

Chapitre 4 : La liaison chimique

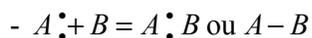
I La liaison de covalence

A) Définition

Une liaison covalente, c'est la mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons par deux atomes. On trouve deux cas :



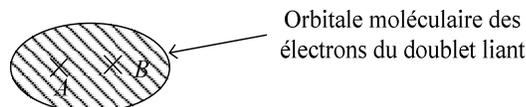
(: : doublet liant ou liaison covalente)



(: : liaison de coordination ; cas particulier d'une liaison covalente)

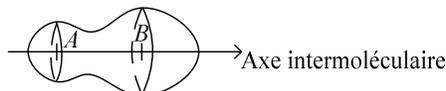
B) Interprétation quantique

On obtient de nouvelles solutions de l'équation de Schrödinger stationnaire, appelées orbitales moléculaires.



Les électrons du doublet liant appartiennent simultanément aux deux atomes.

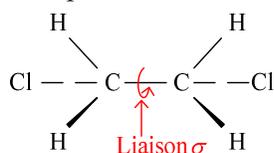
- Orbitales moléculaires σ :



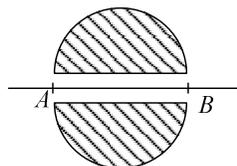
On a une symétrie de révolution autour de l'axe.

La liaison σ peut tourner autour de son axe.

Exemple : molécule de dichloro 1,2-éthane (pas d'isomère)



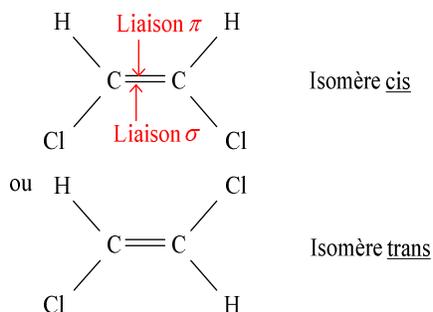
- Orbitales moléculaires π :



Il n'y a pas de symétrie de révolution.

→ aucune rotation possible autour de l'axe intermoléculaire.

Exemple : molécule de dichloro 1,2-éthène :



II Formules de Lewis

A) Règle de l'octet

Les atomes d'une molécule échangent autant de doublets d'électrons que nécessaire pour réaliser leur octet (une configuration électronique en $ns^2 np^6$).

Conséquence :

Le nombre maximal de liaisons que peut former un atome est $x = 8 - N_v$, (où N_v est le nombre d'électrons de valence).

Ceci est valable pour la deuxième et la troisième période du tableau.

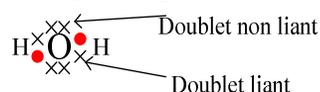
- Exception pour l'hydrogène : ($x = 2 - 1 = 1$ liaison maximum)
- Exceptions pour $n \geq 4$.

B) Exemples – notations de Lewis

$^8\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$. Donc $N_v = 6$, $x = 8 - 6 = 2$.

Ainsi, l'atome d'oxygène peut former 2 liaisons de covalence.

Exemple : H_2O



L'oxygène a, dans la molécule d'eau, la configuration électronique du néon, et l'hydrogène celle de l'hélium.

Notation :

- Doublets liants :

On fait un trait entre les deux atomes A – B

- Doublets non liants :

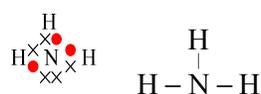
□ 0 électrons dans l'orbite moléculaire

◐ 1 électron dans l'orbite moléculaire

▬ 2 électrons dans l'orbite moléculaire

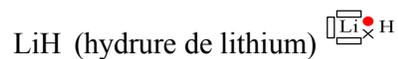
Exemples : H_2O ; $\text{H} - \overline{\text{O}} - \text{H}$

Molécule d'ammoniac NH_3 . $^7\text{N} : 1s^2 2s^2 2p^3$; $N_v = 5$, $x = 3$



Contre-exemples à la règle de l'octet :

- Par défaut :



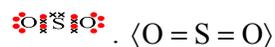
$$N_v = 1$$

- Par excès :

Pour le phosphore, le soufre et les éléments de période $n \geq 4$ dans le tableau périodique.

Par exemple : SO_2 .

$$^{16}\text{S} : [\text{Ne}]3s^2 3p^4. N_v = 6 ; x = 2 ?$$



On a un phénomène d'hypervalence (la règle de l'octet n'est pas vérifiée).

C) Méthode générale d'écriture d'une formule de Lewis

On considère une molécule à atome central (relié à tout les autres)

Exemple : COCl_2 .

1) Première étape

On comptabilise tous les électrons disponibles.

$$N_e = \sum_{\text{atomes}} N_v - z, \text{ où } z \text{ est le nombre (algébrique) de charges élémentaires}$$

portées par l'atome)

$$\text{Exemple : } A^{ze}, \text{ avec } \begin{cases} z > 0 \text{ pour un cation} \\ z < 0 \text{ pour un anion} \end{cases}$$

$$\text{Pour } \text{COCl}_2 : N_e = 4 + 6 + 2 \times 7 - 0 = 24.$$

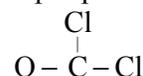
Nombre de doublets possibles :

$$\frac{N_e}{2} \text{ si } N_e \text{ est pair, } \frac{N_e - 1}{2} \text{ sinon.}$$

Ici : 12 doublets.

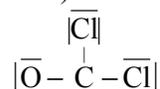
2) Deuxième étape

On réalise des liaisons de covalence simples entre l'atome central et les atomes périphériques.



3) Troisième étape

On réalise l'octet des atomes périphériques (en leur attribuant des doublets non liants)



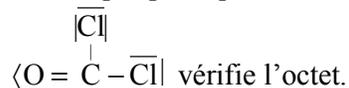
4) Quatrième étape

On attribue tout les doublets et électrons restants sur l'atome central et on regarde s'il vérifie l'octet. Sinon on passe à 5.

Ici, aucun changement ; C ne vérifie pas l'octet.

5) Cinquième étape

On recommence en envisageant des liaisons multiples entre l'atome central et les atomes périphériques.



6) Sixième étape

On attribue à chaque atome sa charge formelle :

D) Charges formelles

On comptabilise pour chaque atome le nombre d'électrons qui lui appartiennent en propre.

$$N_a = \sum e^- \in DNL + \frac{1}{2} \sum e^- \in DL$$

($\frac{1}{2}$ parce que chaque électron d'un doublet liant appartient à deux atomes)

$$\text{Soit } N_a = 2\text{Nbre}_{DNL} + \text{Nbre}_{DL}$$

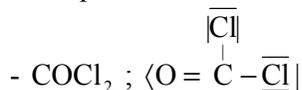
Définition :

C_F : Charge formelle

$$= e \times (N_v - N_a)$$

(e est la charge élémentaire)

Exemples :



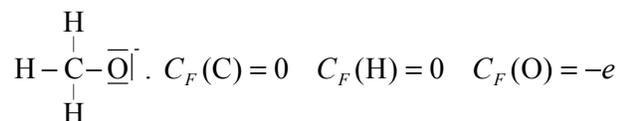
Avec cette configuration :

$$\bullet \text{C} : \left. \begin{array}{l} N_a = 4 \times 1 = 4 \\ N_v = 4 \end{array} \right\} C_F = 0 \quad \bullet \text{O} : \left. \begin{array}{l} N_a = 2 \times 2 + 2 = 6 \\ N_v = 6 \end{array} \right\} C_F = 0$$

$$\bullet \text{Cl} : \left. \begin{array}{l} N_a = 1 + 3 \times 2 = 7 \\ N_v = 7 \end{array} \right\} C_F = 0$$

Pour l'ion CH_3O^- :

$$N_e = 4 + 3 \times 1 + 6 - (-1) = 14, \text{ donc 7 doublets.}$$



Méthode de détermination de la formule de Lewis correcte :

On calcule $\sum_{\text{atomes}} |C_F|$. La bonne configuration est celle où $\sum_{\text{atomes}} |C_F|$ est minimale.

Exemple :



(Dans la première configuration, + aura tendance à attirer – ce qui va neutraliser C)
La deuxième configuration est donc meilleure.

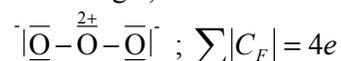
E) Mésonéries

Dans certains cas, on obtient plusieurs formules de Lewis. Toutes sont alors possibles.

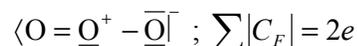
Exemple : l'ozone O_3 .

$N_e = 18$, donc 9 doublets.

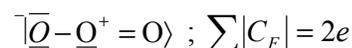
On remarque expérimentalement qu'on a une structure avec un O central (pas en forme de triangle)



La charge +2 attire les – \rightarrow pas très bonne configuration.



$\langle \text{O} = \text{O} = \text{O} \rangle ; \sum |C_F| = 0$, mais hypervalence pour O.

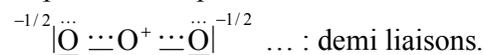


Les deux formes telles que $\sum |C_F| = 2e$ sont équivalentes.

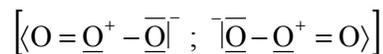
On a ainsi deux formes mésomères limites de la molécule de O_3 .

La forme réelle correspond à un compromis entre deux mésomères limites.

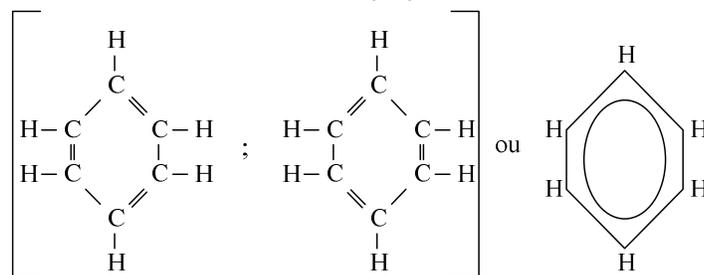
Représentation possible :



Ecriture de la molécule d'ozone :



Autre exemple : le benzène C_6H_6 .



III Géométrie des molécules – modèle VSEPR

A) Règle de Gillespie ou modèle VSEPR

VSEPR : Valence Shell Electron Pair Repulsion.

La structure spatiale des molécules est déterminée par des facteurs électrostatiques de répulsion des paires électroniques (doublets liants et non liants).

B) Détermination de la structure spatiale

1) Modèle structural

Pour une molécule à atome central :

- On compte le nombre de voisins n autour de l'atome central.

- On compte ensuite le nombre de doublets non liants pleins ou à demi pleins p de l'atome central.

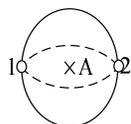
On note alors AX_nE_p

2) Sphère de Gillespie

On considère une sphère de centre l'atome central sur laquelle on dispose les $n + p$ doublets de façon à optimiser les répulsions électrostatiques.

Exemples :

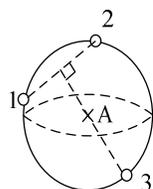
- $n + p = 2$



On a ainsi une structure linéaire.

Exemple : CO_2 $O = C = O$; AX_2E_0

- $n + p = 3$

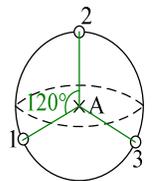


(On s'arrange pour avoir 1, 2, A sur le plan de la feuille)

Si 1 et 2 sont déjà placés sur la sphère, alors 3 sera sur la médiatrice de 1 et 2

De même, 1 sera sur la médiatrice de 2 et 3, et 2 sur la médiatrice de 1 et 3.

Ainsi, 1, 2, 3 forment un triangle équilatéral.



AX_3E_0 : exemple $O = \overset{Cl}{\underset{|}{C}} - Cl$

$\text{NO}_2^- : N_e = 5 + 2 \times 6 + 1 = 18$, donc 9 doublets.

$\text{[}\overline{\text{O}}-\underline{\text{N}}^+-\overline{\text{O}}\text{]}^-$; ne convient pas : $\sum |C_F| = 4e$

$\langle \text{O} = \underline{\text{N}} = \text{O} \rangle$; ne convient pas car on a hypervalence pour N.

$\text{[}\overline{\text{O}}-\underline{\text{N}}=\text{O}\text{]}$ ou $\langle \text{O} = \underline{\text{N}}-\overline{\text{O}}\text{]}^-$: $\sum |C_F| = e$.

$\text{[}\overline{\text{O}}-\underline{\text{N}}=\text{O}\text{]}$; $\langle \text{O} = \underline{\text{N}}-\overline{\text{O}}\text{]}^-$; AX_2E_1 (voir page 8 pour les structures)

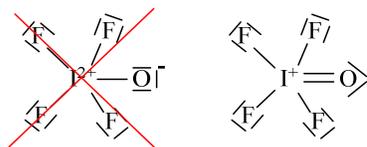
- $n + p = 4$: structure tétraédrique.

$\text{AX}_4\text{E}_0 / \text{AX}_4$: exemple $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$; $\hat{\text{HCH}} = 109^\circ 28'$

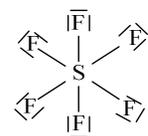
AX_3E_1 : $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{N}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ (pyramide de sommet N).

AX_2E_2 : H_2O .

- $n = 5, p = 0$; IOF_4^- ; $N_e = 7 + 6 + 4 \times 7 - 1 = 40$



- $n = 6, p = 0$; SF_6 :



C) Distorsions au modèle VSEPR

AX_4 : CH_4 , $\hat{\text{HCH}} = 109^\circ 28'$

AX_3E_1 : NH_3 , et $\hat{\text{HNH}} = 107^\circ$

AX_2E_2 : H_2O , $\hat{\text{HOH}} = 104^\circ 5'$

Interprétation :

Les doublets non liants sont plus proches de l'atome central. L'angle entre les doublets non liants est supérieur à celui entre les doublets liants et non liants, qui est supérieur encore à celui entre deux doublets liants ($\alpha > \beta > \gamma$) :



PF_3	$97^\circ 8'$	} même modèle structural AX_3E_1 .
PCl_3	$100^\circ 3'$	
PI_3	102°	

Interprétation :

Différence d'électronégativité entre les atomes.

Par électronégativité croissante : $I < Cl < F$. Les doublets liants sont attirés par les atomes électronégatifs. Ainsi, plus l'atome périphérique est électronégatif, plus le doublet liant est éloigné de l'atome central, et plus l'angle peut être petit entre ces doublets.

Géométrie des molécules de modèle
structural AX_nE_p

