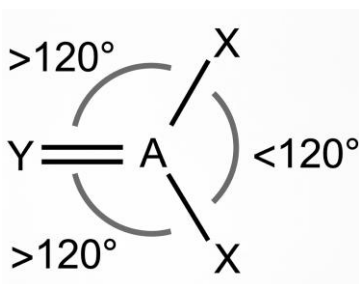
3.2. Géométries réelles

- **1 doublet non liant** est plus qu'un doublet liant

Volume des paires non-liantes **comprime** l'angle théorique des liaisons de l'édifice



- **liaison multiple** plus que liaison simple



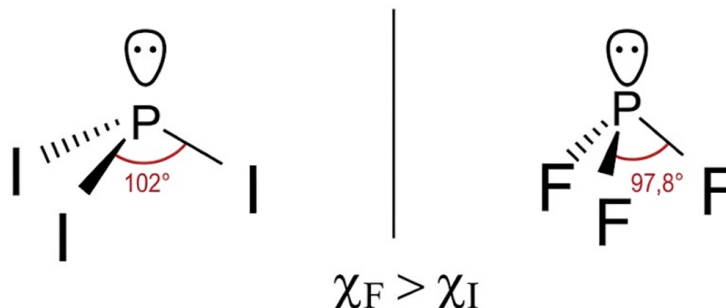
La liaison chimique-Molécules

- Dans une liaison, le doublet électronique est plus proche, en moyenne, de

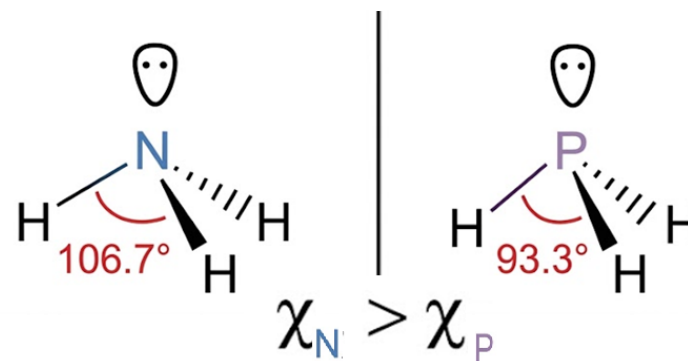
- Conséquence pour les angles des liaisons :



- même atome central



- même ligand (atome périphérique)



4. Polarité d'une molécule-Polarité de la liaison

1. Molécules diatomiques polaires/apolaires

- Dans une molécule diatomique symétrique (H_2 , Cl_2 , O_2 , ...), nuage électronique uniformément réparti autour de la liaison →
- Si la molécule est dissymétrique (HCl , IF , ...), la différence d'électronégativité entre les deux atomes crée une **polarisation** : la molécule est toujours globalement neutre, mais elle possède **deux pôles**, l'un positif et l'autre négatif :



4. Polarité d'une molécule-Polarité de la liaison

On peut assimiler la liaison à un dipôle électrique caractérisé par un moment dipolaire $\vec{\mu}$ caractérisé par :

- direction : celle de la liaison
- sens : du pôle - vers le pôle +.
- Norme ou intensité : $\|\vec{\mu}\| = |q| \times d$



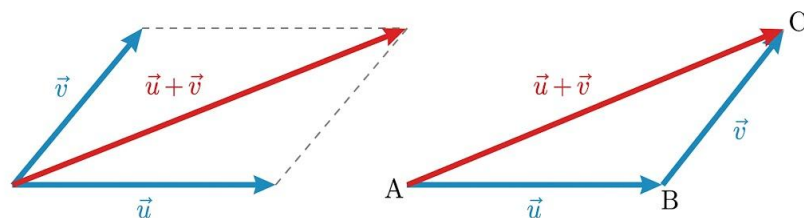
(q = charge électrique, d = distance séparant les 2 charges)

L'unité internationale du moment dipolaire est le Coulomb.mètre (C.m). En pratique on utilise souvent une unité plus adaptée le Debye (D)

$$1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$$

2. Molécules polyatomiques polaires/apolaires

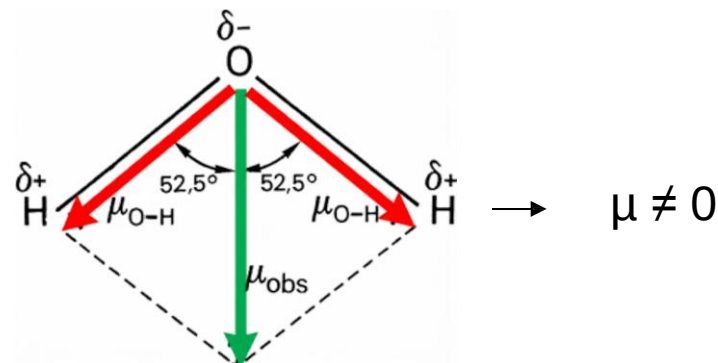
Addition de 2 vecteurs



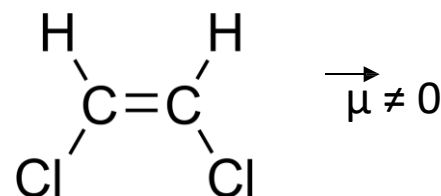
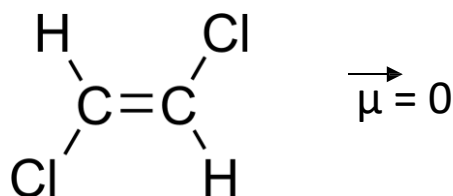
- On peut décomposer vectoriellement le moment dipolaire d'une molécule polyatomique en **moments dipolaires propres à chaque liaison**, dont il serait la résultante.

Le moment dipolaire totale :

$$\mu_{\text{total}} = \mu_i \times \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)$$



- Une molécule dont **les liaisons sont polarisées** peut être apolaire



La liaison chimique-Molécules

Exemples :

