

## Chapitre 2 – Liaisons Chimiques

*fiche complète 2017-2018 (livre+diapo)*

### Définitions :

- Liaison chimique = mise en commun de 2 électrons par les atomes constituant cette liaison. Ces 2 atomes sont situés à une certaine distance l'un de l'autre que l'on appelle distance d'équilibre.
- Energie de dissociation : énergie nécessaire à la rupture de la liaison

### 1) Modèle de Lewis

On utilise le **modèle de Lewis** pour décrire la construction de nombreux édifice moléculaires.

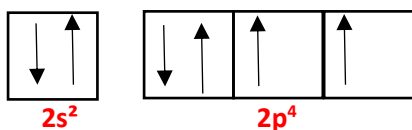
#### A) Définitions et méthode:

- La **valence** est le nombre de liaisons que peut engendrer un atome = nombre d'e<sup>-</sup> célibataires.
- La **couche de valence** désigne la couche ayant le n le plus élevé dans la configuration électronique
- Les **électrons de valence** sont les électrons appartenant à la couche de valence

#### Exemple de l'oxygène : Z=8

1) Configuration électronique et représentation des cases quantiques

→ **Oxygène:  $1s^2 2s^2 2p^4$**



2) Déterminer le nombre de doublets non liants (dnl) et d'électrons célibataires à l'aide des cases quantiques.

- La valence est de 2 car l'atome peut former 2 liaisons (**2 e<sup>-</sup> célibataires**)
- La couche de valence est 2
- Les électrons de valence sont les électrons des orbitales 2s et 2p (électrons de la couche de valence) soit 6 électrons de valence

**IMPORTANT : Ce sont les électrons de valence célibataires qui sont à l'origine des liaisons**

→ L'oxygène possède 2 dnl et 2 électrons célibataires sur sa couche de valence. Il pourra faire 2 liaisons avec des atomes.

3) Ecrire le modèle de Lewis :  $\cdot \overline{\text{O}} \cdot$

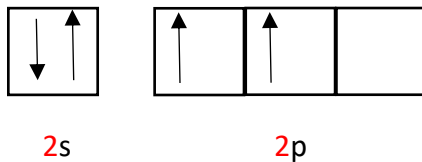
Les traits représentent les dnl, les points les électrons pouvant faire une liaison

### B) Notion d'hypervalence:

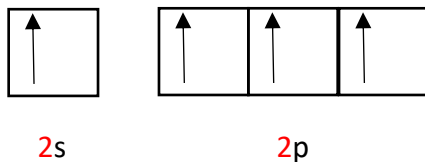
Il existe aussi des **valences secondaires** : Les éléments concernés doivent posséder dans leurs orbitales de valence des cases quantiques vides, partageant le même nombre quantique principal (n) que les OA de valence (\**explication concrète de cette règle vue un peu plus loin*). Les dnl peuvent alors se séparer en deux électrons célibataires se disposant dans les cases vides. On parle **d'atomes hypervalents**.

**Exemple : L'atome de carbone Z=6 :  $1s^2 2s^2 2p^2$**

Atome de carbone en **valence principale** : (1 dnl et 2 e<sup>-</sup> célibataires)



Atome de carbone en **valence secondaire** : (4 e<sup>-</sup> célibataires)



Un électron situé dans l'orbitale 2s s'est délocalisée dans l'orbitale 2p. Le dnl est « cassé » est l'atome de carbone peut à présent faire 4 liaisons.

*Nb : on considère que l'atome de Carbone est toujours en valence secondaire.*

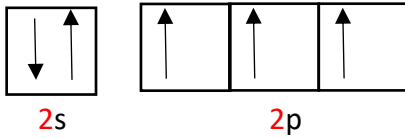
Notion importante pour les exercices ++ : on revient sur la règle vue plus haut (\*) :

« Il existe aussi des **valences secondaires** : Les éléments concernés doivent posséder dans leurs orbitales de valence des cases quantiques vides, partageant le même nombre quantique principal (n) que les OA de valence » Concrètement ça veut dire quoi ? On prend 2 exemples :

**1) Le carbone** : On vient de voir que le carbone peut passer en valence secondaire car il suit bien la règle : En effet : l'électron est initialement dans une orbitale **2s**. 2 conditions pour le passage en valence 2aire :

→ Existence d'une autre orbitale partageant le même nombre quantique que l'orbitale initiale : OK pour le carbone car existence d'une orbitale **2p**.

→ Cette orbitale doit posséder une case quantique vide pouvant accueillir l'électron délocalisé : OK pour le carbone, l'orbitale  $2p^2$  contient une case quantique vide.

**2) L'azote:**Azote (Z=7):  $1s^2 2s^2 2p^3$ 

On reprend les 2 conditions de la règle :

→ Existence d'une autre orbitale partageant le même nombre quantique que l'orbitale initiale.

Ici on souhaite délocaliser un électron de l'orbitale  $2s$  : OK on a une orbitale  $2p$ .→ Cette orbitale doit posséder une case quantique vide pouvant accueillir l'électron délocalisé : pas de case quantique vide dans l'orbitale  $2p$  ! Donc impossible de délocaliser un électron de l'OA  $2s$  dans l'OA  $2p$ ./!\ L'orbitale  $2p$  était la seule possibilité de délocalisation car il n'existe pas d'OA  $2d$  et on ne peut pas délocaliser dans l'OA  $3s$  à cause de la 1ère condition. Il est donc impossible pour l'azote de passer en valence secondaire.**IMPORTANT : L'azote ne possède PAS de valence secondaire.**

## • Remarques :

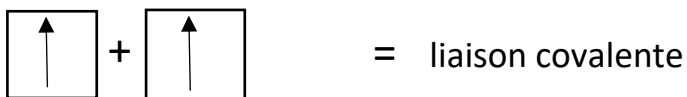
Un atome peut posséder plusieurs états de valence : valence secondaire ; valence tertiaire...

/!\ Valence tertiaire = 2ème valence secondaire

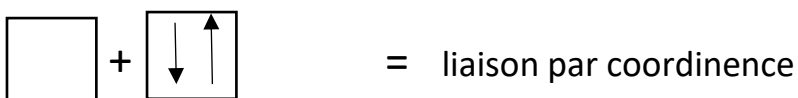
/!\ La valence secondaire est une violation de la loi de Hund ++

**II) Les différents types de liaison :****A) La liaison covalente:**

Liaison covalente = mise en commun de deux électrons célibataires (non appariés) de valence pour créer une liaison chimique.

**B) La liaison par coordination = liaison dative**

Combinaison d'une case quantique vide et d'un doublet non liant.

Exemple : existence du  $NH_4^+$  : combinaison entre le doublet non liant de l'azote dans  $NH_3$  et de la case quantique vide de l'hydrogène dans  $H^+$

### C) Liaison ionique :

Lorsque la différence d'électronégativité entre 2 atomes est importante, la liaison entre ces deux derniers peut aussi s'expliquer par une interaction qui est dominée par le caractère électrostatique. On parle alors de liaison ionique comme si la liaison avait lieu entre des ions de charge opposées.

→ Dans la réalité les liaisons chimiques sont un mélange de liaisons covalentes et ioniques.

*Résonnance et mésomérie/ Notation de Cram : non traité en cours l'an dernier ; cf orga.*

### III) La théorie VSEPR

La théorie VSEPR :

- VSEPR : Valence Shell Electron Pair Repulsion : Les paires d'électrons se repoussent pour se gêner le moins possible autour de l'atome central
- Permet de prédire la structure tridimensionnelle d'un édifice polyatomique
- Est particulièrement adaptée aux atomes des 3 premières lignes du tableau périodique des éléments
- Se base sur le décompte des paires d'électrons autour d'un atome considéré

**Une paire d'e-** = une connexion chimique vers un autre atome  
= un doublet non liant

**Le type VSEPR de l'atome central se note AX<sub>n</sub>Em.**

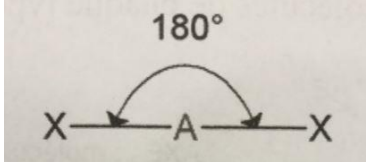
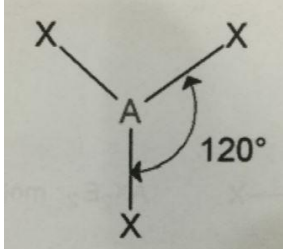
Avec :

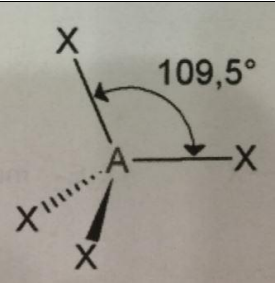
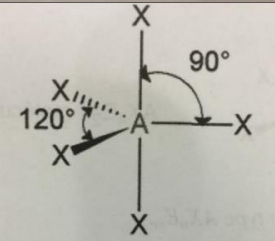
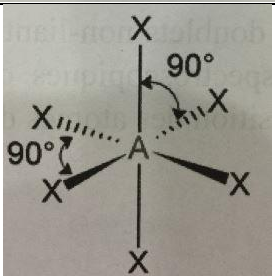
A= atome central

n= nombre d'atomes (X) liés à l'atome central (A). n varie de 2 à 6.

m= nombre de dnl (E) portés par l'atome central (A)

#### A) Structures de type AX<sub>n</sub> :

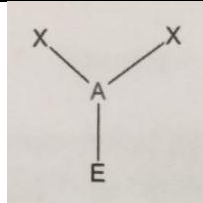
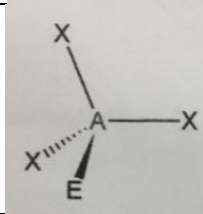
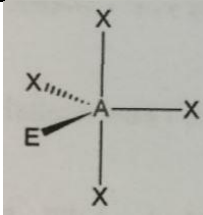
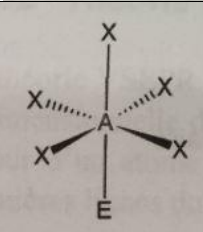
Type VSEPR	Géométrie	Représentation (Les angles sont à connaître)
AX <sub>2</sub>	Linéaire	
AX <sub>3</sub>	Trigonale	

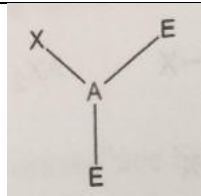
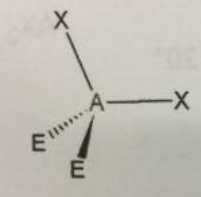
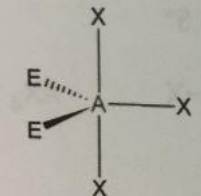
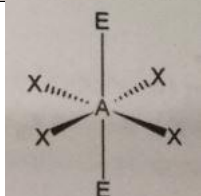
$AX_4$	Tétraédrique	
$AX_5$	Bipyramide à base triangulaire	
$AX_6$	Bipyramide à base carrée	

### B) Structures de type $AX_nE_m$ :

Remarque : les molécules de type  $AX_nE_m$  font partie des sous-familles de type  $AX_{(n+m)}$

Exemple :  $AX_3E$  appartient à la sous-famille  $AX_4$

Type VSEPR	Géométrie	Représentation
$AX_2E$	Molécule coudée	
$AX_3E$	Molécule pyramide à base triangulaire	
$AX_4E$	Molécule en bascule	
$AX_5E$	Molécule pyramide à base carrée	

Type VSEPR	Géométrie	Représentation
$AXE_2$	Molécule linéaire	
$AX_2E_2$	Molécule coudée	
$AX_3E_2$	Molécule en T	
$AX_4E_2$	Molécule carrée	

Petites précision diapo :

Erratum :  $SF_4$  n'est pas une pyramide trigonale mais bien une molécule en bascule ( $AX_4E$ )

$\propto ICl_3 \rightarrow AX_3E_2 \rightarrow$  triangle équilatéral

$\propto XeF_2 \rightarrow AX_2E_3 \rightarrow$  linéaire

(Logique mais + difficile à visualiser donc je vous les mets)

/!\ Toutes les molécules de type  $AX_2E_x$  seront des molécules linéaires !

### C) Symétrie des molécules

Explication d'items du type: (Concours 2016-2017)

1) La structure réelle de la molécule de  $NH_3$  n'a pas de symétrie d'ordre 4 --> VRAI

2) La structure réelle de la molécule de  $CH_4$  n'a pas de symétrie d'ordre 4 --> FAUX

La molécule de  $NH_3$  est constituée d'un atome central, l'atome d'azote entouré par 4 groupements: 1 dnl et 3 atomes d'hydrogène.

On s'imagine une structure de type  $AX_4$ , c'est à dire une structure tétraédrique.

On ne peut pas inter changer les positions des groupements périphérique en effectuant une rotation autour de l'atome central en conservant la symétrie de la molécule ==> La molécule de  $NH_3$  n'a pas de symétrie d'ordre 4

Ici, on parle vraiment de la symétrie au sens propre (symétrie géométrique)

Comme dans la molécule de  $NH_3$  les 4 groupements autour de l'atome d'azote ne sont pas identiques, la molécule n'est pas symétrique par rapport ni à un axe ni à un point !

Au contraire, dans  $\text{CH}_4$  tous les groupements autour du C sont identiques : La molécule est bien de type  $\text{AX}_4$  et elle est bien symétrique si on effectue une rotation autour de l'axe H-C-H par exemple ou de n'importe quel autre axe/point. Donc la molécule  $\text{CH}_4$  a bien une symétrie d'ordre 4.

C'est un peu compliqué à visualiser mais vous retenez la méthode suivante pour résoudre les QCM :

→ Regarder uniquement les atomes périphériques pour connaître la symétrie de la molécule

Exemple : Une molécule de type  $\text{AX}_4\text{E}$  : symétrie d'ordre 4 et pas d'ordre 5+++ (Attention à ne pas confondre avec la sous famille)

Une molécule de type  $\text{AX}_2\text{E}_3$  : symétrie d'ordre 2... etc...

#### D) Pièges et subtilités

♥ Les molécules de type  $\text{AX}_5$  et  $\text{AX}_6$  sont des **bipyramides** tandis que les molécules de type  $\text{AX}_3\text{E}$  et  $\text{AX}_5\text{E}$  sont des pyramides.

♥ Ne pas confondre **type VSEPR** (ex :  $\text{AX}_4$ ) et **géométrie** de la molécule (ex : tétraédrique)

Linéaire  $\neq$  Plane

♥ Diapo : Molécule de type  $\text{AX}_2\text{E}_3 \rightarrow$  linéaire

RECAP :

Les molécules planes sont les molécules dont l'atome central est de type VSEPR :

✕  $\text{AX}_2$  (linéaire)

✕  $\text{AX}_3$  (trigonale plan)

✕  $\text{AXE}_2$  (linéaire)

✕  $\text{AX}_2\text{E}$  (coudée)