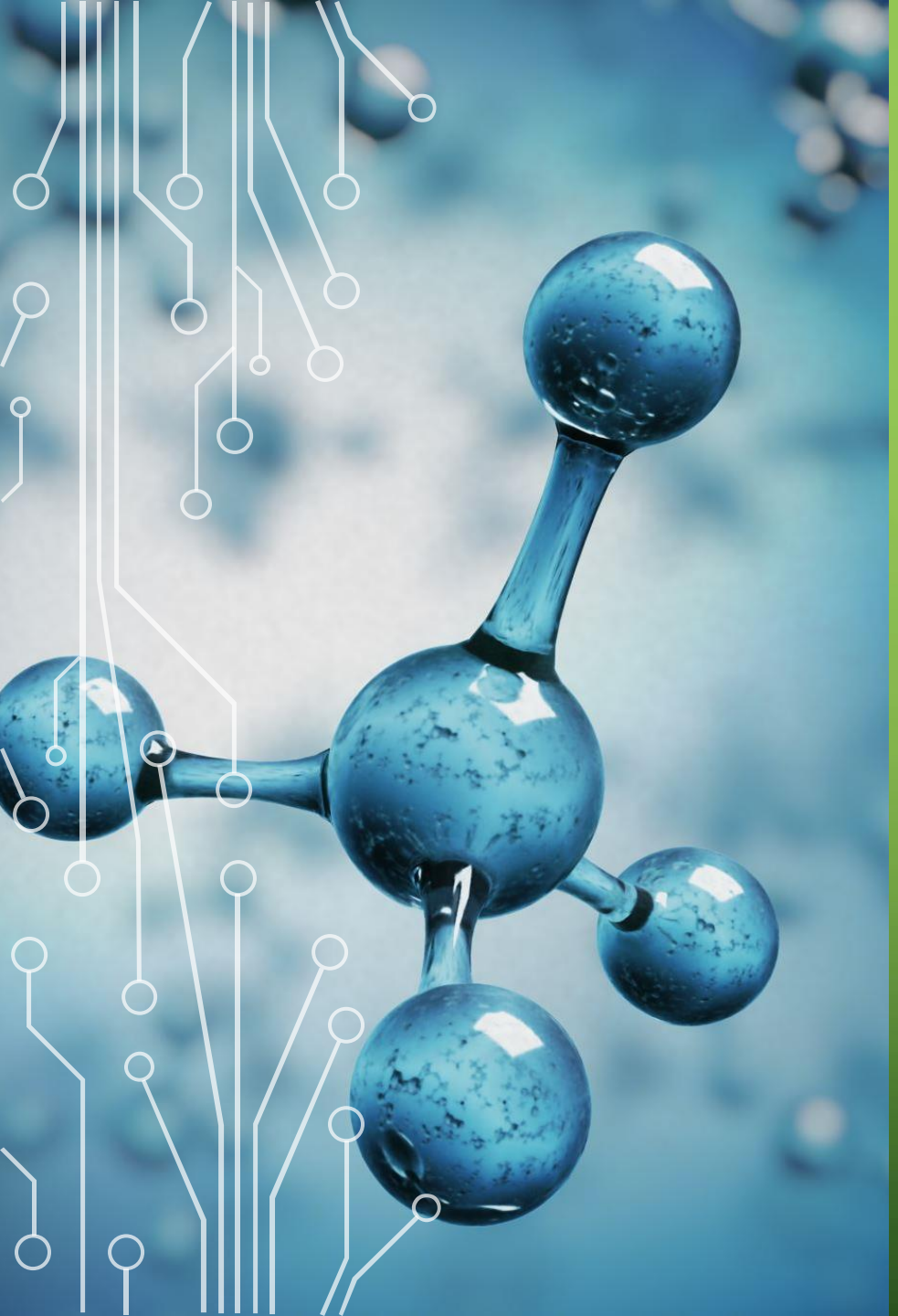


LA LIAISON CHIMIQUE

1 LE MODÈLE DE LEWIS.

2 LA THÉORIE VSEPR.

3 LE MODÈLE ONDULATOIRE.

4 ENERGIE DE LIAISON

5 LES LIAISONS INTERMOLÉCULAIRES.

1. LE MODÈLE DE LEWIS.
1.1 SCHÉMA DE LEWIS D'UN ATOME

- Il dérive de la structure électronique de l'atome.
- Sa couche externe est représentée à l'aide de points (électrons célibataires) et de tirets (doublets électroniques) autour de son symbole.
- Ex : Représenter la structure électronique du phosphore, P. En déduire sa représentation de Lewis.

- P (Z=15 donc 15 électrons)
- $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ \underline{3s^2\ 3p^3}$ soit [↑↓] [↑] [↑] [↑]
- Donc | P ·
- Quelle est la valence de P ?

- **La valence** d'un atome correspond au nombre d'électrons célibataires de sa couche externe. C'est le nombre de liaisons qu'il peut former.
- P est trivalent.

1.2 LA LIAISON COVALENTE

- Règle de l'octet :

Un atome évolue de telle sorte que sa couche externe comporte 8 électrons, il acquiert ainsi la structure électronique externe d'un gaz rare qui est très stable.

- Remarque : Les atomes proche de l'hélium évoluent vers un duet.

1.2.1 LIAISON COVALENTE SUIVANT LEWIS

Il s'agit de la mise en commun de deux électrons célibataires externes, par deux atomes différents, afin de créer un doublet liant.

- Ex : |$\overline{\underline{Cl}}$ · et · $\overline{\underline{Cl}}$| donnent |$\overline{\underline{Cl}}$ — $\overline{\underline{Cl}}$|

Doublet non liant.

Doublet liant ou doublet de covalence ou encore doublet covalent.

1.2.2 LIAISON DE COORDINATION OU LIAISON COVALENTE DE COORDINENCE

- Un atome fournit **un doublet** (il est le donneur) à un autre atome qui le reçoit dans **une case quantique vide** (il est l'accepteur).
- On obtient une liaison de coordination.
- Ex : NH_4^+ (voir au tableau).

1.3 ETAT DE VALENCE

- La valence de certains atomes n'est pas clairement définie : elle peut varier.
- La valence de certains atomes ne correspond pas à celle prévue par le modèle de Lewis à l'état fondamental.
- Ex : représenter la structure électronique du carbone et en déduire sa représentation de Lewis.
- Correspond elle avec celle qui est écrite habituellement? (réponses au tableau).

- **Conclusion :** Le carbone est dans un état de valence différent de son état fondamental lorsqu'il fait des liaisons. Un des électrons du doublet externe est allé occuper une case quantique vide.
- **Cette notion est généralisable** et permet d'expliquer les différentes valences de certains atomes comme le phosphore (3 et 5) ou encore la trivalence de l'aluminium.

2 LA THÉORIE VSEPR

- Valence Shell Electron Pair Repulsion
- Répulsion des doublets électroniques de la couche de valence.

2.1 BASES DE CETTE THÉORIE

- Elle s 'applique aux molécules de type AX_nE_p
- A représente l'atome central.
- n représente le nombre de liaisons (simples, doubles ou triples) liant A aux atomes X autour de lui.
- p représente le nombre de doublets non liants (E) autour de A.

EXERCICE

Représenter la formule de Lewis puis indiquer le « type » des molécules suivantes :

CH_4

NH_3

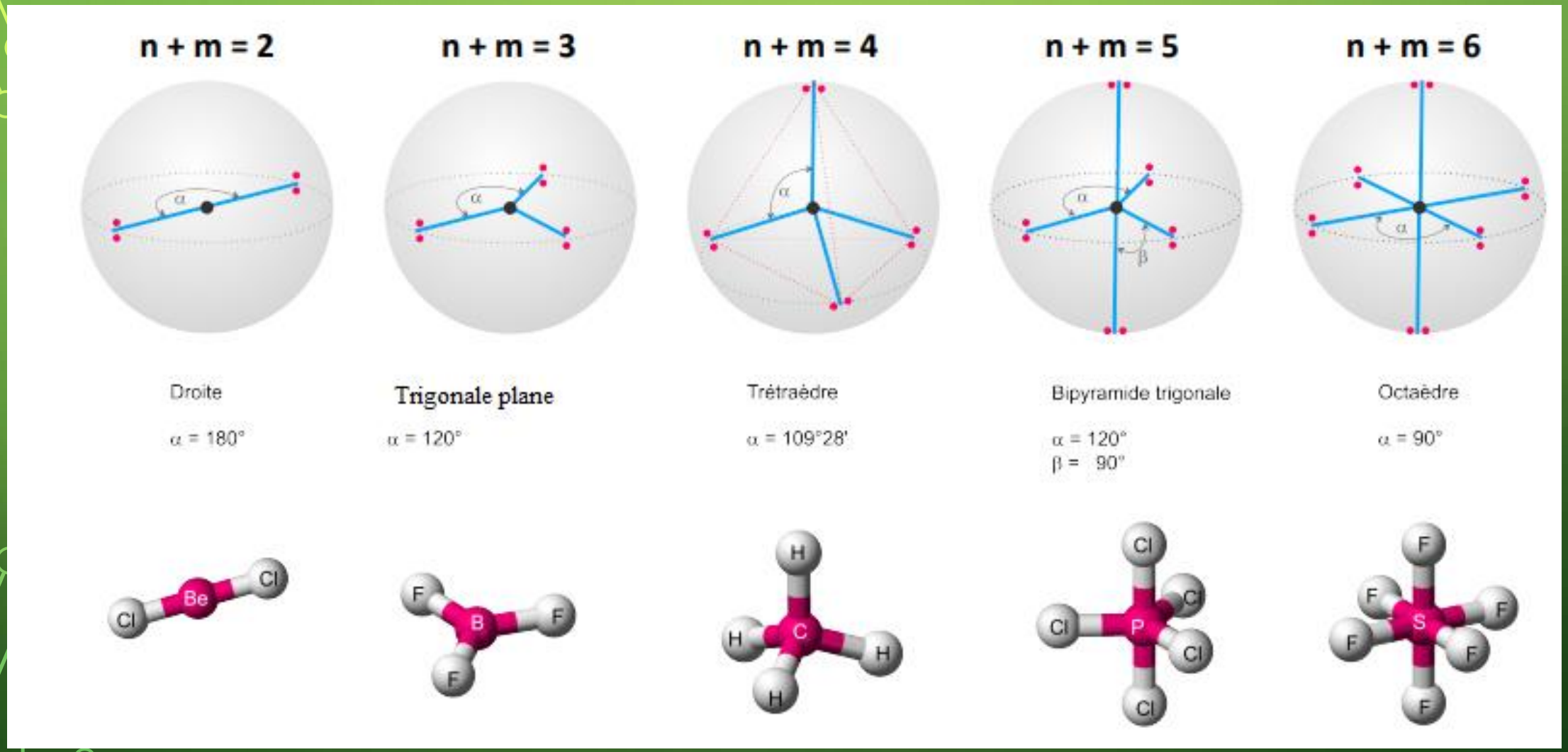
CO_2

H_2O

2.2 PRINCIPES DE LA MÉTHODE VSEPR

- Les paires électroniques se repoussent entre elles.
- Elles se disposent autour de l'atome afin de minimiser leurs répulsions mutuelles.
- Les doublets non liants repoussent plus les autres doublets que les doublets liants.
- Les liaisons multiples sont traitées comme des liaisons simples, bien que leur pouvoir répulsif soit plus élevé : une liaison multiple est dirigée dans une seule direction, comme une liaison simple.

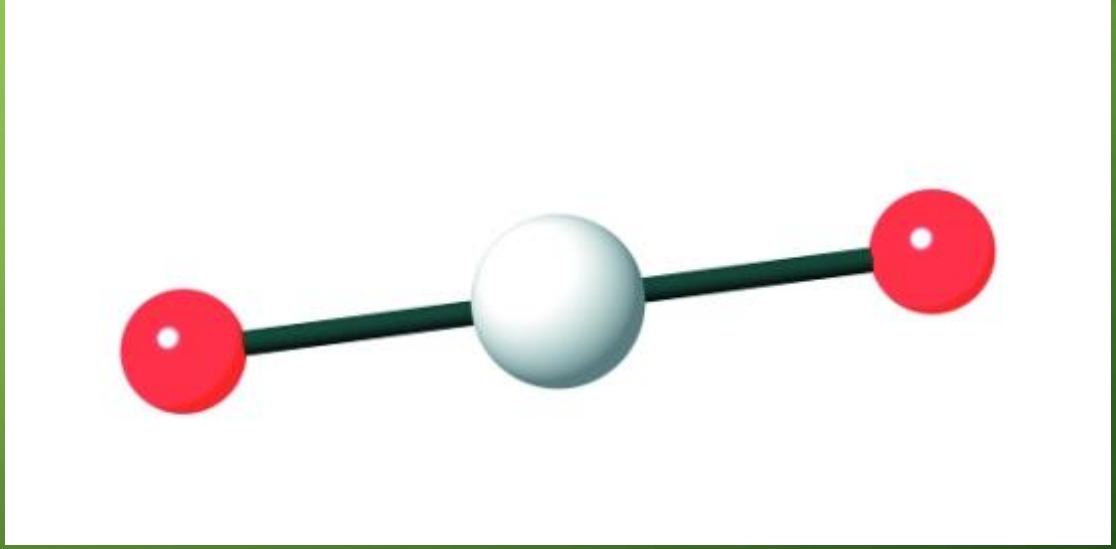
2.3 LES PRINCIPAUX CAS DE FIGURE
2.3.1 LES DIFFÉRENTS TYPES DE GÉOMÉTRIE



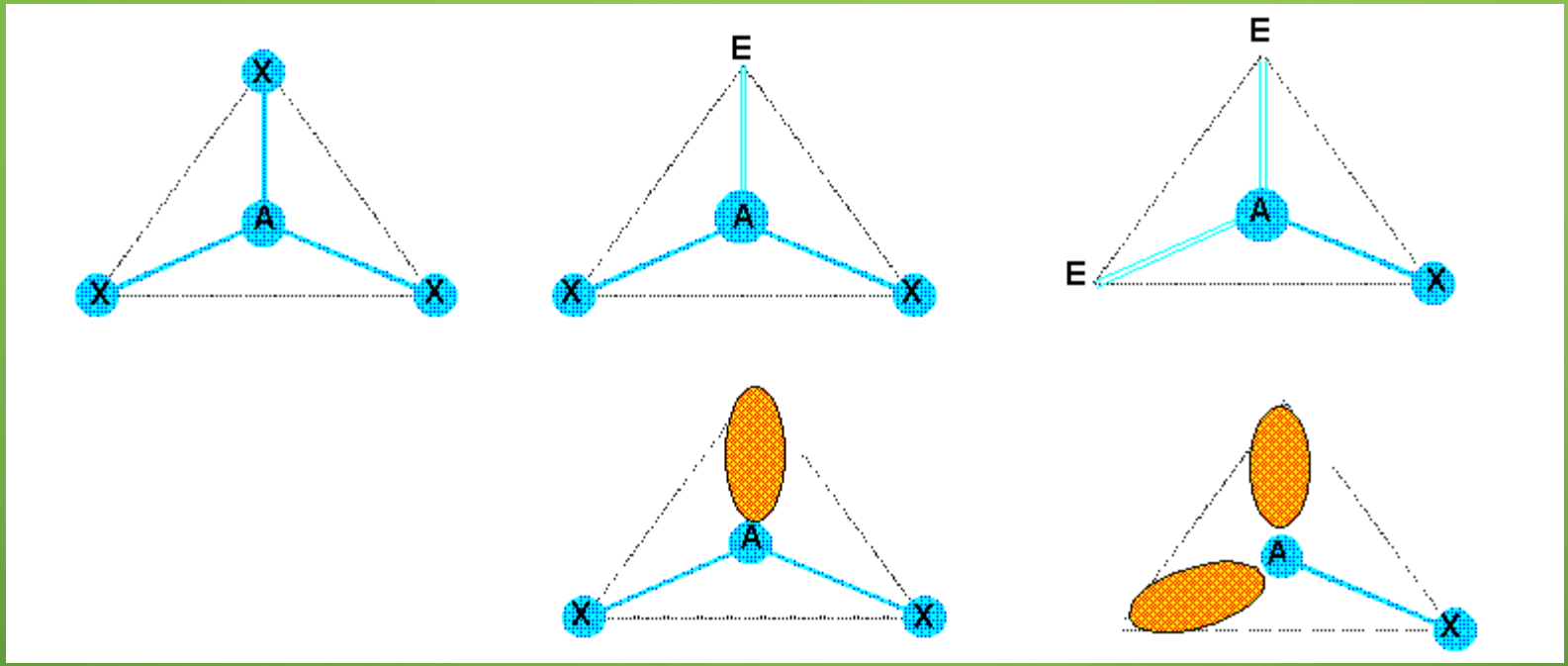
2.3.2 AX_2

Les molécules de type AX_2 sont linéaires.

C'est le cas de CO_2



2.3.3 AX_3 ET SES DÉRIVÉS (m + n = 3)

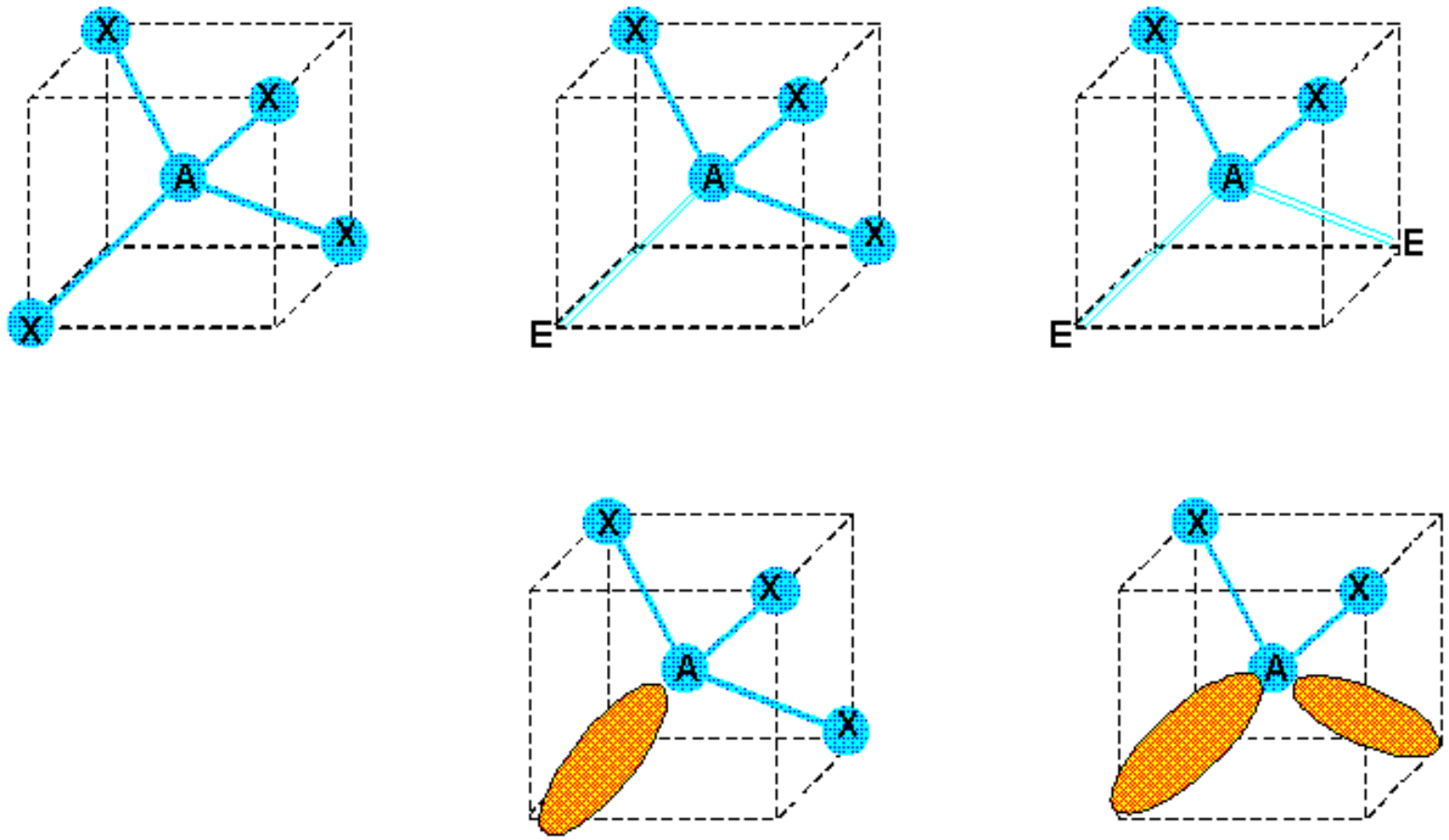


AX_3 implique une géométrie trigonale plane.

AX_2E implique une géométrie en « V » et AXE_2 une géométrie linéaire.

Angle : $\alpha = 120\ °$

2.3.4 AX_4 ET SES DÉRIVÉS (m + n = 4)



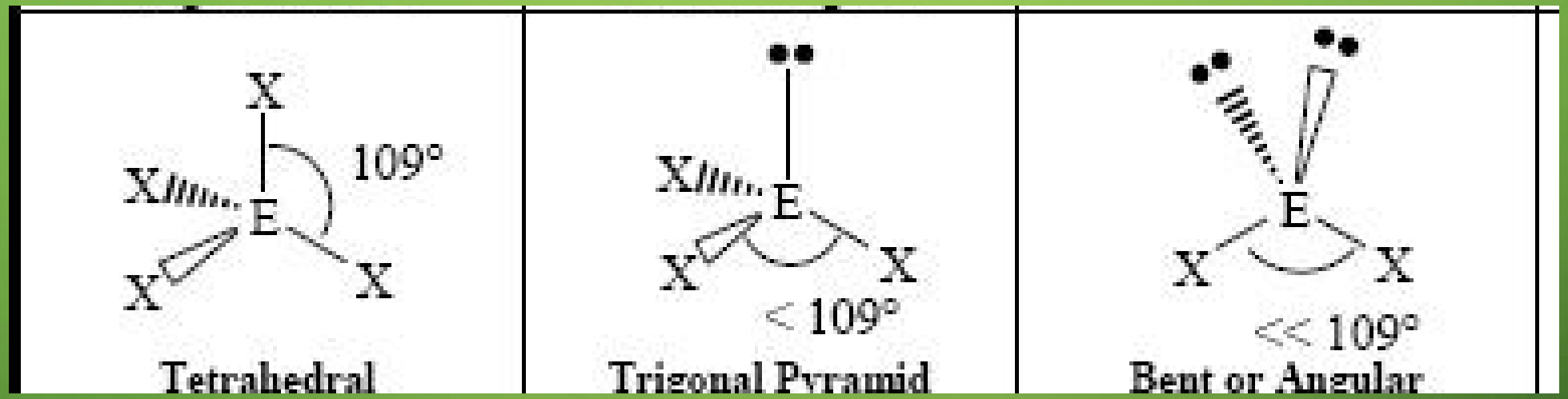
AX_4 : géométrie tétraédrique.

AX_3E : géométrie pyramidale.

AX_2E_2 : géométrie en « V ».

Angle : $\alpha = 109°28'$

- La représentation de CRAM est très appropriée pour AX_4 :



2.3.5 AX_5 ET SES DÉRIVÉS ($n + m = 5$)

Géométries :

AX_5 : Bipyramide trigonale.

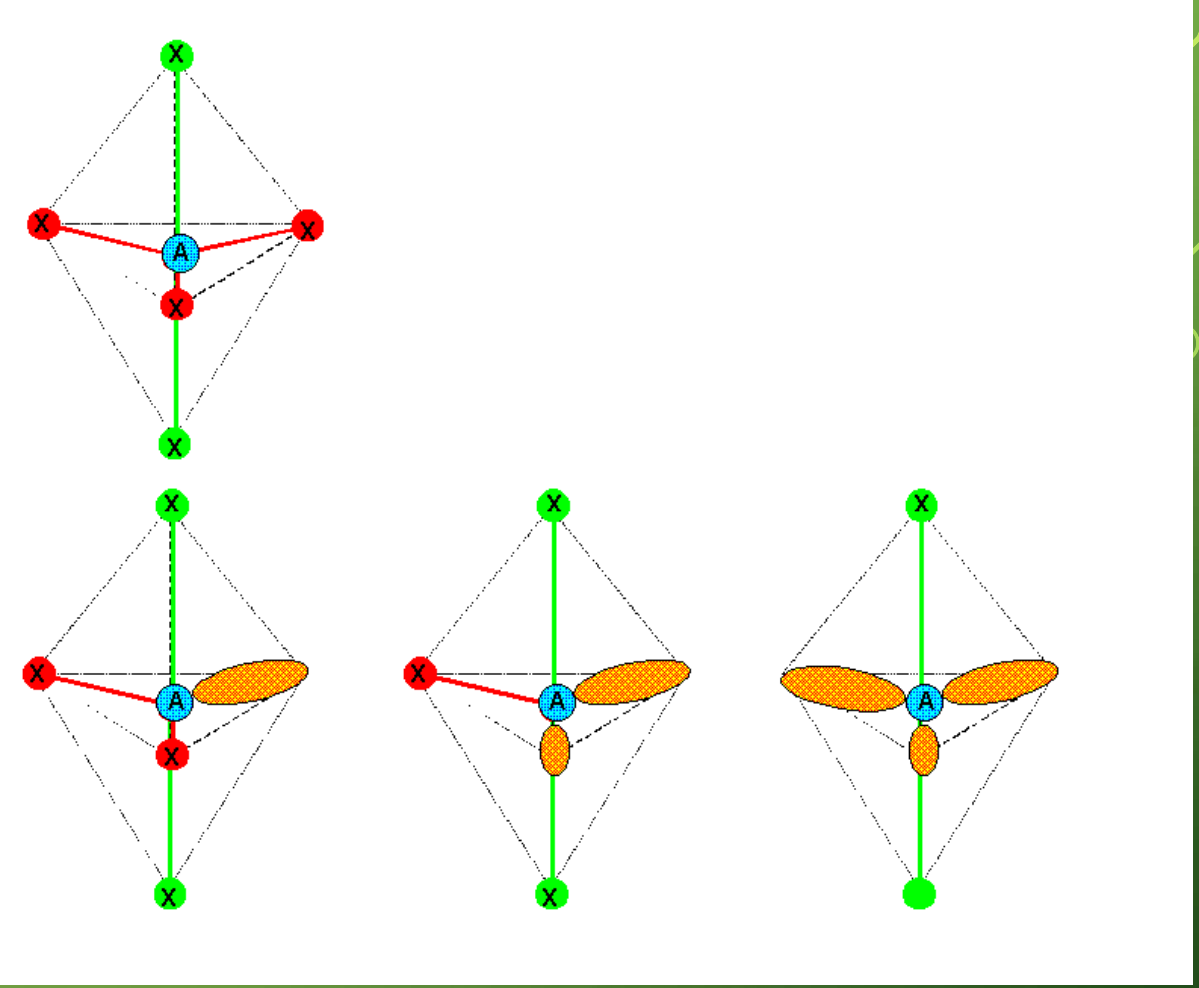
AX_4E : « bascule »,

AX_3E_2 : en « T ».

AX_2E_3 : linéaire.

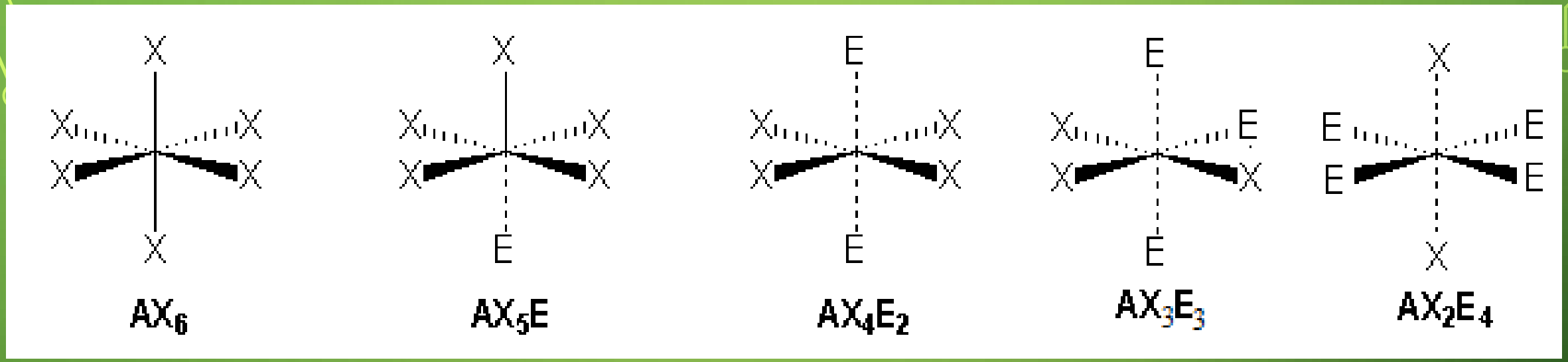
Angles :

$\alpha = 120°$ et $\beta = 90°$



2.3.6 AX_6 ET SES DÉRIVÉS (n + m = 6)

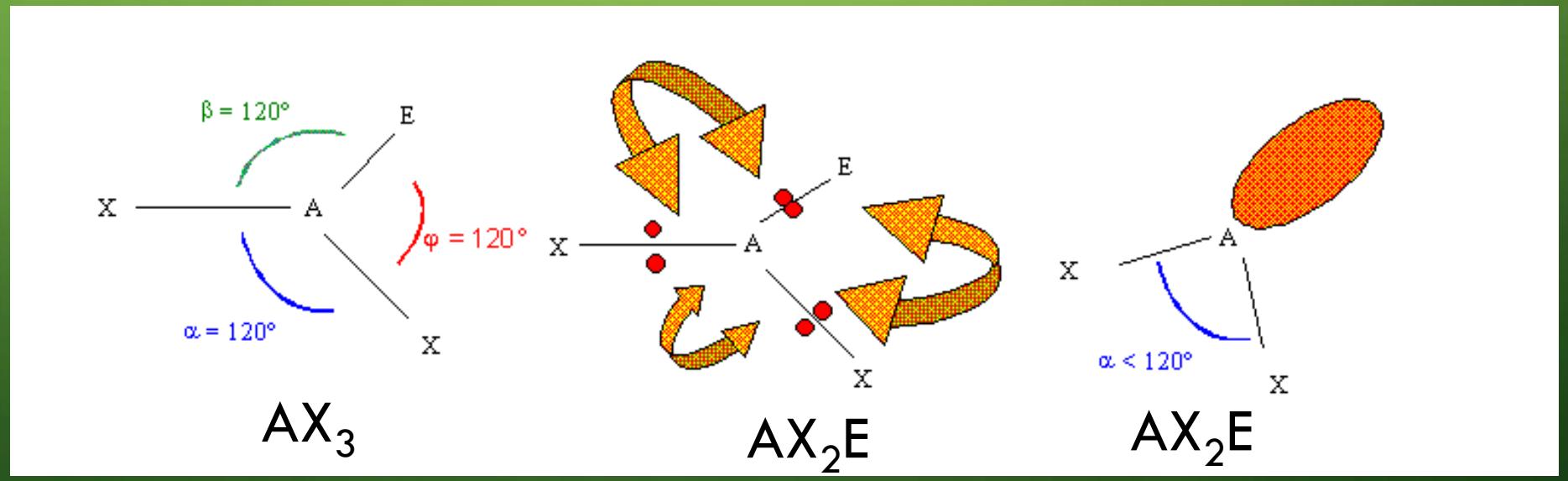
Géométries :



Octaédrique | Pyramidale | carrée | en « T» | linéaire

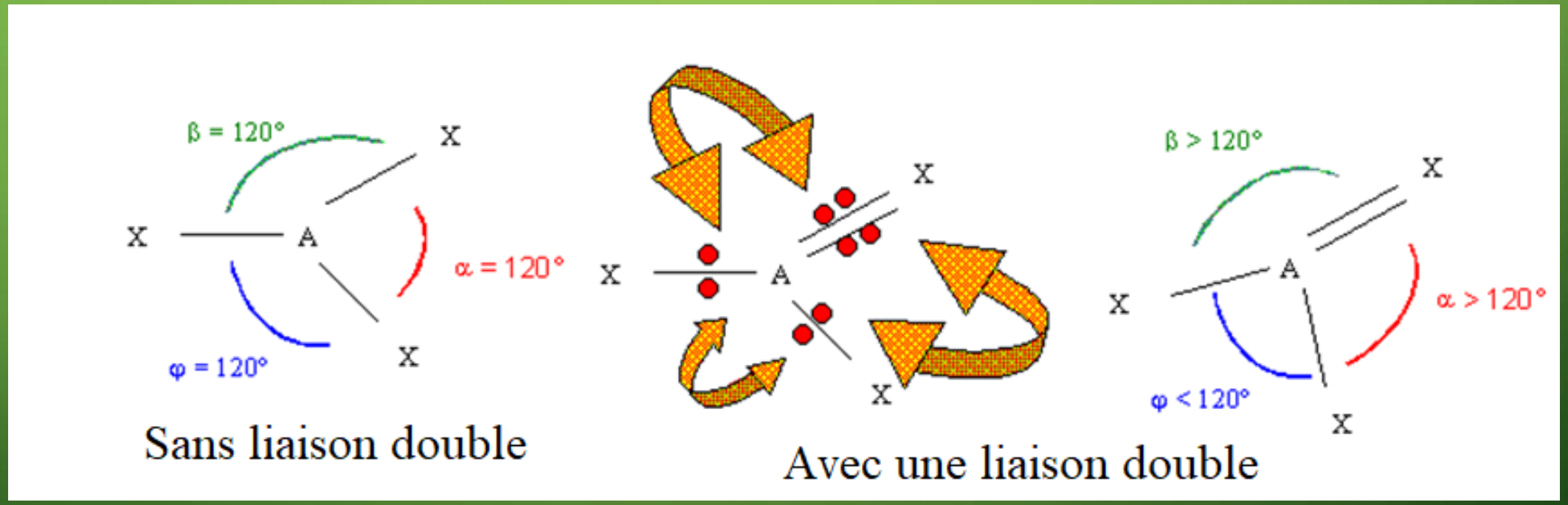
2.4 CORRECTION ANGULAIRE
2.4.1 DOUBLET NON LIANT

- Comme un doublet non liant est plus répulsif qu'un doublet liant, il repousse les liaisons et implique des angles de liaisons différents de ceux d'une molécule de type AXn.
- Exemple :



2.4.2 LIAISONS MULTIPLES

- Une liaison multiple est plus répulsive qu'une liaison simple.
- Exemple :



3 LE MODÈLE ONDULATOIRE
3.1 MODÈLE ONDULATOIRE DE L'ATOME

3.1.1 La fonction d'onde

- Le photon peut être décrit comme une particule ou comme une onde. De même, il est possible de décrire l'électron comme une onde électromagnétique stationnaire. C'est le point de vue de la mécanique ondulatoire.

- L'amplitude de cette onde est donnée par la fonction d'onde ψ (psi).
- La valeur ψ^2 correspond à la densité de probabilité de trouver l'électron en un point.
- On détermine ψ à l'aide de l'équation de Schrödinger qui diffère pour chaque atome. Cette équation différentielle du second ordre n'a de solutions que pour certaines valeurs de l'énergie, appelées valeurs propres : on retrouve la quantification de l'énergie.

3.1.2 ORBITALES ATOMIQUES

Les orbitales s

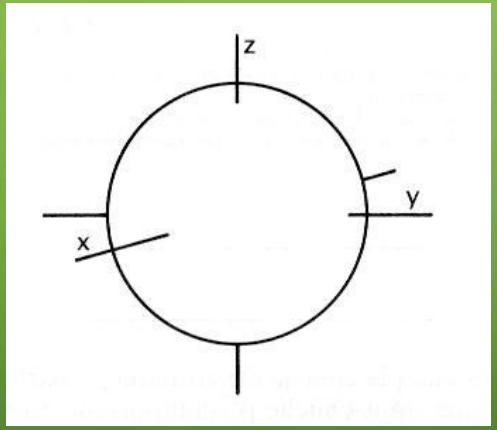
- La résolution de l'équation de Schrödinger pour les orbitales s fait apparaître des orbitales de symétrie sphérique.
- Les électrons des orbitales s évoluent donc dans une zone d'espace sphérique autour du noyau.

- Probabilité de trouver l'électron à l'intérieur d'une sphère :

Pour l'atome d'hydrogène

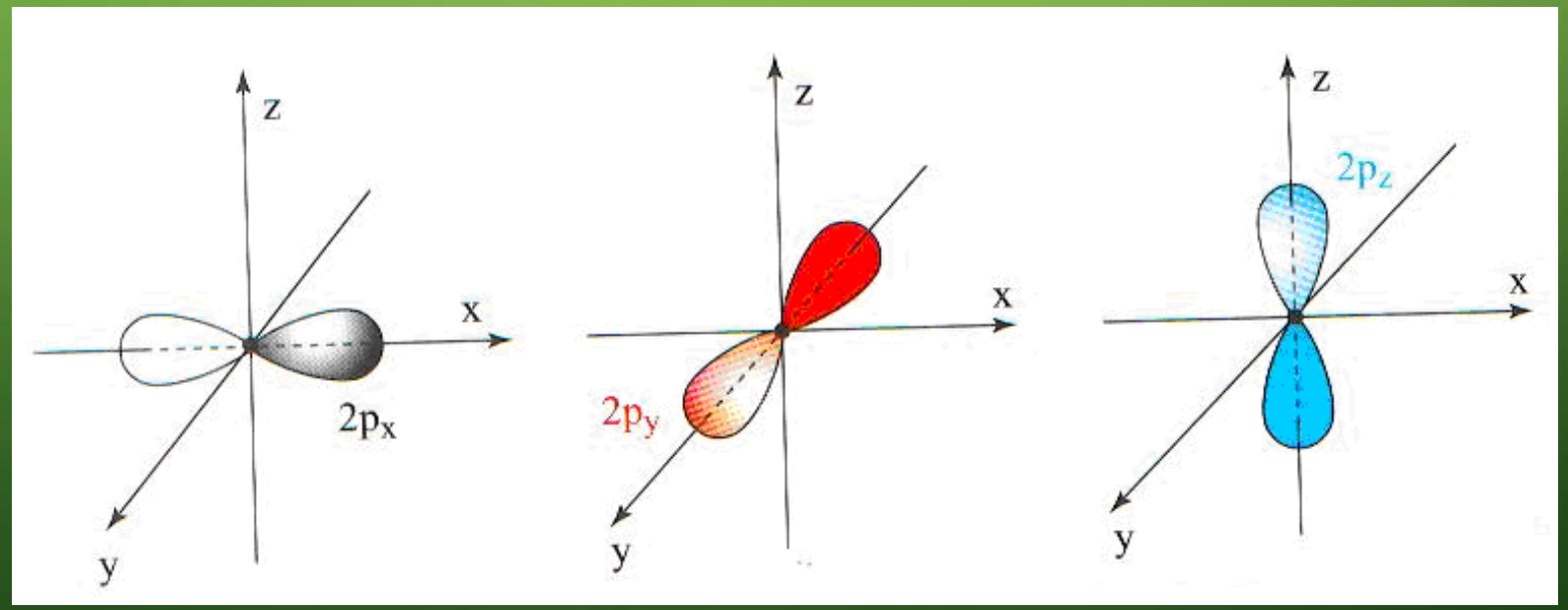
r (nm)	0.026	0.106	0.167	infini
Probabilité	0.08	0.76	0.95	1.00

Orbitale s :

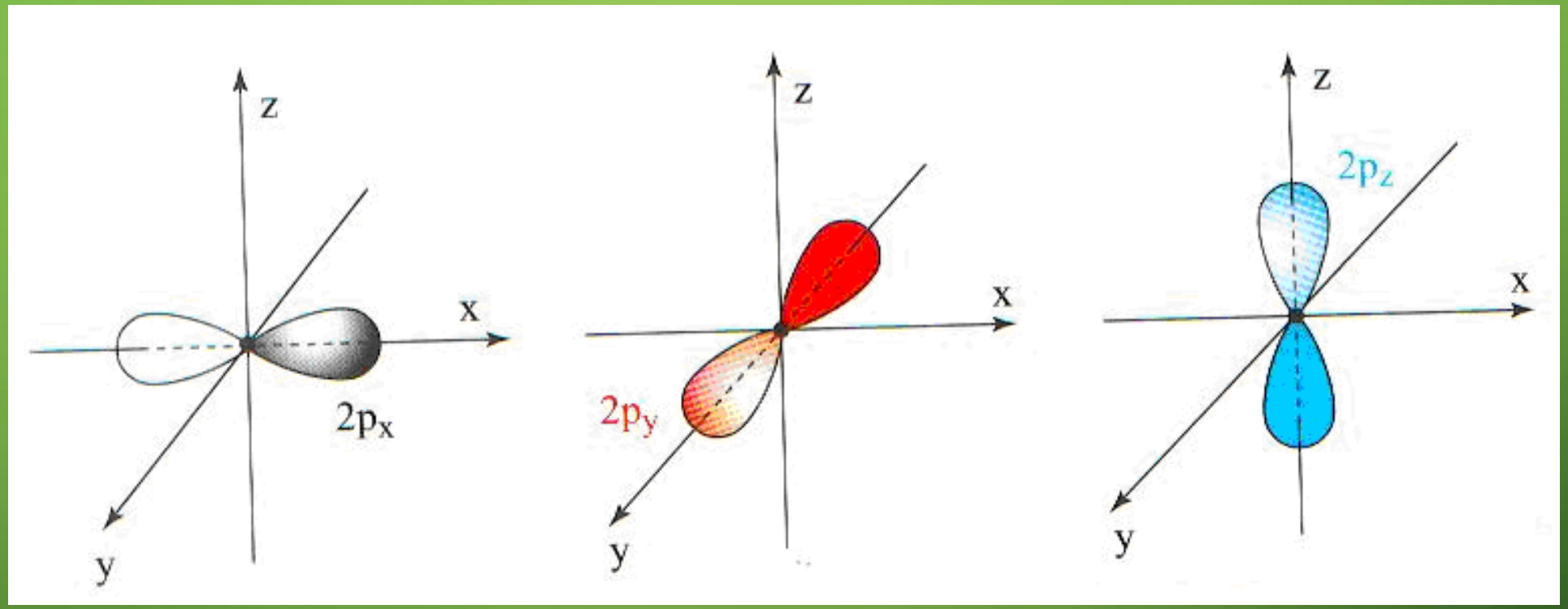


les orbitales p

- Comme dans le modèle des cases quantiques on aboutit à 3 orbitales p : px, py, et pz.
- Ces orbitales se présentent chacune en deux parties allongées et symétriques par rapport au noyau :



LES ORBITALES P :



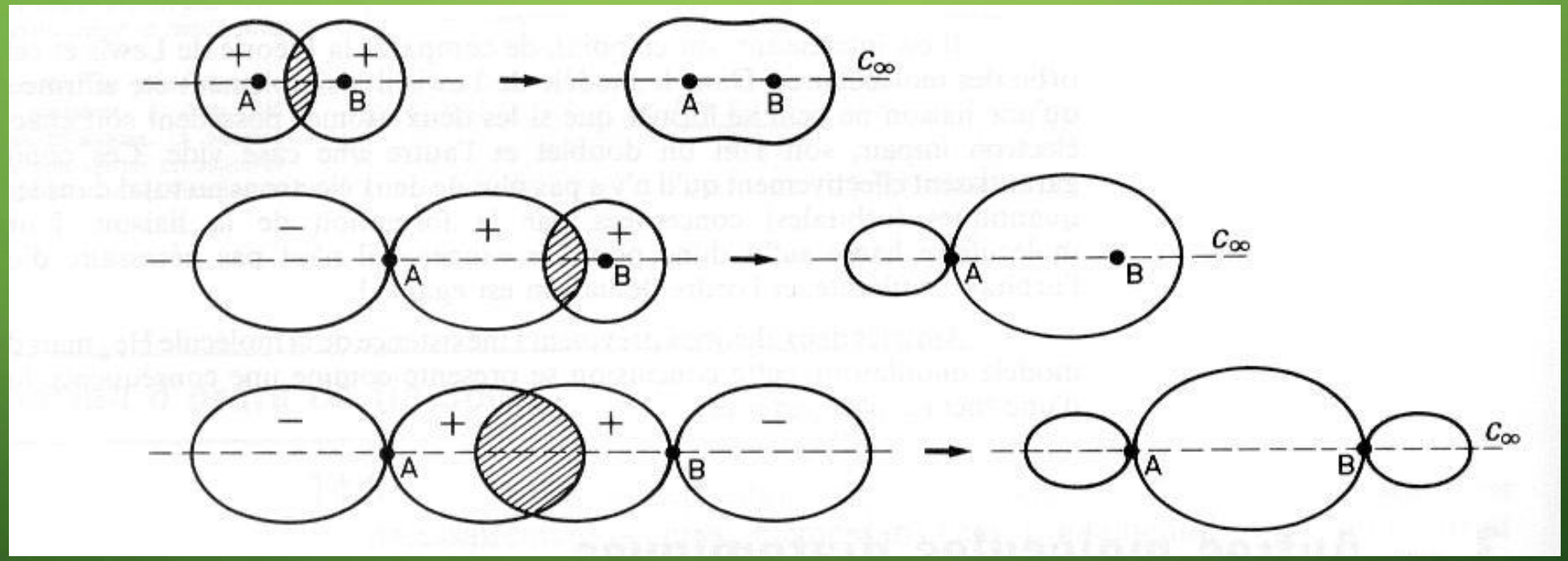
P_x P_y P_z

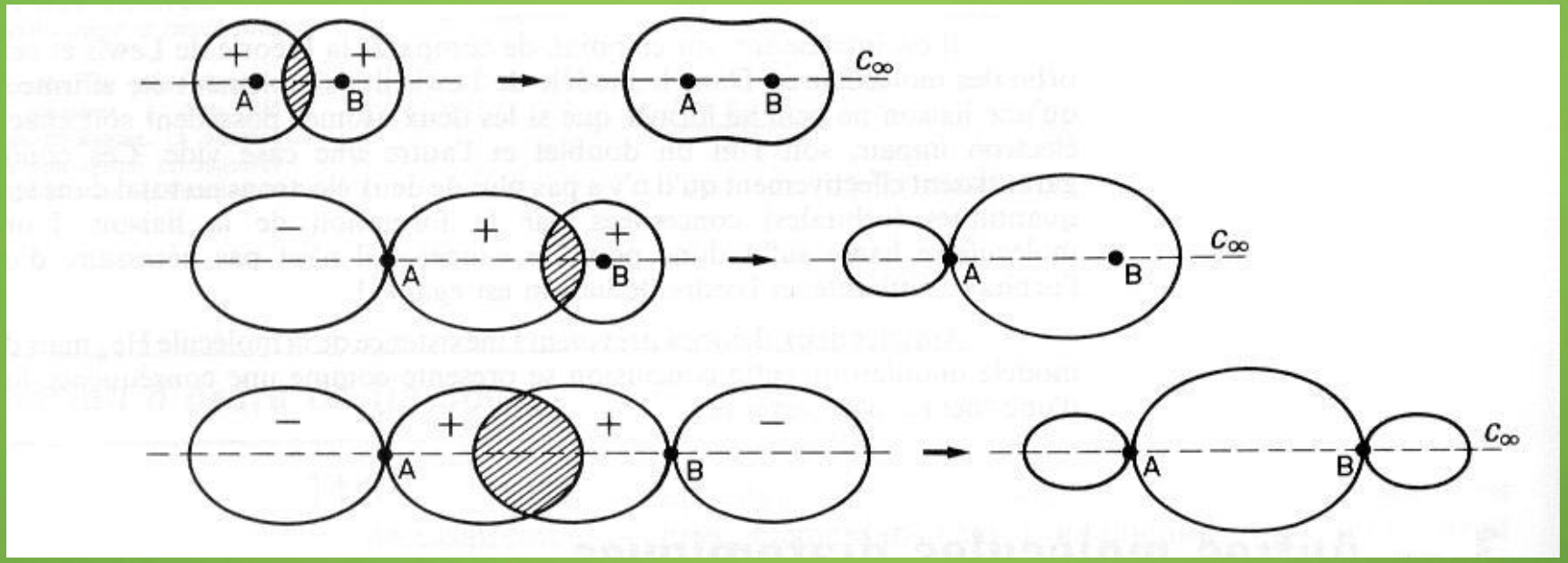
3.2 LE MODÈLE ONDULATOIRE DE LA LIAISON CHIMIQUE

- Il y a toujours mise en commun d'un doublet électronique pour assurer la liaison, mais aussi recouvrement des orbitales atomiques.
- Elles « fusionnent » partiellement pour former des orbitales moléculaires.
- Il peut donc y avoir trois types de combinaisons d'orbitales externes : s-s ; s-p et p-p.

3.2.1 LA LIAISON σ

- Ces liaisons résultent de recouvrements d'orbitales conservant une symétrie axiale : les orbitales mettent en commun leur axe de symétrie.

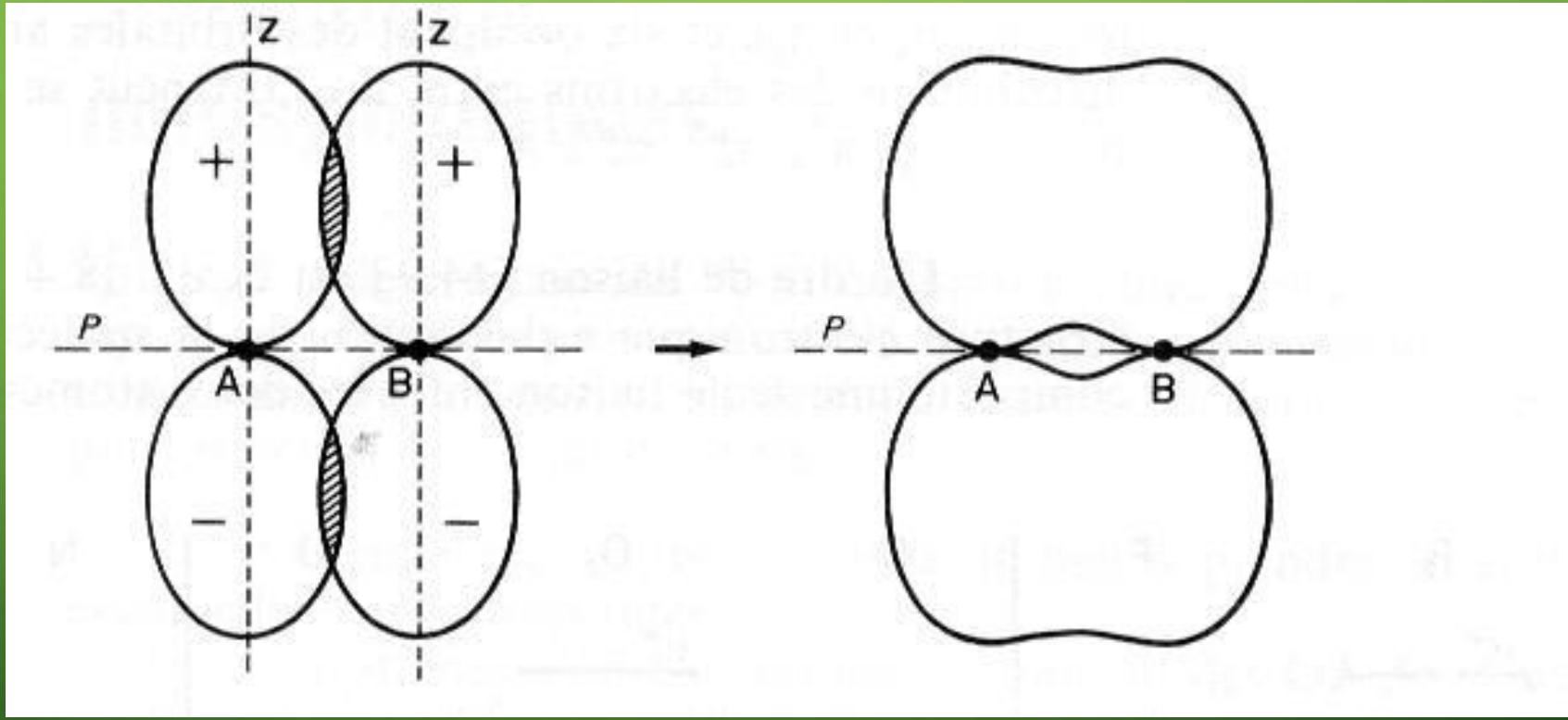




- On a ci-dessus les cas de recouvrement d'orbitales atomiques s-s ; p-s et p-p.
- Les orbitales moléculaires ainsi formées sont des orbitales σ.
- On trouve ce type de liaison dans le dihydrogène par exemple.
- Il s'agit de liaisons fortes.

3.2.2 LA LIAISON π

- La liaison π est issue du recouvrement latéral d'orbitales p. Les liaisons π sont relativement faibles, en raison du faible recouvrement.



- Exemple de molécule le diazote N_2 : (Schéma au tableau)
- La liaison est assurée par le recouvrement des orbitales p de chaque atome :
- En admettant que la molécule ait un axe de symétrie oz :
- Les orbitales p_z se recouvrent pour former une liaison σ.
- Les orbitales p_x se recouvrent pour former une première liaison π.
- Les orbitales p_y se recouvrent pour former une seconde liaison π.
- On trouve un doublet dans chacune de ces orbitales.
- Note : les doublets non liants sont issus des électrons des orbitales 2s de chacun des atomes.

4. ENERGIE DE LIAISON CHIMIQUE

- Lorsque deux atomes s'assemblent pour former une molécule, ils forment un édifice plus stable que les deux atomes séparés : Il y a donc libération d'énergie.
- Inversement, on peut définir **l'énergie de liaison** comme il suit :

Définition : l'énergie de liaison est l'énergie qu'il faut fournir pour briser une liaison donnée. Elle s'exprime en $J.mol^{-1}$

Quelques énergies de liaisons en $kJ.mol^{-1}$

Liaisons simples

H – H	436	C – H	415	N – H	391	O – H	463	F – F	158
H – F	563	C – C	344	N – N	159	O – O	143	Cl – Cl	243
H – Cl	432	C – Cl	328	N – O	175	O – F	212	Br – Br	193
H – Br	366	C – N	292	N – F	270	S – H	368	I – I	151
H – I	299	C – O	350	N – Cl	200	S – S	266		

Liaisons multiples

C = C	615	C = O	724	C = N	614	N = N	418
C ≡ C	812			C ≡ N	889	N ≡ N	946

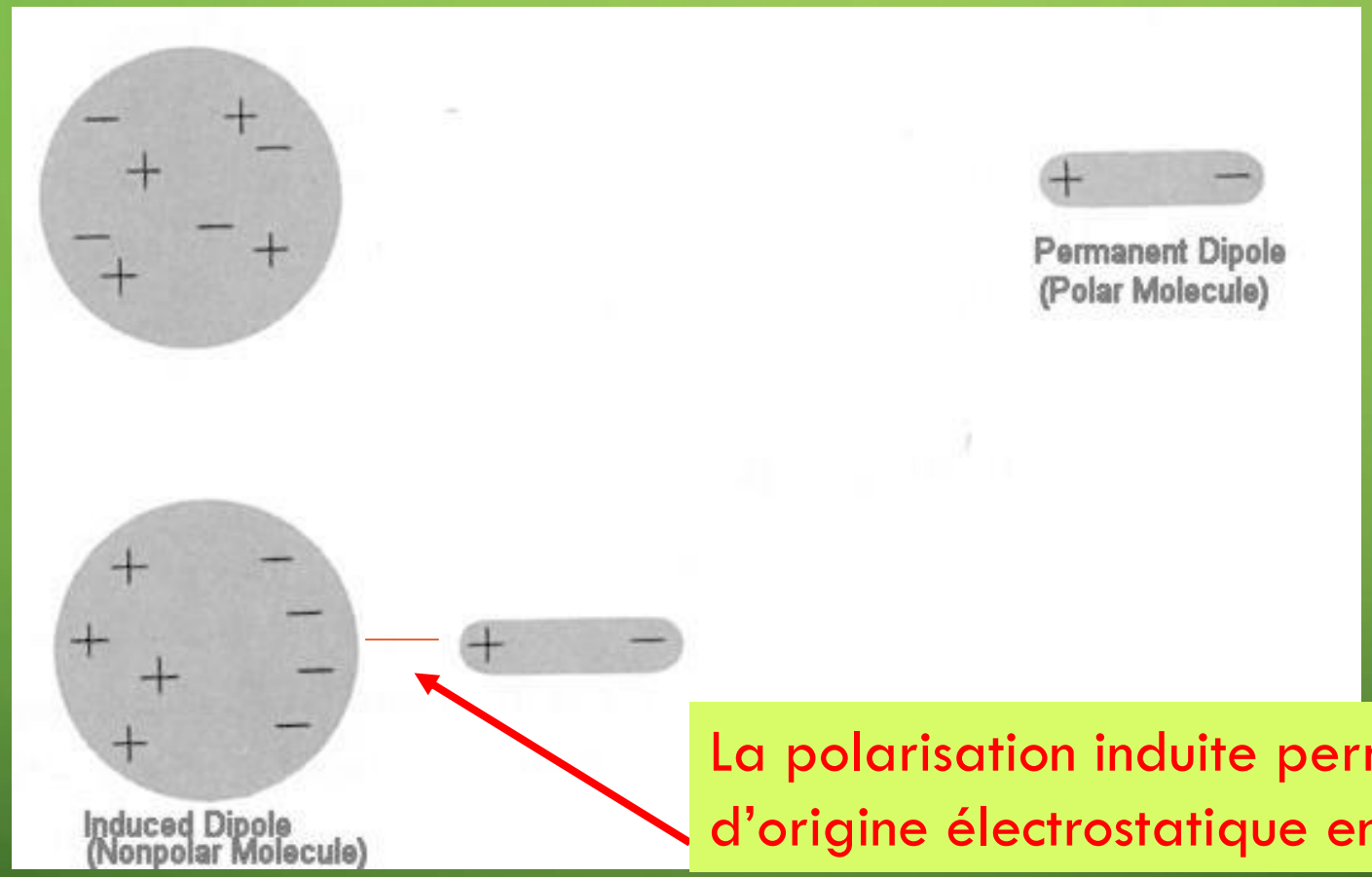
5. LES LIAISONS INTERMOLÉCULAIRES

- Il s'agit des liaisons entre molécules, qui assurent la cohésion des liquides ou des solides.
- Elles sont environ 100 fois plus faibles que les liaisons intramoléculaires.

5.1 LES FORCES DE VAN DER WAALS

- Il s'agit de liaisons dues aux interactions électrostatiques entre molécules polarisées (naturellement ou par induction).
- Elles sont importantes dans les solides, les solutions concentrées ou les gaz à haute pression.

- Exemple de liaison de Van der Waals créée par induction :

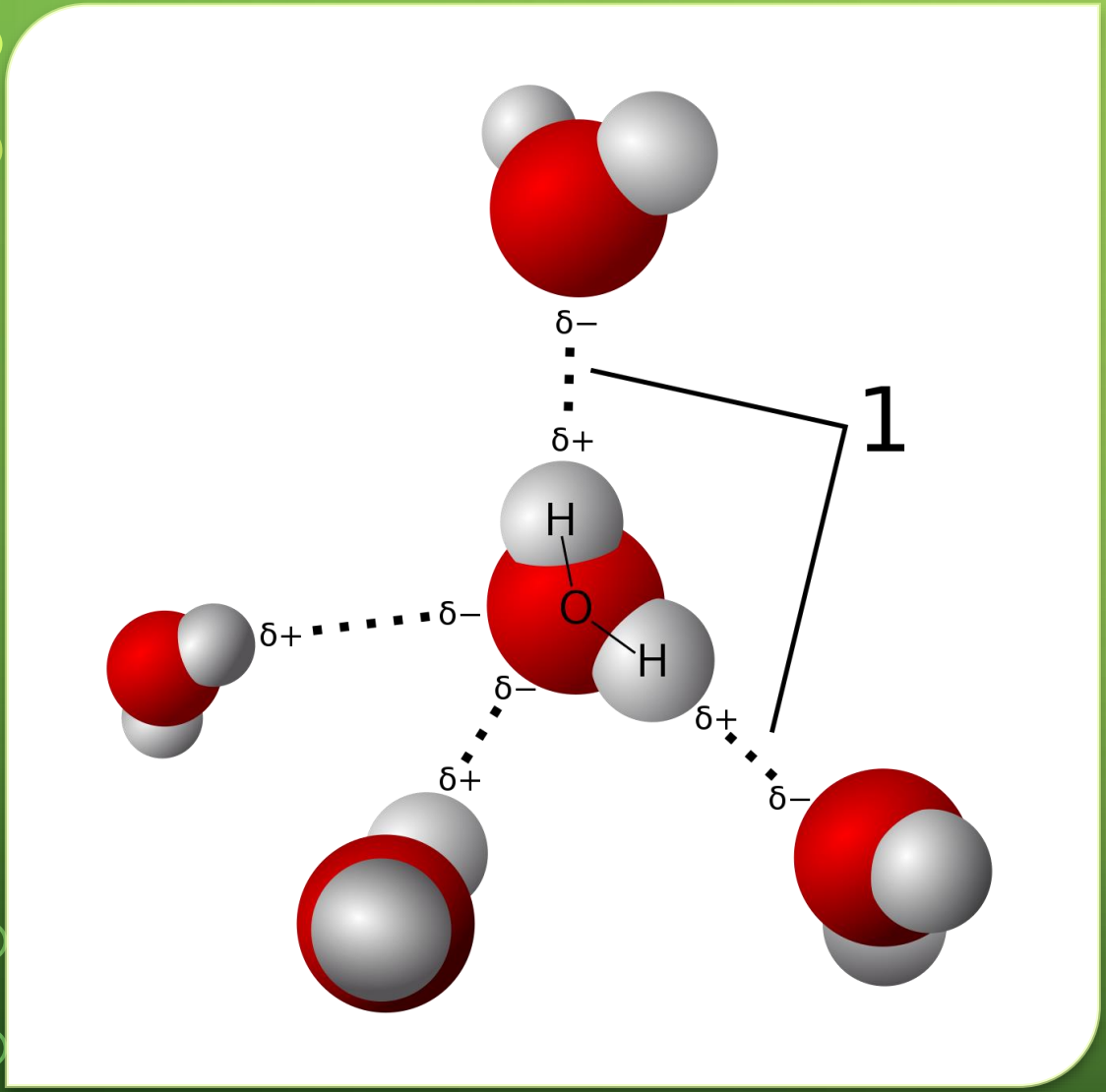


La polarisation induite permet une liaison d'origine électrostatique entre les deux pôles.

5.2 LA LIAISON HYDROGÈNE

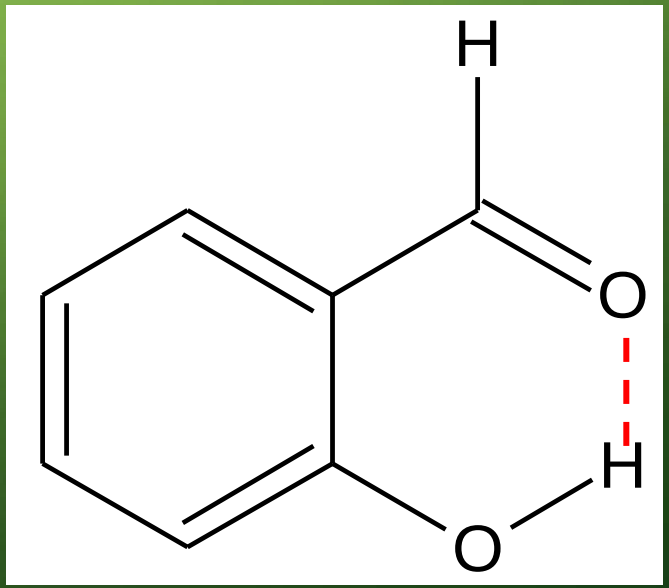
- H étant très peu électronégatif, est souvent impliqué dans des liaisons fortement polarisées. C'est notamment le cas s'il est associé à un halogène, l'oxygène ou l'azote.
- Il en résulte nécessairement des interactions électrostatiques entre molécules polarisées.
- Ces liaisons, impliquant un atome d'hydrogène, sont notablement plus fortes que les autres interactions de Van der Waals « classiques ».
- Ceci est dû à la faible électronégativité de H et à sa petite taille qui lui permet de s'approcher plus des autres atomes et donc d'établir des liaisons plus fortes.

EXEMPLE DE LIAISONS HYDROGÈNE (1) :

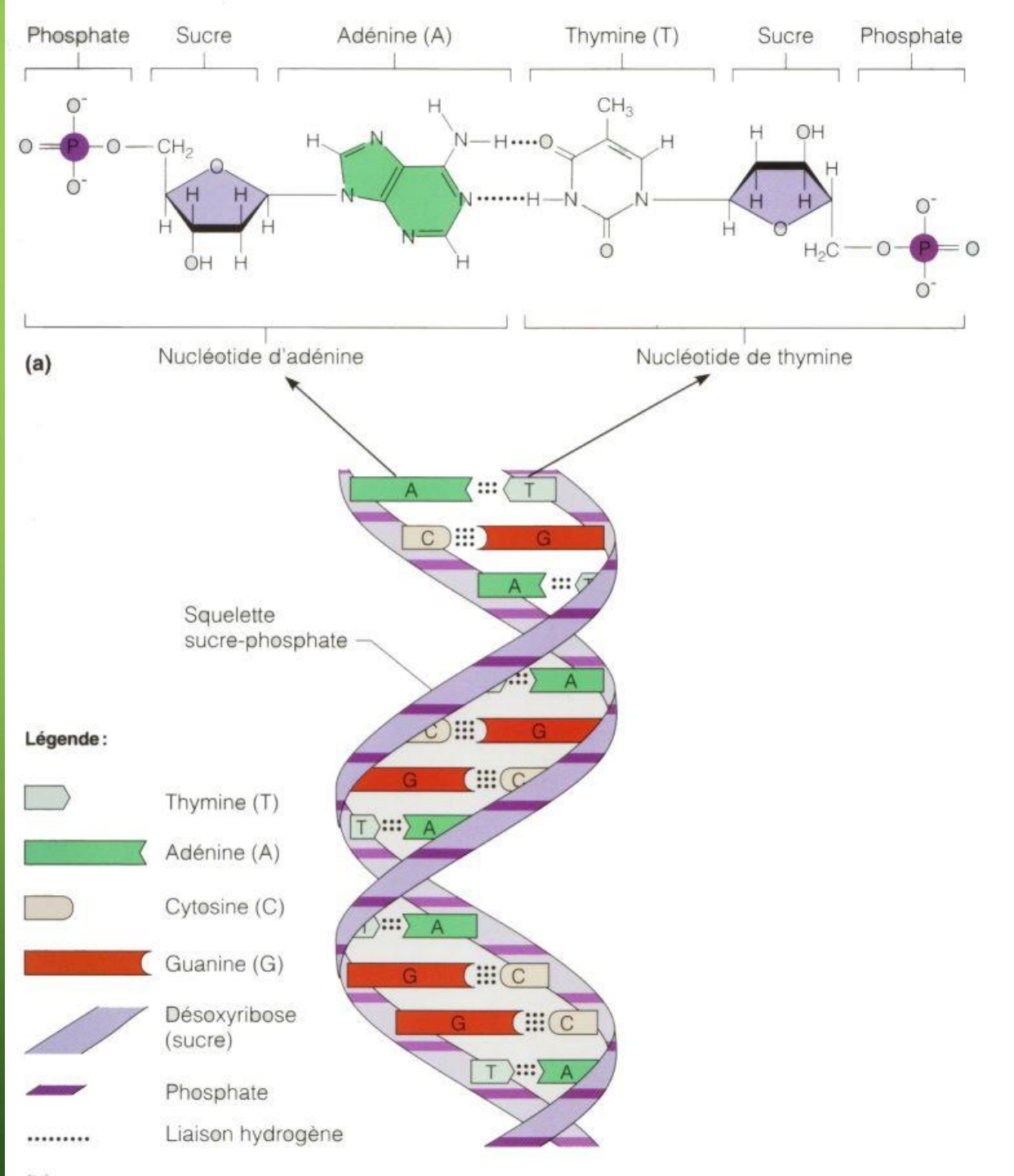


- Les liaisons hydrogène restent, cependant, bien plus faibles que les liaisons covalentes.
- Elles peuvent exister dans les solides (ex: glace), les liquides ou à l'intérieur de grosses molécules (ADN et cycle de chélation).
- Elles ont une forte influence sur les points de fusion et d'ébullition (élévation).

Exemple de cycle de Chélation dans l'aldéhyde salicylique.



- Les Liaisons hydrogène jouent un rôle important dans l'ADN.



FIN