

# Chapitre 4 : La liaison chimique

## I La liaison de covalence

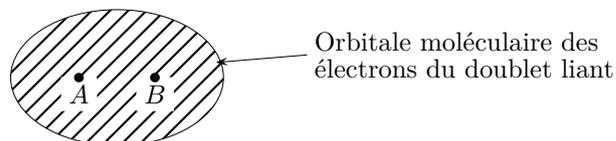
### A) Définition

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

- $A\cdot + \cdot B \longrightarrow A\cdot\cdot B$  ou  $A-B$   
( $\cdot\cdot$  : doublet liant ou liaison covalente)
- $A\cdot + B \longrightarrow A\cdot\cdot B$  ou  $A-B$   
( $\cdot\cdot$  : liaison de coordination ; cas particulier d'une liaison covalente)

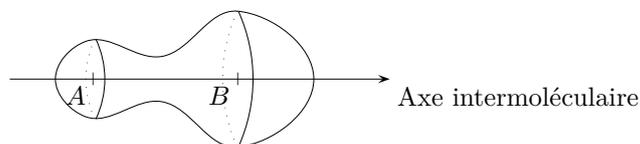
### B) Interprétation quantique

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  $\sigma$  :

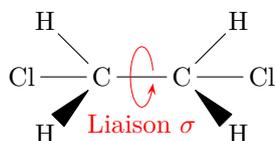


On a une symétrie de révolution autour de l'axe.

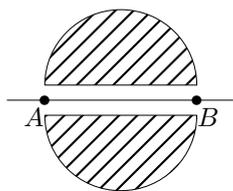
La liaison  $\sigma$  peut tourner autour de son axe.

**Exemple :**

Molécule de dichloro 1,2-éthane (pas d'isomère)



- Orbitales moléculaires  $\pi$  :

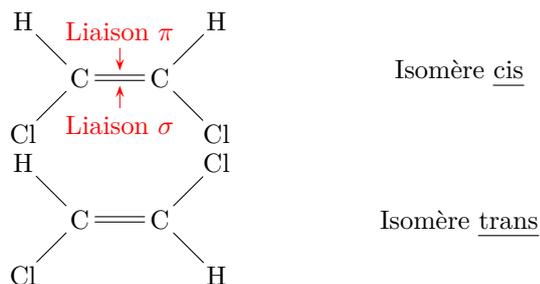


Il n'y a pas de symétrie de révolution.

→ 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  $ns^2np^6$ ).

**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  $n \geq 4$ .

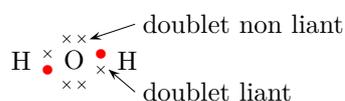
### B) Exemples – notations de Lewis

${}^8\text{O}$   $1s^22s^22p^4$ . Donc  $N_v = 6$ ,  $x = 8 - 6 = 2$ .

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

**Exemple :**

$\text{H}_2\text{O}$

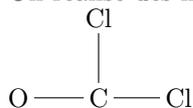


L'oxygène a, dans la molécule d'eau, la configuration électronique du néon, et l'hydrogène celle de l'hélium.



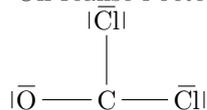
## 2) Deuxième étape

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)



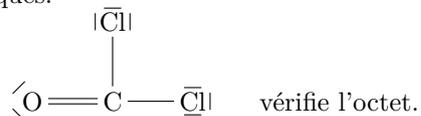
## 4) Quatrième étape

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

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 (sous-section suivante)

## D) Charges formelles

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

$$N_a = \sum e^- \in DNL + \frac{1}{2} \sum e^- \in DL \quad (4.1)$$

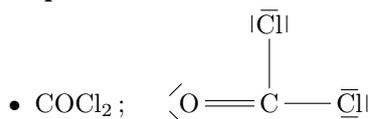
( $\frac{1}{2}$  parce que chaque électron d'un doublet liant appartient à deux atomes)

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

### Définition

$$\begin{aligned} C_F &: \text{Charge formelle} \\ &= e \times (N_v - N_a) \end{aligned} \quad (4.2)$$

( $e$  est la charge élémentaire)

**Exemples**

Avec cette configuration :

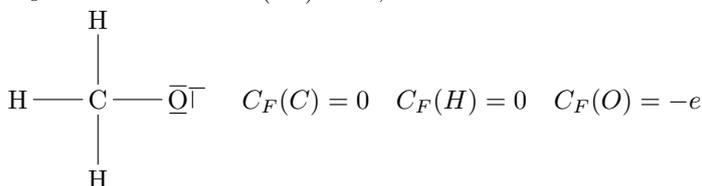
$$\diamond \text{ C : } \left. \begin{array}{l} N_a = 4 \times 1 = 4 \\ N_v = 4 \end{array} \right\} C_F = 0$$

$$\diamond \text{ O : } \left. \begin{array}{l} N_a = 2 \times 2 + 2 = 6 \\ N_v = 6 \end{array} \right\} C_F = 0$$

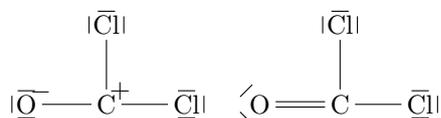
$$\diamond \text{ Cl : } \left. \begin{array}{l} N_a = 1 + 3 \times 2 = 7 \\ N_v = 7 \end{array} \right\} C_F = 0$$

- Pour l'ion  $\text{CH}_3\text{O}^-$  :

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



**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 :**

$$\sum_{\text{atomes}} |C_F| = 2e \quad \sum_{\text{atomes}} |C_F| = 0$$

(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 :**

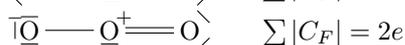
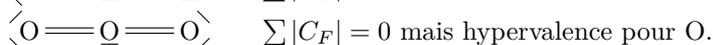
L'ozone  $\text{O}_3$ .

$$N_e = 18, \text{ donc 9 doublets.}$$

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.



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

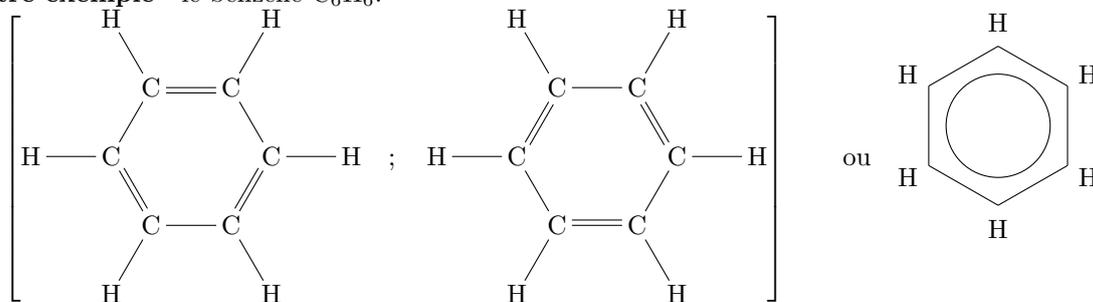
On a ainsi deux formes mésomères limites de la molécule de  $O_3$ .

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

Représentation possible  $\overset{-1/2}{\text{O}} \cdots \overset{+1/2}{\text{O}} \cdots \overset{-1/2}{\text{O}}$  ... : demi-liaisons

Écriture de la molécule d'ozone  $\left[ \langle \text{O}=\overset{+}{\text{O}}-\overset{-}{\text{O}} ; \overset{-}{\text{O}}-\overset{+}{\text{O}}=\text{O} \rangle \right]$

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.

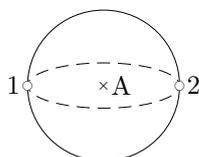
On note alors  $AX_nE_p$

##### 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.

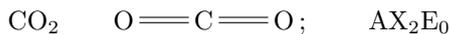
Exemples

- $n + p = 2$

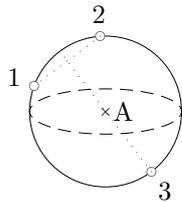


On a ainsi une structure linéaire.

Exemple :



- $n + p = 3$

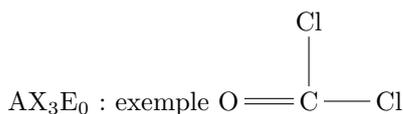
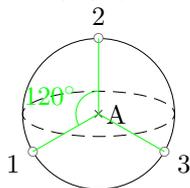


(On s'arrange pour avoir 1, 2, A sur le plan de la feuille)

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.



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

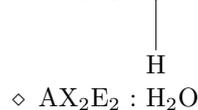
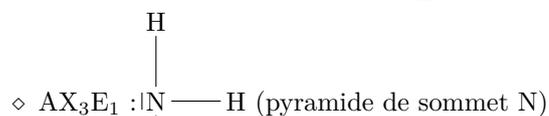
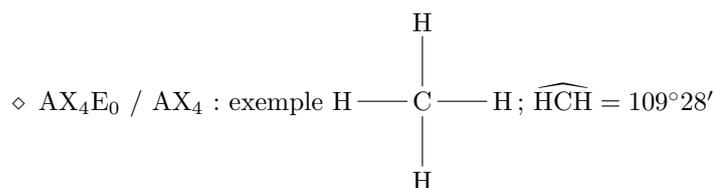
$\overline{\text{O}}-\overline{\text{N}}^+-\overline{\text{O}}^-$  ; ne convient pas :  $\sum |C_F| = 4e$

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

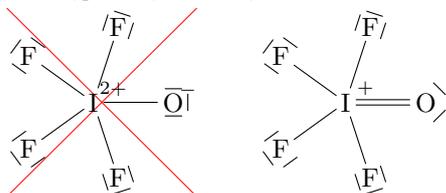
$\overline{\text{O}}-\overline{\text{N}}=\text{O}$  ou  $\langle \text{O}=\text{N}-\overline{\text{O}}^- \rangle$  ;  $\sum |C_F| = e$ .

$\overline{\text{O}}-\overline{\text{N}}=\text{O}$  ;  $\langle \text{O}=\text{N}-\overline{\text{O}}^- \rangle$  ;  $\text{AX}_2\text{E}_1$  (voir dernière page pour les structures)

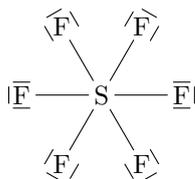
- $n + p = 4$  : structure tétraédrique.



- $n = 5, p = 0$  ;  $\text{IOF}_4^-$  ;  $N_e = 7 + 6 + 4 \times 7 - 1 = 40$



- $n = 6, p = 0$  ;  $\text{SF}_6$  :



### C) Distorsions au modèle VSEPR

- $AX_4$  :  $CH_4$ ,  $\widehat{HCH} = 109^\circ 28'$
- $AX_3E_1$  :  $NH_3$ , et  $\widehat{HNH} = 107^\circ$
- $AX_2E_2$  :  $H_2O$ ,  $\widehat{HOH} = 104^\circ 5'$

**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 ( $\alpha > \beta > \gamma$ ) :

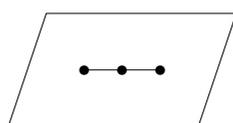


$PF_3$	$97^\circ 8'$	} même modèle structural $AX_3E_1$ .
$PCl_3$	$100^\circ 3'$	
$PI_3$	$102^\circ$	

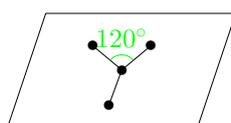
**Interprétation** Différence d'électronégativité entre les atomes.

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

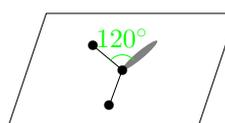
Géométrie des molécules de modèle structural  $AX_nE_p$



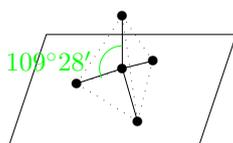
linéaire



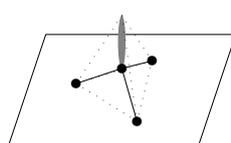
trigonal plan



coudée

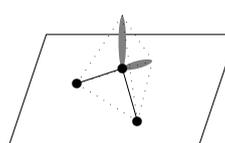


tétraédrique

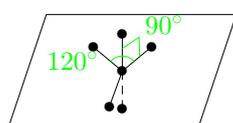


pyramide à base

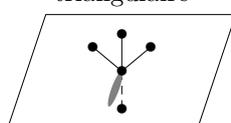
triangulaire



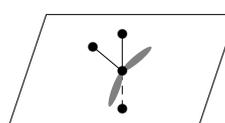
coudée



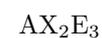
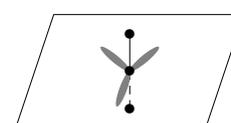
bipyramide trigonale



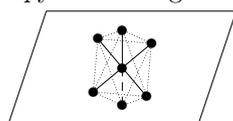
tétraèdre non régulier



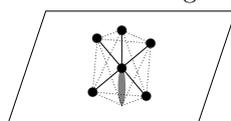
en T



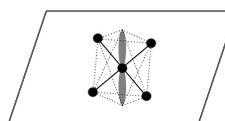
linéaire



octaédrique



pyramide à base carrée



carré