

4. Les liaisons chimiques

Questions fondamentales du chapitre 4:

Comment et pourquoi une liaison chimique se forme-t-elle?

Quels sont les types de liaison chimique?

Quel est le type de liaison chimique préféré selon l'emplacement dans le tableau périodique.

Littérature du chapitre 4

Atkins: Chemical Principles, the Quest for Insight

Chapter 2: Chemical Bonds

Ionic Bonds

2.1 The Formation of Ionic Bonds

2.2 Interactions Between Ions

2.3 The Electron Configuration of Ions

2.4 Lewis Symbols

Covalent Bonds

2.5 The Nature of the Covalent Bond

2.6 Lewis Structures

2.7 Lewis Structures of Polyatomic Species

Toolbox 2.1: How to write the Lewis structure of a polyatomic species

2.8 Resonance

2.9 Formal Charge

Toolbox 2.2 How to assign formal charge

Exceptions to the Octet Rule

2.10 Radicals and Biradicals

2.11 Expanded Valence Shells

Ionic versus Covalent Bond

2.14 Correcting the Covalent Model: Electronegativity

2.15 Correcting the Ionic Model: Polarizability

2.16 Bond Strength

2.17 The Variation of Bond Strength

2.18 Bond Lengths

Littérature du chapitre 4

Atkins: Chemical Principles, the Quest for Insight

Chapter 3: Molecular Shape and Structure

The VSEPR Model

3.1 The Basic VSEPR Model

3.2 Molecules with Lone Pairs on the Central Atom

3.3 Polar Molecules

Valence-Bond Theory

3.4 Sigma and Pi Bonds

3.5 Hybridization of Orbitals

3.6 Hybridization in More Complex Molecules

3.7 Bonding in Hydrocarbons

3.8 Characteristics of Double Bonds

Valence-Bond Theory

3.10 Molecular Orbitals

Chapter 5: Liquids and Solids

Solid Structures

5.8 Classification of Solids

5.9 Metallic Solids

5.10 Unit Cells

5.11 Ionic Structures

5.12 Molecular Solids

5.13 Network Solids

The Impact on Materials

5.14 The Properties of Metals

5.15 Alloys

Littérature du chapitre 4

Atkins and Jones: *Principes de Chimie*

Chapitre 2: Liaisons Chimiques

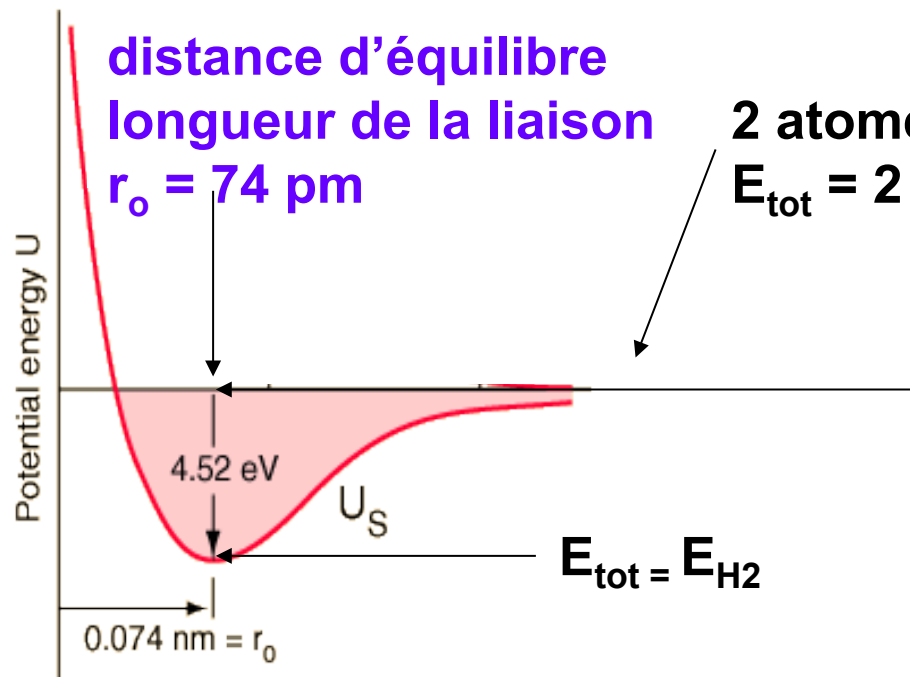
Chapitre 3: Formes et Structures Moléculaires

Chapitre 5: Liquides et Solides

Liaisons chimiques et énergie électronique

Une **liaison chimique** entre deux atomes se forme si le système qui en résulte est plus stable (possède une énergie plus basse) que les deux atomes séparés.

molécule H_2



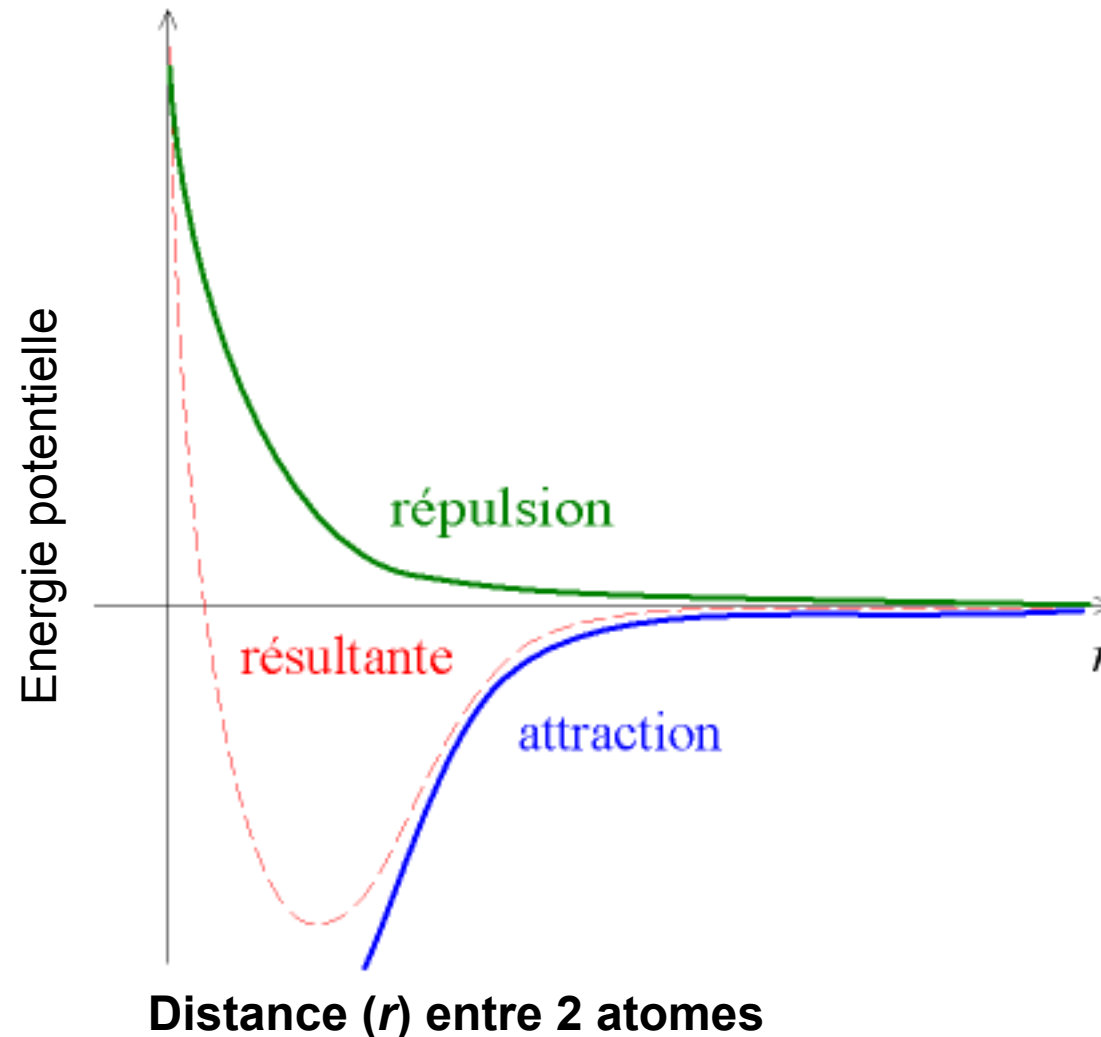
distance entre les deux noyaux

$$E_{H_2} < 2 \times E_H$$
$$E_{\text{diss}} = E_{H_2} - 2 \times E_H$$

E_{diss} : énergie de dissociation
énergie de liaison
 $E_{H_2} = 436 \text{ kJ/mol}$

Les liaisons chimiques et énergie électronique

Le profile d'énergie potentielle d'une liaison chimique correspond à la somme de deux contributions: à courte distance, **les atomes se repoussent**; aux valeurs élevées de r , ***c'est l'attraction qui prend le pas***.



Les liaisons chimiques et énergie électronique

Une **liaison chimique** entre deux atomes peut se former:

- par **un transfert complet** d'un ou de plusieurs électrons: *liaison ionique*
- par **le partage** d'un doublet d'électrons entre deux atomes (chacun contribue un): *liaison covalente*
- si deux atomes **partagent** 2 électrons (un contribue 2 et l'autre 0): *liaison covalente de coordination*
- si tous les atomes **partagent** des électrons entre eux: *liaison métallique*

Liaisons chimiques et structure électronique des atomes

1. Les liaisons chimiques sont dues aux réarrangements des **électrons de valence** des atomes.
2. La structure électronique d'un atome est donnée par sa position dans le tableau périodique.

=> Le type et nombre de liaisons chimiques formées par un atome peuvent être prédits par sa position dans le tableau périodique.

Les propriétés chimiques d'un atome sont données par sa position dans le tableau périodique

métaux alcalins

métaux alcalino-terreux

métaux de transition

métaux pauvres

métalloïde

Non-métaux

halogènes

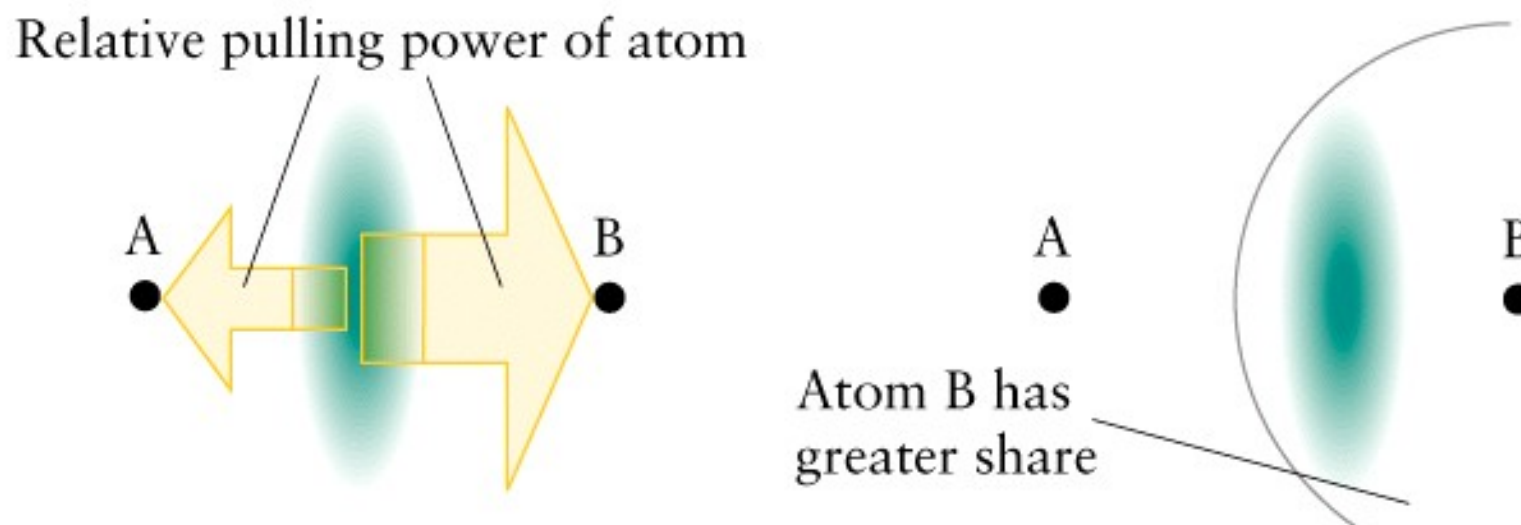
gaz nobles

lanthanides et actinides

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub							
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Les différences en électronégativité ΔEN

Ce chapitre s'attache aux interactions entre les atomes et aux **principaux types de liaisons chimiques**. La capacité relative des atomes à attirer des électrons lors de la formation d'une liaison chimique, dépend de la **différence d'électronégativité** entre les atomes qui constituent la liaison.



Lorsque deux (ou plusieurs) atomes s'approchent, leurs nuages électroniques commencent à interagir. Différents scénarii sont possibles:

- il y a une **répulsion** (pour les couches complètes)
 - les électrons peuvent changer de propriétaire
 - les atomes peuvent partager des électrons
- } **attraction forte (une liaison chimique)**

Les différences en électronégativité ΔEN

Considérez deux atomes A et B, il y a trois possibilités :

- 1^{ère} cas:

un des deux atomes a une grande tendance à donner des électrons.

L'autre a une grande tendance à les accepter, $|\Delta EN_{AB}| \gg 0$

→ un ou plusieurs électrons changent de propriétaire formant des ions:
'liaison ionique'

- 2^{ème} cas:

les deux atomes ont tendance à accepter des électrons (les deux ont une électronégativité haute et comparable)

→ ils partagent deux électrons 'liaison covalente'

$|\Delta EN_{AB}| \approx 0$ (liaison covalente non polaire); $|\Delta EN_{AB}| > 0$
(liaison covalente polaire)

- 3^{ème} cas:

les deux atomes ont tendance à donner des électrons (les deux ont une EN basse)

→ plusieurs atomes donnent leurs électrons de valence en formant un océan d'électrons qui sont partagés par tous les atomes:

$|\Delta EN_{AB}| \approx 0$ (et EN petite) 'liaison métallique'

Quiz I

- 1) Quel type de liaison chimique forment des atomes de chlore?
 - A) ionique
 - B) covalente
 - C) métallique

- 2) Quel type de liaison se forme entre un atome d'iode et un atome de potassium?
 - A) ionique
 - B) covalente
 - C) métallique

- 3) Quel type de liaison chimique caractérise la molécule Al_2 ?
 - A) covalente
 - B) ionique
 - C) métallique

- 4) Quel type de liaison chimique caractérise l'aluminium solide?
 - A) covalente
 - B) ionique
 - C) métallique

Quiz I (suite)

- 5) Quel type de liaison chimique caractérise le composé BaCl_2 ?
- A) ionique
 - B) covalente
 - C) métallique
- 6) Quel type de liaison chimique caractérise la molécule CsAu ?
- A) covalente
 - B) ionique
 - C) métallique
- 7) Quel type de liaison chimique caractérise le composé CuSn ?
- A) covalente
 - B) ionique
 - C) métallique

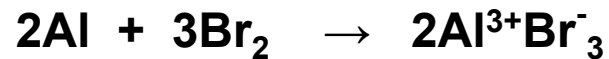
La liaison ionique

La liaison ionique: transfert complet d'électrons

$$\Delta EN_{AB} \gg 0 \text{ (entre métaux et non-métaux)}$$

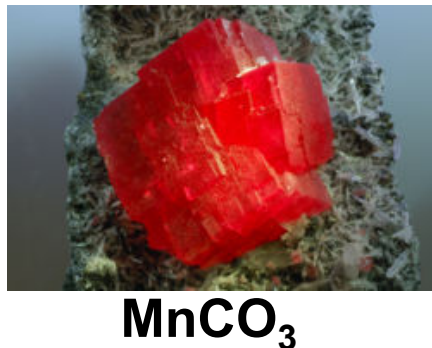
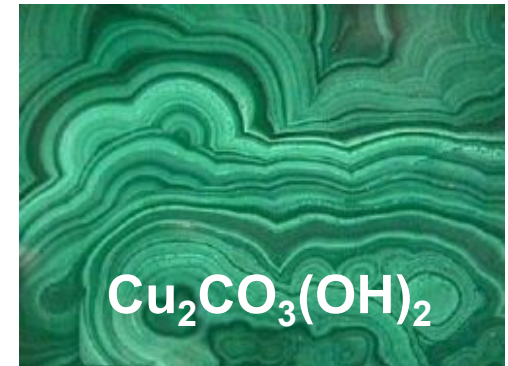
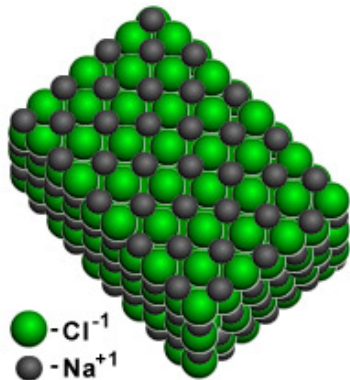
Cas types: composés binaires formés à partir d'un élément métallique du bloc s (et p), et un élément non métallique. Les composés ioniques sont souvent des solides ioniques aux conditions normales.

e.g. Réaction de l'aluminium (EN = 1.5) avec le brome (EN = 2.8) $\Delta EN = 1.3$:

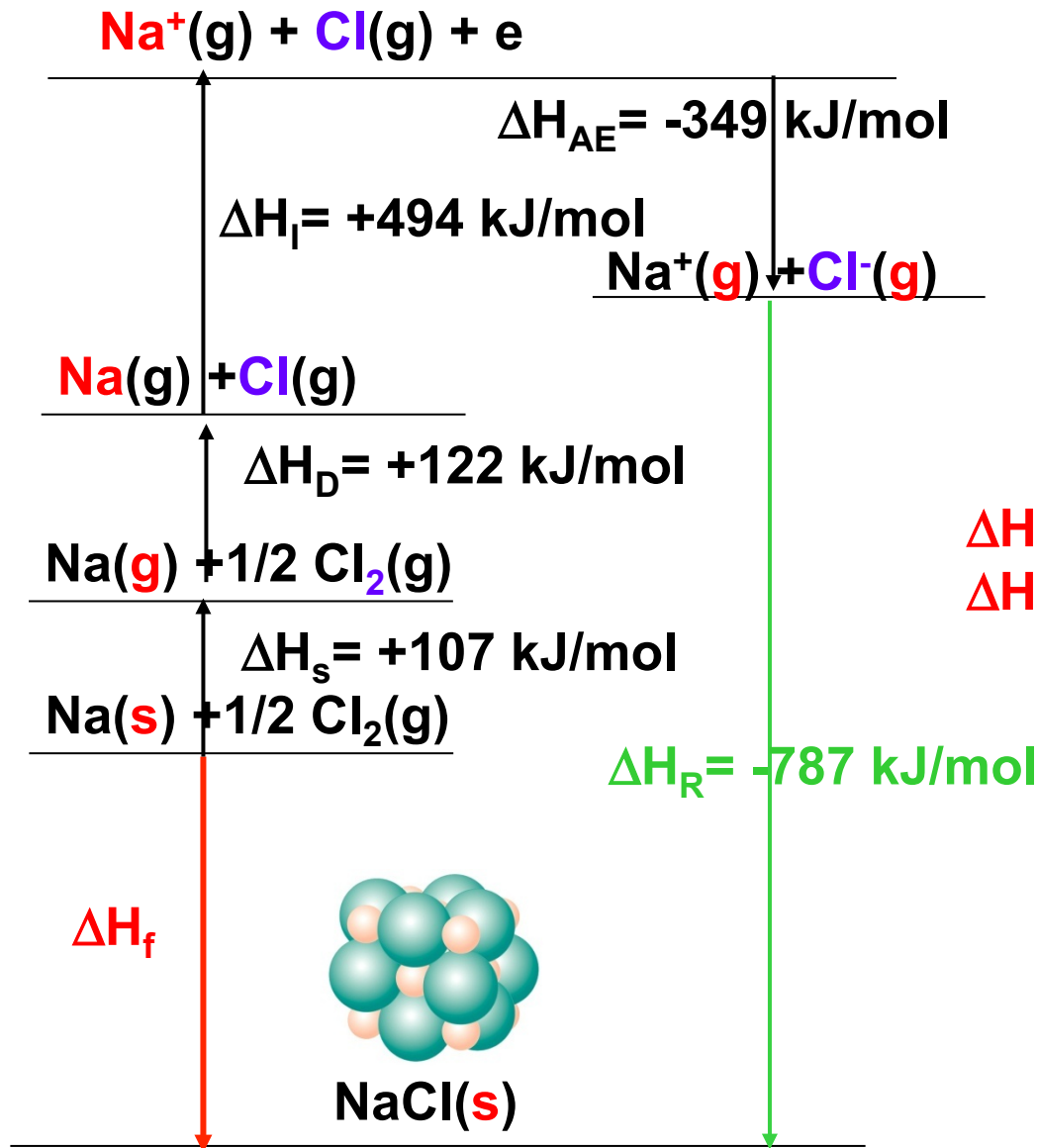


Autres exemples de cristaux ioniques=

assemblage de cations et d'anions empilés de façon régulière



Énergies associées à la formation des composés ioniques



ΔH_{f} : enthalpie de formation

(le changement d'enthalpie pour la formation d'une mole d'une composée dans l'état standard (25°C, 1 bar) par des éléments qui la constituent dans leurs états standards.

$$\Delta H_{\text{f}} = \Delta H_{\text{s}} + \Delta H_{\text{D}} + \Delta H_{\text{I}} + \Delta H_{\text{AE}} + \Delta H_{\text{ER}}$$

$$\Delta H_{\text{f}} = -411 \text{ kJ/mol (exothermique)}$$

ΔH_{s} : enthalpie de sublimation

ΔH_{D} : enthalpie de dissociation

ΔH_{I} : enthalpie d'ionisation

ΔH_{AE} : affinité électronique

ΔH_{R} : enthalpie réticulaire

(due à l'attraction coulombique entre les ions)

cycle de Born-Haber pour 1 mole de NaCl

Energie réticulaires à 25°C (kJ/mol)

$$E^R = \frac{z_1 z_2 q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} M$$

M: constante de Madelung
(facteur géométrique du réseau)

Halides

LiF	1046	LiCl	861	LiBr	818	LiI	759
NaF	929	NaCl	787	NaBr	751	NaI	700.
KF	826	KCl	717	KBr	689	KI	645
AgF	971	AgCl	916	AgBr	903	AgI	887
BeCl ₂	3017	MgCl ₂	2524	CaCl ₂	2260.	SrCl ₂	2153
		MgF ₂	2961	CaBr ₂	1984		

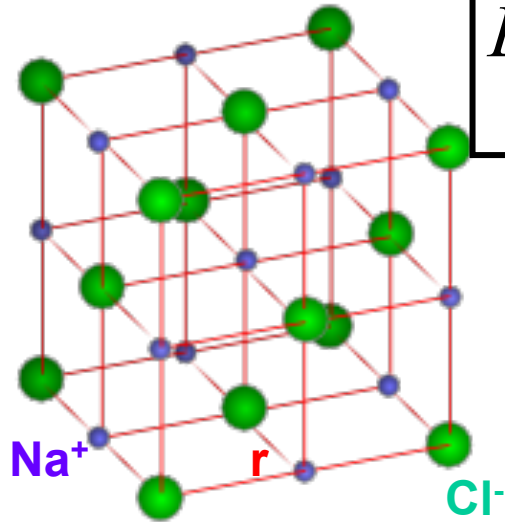
Oxides

MgO	3850.	CaO	3461	SrO	3283	BaO	3114
-----	-------	-----	------	-----	------	-----	------

Sulfides

MgS	3406	CaS	3119	SrS	2974	BaS	2832
-----	------	-----	------	-----	------	-----	------

Energie de réseau (ou Energie réticulaire)



NaCl

r : distance $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$

z_1q_1 : charge ionique du cation
($q_1 = +1e = 1.602 \cdot 10^{-19}\text{C}$)

z_2q_2 : charge ionique de l'anion ($q_2 = -1e$)

ϵ_0 : constante diélectrique du vide
($\epsilon_0 = 8.8542 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$)

$$E^R = \frac{z_1 z_2 q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{6}{r} - \frac{12}{r\sqrt{2}} + \frac{8}{r\sqrt{3}} - \frac{6}{r\sqrt{4}} + \dots \right)$$

$$M = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \dots$$

M: constante de Madelung
(facteur géométrique du réseau)

$$M(\text{NaCl}) = 1.74756$$

$$E^R = \frac{z_1 z_2 q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} M$$

L'énergie de réseau

Réseaux cristallins et mailles élémentaires

Réseau cristallin:

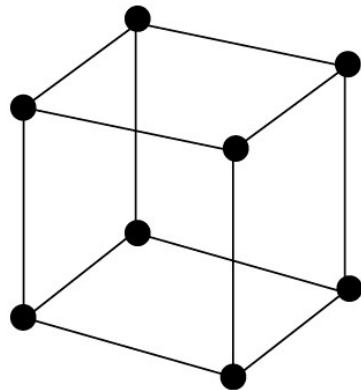
Un solide cristallin est caractérisé par la répétition périodique dans les 3 dimensions de l'espace d'un motif atomique, ionique ou moléculaire, appelé **maille**. La périodicité de la structure d'un cristal est représentée par un ensemble de points régulièrement disposés. Cet ensemble est appelé *réseau cristallin*.

maille élémentaire

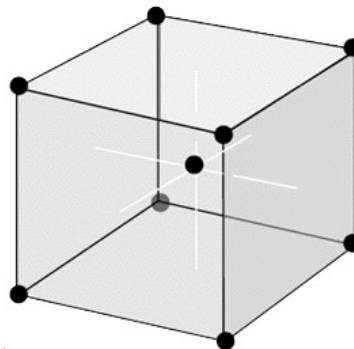
Une *maille élémentaire* est une maille minimale du réseau cristallin : la répétition de cette maille dans les 3 dimensions suffit à reproduire l'entière du réseau.

Types de mailles élémentaires

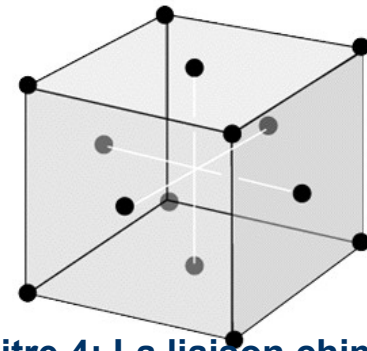
primitif (P)
(1 atome/maille)



centré (bcc; I)
(2 atomes/maille)



à face centrée (F,C)
(4 atomes/maille)



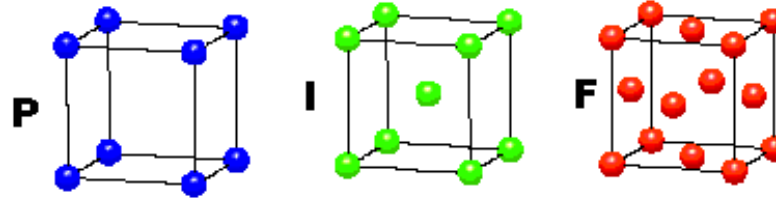
Les 14 réseaux cristallins de Bravais

La maille élémentaire est caractérisée par les 3 distances a, b, c et les 3 angles α, β, γ .

cubique

$$a = b = c$$

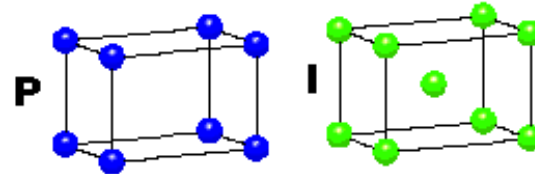
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



tétragonal

$$a = b \neq c$$

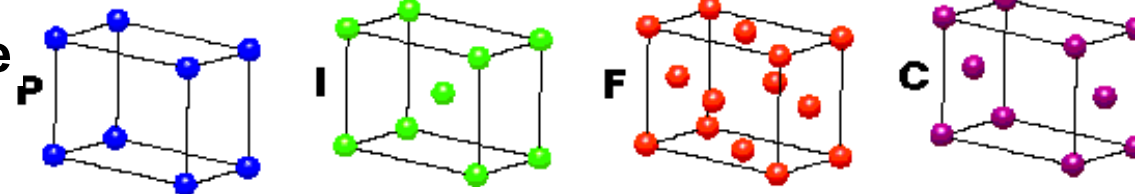
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



orthorhombique

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

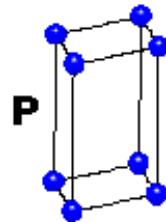


HEXAGONAL

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ$$

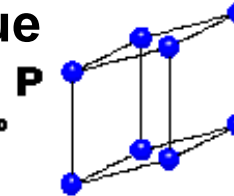
$$\gamma = 120^\circ$$



rhomboédrique

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

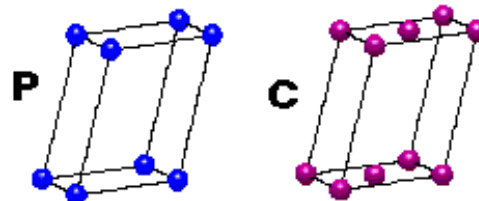


monoclinique

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

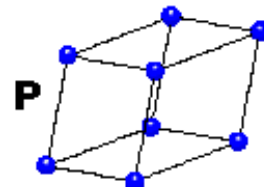
$$\beta \neq 120^\circ$$



triclinique

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

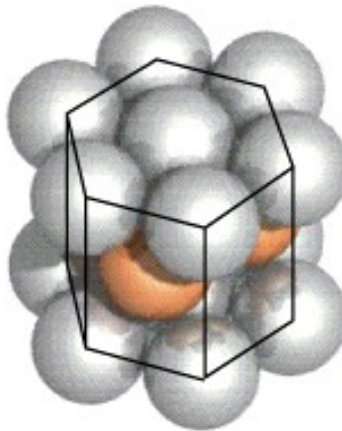
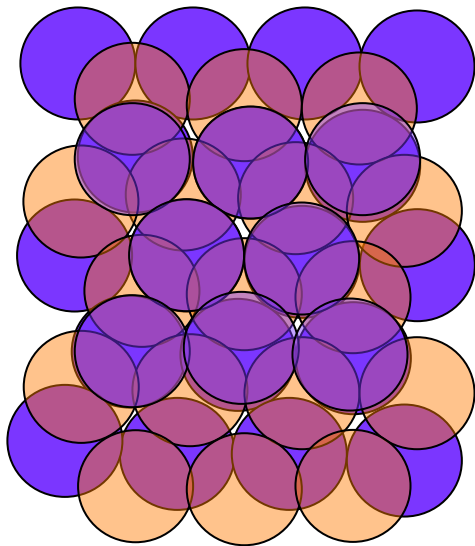


Tous les solides cristallins (ioniques, covalents, métalliques, moléculaires) adoptent un des 14 réseaux de Bravais.

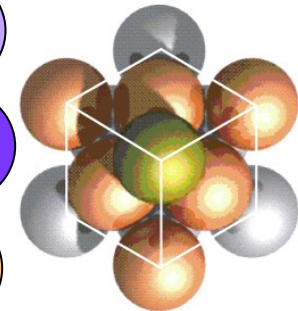
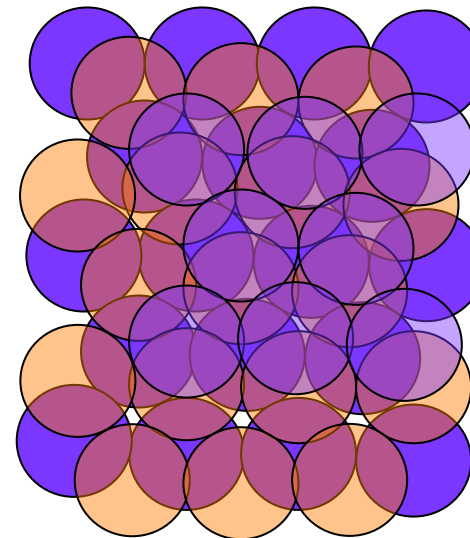
Les structures compactes

Structures cristallines où les atomes sont arrangés de la manière la plus dense possible (imaginez un empilement compact d'oranges).

Les structures compactes sont caractérisées par des **nombre de coordination** élevés (**CN = 12**). Le nombre de coordination d'un atome est le nombre d'atomes voisins les plus proches dans les trois directions de l'espace.



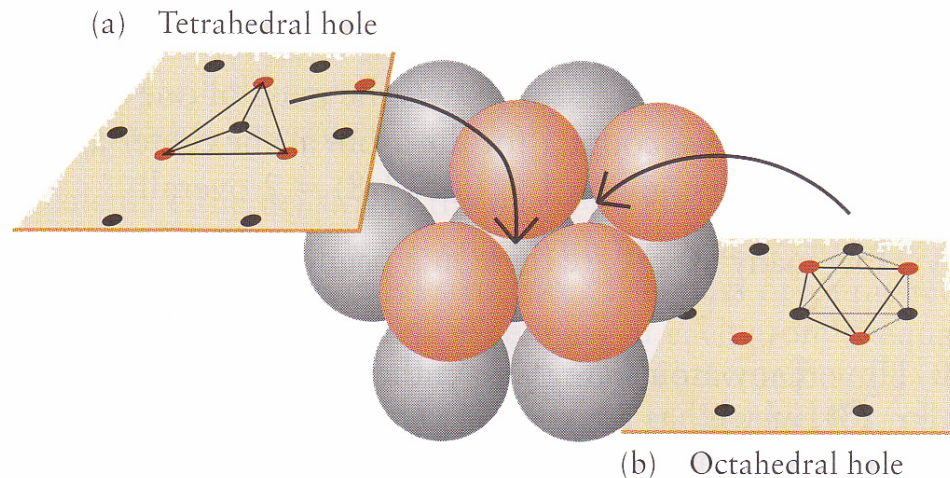
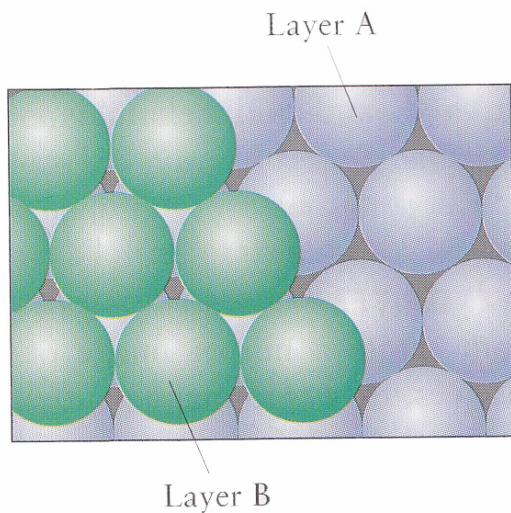
structure **hexagonal compacte** (hcp)
suite de couches: **ABABAB...**



structure **cubique compacte** (fcc)
suite de couches: **ABCABC..**

Les interstices des structures compactes

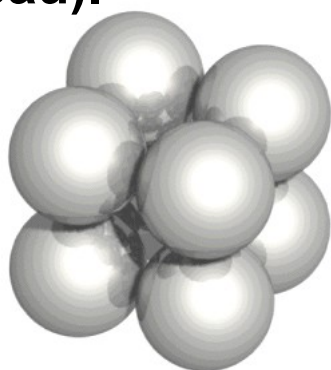
Dans les structures compactes, il y a deux types d'interstices: tétraédriques et octaédriques définis par les deux premières couches.



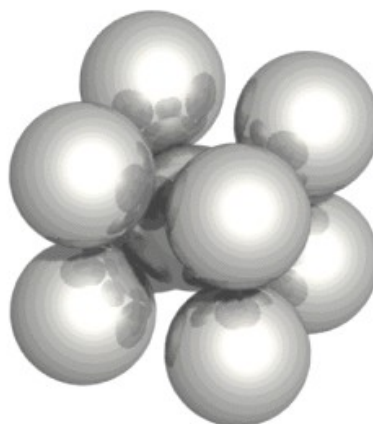
Les structures des solides ioniques

Les structures des solides ioniques peuvent être complexes: anions et cations doivent être présents dans la bonne **stœchiométrie**, Malgré les **rayons différents**, la structure doit être **compacte** tout en permettant l'optimisation de **l'interaction électrostatique**.

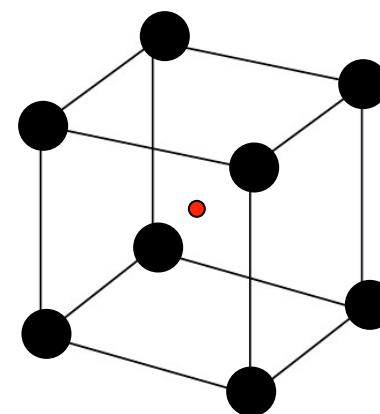
Pour déterminer le type de réseau cristallin d'un solide ionique, on considère l'arrangement des anions (qui sont plus grands) comme référence. Les cations occupent les **sites interstitiels** (espaces vides du réseau).



Arrangement cubique des sphères avec un trou avec r_{trou} au milieu.

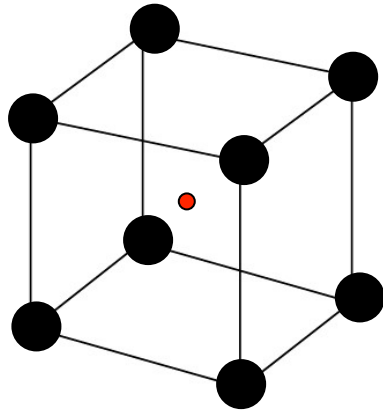


r^{cation} un peu plus petit que r^{trou} → moins de répulsion entre les anions et contact cations-anions maximal



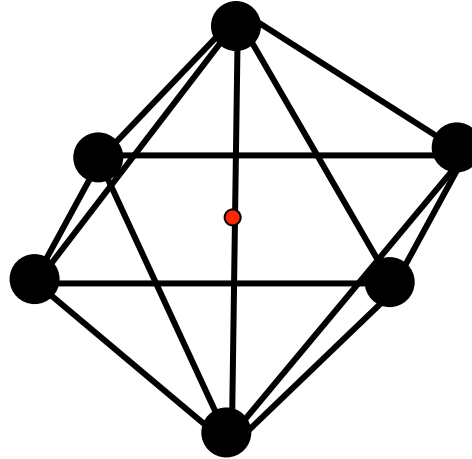
r^{cation} proche de r^{anion}
→ $r^{\text{cation}}/r^{\text{anion}} > 0.73$
le cation occupe un site cubique, $\text{CN}^{\text{cation}} = 8$

Les structures des solides ioniques



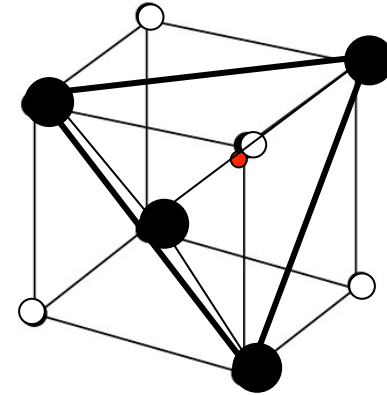
le cation occupe
un site **cubique**
CN^{cation} = 8
 $r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}} > 0.73$

cations de
grande taille



le cation occupe
un site
octaédrique
CN^{cation} = 6
 $r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}} > 0.414$

cations de taille
moyenne

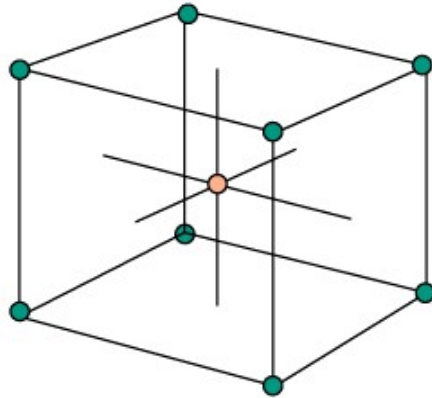
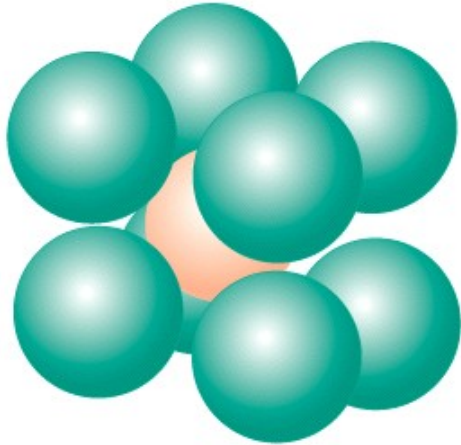


le cation occupe
un site **tétraédrique**
CN^{cation} = 4
 $r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}} > 0.225$

cations de petite
taille

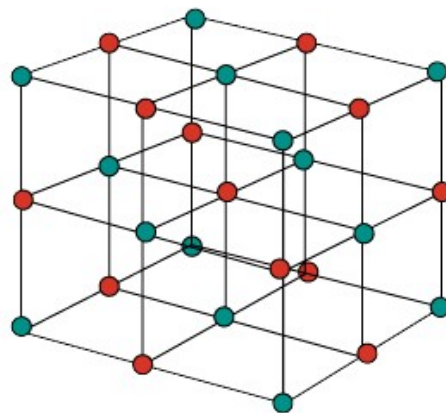
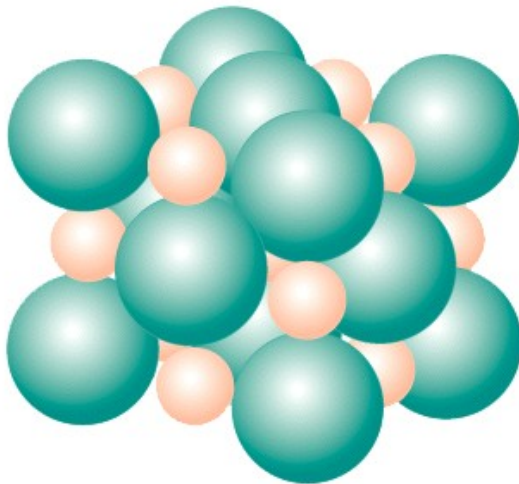
Exemples de structures de solides ioniques

Composés de type MX



Type chlorure de césium (gros cation)

Réseaux cristallins cubiques
simples, cations au site
cubique ($CN^{\text{cation}} = CN^{\text{anion}} =$
 $8, \rho = r^{\text{cation}}/r^{\text{anion}} > 0.73$)
e.g. CsCl, CsBr, CsI, NH_4Cl .
 $M = 1.763$

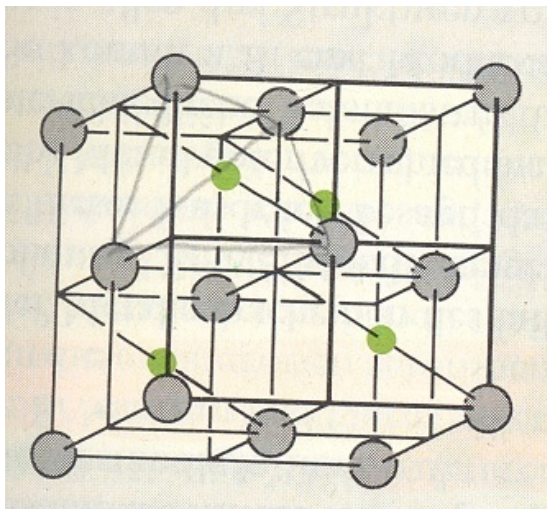


Type chlorure de sodium (cation de taille moyenne)

réseaux cristallins cubiques
à face centrée, cations au
site octaédrique ($CN^{\text{cation}} =$
 $CN^{\text{anion}} = 6, \rho > 0.414$)
e.g. NaCl, KBr, RbI, MgO, CaO,
AgCl
 $M = 1.747558$

Les structures des solides ioniques

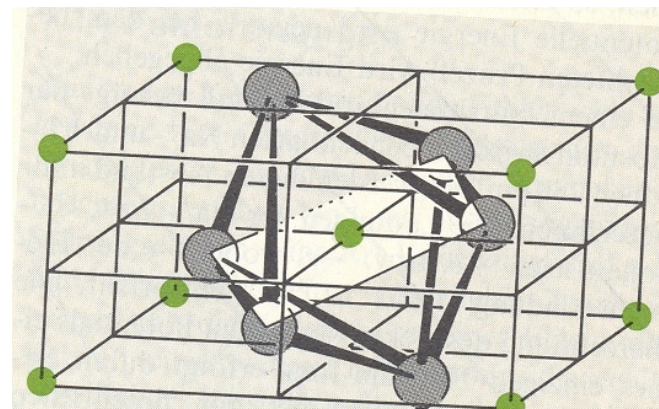
Composés de type MX



Type ZnS (sphalérite)

réseaux cristallins cubiques à face centrée, cations à $\frac{1}{2}$ des sites tétraédrique ($CN^{\text{cation}} = 4$, $\rho > 0.225$, $M = 1.6381$)
e.g. ZnS, CdS, HgS

Composés de type MX_2



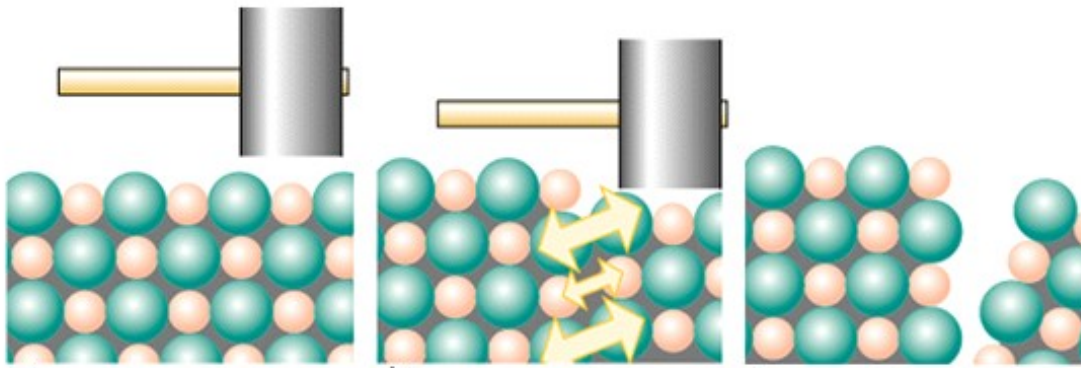
Type TiO_2 (rutile)

réseaux cristallins tétragonaux, cations au site octaédrique ($CN^{\text{cation}} = 6$, $\rho > 0.414$, $M = 2.408$)
e.g. TiO_2 , MnO_2 , SnO_2 , MgF_2

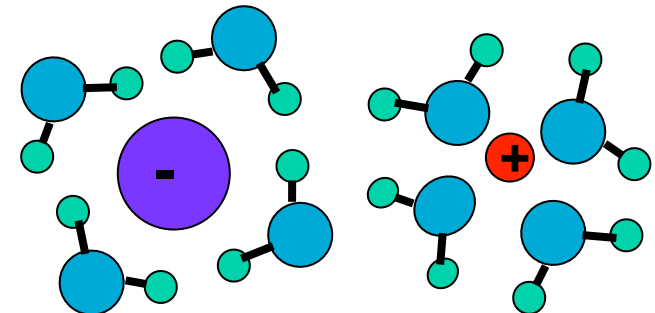
Le plus proche sont r^{cation} et r^{anion} , le plus compacte est la structure.

Propriétés des composées ioniques

- généralement des **solides** aux conditions normales ($T=25^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{bar}$)
- **points de fusion élevés**: fortes attractions entre les ions de charges opposées
- **fragiles**: ils se brisent sous l'effet de contraintes mécaniques ou de déformations, la fracture n'exige qu'une faible énergie



- interactions attractives avec l'eau (**hydrophile**)
- soluble dans l'eau si énergie de liaison $<$ énergie de solvation



- en solution: **conduisent l'électricité**

La liaison covalente

La liaison covalente: deux électrons sont partagés

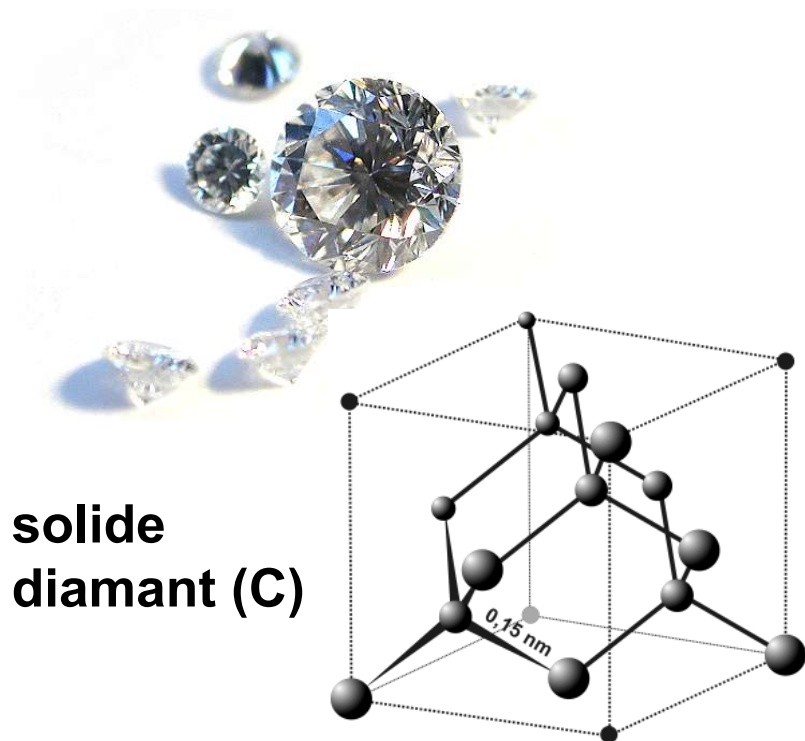
EN_A et EN_B haute, $\Delta EN_{AB} \geq 0$

Cas types: liaison entre deux non-métaux

Réaction d'oxygène avec l'hydrogène:



Exemples de composés covalents:



liquide
 H_2O

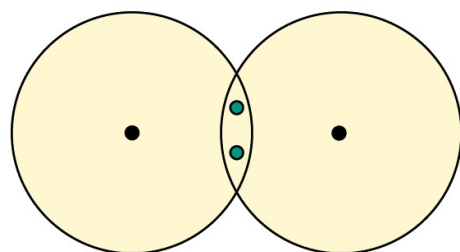
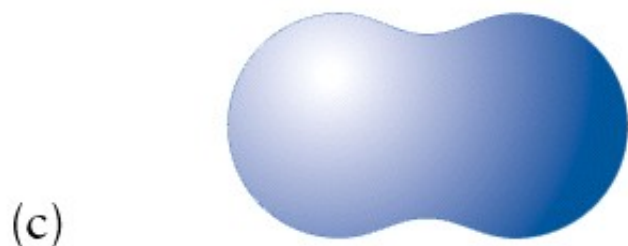
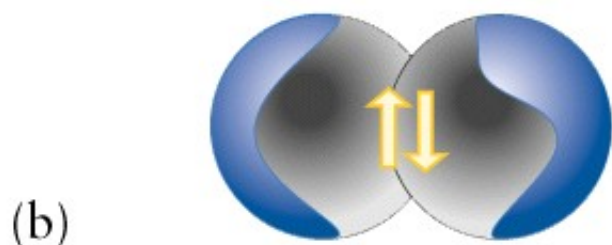


gaz
 Cl_2

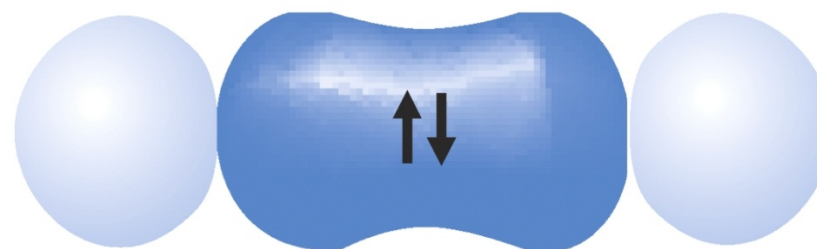
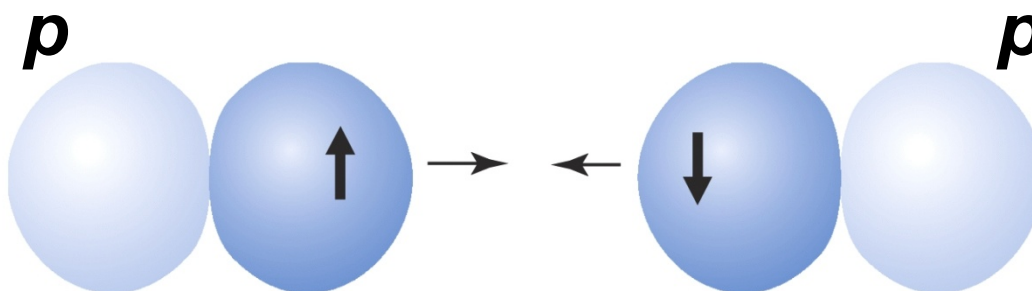
La liaison covalente



Chacun des atomes liés met en commun un ou plusieurs électrons de ses couches externes **grâce aux recouvrement orbitales**.

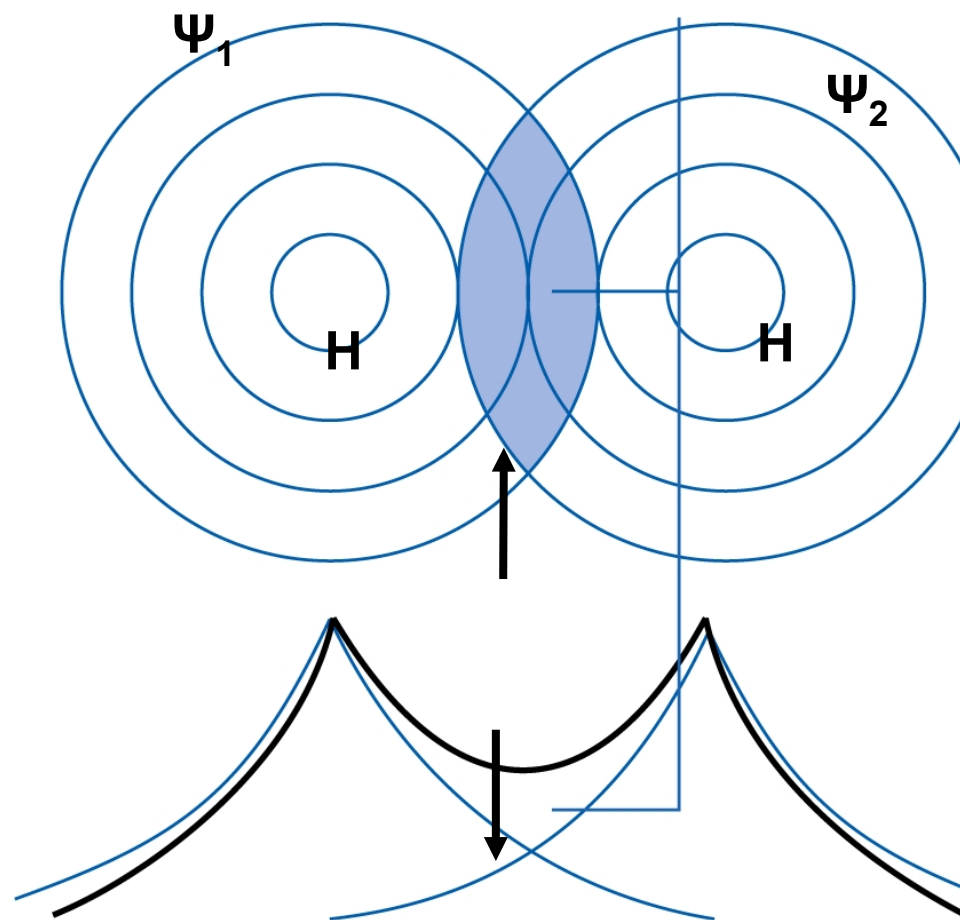


2 Shared electron pair



La liaison covalente

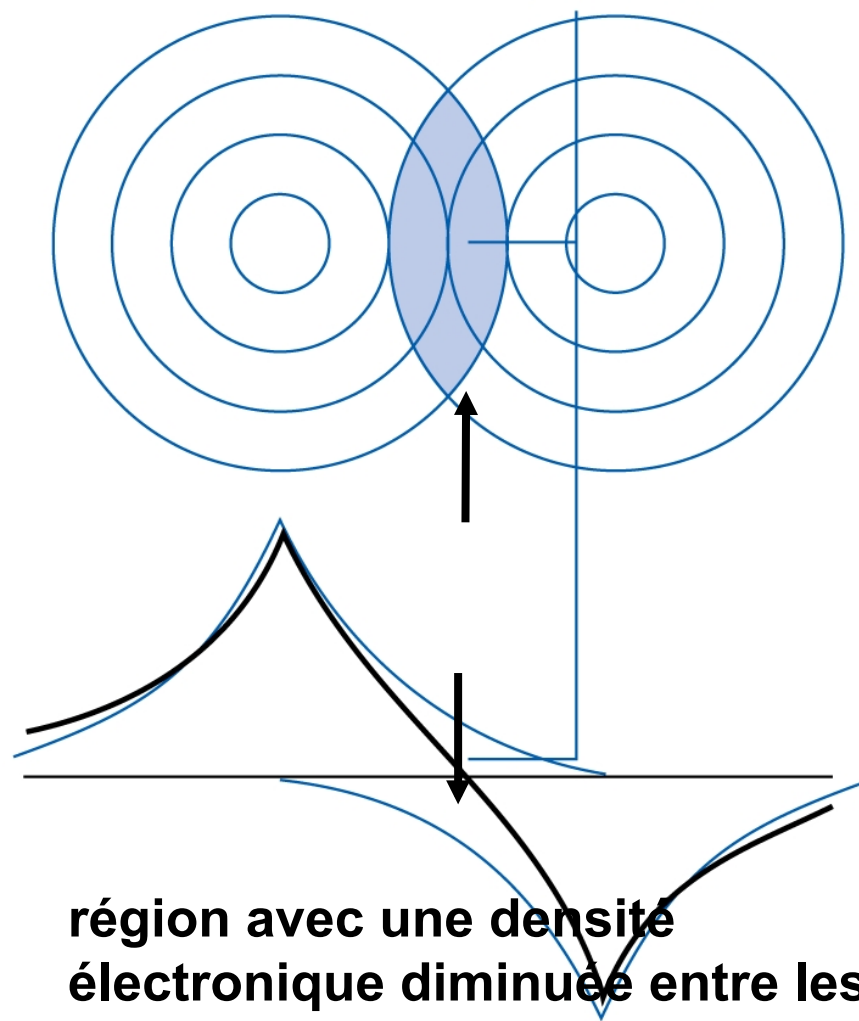
l'interférence positive



région avec une densité électronique accrue entre les noyaux

→ **attraction** entre les atomes

l'interférence négative

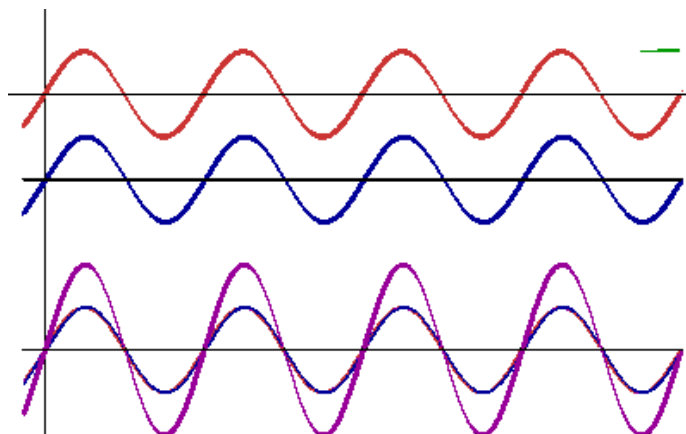
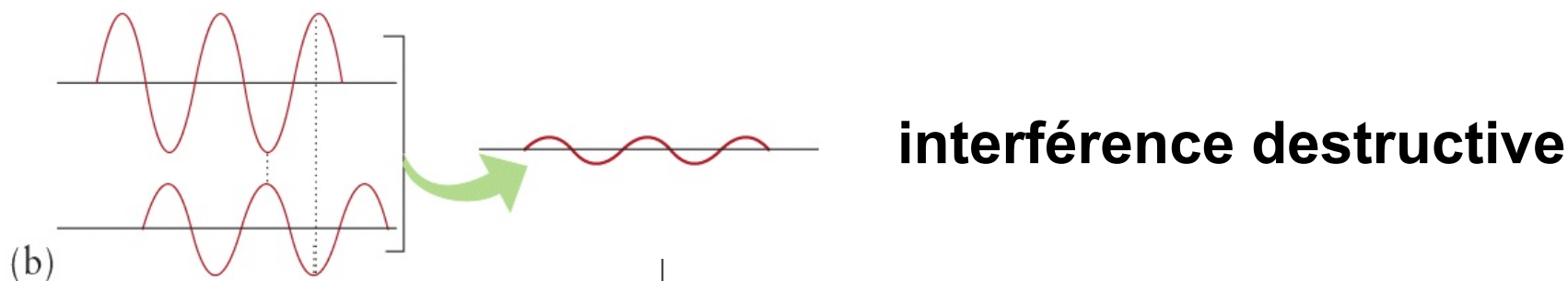
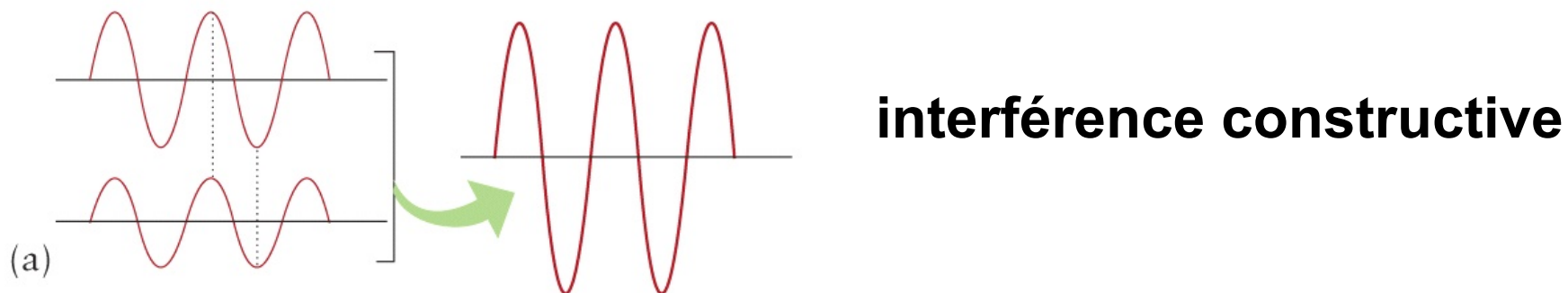


région avec une densité électronique diminuée entre les noyaux

→ **répulsion** entre les atomes

Rappel d'un phénomène ondulatoire: l'interférence

L'interférence: superposition des ondes



La molécule covalente la plus simple: H₂

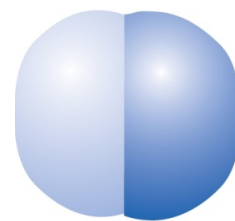
un pair d'électrons
formant une liaison
covalente



Un seul
électron
(non-apparié)



σ : symétrie
cylindrique
autour de l'axe
internucléaire



orbitale
moléculaire
antiliante σ^*

Superposition négative
Interférence destructive

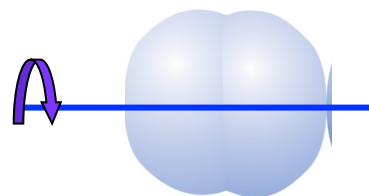
$2\sigma^*$

H1s

H1s

1σ

Superposition positive
Interférence constructive



orbitale
moléculaire
liantes σ

Les fonctions d'ondes des molécules: les orbitales moléculaires

Solutions de l'équation de Schrödinger de la molécule:

$$\hat{H}\Psi^{MO} = E^{MO}\Psi^{MO}$$

Ψ^{MO} fonction d'onde moléculaire
 E^{MO} niveau d'énergie moléculaire

$\hat{H} = \sum_i^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_I^N \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \right) + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|r_i - r_j|}$

L'hamiltonien moléculaire

N nombre total des noyaux
charge du noyau I
Répulsion coulombique entre les électrons i et j
 n : nombre total des électrons
énergie cinétique de l'électron i
attraction électron-noyau
position de l'électron i
position du noyau I
distance entre électrons i et j

Comme pour les atomes à plusieurs électrons, on peut approximer la fonction d'onde moléculaire totale comme produit des orbitales moléculaires:

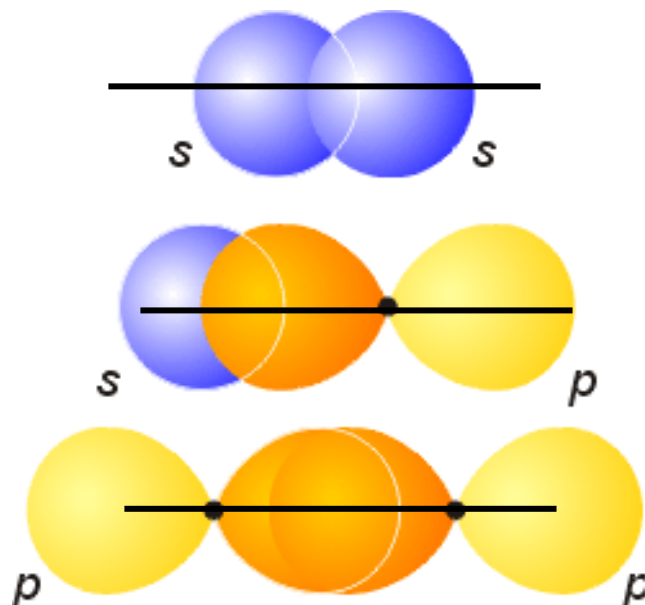
$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \Phi(r_1)\Phi(r_2)\Phi(r_3)\dots\Phi(r_n)$$

$\Phi(r_i)$ fonction d'onde d'un seul électron: orbital moléculaire

Les orbitales moléculaires peuvent être approximée par une **combinaison linéaire d'orbitales atomiques** (MO-LCAO):

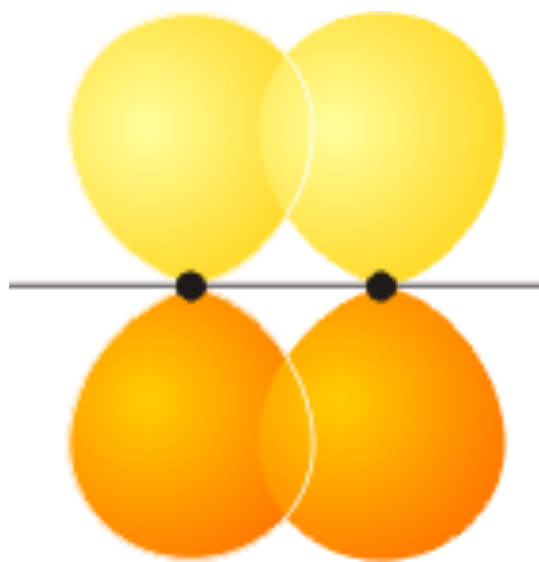
$$\Phi(r_i) = \sum_k c_k \varphi_k^{atomic}$$

Orbitales moléculaires



liaison σ

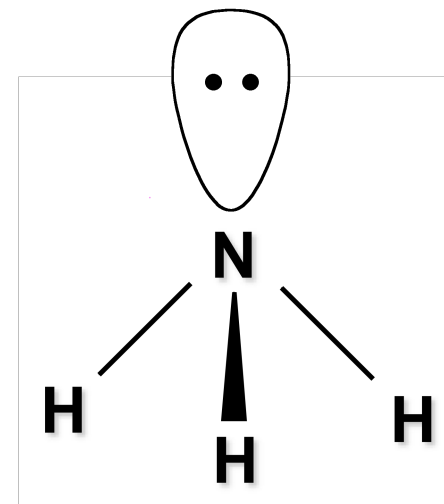
symétrique autour de l'axe internucléaire, les recouvrements d'orbitales sont dits colinéaires



liaison π

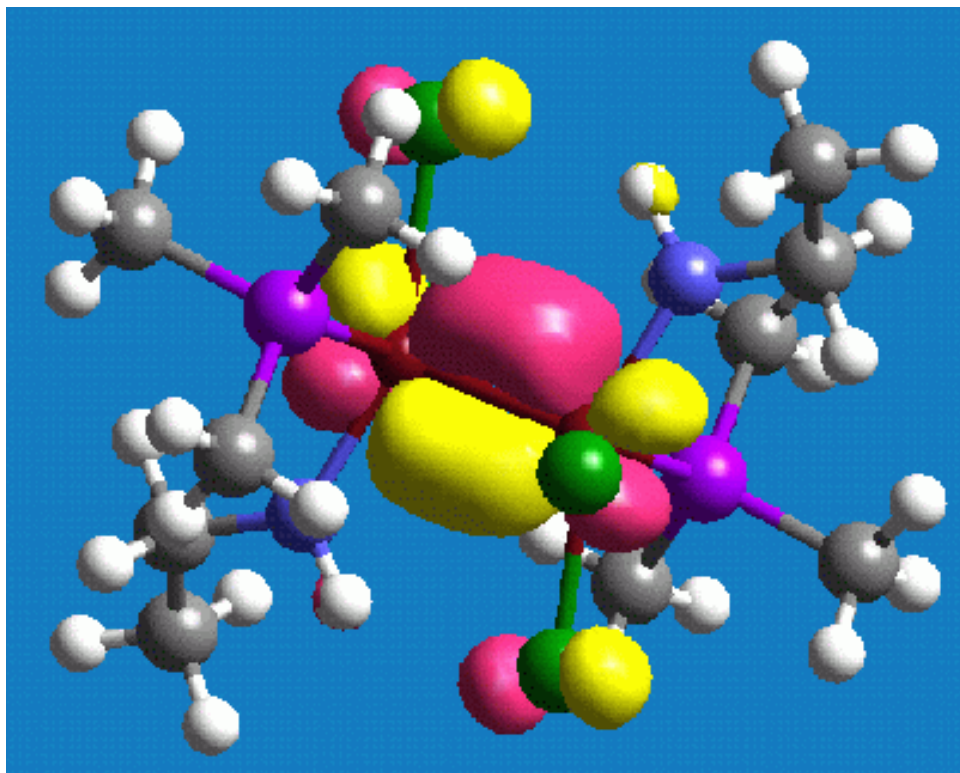
plan nodale, les atomes s'approchent latéralement

Des orbitales de type hybrides seront discutées à la fin de ce chapitre.

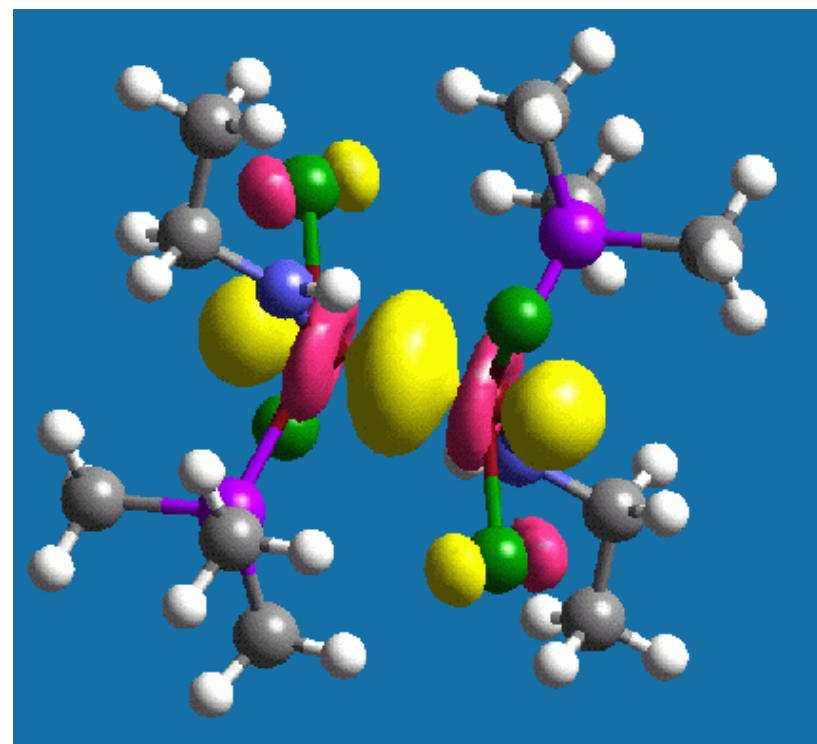


Orbitale non-liante

Orbitales moléculaires



liaison π de 2 orbitales
atomiques d_{xz}

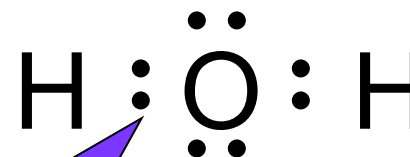
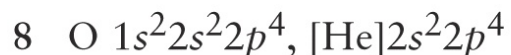
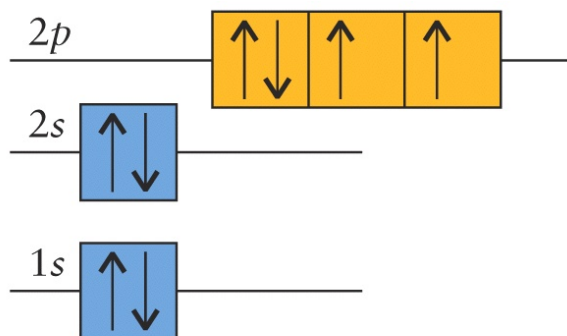


liaison σ de 2 orbitales
atomiques d_{z^2}

Définition et notation des structures de Lewis

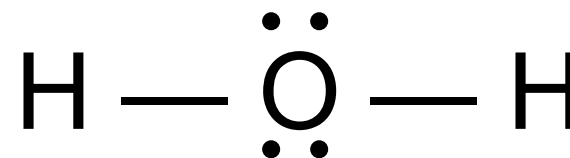
Le chimiste américain G.N. Lewis, a proposé une méthode simple et rapide de se représenter sommairement une molécule ou un ion. Ces représentations graphiques permettent de décrire les liaisons moléculaires, le nombre et le type d'atomes qui composent une molécule, sa forme dans l'espace. Ces représentations sont beaucoup utilisées en chimie organique.

Chaque doublet de liaison est généralement représenté par un tiret.



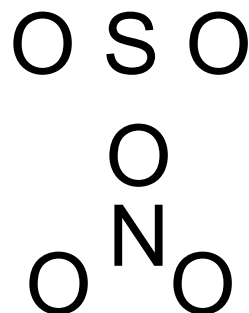
Doublet d'électrons partagé entre deux atomes = doublet de liaison

Doublet libre



Élaboration des structures de Lewis : étape 1 (arrangement)

Pour écrire une structure de Lewis on doit premièrement déterminer l'arrangement des atomes. L'atome central est normalement l'atome avec l'électronégativité (EN) la plus basse (sauf l'hydrogène).

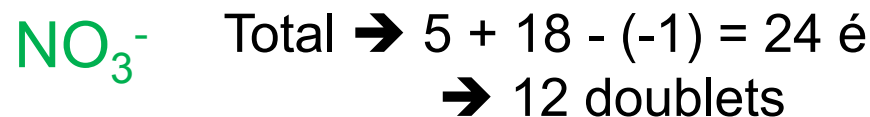
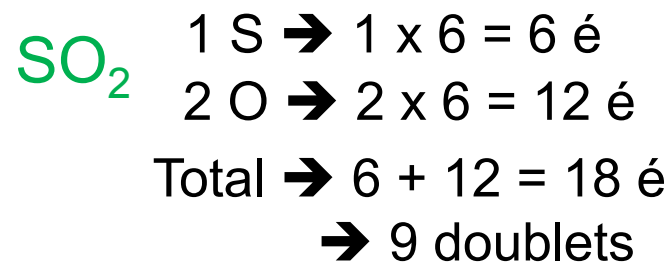
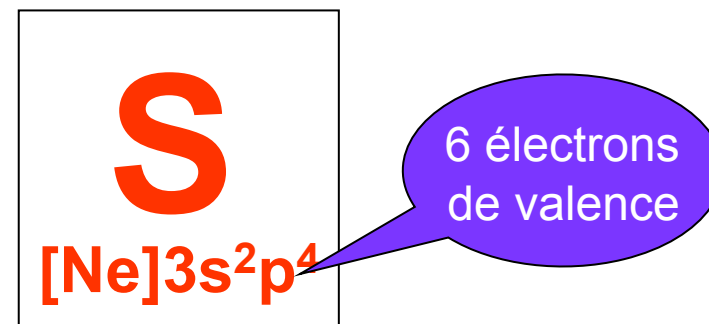


Élaboration des structures de Lewis :

étape 2 (décompte)

Pour écrire une structure de Lewis on doit calculer le nombre d'électrons de valence à répartir dans la molécule ou l'ion

- 1) On trouve le nombre d'électrons de valence pour chaque atome dans le tableau périodique
- 2) On additionne les nombres d'électrons de chacun des atomes
- 3) Dans le cas d'un ion on soustrait sa charge



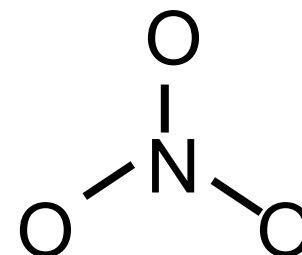
Élaboration des structures de Lewis : étape 3 (squelette)

On place ensuite les doublets de liaison pour relier les atomes entre eux

SO_2
9 doublets



NO_3^-
12 doublets



Élaboration des structures de Lewis : étape 4 (décompte)

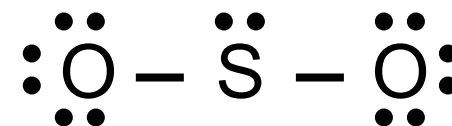
*les électrons qui ne participent pas à des liaisons comme
électrons libres sont ensuite repartis*

*chacun des atomes (sauf H) devra autant que possible être entouré de
4 doublets (règle de l'octet)*

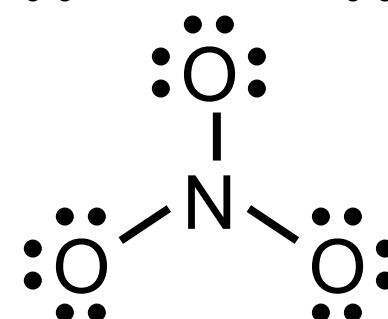
*On attribue en premier des
é aux atomes plus
électronégatifs*

*On attribue les é restants à
l'atome central*

SO₂
9 doublets



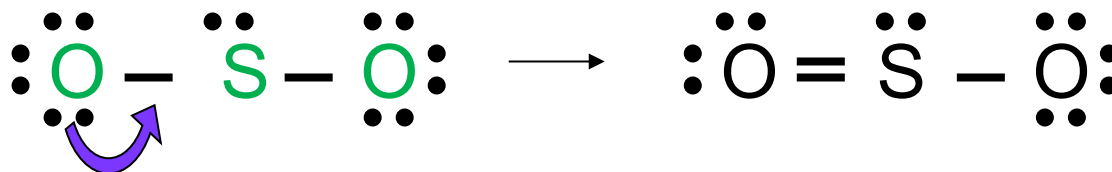
NO₃⁻
12 doublets



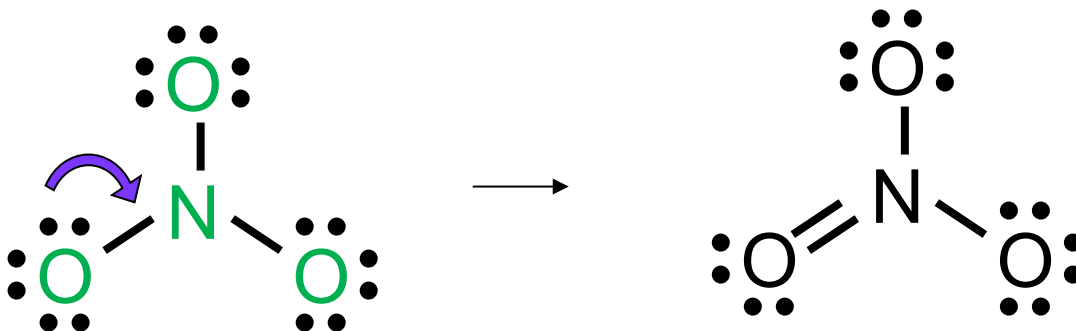
Élaboration des structures de Lewis : étape 5 (octet)

On déplace, si nécessaire, des électrons des atomes terminaux vers l'atome central pour que celui-ci respecte la règle de l'octet

SO_2
9 doublets



NO_3^-
12 doublets

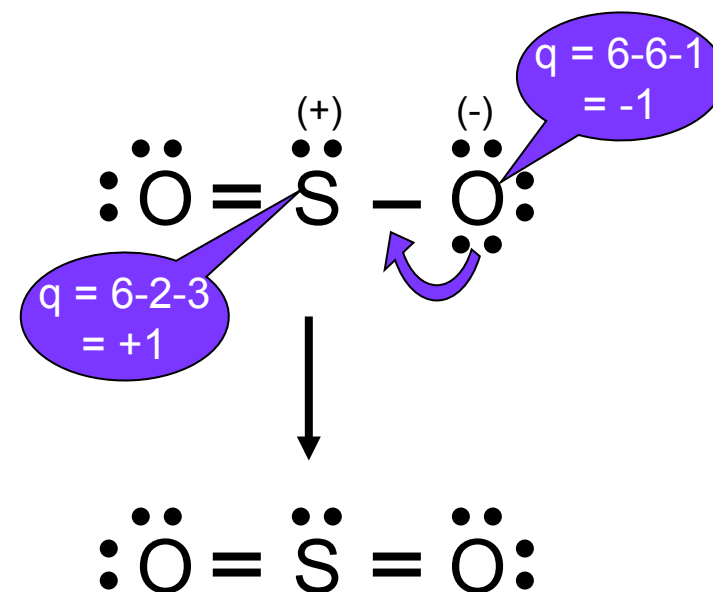


Élaboration des structures de Lewis : étape 6 (charge)

Finalement, on calcule les charges formelles de chaque atome et essaie de minimiser cette charge

Charge formelle =
(nombre d'é de valence de l'atome neutre) -
(nombre d'é libres) - (nombre de liaisons)

Dans la nouvelle structure obtenue, l'atome central est entouré de plus que 4 doublets. **Ceci est possible pour des atomes des périodes 3, 4, 5, 6 ou 7**

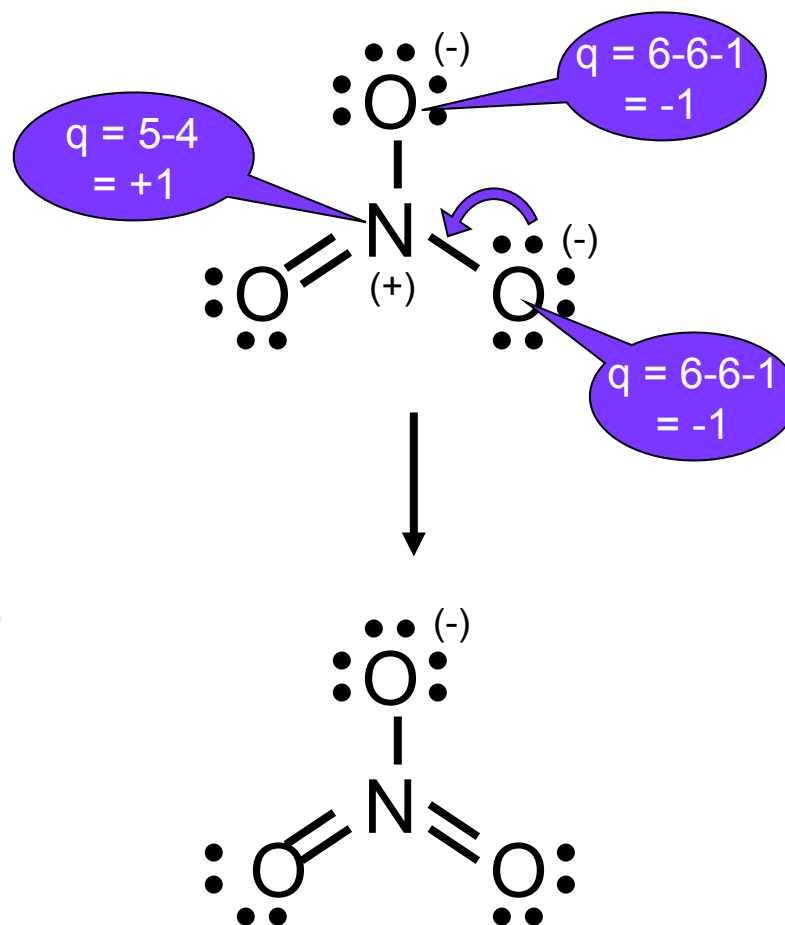


La structure du haut, a l'avantage de respecter la règle de l'octet pour chacun des atomes. La structure d'en bas, a une charge formelle nulle pour chacun des atomes. On favorise la violation de la règle de l'octet pour les éléments au delà de la deuxième période.

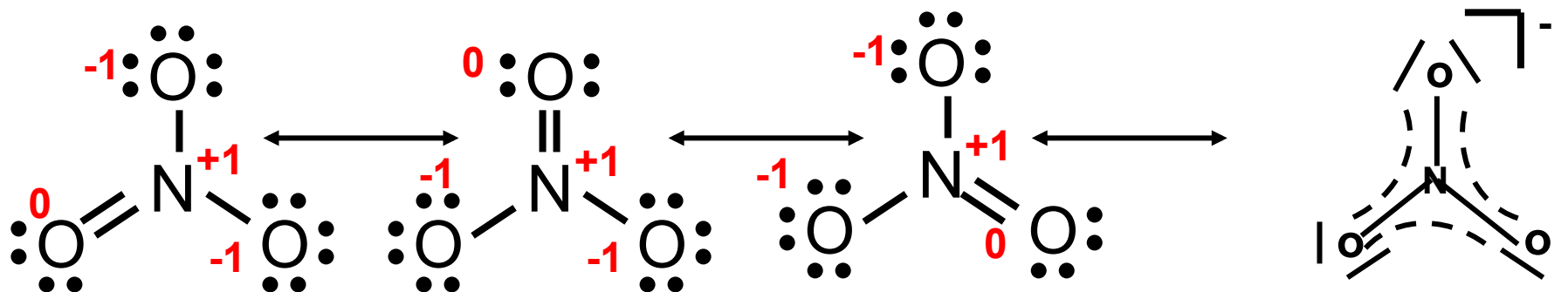
Élaboration des structures de Lewis : étape 6 (charge)

Dans la nouvelle structure obtenue, l'atome central est entouré de plus que 4 doublets. Ceci est impossible pour des atomes de la période 2

Seule la structure du haut est acceptable

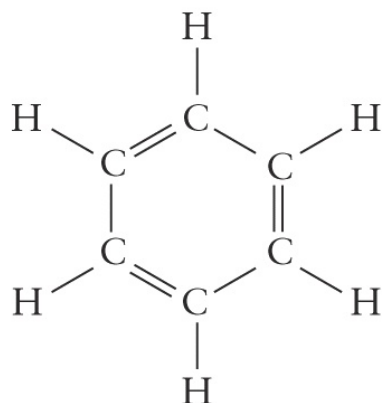


Structures de résonance



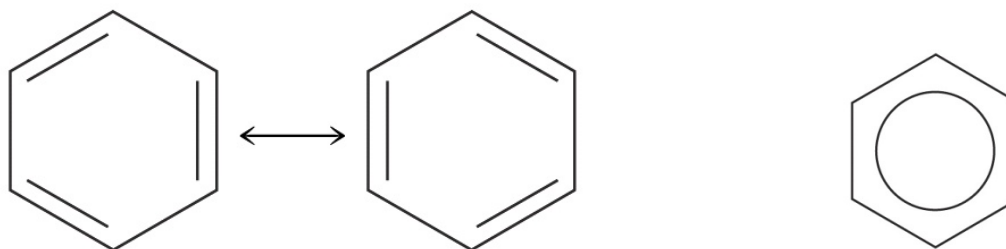
Les 3 atomes d'oxygène sont chimiquement équivalents, il y a 3 possibilités d'écrire la structure de Lewis (structure de résonance). En réalité, les 3 liaisons N-O ont la même longueur et la charge est distribuée sur les 3 oxygènes: la structure actuelle est une superposition des 3 **structures de résonance**.

Exemple type: le benzène C_6H_6



Structure de Kekulé

souvent les hydrogènes ne sont pas écrits:



structures de résonance de benzène

La force des liaisons covalentes

Les enthalpies moyennes de liaisons (en kJ/mol)

Bond	Average bond dissociation energy	Bond	Average bond dissociation energy
C—H	412	C—I	238
C—C	348	N—H	388
C=C	612	N—N	163
C \angle C*	518	N=N	409
C \equiv C	837	N—O	210
C—O	360	N=O	630
C=O	743	N—F	195
C—N	305	N—Cl	381
C—F	484	O—H	463
C—Cl	338	O—O	157
C—Br	276		

* In benzene.

Les longueurs des liaisons covalentes

longueurs de liaisons moyennes et effectives

Bond	Average bond length, pm	Molecule Molecule	Bond length, pm
C—H	109	H ₂	74
C—C	154	N ₂	110
C=C	134	O ₂	121
C [⌒] C*	139	F ₂	142
C≡C	120	Cl ₂	199
C—O	143	Br ₂	228
C=O	112	I ₂	268
O—H	96		
N—H	101		
N—O	140		
N=O	120		

* In benzene.

Quiz II

- 1) Lequel de ces composés a la liaison CN la plus forte
 - A) NHCH_2
 - B) NH_2CH_3
 - C) HCN

- 2) L'ozone, O_3 protège la terre du rayonnement ultraviolet nuisible du soleil. Proposez deux structures de Lewis qui contribuent à la structure de résonance de cette molécule en sachant que l'expérience montre que les 2 liaisons ont la même longueur.

- 3) Quel type de liaison chimique caractérise la molécule
 - A) covalente
 - B) ionique
 - C) métallique