
Chapitre 2 : Liaisons chimiques

Liaison chimique : mise en commun de deux électrons par les atomes constituant cette liaison chimique. Ces 2 atomes sont situés à une certaine distance l'un de l'autre appelée distance d'équilibre.

I. Le modèle de Lewis d'un atome

On utilise le modèle de Lewis pour décrire la construction de nombreux édifices moléculaires. Il va identifier les électrons de valence célibataires dans les atomes.

Dans ce modèle, seuls les électrons de valence sont pris en compte.

a) Méthode pour obtenir un modèle de Lewis

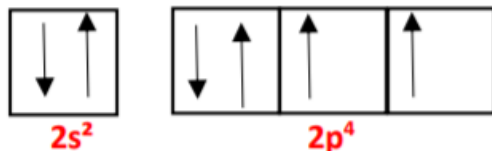
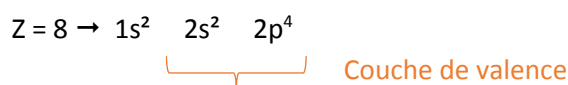
Valence = nombre de liaisons que peut engendrer un atome = nombre d'électrons célibataires.

Couche de valence = couche ayant le n le plus élevé dans la configuration électronique

Electrons de valence = électrons appartenant à la couche de valence

➤ Prenons l'exemple de l'oxygène ${}_8\text{O}$

1) Ecrire la configuration électronique et identifier les électrons de valence



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 électrons célibataires)

- La couche de valence est 2 ($n = 2$)

- Les électrons de valence sont les électrons des orbitales 2s et 2p (électrons de la couche de valence) soit 6 électrons de valence

L'oxygène possède 2 dnl et 2 électrons célibataires. Ce sont ces électrons célibataires qui sont à l'origine des liaisons. L'oxygène peut donc faire deux liaisons avec des atomes.

3) Ecrire l'élément avec ses liaisons et ses dnl

Il y a autant de points que d'électrons célibataire et autant de traits que de paires d'électrons dans la valence.

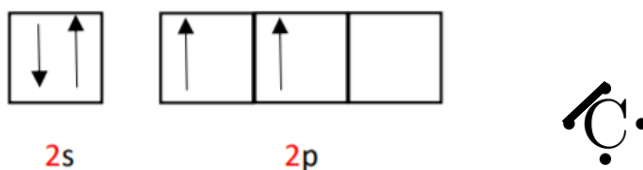
Ce qui donne pour l'oxygène : $\cdot \overline{\text{O}} \cdot$

b) La notion de valence

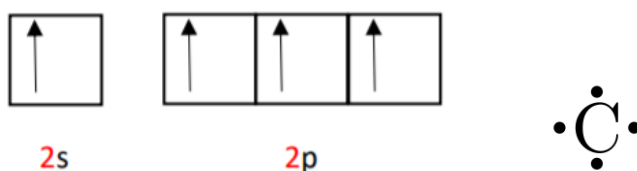
Un atome peut aussi passer en valence secondaire. Pour cela il faut que les éléments concernés possèdent dans leurs orbitales de valence des cases quantiques vides, partageant le même nombre quantique principal (n) que les OA de valence. Autrement dit, il faut avoir une case quantique vide possédant le même n que les électrons de valence. Les dnl peuvent alors se séparer en deux électrons célibataires et se disposer dans les cases vides. On parle d'atomes hypervalents.

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

En valence principale l'atome de carbone possède : 1 dnl et 2 électrons célibataires



En valence secondaire, le dnl du carbone se divise en 2 électrons célibataires soit en tout 4 électrons célibataires



Un électron situé dans l'orbitale 2s s'est délocalisée dans l'orbitale 2p (qui possédait une case quantique vide en valence principale). Le dnl s'est « cassé » → l'atome de carbone peut faire 4 liaisons.

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

Le carbone peut donc passer en valence secondaire car il suit bien la règle :

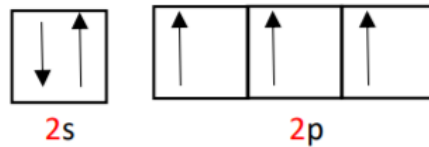
Initialement, l'électron est dans une orbitale 2s. Pour passer en valence secondaire il faut remplir 2 conditions :

- Existence d'une autre orbitale partageant le même nombre quantique que l'orbitale initiale : carbone ✓ car existence d'une orbitale 2p.
- Cette orbitale doit posséder une case quantique vide pouvant accueillir l'électron délocalisé : carbone ✓ car l'orbitale $2p^2$ contient une case quantique vide.

L'électron de l'orbitale 2s peut alors se délocaliser dans l'orbitale 2p. Le carbone passe ainsi d'une valence principale de 2 à une valence secondaire de 4.

En revanche, l'azote, le néon, et le fluor ne possèdent pas de valence secondaire.

Azote (Z=7): $1s^2 2s^2 2p^3$



- Si on reprend les 2 conditions pour l'azote :
- Existence d'une autre orbitale partageant le même nombre quantique que l'orbitale initiale. On souhaite délocaliser un électron de l'orbitale $2s$: ✓ 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 $2p$.

⚠ Il n'existe pas d'orbitale $2d$. L'électron ne peut se délocaliser que dans l'orbitale $2p$. On ne peut pas non plus délocaliser dans l'OA $3s$ à cause de la 1ère condition (orbitale avec le même nombre quantique). Il est donc impossible pour l'azote de passer en valence secondaire.

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

Valence tertiaire = 2ème valence secondaire (exemple le soufre possède une valence tertiaire)

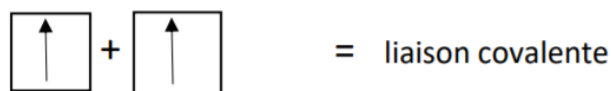
La valence secondaire est une violation de la loi de Hund ++

II. Le modèle de Lewis pour les molécules

a) La liaison covalente

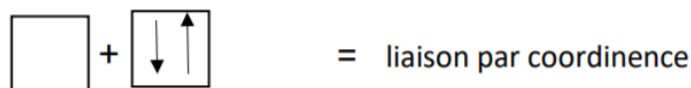
Liaison covalente = liaison chimique former par la mise en commun de 2 électrons célibataires pour relier 2 atomes. Cette liaison est représentée par un trait entre les 2 atomes.

Les doublets non-liants n'entrent pas en jeu dans la liaison covalente. Ils restent localisés sur leur atome d'origine.

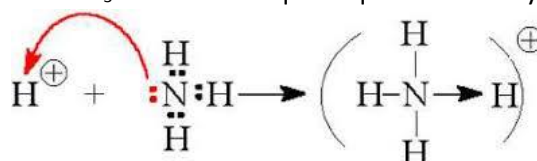


b) La liaison par coordination

Liaison par coordination (liaison dative) = mise en commun d'un doublet non liant et d'une case quantique vide.



Exemple : La liaison entre NH_3 et l'hydrogène pour former 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) La 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.

III. Structure tridimensionnelle des molécules

a) Notation de Cram

La représentation de Cram donne un aperçu de la configuration spatiale des atomes qui composent une molécule. Elle fait apparaître les liaisons en perspective.

Il existe 3 types de représentations :

- Une liaison dans le plan : H — H
- Une liaison vers l'avant du plan : H —  H
- Une liaison vers l'arrière du plan : H —  H

b) Théorie VSEPR

Les paires d'électrons se repoussent pour se gêner le moins possible autour de l'atome central. La théorie VSEPR permet de prédire la structure tridimensionnelle d'un édifice polyatomique à partir du décompte des paires d'électrons autour d'un atome considéré. Elle est particulièrement adaptée aux atomes des 3 premières lignes du tableau périodique.

Un paire d'électrons peut se définir par : - une **connexion chimique** vers un autre atome
- un **doublet non-liant**

Le type VSEPR de l'atome central se note **AX_nEm**.

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)

Méthode :

1. Compter le nombre d'éléments auquel il est relié (pas le nombre de liaison /!\) → liaison simple, double ou triple = 1 liaison
C=O → compte pour 1 élément lié
2. Déterminer le nombre de doublets non-liants de l'atome central
3. Mettre sous forme AX_nE_m
4. Dédire la géométrie

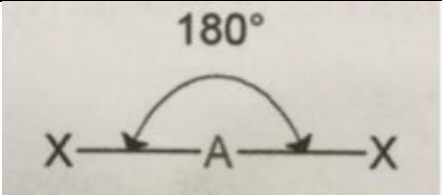
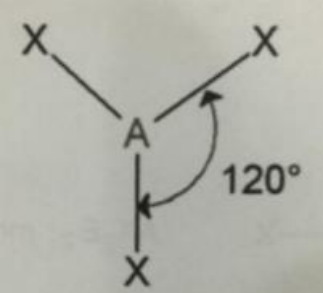
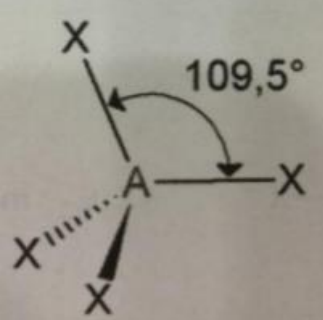
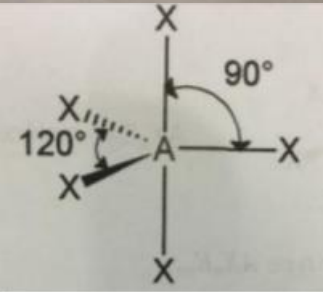
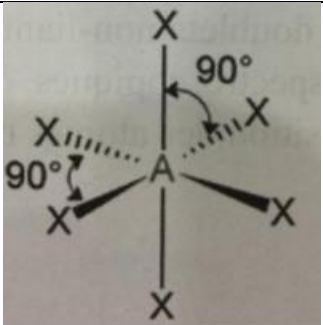
⇒ Quand les doublets non-liants se dissocient = Valence secondaire

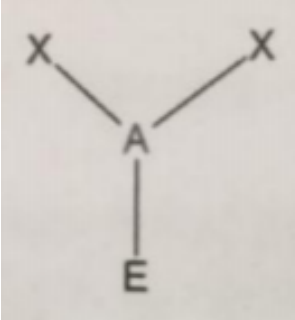
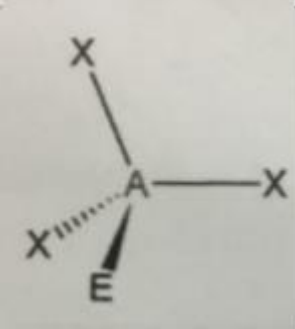
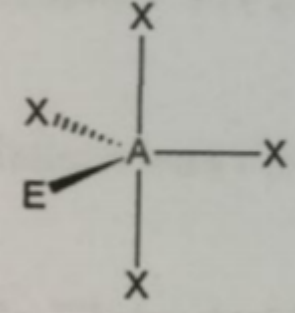
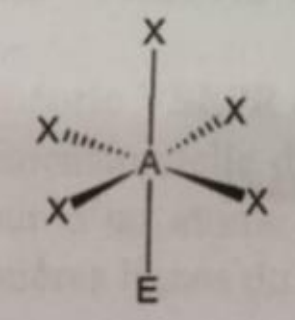
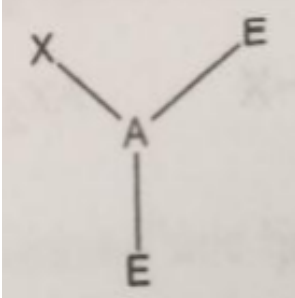
➤ Exemples : CH₄ / H₂O

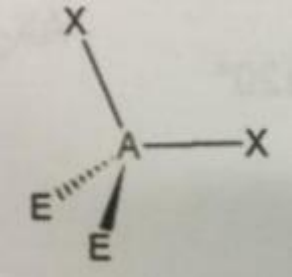
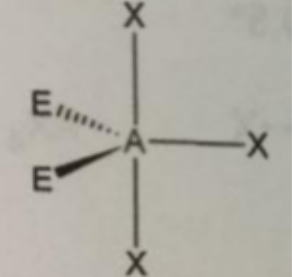
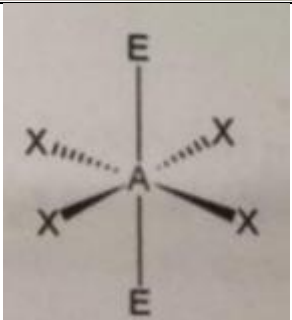
CH₄ → 4 éléments relié au carbone, 0 doublets non-liants ⇒ AX₄ = tétraédrique

H₂O → 2 éléments relié à l'oxygène, 2 doublets non-liants de l'oxygène ⇒ AX₂E₂ = molécule linéaire

c) Structures de type AX_n +++++

Représentation	Type VSEPR	Géométrie
	AX ₂	Linéaire
	AX ₃	Trigonale
	AX ₄	Tétraédrique
	AX ₅	Bipyramide à base triangulaire
	AX ₆	Bipyramide à base carrée

		AX_2E	Molécule coudée
		AX_3E	Pyramide à base triangulaire
		AX_4E	Molécule à bascule
		AX_5E	Pyramide à base carrée
		AXE_2	Molécule linéaire

	AX_2E_2	Molécule coudée
	AX_3E_2	Molécule en T
	AX_4E_2	Molécule carrée

Précision :

- Les molécules de type AX_nE_m font partie des sous-familles de type $AX_{(n+m)}$. Par exemple, AX_3E (sous-entendu E_1) appartient à la famille AX_4 (car $n+m = 3+1 = 4$).
- La structure VSEPR est différente de la géométrie moléculaire (qui est expérimentale).
- Les molécules de type AX_5 et AX_6 sont des bipyramides alors que AX_3E et AX_5E sont des pyramides.
- Les molécules planes sont les molécules dont l'atome central est de type VSEPR :
 - AX_2 (linéaire)
 - AX_3 (trigonale plan)
 - AXE_2 (linéaire)
 - AX_2E (coudée)
- Ne pas confondre type VSEPR (ex : AX_4) et géométrie de la molécule (ex : tétraédrique)
Linéaire \neq Plane

IV. Symétrie des molécules \neq théorie VSEPR (j'ai repris les explications des années avant car elles étaient top, rien à ajouter!)

Lorsqu'on parle de symétrie des molécules, on va introduire la notion d'ordre de symétrie : cela correspond en fait au nombre de groupements disposés symétriquement autour d'un atome central, **interchangeables** sans changer l'aspect de la molécule. Ex : Symétrie d'ordre 4 = 4 groupes disposés autour d'un axe/point central, comme le CH_4 .

➤ Explication avec des items tombés au 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

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 CH_4 tous les groupements autour du C sont identiques : Le molécule est bien de type 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 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 franchement j'avais juste retenu ça en P1 et ça m'avait suffi, puis si ça tombe c'est sur des molécules faciles donc vous la dessinez et vous êtes sûrs de pas vous tromper

Exemple : Une molécule de type AX_4E : symétrie d'ordre 4 et pas d'ordre 5+++ (Attention à ne pas confondre avec la sous famille)

Une molécule de type AX_2E_3 : symétrie d'ordre 2... etc...

Bonus : Tableau avec les liaisons/dnl de chaque atome obtenu par la couche de valence

H •							He
Li •	Be •	B •	•C •	•N •	O •	F •	Ne
Na •	Mg •	Al •	•Si •	•P •	S •	Cl •	Ar
K •	Ca •	Ga •	•Ge •	•As •	Se •	Br •	Kr
Rb •	Sr •	In •	•Sn •	•Sb •	Te •	I •	Xe
Cs •	Ba •	Tl •	•Pb •	•Bi •	Po •	At •	Rn
Fr •	Ra •						

Fin de ce petit cours relativement facile dès qu'on a compris la méthode. Apprenez bien la théorie VSEPR. Si vous avez la moindre question ➡ Foruuuuuuuum♥

Le tutorat est gratuit, toute reproduction ou vente est interdite.