

## 4. Les liaisons chimiques

### Questions fondamentales du chapitre 4:

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

**Quels sont les types de liaisons chimiques?**

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

## 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**

**Chapitre 6: Thermodynamique: Le Premier Principe**

**Certaines images sont extraites du livre:**

*Introduction à la chimie*, Eds LEP, par Curchod, Gonthier, Miéville, Risse

## Littérature du chapitre 4

*Atkins et Jones: Principes de Chimie*

### Chapitre 2: Liaisons Chimiques

#### Les Liaisons Ioniques

- 2.1 Les ions formés par les éléments
- 2.2 Les représentations de Lewis
- 2.3 L'énergétique de la formation des liaisons ioniques
- 2.4 Les interactions entre les ions

#### Les Liaisons Covalentes

- 2.5 Les représentations de Lewis
- 2.6 Les structures de Lewis des espèces polyatomiques
  - Boîte à outils 2.1: Écrire les structures de Lewis des espèces polyatomiques
- 2.7 La résonance
- 2.8 La charge formelle
  - Boîte à outils 2.2: Comment attribuer la charge formelle

#### Les Exceptions à la Règle de l'Octet

- 2.9 Radicaux et Biradicaux
- 2.10 Les couches de valence étendues
- 2.11 Les structures inhabituelles de certains composés du groupe 13

#### Liaisons ioniques ou covalentes

- 2.12 Pour corriger le modèle covalent: l'électronégativité
- 2.13 Pour corriger le modèle ionique: la polarisabilité
- 2.14 La force de liaisons
- 2.15 Les variations de la force de liaison
- 2.16 Les longueurs de liaison

## Littérature du chapitre 4

*Atkins et Jones: Principes de Chimie*

### Chapitre 6: Thermodynamique: Le Premier Principe

#### L'enthalpie de la transformation chimique

- 6.19 Le cycle de Born-Haber
- 6.20 Enthalpies de liaison

## Littérature du chapitre 4

*Atkins et Jones: Principes de Chimie*

### Chapitre 3: Forme et Structures Moléculaires

#### Le Modèle VSEPR

- 3.1 Le modèle VSEPR de base
- 3.2 Molécules ayant des doublets libres sur l'atome central
- 3.3 Molécules polaires

#### Théorie de la Liaison de Valence

- 3.4 Liaisons sigma and pi
- 3.5 Promotion des électrons et hybridation des orbitales
- 3.6 Autres types courants d'hybridation
- 3.7 Caractéristiques des doubles liaisons

#### Théorie des Orbitales Moléculaires

- 3.8 Les limites de la théorie de Lewis
- 3.9 Les orbitales moléculaires

### Chapitre 5: Liquides et Solides

#### Structure des solides

- 5.8 Classification des solides
- 5.9 Solides moléculaires
- 5.10 Les solides covalents
- 5.11 Les solides métalliques
- 5.12 Mailles élémentaires
- 5.13 Structures ioniques

#### L'Impact sur les Matériaux

- 5.14 Les propriétés des solides
- 5.15 Les alliages

## 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

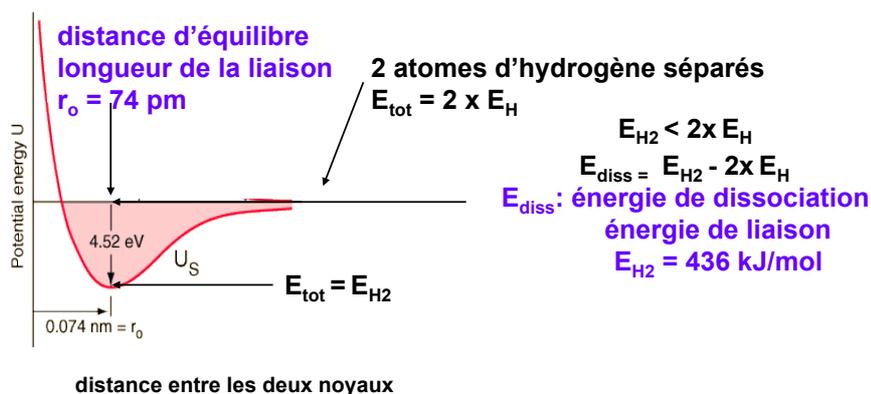
#### The Impact on Materials

- 5.14 The Properties of Metals
- 5.15 Alloys

## 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.

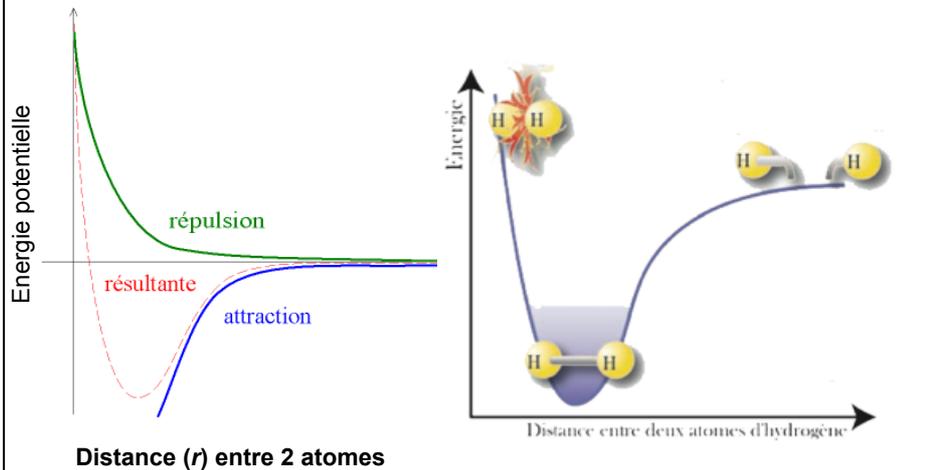
### molécule H<sub>2</sub>



Chapitre 4: La liaison chimique

## Les liaisons chimiques et énergie électronique

Le profil 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**.



Chapitre 4: La liaison chimique

## 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**

Chapitre 4: La liaison chimique

## 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

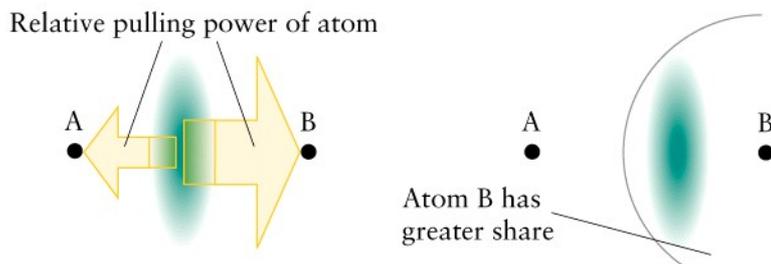
- métaux alcalins
- métaux alcalino-terreux
- métaux de transition
- métaux pauvres
- métalloïde
- Non-métaux
- halogènes
- gaz nobles
- lanthanides et actinides

Tableau périodique des éléments colorés par groupes :

- Hydrogène (H) : vert
- Métaux alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) : rouge
- Métaux alcalino-terreux (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) : orange
- Métaux de transition (Sc à Zn, Y à Cd, etc.) : jaune
- Métaux pauvres (Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Bi, Po, At, Rn) : vert clair
- Métalloïdes (B, Si, Ge, As, Se, Te, I, Xe) : vert foncé
- Non-métaux (C, N, O, F) : vert très foncé
- Gaz nobles (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) : orange foncé
- Lanthanides et actinides (La à Lu, Ac à Lr) : orange très foncé

## Les différences en électronégativité $\Delta EN$

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 $\Delta EN$

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

• 1<sup>ère</sup> 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' (atomes liés par une interaction électrostatique pure).

• 2<sup>ème</sup> 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<sup>ème</sup> 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 deux atomes de chlore forment-ils?  
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  $\text{BaCl}_2$ ?
- A) ionique
  - B) covalente
  - C) métallique
- 6) Quel type de liaison chimique caractérise la molécule  $\text{CsAu}$ ?
- A) covalente
  - B) ionique
  - C) métallique
- 7) Quel type de liaison chimique caractérise le bronze composé de  $\text{CuSn}$ ?
- A) covalente
  - B) ionique
  - C) métallique

## La liaison ionique

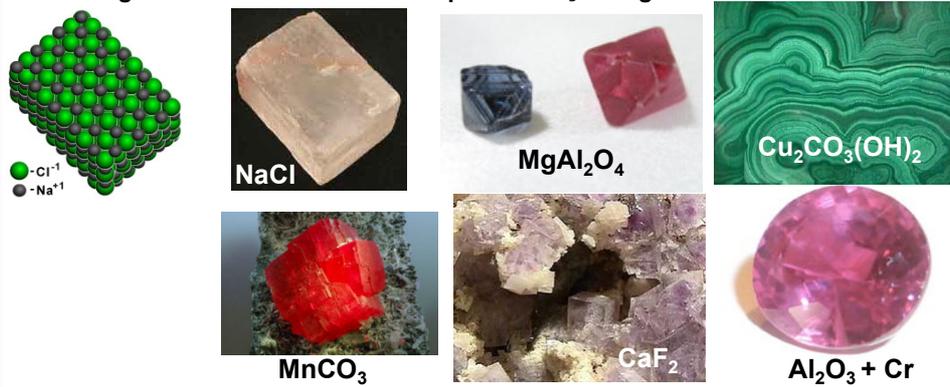


## La liaison ionique: transfert complet d'électrons $\Delta EN_{AB} \gg 0$ (entre métaux et non-métaux)

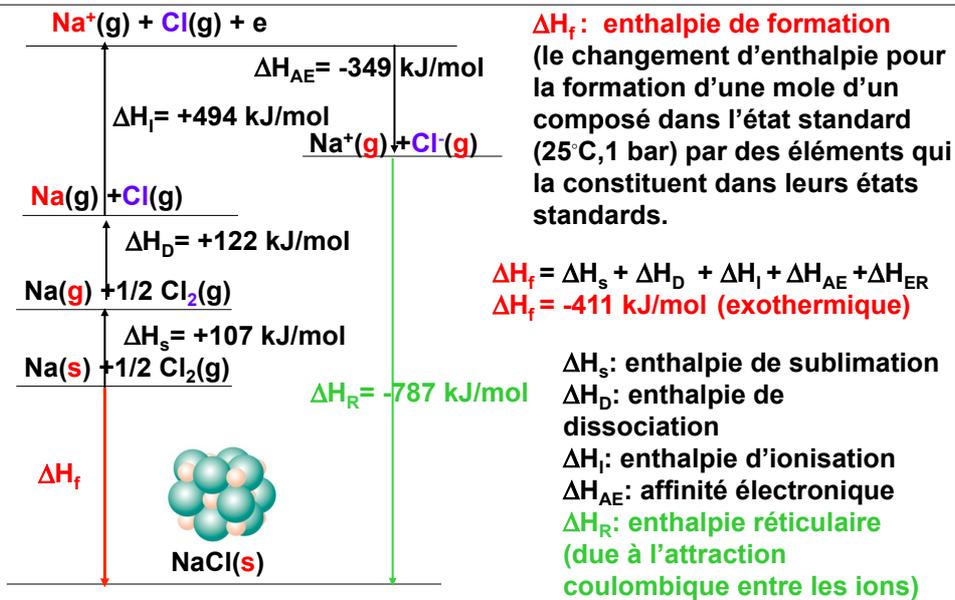
**Cas types:** composés binaires formés à partir d'un élément métallique du bloc s (et p), et un élément non métallique. Les composés ioniques sont souvent des solides ioniques aux conditions: 25°C, 1 bar.

e.g. Réaction de l'aluminium (EN = 1.5) avec le brome (EN = 2.8)  $\Delta EN = 1.3$ :  
 $2Al + 3Br_2 \rightarrow 2Al^{3+}Br_3^-$

**Autres exemples de cristaux ioniques=**  
 assemblage de cations et d'anions empilés de façon régulière



## Énergies associées à la formation des composés ioniques



cycle de Born-Haber pour 1 mole de NaCl

## Enthalpies réticulaires à 25°C (kJ/mol)

$$E^R = \frac{z_1 z_2 e^2 N_A}{4\pi\epsilon_0 r} M$$

**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 <sub>2</sub>	3017	MgCl <sub>2</sub>	2524	CaCl <sub>2</sub>	2260.	SrCl <sub>2</sub>	2153
		MgF <sub>2</sub>	2961	CaBr <sub>2</sub>	1984		

### Oxides

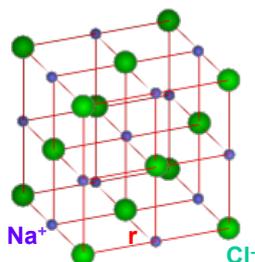
MgO	3850.	CaO	3461	SrO	3283	BaO	3114
-----	-------	-----	------	-----	------	-----	------

### Sulfides

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

Chapitre 4: La liaison chimique

## Energie de réseau (ou Energie réticulaire)



NaCl

r: distance Na<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>

z<sub>1</sub>e: charge ionique du cation (positive)  
(1e=1.602\*10<sup>-19</sup>C)

z<sub>2</sub>e: charge ionique de l'anion (negative)

ε<sub>0</sub>: constante diélectrique du vide  
(ε<sub>0</sub> = 8.8542x10<sup>-12</sup> As/Vm)

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

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

**M: constante de Madelung**  
(facteur géométrique du réseau)

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

$$E^R = \frac{z_1 z_2 N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r} M$$

L'énergie de réseau

Chapitre 4: La liaison chimique

## Structures des composés ioniques

Chapitre 4: La liaison chimique

### Réseaux cristallins et mailles élémentaires

#### Réseau cristallin:

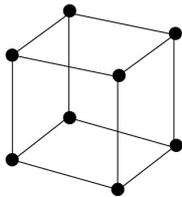
Un solide cristallin est caractérisé par la répétition périodique dans les 3 dimensions de l'espace d'un motif atomique, ionique ou moléculaire, appelé **maille**. La périodicité de la structure d'un cristal est représentée par un ensemble de points régulièrement disposés. Cet ensemble est appelé *réseau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

#### maille élémentaire

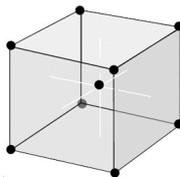
Une *maille élémentaire* est une maille minimale du réseau cristallin : la répétition de cette maille dans les 3 dimensions suffit à reproduire l'entière du réseau.

#### Types de mailles élémentaires

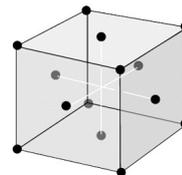
primitif (P)  
(1 atome/maille)



centré (bcc; I)  
(2 atomes/maille)

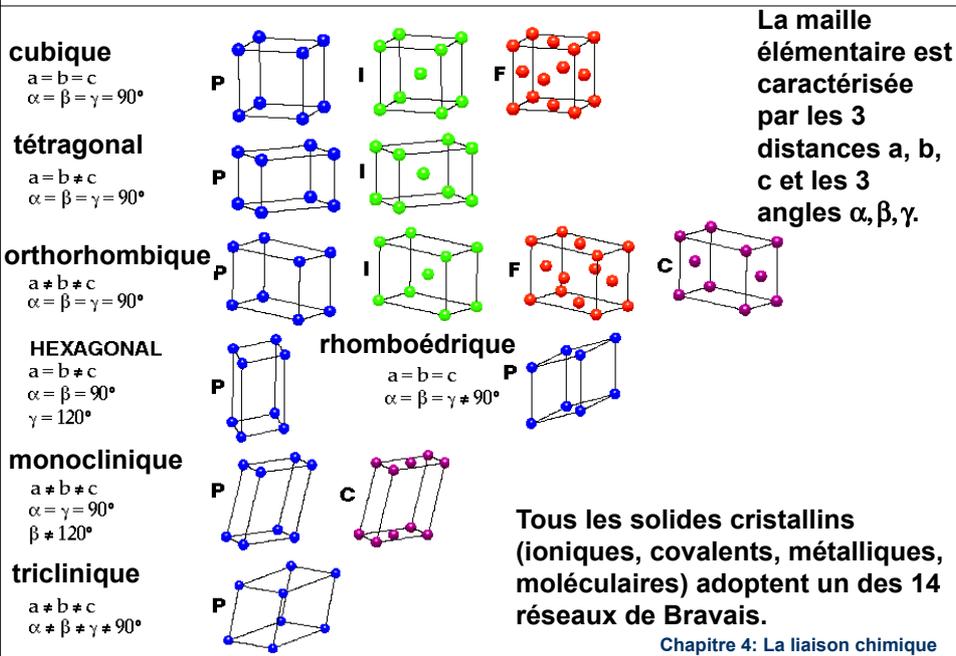


à face centrée (F,C)  
(4 atomes/maille)



Chapitre 4: La liaison chimique

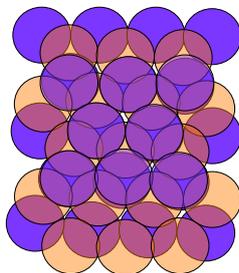
## Les 14 réseaux cristallins de Bravais



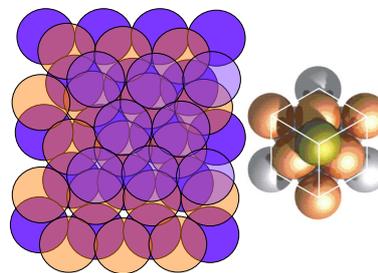
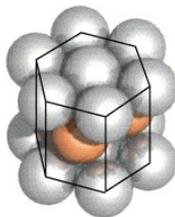
## Les structures compactes

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...**

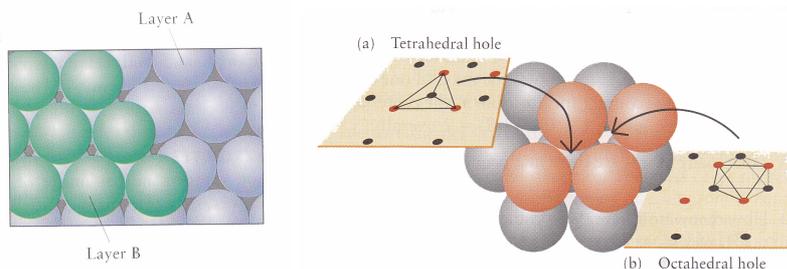


structure **cubique compacte** (fcc)  
 suite de couches: **ABCABC..**

Chapitre 4: La liaison chimique

## 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.



Chapitre 4: La liaison chimique

## 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**.

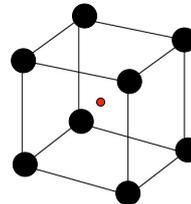
Pour déterminer le type de réseau cristallin d'un solide ionique, on considère l'arrangement des anions (qui sont plus grands) comme référence. Les cations occupent les **sites interstitiels** (espaces vides du réseau).



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



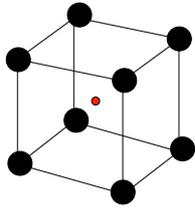
$r_{\text{cation}}$  un peu plus petit que  $r_{\text{trou}} \rightarrow$  moins de répulsion entre les anions et contact cations-anions maximal



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

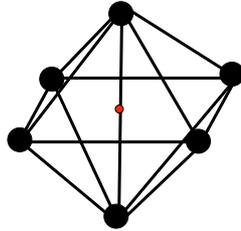
Chapitre 4: La liaison chimique

## Les structures des solides ioniques



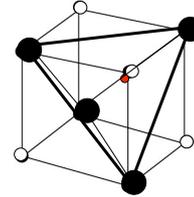
le cation occupe  
un site **cubique**  
 $CN^{\text{cation}} = 8$   
 $r^{\text{cation}}/r^{\text{anion}} > 0.73$

**cations de  
grande taille**



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

**cations de taille  
moyenne**



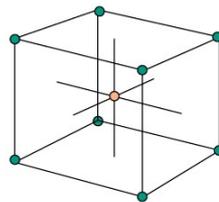
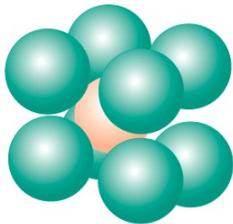
le cation occupe  
un site **tétraédrique**  
 $CN^{\text{cation}} = 4$   
 $r^{\text{cation}}/r^{\text{anion}} > 0.225$

**cations de petite  
taille**

Chapitre 4: La liaison chimique

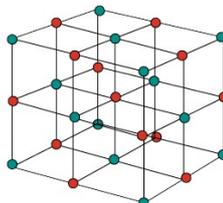
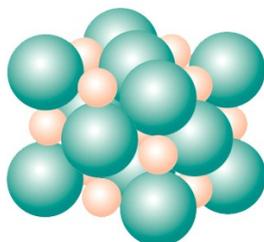
## Exemples de structures de solides ioniques

### Composés de type MX



### Type chlorure de césium (gros cation)

Réseaux cristallins cubiques  
simples, cations au site  
cubique ( $CN^{\text{cation}} = CN^{\text{anion}} = 8$ ,  
 $r^{\text{cation}}/r^{\text{anion}} > 0.73$ )  
e.g. CsCl, CsBr, CsI,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .  
 $M = 1.763$



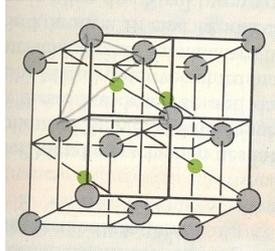
### Type chlorure de sodium (cation de taille moyenne)

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

Chapitre 4: La liaison chimique

## Les structures des solides ioniques

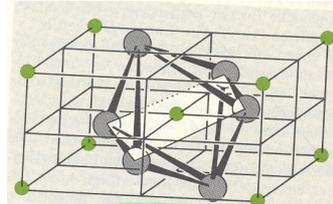
### Composés de type MX



#### Type ZnS (sphalérite)

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

### Composés de type MX<sub>2</sub>



#### Type TiO<sub>2</sub> (rutile)

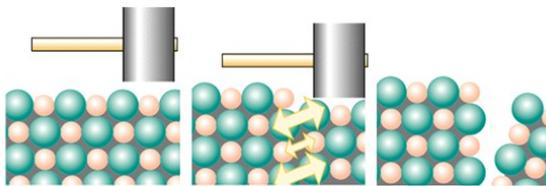
réseaux cristallins tétragonaux, cations au site octaédrique ( $CN^{\text{cation}} = 6$ ,  $r^{\text{cation}}/r^{\text{anion}} > 0.414$ ,  $M = 2.408$ )  
e.g. TiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>

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

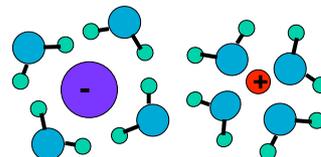
Chapitre 4: La liaison chimique

## Propriétés des composées ioniques

- généralement des **solides** aux conditions:  $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $P=1\text{bar}$
- **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 solvatation

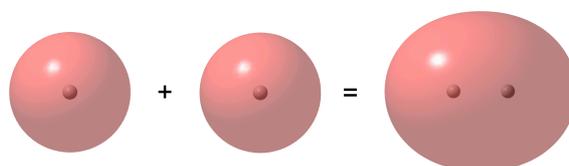


- en solution: **conduisent l'électricité**

Chapitre 4: La liaison chimique

## La liaison covalente et les orbitales moléculaires

1. Origine quantique: **théorie des orbitales moléculaires**
2. Simplification: **les représentations de Lewis**

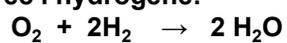


Chapitre 4: La liaison chimique

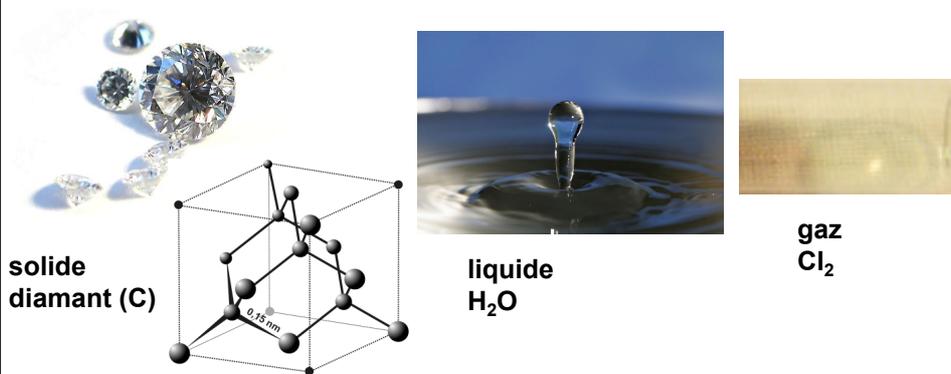
## La liaison covalente: deux électrons sont partagés $EN_A$ et $EN_B$ haute, $\Delta EN_{AB} \geq 0$

**Cas types:** liaison entre deux non-métaux

Réaction d'oxygène avec l'hydrogène:

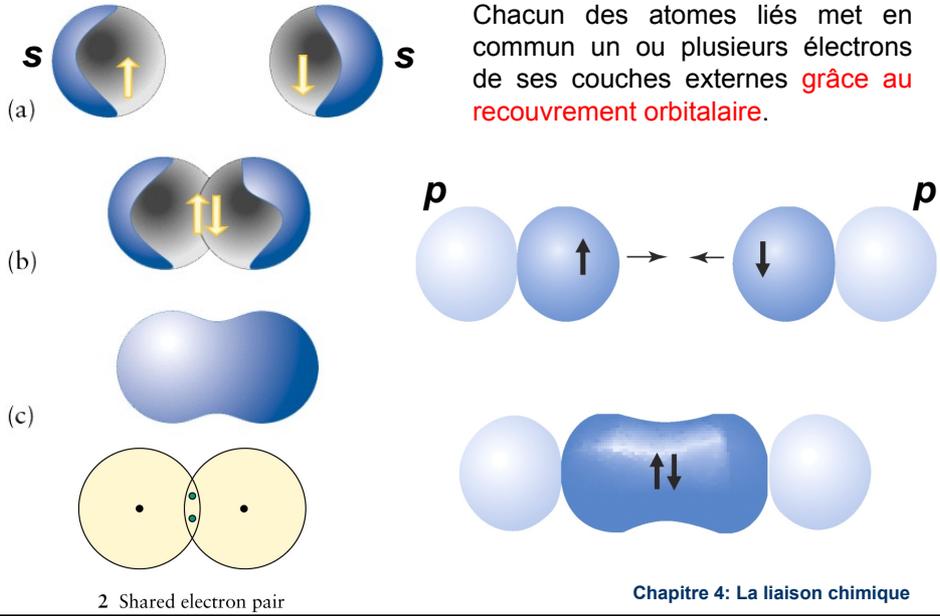


**Exemples de composés covalents:**

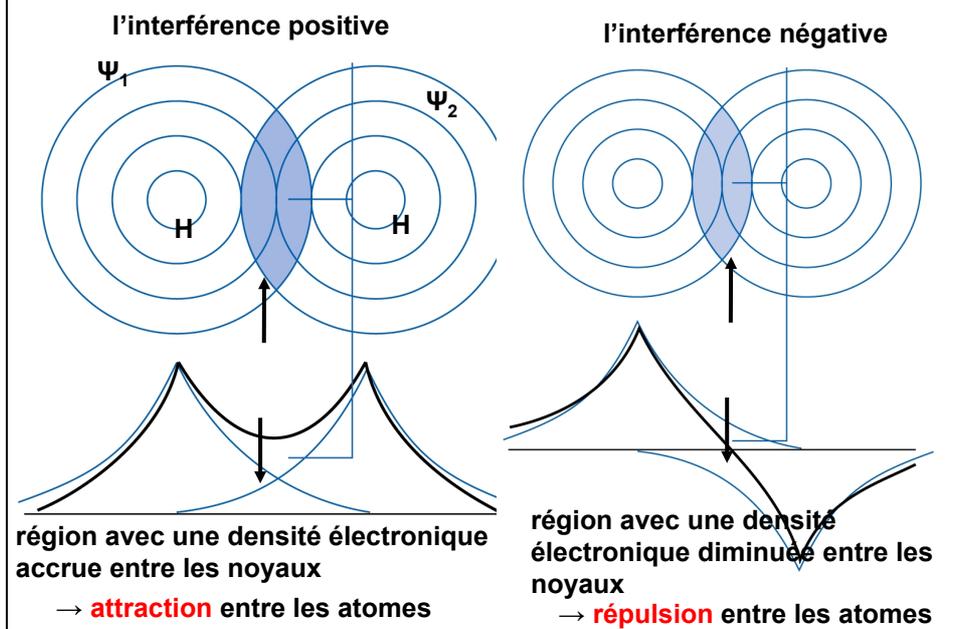


Chapitre 4: La liaison chimique

## La liaison covalente

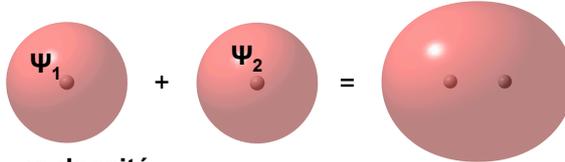


## La liaison covalente



## La liaison covalente

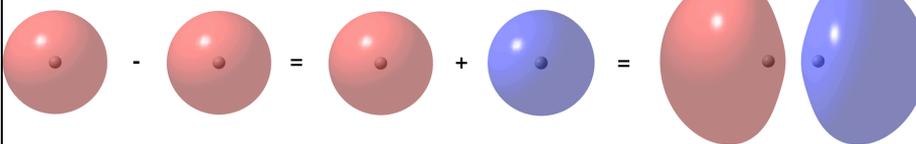
### l'interférence positive



région avec une densité électronique accrue entre les noyaux

→ **attraction** entre les atomes

### l'interférence négative

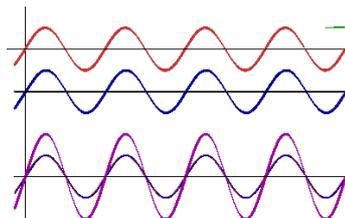
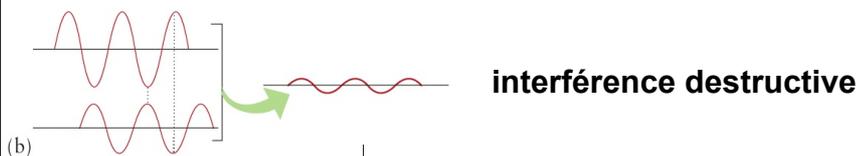
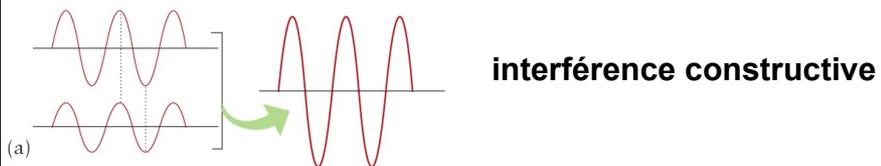


région avec une densité électronique diminuée entre les noyaux

→ **répulsion** entre les atomes

## Rappel d'un phénomène ondulatoire: l'interférence

### L'interférence: superposition des ondes



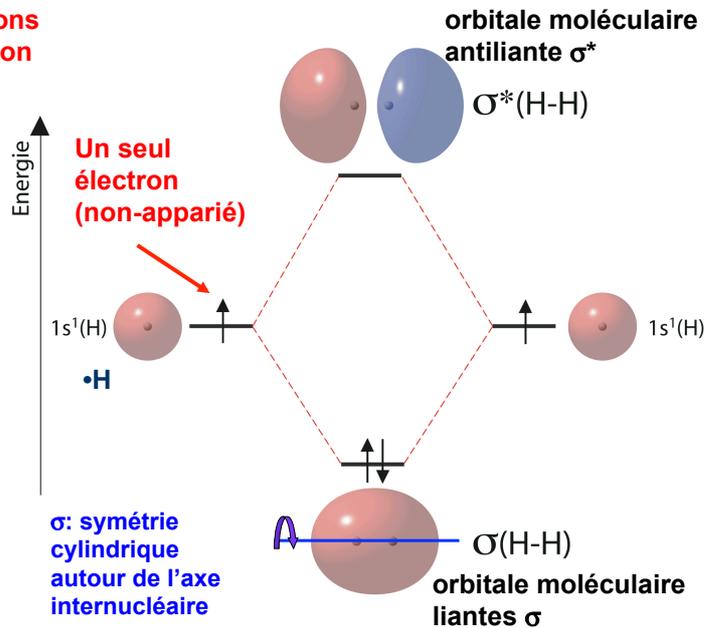
Chapitre 4: La liaison chimique

## La molécule covalente la plus simple: H<sub>2</sub>

un paire d'électrons formant une liaison covalente



Ordre de liaison:  
 $OL = 1/2(N - N^*)$   
 $N = e^-$  liants  
 $N^* = e^-$  anti liants



## Les fonctions d'ondes des molécules: les orbitales moléculaires

Solutions de l'équation de Schrödinger de la molécule:

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

$\Psi^{MO}$  fonction d'onde moléculaire  
 $E^{MO}$  niveau d'énergie moléculaire

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

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

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

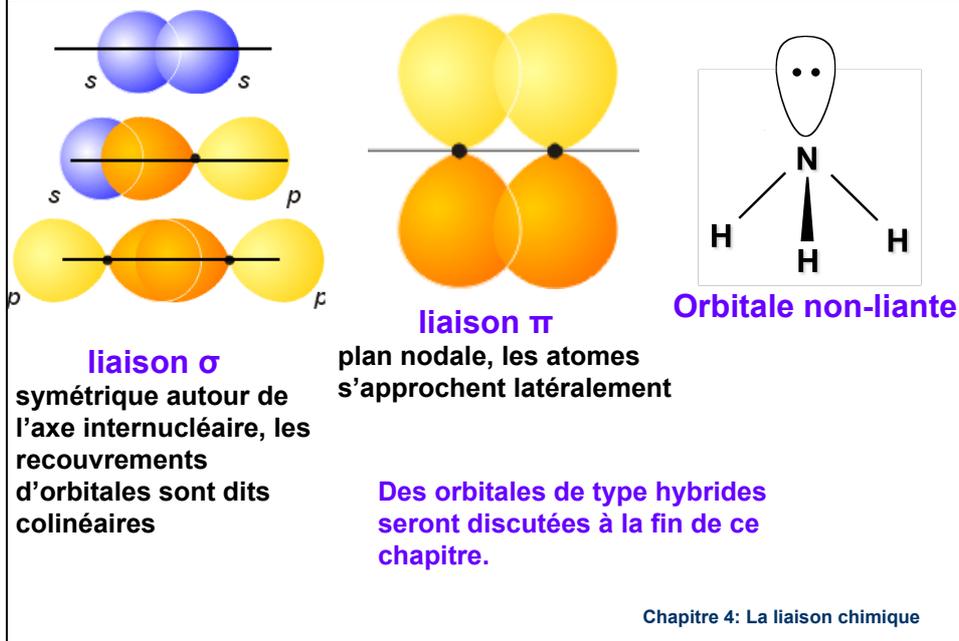
$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \Phi(r_1)\Phi(r_2)\Phi(r_3)\dots\Phi(r_n)$$

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

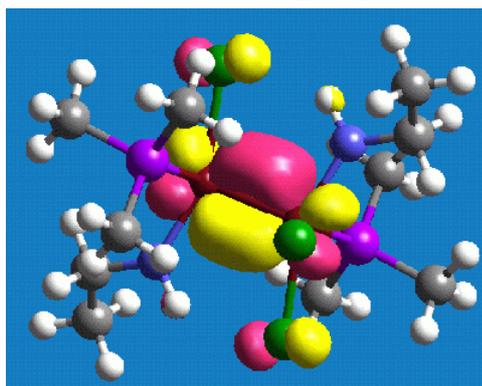
Les orbitales moléculaires peuvent être approximées par une **combinaison linéaire d'orbitales atomiques** (MO-LCAO):

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

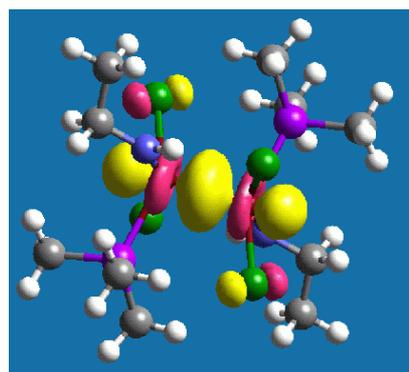
## Orbitales moléculaires



## Orbitales moléculaires



liaison  $\pi$  de 2 orbitales atomiques  $d_{xz}$



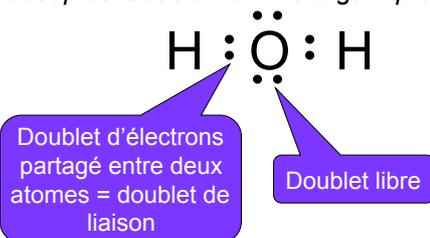
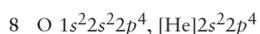
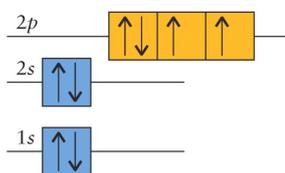
liaison  $\sigma$  de 2 orbitales atomiques  $d_{z^2}$

Chapitre 4: La liaison chimique

## 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.

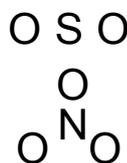
Chaque doublet de liaison est généralement représenté par un tiret.



Chapitre 4: La liaison chimique

## 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).

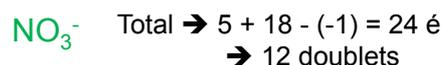
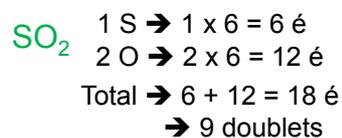
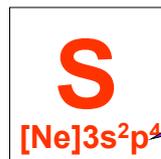


Chapitre 4: La liaison chimique

## Élaboration des structures de Lewis : étape 2 (décompte)

On calcule ensuite le nombre d'électrons de valence à répartir dans la molécule ou l'ion

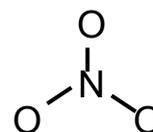
- 1) On trouve le nombre d'électrons de valence pour chaque atome dans le tableau périodique
- 2) On additionne les nombres d'électrons de chacun des atomes
- 3) Dans le cas d'un ion on soustrait sa charge



Chapitre 4: La liaison chimique

## Élaboration des structures de Lewis : étape 3 (squelette)

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



Chapitre 4: La liaison chimique

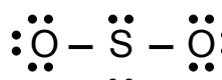
## Élaboration des structures de Lewis : étape 4 (décompte)

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

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

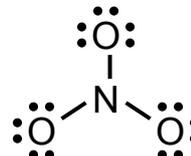
On attribue en premier des  
é aux atomes plus  
électronégatifs

SO<sub>2</sub>  
9 doublets



On attribue les é restants à  
l'atome central

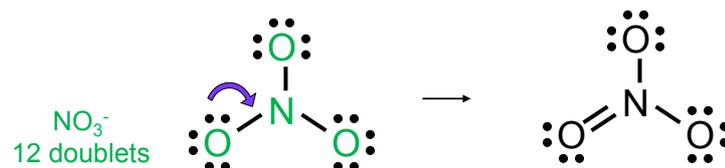
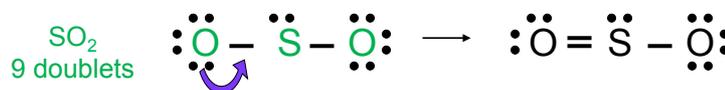
NO<sub>3</sub><sup>-</sup>  
12 doublets



Chapitre 4: La liaison chimique

## 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



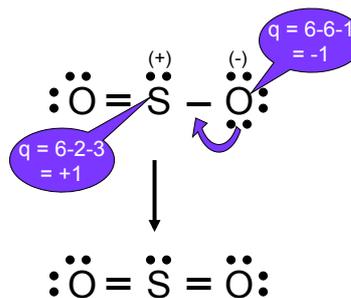
Chapitre 4: La liaison chimique

## 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**

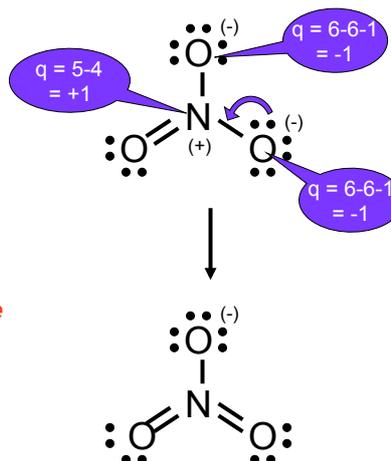


*La structure du haut, a l'avantage de respecter la règle de l'octet pour chacun des atomes. La structure d'en bas, a une charge formelle nulle pour chacun des atomes. On favorise la violation de la règle de l'octet pour les éléments au delà de la deuxième période.*

## Élaboration des structures de Lewis : étape 6 (charge)

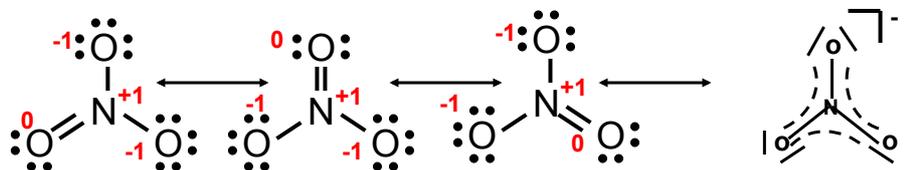
Dans la nouvelle structure obtenue, l'atome central est entouré de plus que 4 doublets. Ceci est impossible pour des atomes de la période 2

**Seule la structure du haut est acceptable**



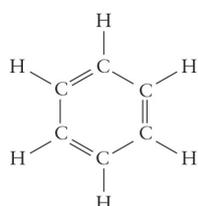
Chapitre 4: La liaison chimique

## Structures de résonance



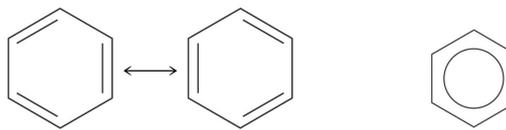
Les 3 atomes d'oxygène sont chimiquement équivalents, il y a 3 possibilités d'écrire la structure de Lewis (structure de résonance). En réalité, les 3 liaisons N-O ont la même longueur et la charge est distribuée sur les 3 oxygènes: la structure actuelle est une superposition des 3 structures de résonance.

Exemple type: le benzène  $C_6H_6$



Structure de Kekulé

souvent les hydrogènes ne sont pas représentés:



structures de résonance de benzène

Chapitre 4: La liaison chimique

## 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-C*	518	N=N	409
C≡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.

Chapitre 4: La liaison chimique

## 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 <sub>2</sub>	74
C-C	154	N <sub>2</sub>	110
C=C	134	O <sub>2</sub>	121
C $\overset{\curvearrowright}{\text{L}}\text{C}^*$	139	F <sub>2</sub>	142
C $\equiv$ C	120	Cl <sub>2</sub>	199
C-O	143	Br <sub>2</sub>	228
C=O	112	I <sub>2</sub>	268
O-H	96		
N-H	101		
N-O	140		
N=O	120		

\* In benzene.

Chapitre 4: La liaison chimique

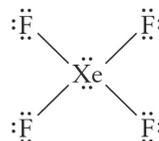
## Quiz II

- 1) Lequel de ces composés possède la liaison CN la plus forte
  - A) NHCH<sub>2</sub>
  - B) NH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>
  - C) HCN
- 2) L'ozone, O<sub>3</sub> 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 le même longueur.
- 3) Quel type de liaison chimique caractérise la molécule d'ozone
  - A) covalente
  - B) ionique
  - C) métallique

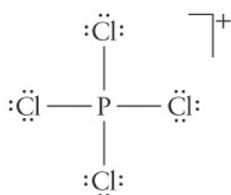
Chapitre 4: La liaison chimique

## Exceptions à la règle de l'octet

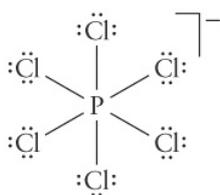
Participation des orbitales *p* ou *d* vides: **couches de valence étendues**, **les composés hypervalents** (composés avec formellement plus que 8 électrons de valence)



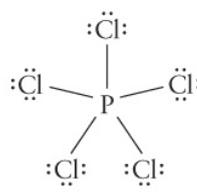
31 Xenon tetrafluoride, XeF<sub>4</sub>



(a) PCl<sub>4</sub><sup>+</sup>



(b) PCl<sub>6</sub><sup>-</sup>



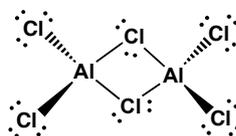
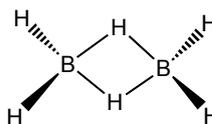
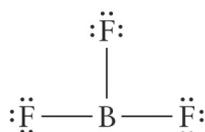
(c) PCl<sub>5</sub>

Autres exemples: SF<sub>6</sub>, ICl<sub>2</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, I<sub>3</sub><sup>-</sup>

Chapitre 4: La liaison chimique

## Exceptions à la règle de l'octet

Chimie du groupe 13: **octet incomplet** (composés avec formellement moins que 8 électrons de valence)



Chapitre 4: La liaison chimique

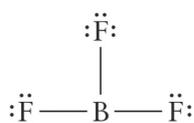
**Liaisons covalentes de coordination:**  
deux atomes partagent 2 électrons (un contribue 2 et l'autre 0)

**Exemple: formation d'une liaison entre:**

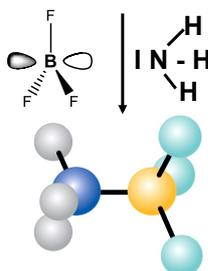
**Un acide de Lewis:** susceptible d'accepter un doublet électronique car contient des orbitales *p* ou *d* (métaux de transition !) vides.

**Une Base de Lewis:** fournit un doublet libre

**Acide de Lewis: BF<sub>3</sub>**



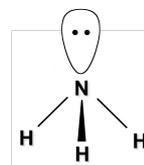
Le Bore est susceptible d'accepter un doublet d'électron



39 NH<sub>3</sub>BF<sub>3</sub>

**Base de Lewis: NH<sub>3</sub>**

L'azote possède un doublet libre

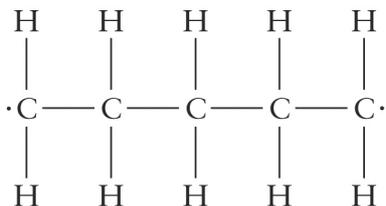


**Complexes acide-base de Lewis**

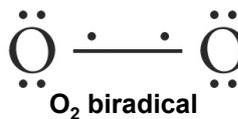
Chapitre 4: La liaison chimique

**Les radicaux**

**Radicaux:**  
molécules avec un ou plusieurs électrons non-appariés



25 A biradical



Chapitre 4: La liaison chimique

## Les radicaux



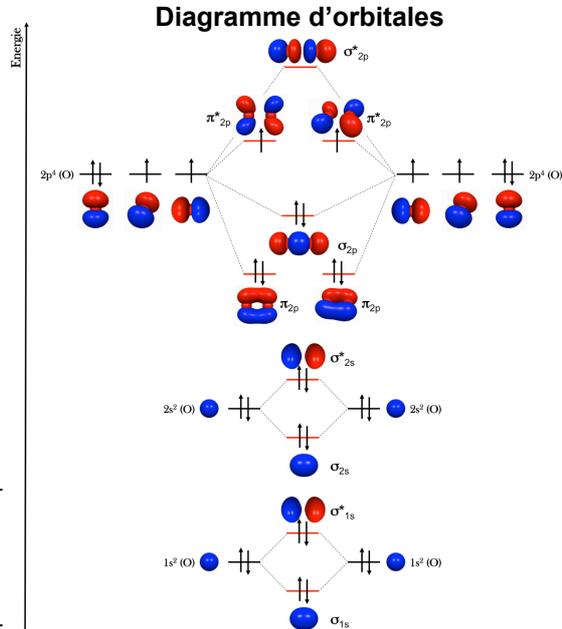
O<sub>2</sub> biradical

Pourquoi la molécule d'oxygène est-elle paramagnétique ?

Orbitales moléculaires de valence

$$OL = 1/2(N - N^*) = 2$$

Orbitales moléculaires de cœur



## Charge d'un atome dans une molécule

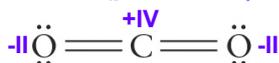
La charge d'un atome dans une molécule n'est pas une observable!

Pour définir la charge  $Q_i$  d'un atome  $i$  appartenant à une molécule, il faut compter combien d'électrons  $N$  appartiennent à l'atome  $i$  et les comparés aux  $V$  électrons de valence de l'atome isolé :  $Q = V - N$

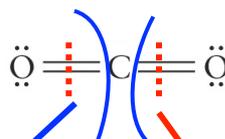
**Limite ionique:**

les électrons liants sont attribués à l'élément avec l'électronégativité la plus haute:

**Nombre d'oxydation**  
 $Q^{ox} = V - L - P$  (pour l'élément avec l'EN la plus grande)  
 $Q^{ox} = V - L$  (pour l'autre)



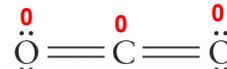
Formule pas applicable si les atomes liés ont la même EN.



**2 cas extrêmes**  
**L:** nombre d'électrons sous forme de doublets libres  
**P:** nombre d'électrons dans doublets partagés

A quels atomes appartiennent les électrons des liaisons?

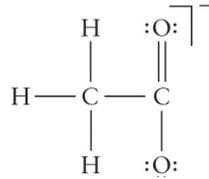
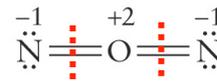
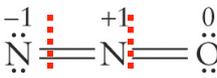
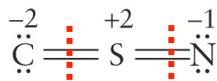
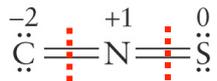
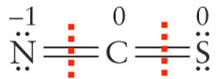
**Limite apolaire:** les électrons des liaisons sont divisés de manière égale entre les 2 atomes qui constituent la liaison  
**charge formelle**  
 $Q^{form} = V - (L + 1/2P)$



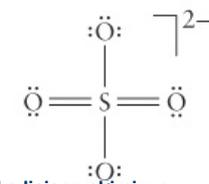
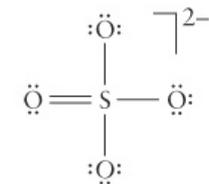
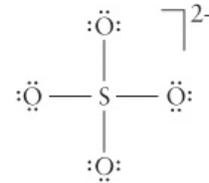
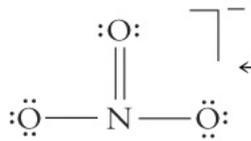
Chapitre 4: La liaison chimique

## Charges formelles et nombres d'oxydation

Les charges formelles sont indiquées. Quels sont les nombres d'oxydation?



Quelles sont les charges formelles et les nombres d'oxydation?

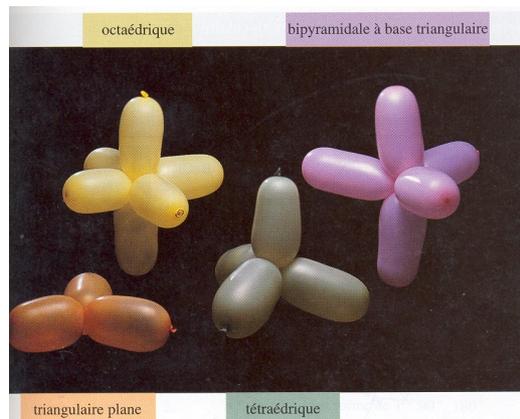


Chapitre 4: La liaison chimique

## Formes des molécules

Le modèle VSEPR: Valence Shell Electron Pair Repulsion Model (modèle de répulsion des doublets électroniques de la couche de valence)

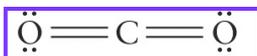
- 1) Répulsion entre les doublets électroniques → ils tentent de s'écarter le plus possible
- 2) Les doublets libres prennent plus de place



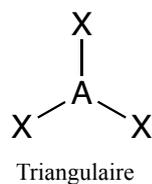
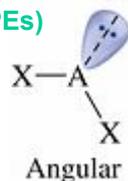
Chapitre 4: La liaison chimique

## Le modèle VSEPR

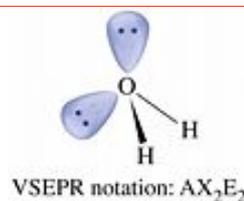
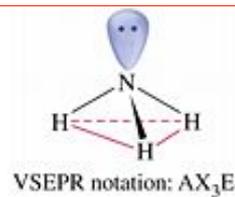
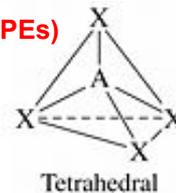
Linear (2 PEs)



(3 PEs)



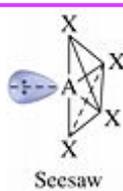
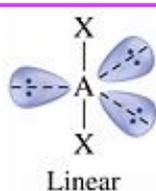
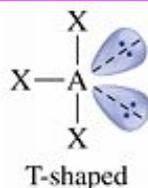
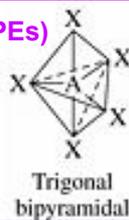
(4 PEs)



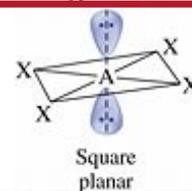
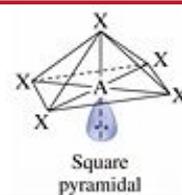
Formule générique:  $\text{AX}_n\text{E}_m$   
 A=atome central  
 X=atome lié  
 E=un doublet libre

## Le modèle VSEPR

(5 PEs)



6 PEs



Chapitre 4: La liaison chimique

## Le modèle VSEPR

Type VSEPR	Apolaire		Polaire		Type VSEPR	Apolaire		Polaire	
AX <sub>2</sub>			AX <sub>2</sub> E <sub>4</sub>						
AX <sub>2</sub> E			AX <sub>3</sub>						
AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub>			AX <sub>3</sub> E						
AX <sub>2</sub> E <sub>3</sub>			AX <sub>3</sub> E <sub>2</sub>						

**Chapitre 4: La liaison chimique**

## Le modèle VSEPR

Type VSEPR	Apolaire		Polaire		Type VSEPR	Apolaire		Polaire	
AX <sub>4</sub>			AX <sub>5</sub>						
AX <sub>4</sub> E			AX <sub>5</sub> E						
AX <sub>4</sub> E <sub>2</sub>			AX <sub>6</sub>						

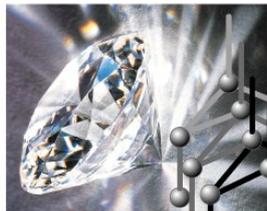
**Chapitre 4: La liaison chimique**

## La chimie du carbone (chimie organique)

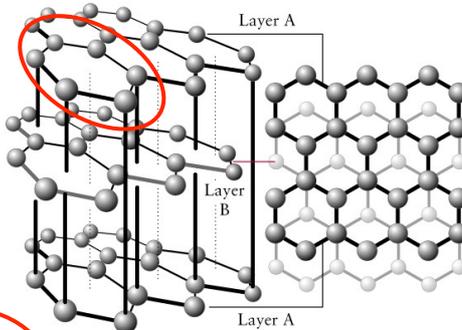
### Les formes allotropiques du carbone

**Graphite:** feuillets plans d'atomes de carbone dans un réseau hexagonal (solide noir brillant qui conduit l'électricité)

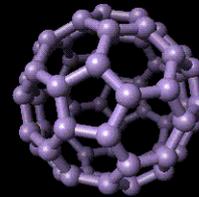
**Diamant:** chaque atome est lié à ses 4 voisins selon un tétraèdre



- isolant électrique
- meilleur conducteur de chaleur
- substance la plus dure

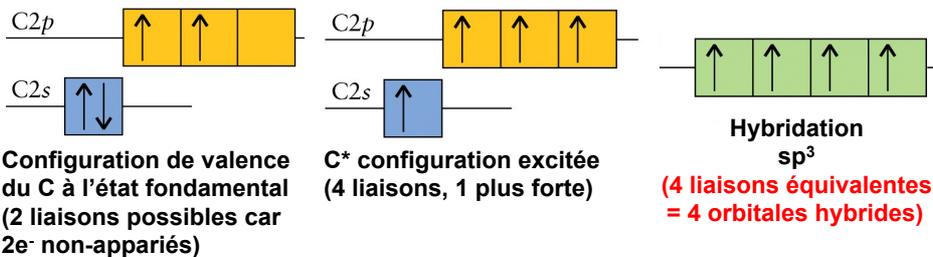


### fullérènes

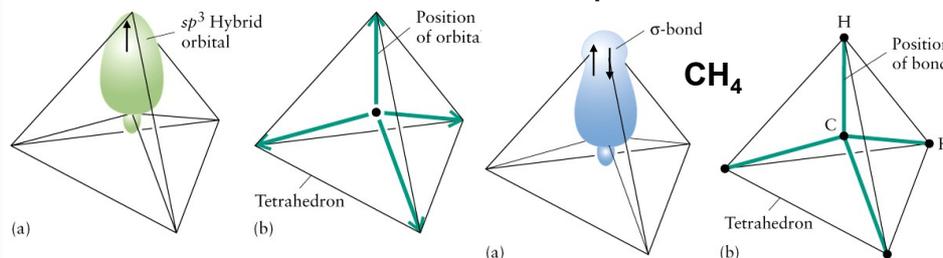


C<sub>60</sub>

## Liaisons carbone-carbone



### Modèle VSEPR: 4 orbitales de forme tétraédrique

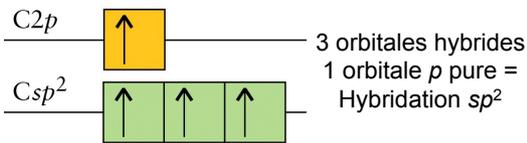


**liaisons  $\sigma$ , simples**

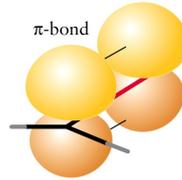
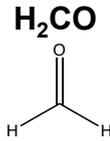
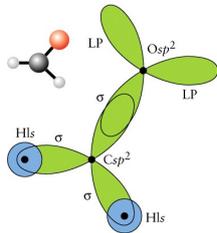
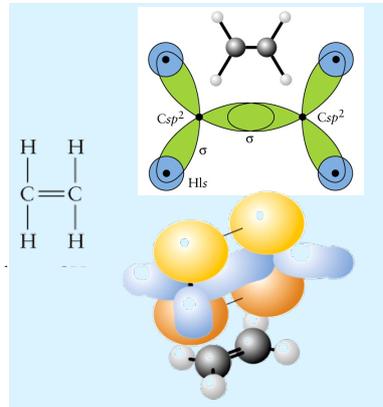
Chapitre 4: La liaison chimique

## Liaisons carbone-carbone

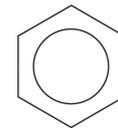
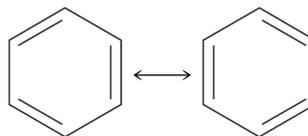
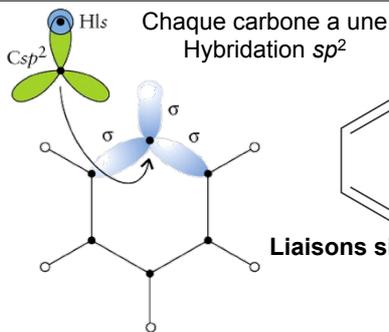
### Doubles liaisons



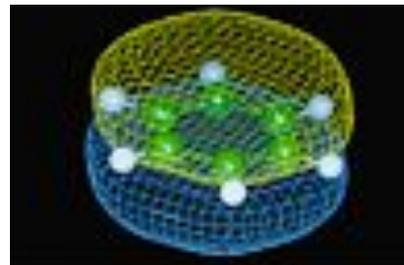
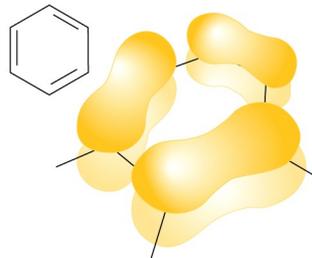
45  $sp^2$  hybridized carbon



## les liaisons aromatiques

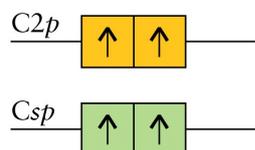


**Liaisons simples et doubles alternantes** 19 Benzene,  $C_6H_6$   
**Toutes les liaisons sont équivalentes**

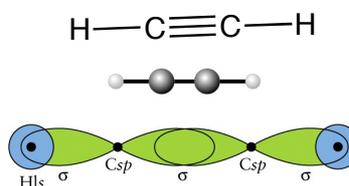


## Liaisons carbone-carbone

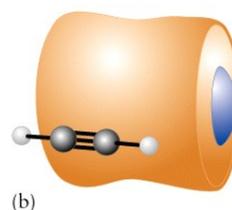
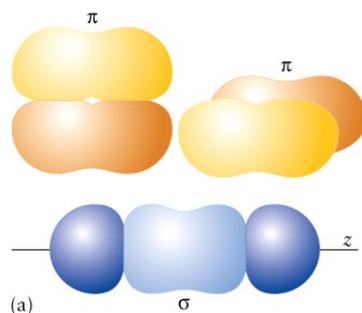
### Triples liaisons



2 orbitales hybrides  
2 orbitales  $p$  pures =  
Hybridation  $sp$



46  $sp$  hybridized carbon



Chapitre 4: La liaison chimique

## Résumé hybridation

**Table 9.5** Hybridization and molecular shape\*

Electron arrangement	Number of atomic orbitals	Hybridization of the central atom	Number of hybrid orbitals
linear	2	$sp$	2
trigonal planar	3	$sp^2$	3
tetrahedral	4	$sp^3$	4
trigonal bipyramidal	5	$sp^3d$	5
octahedral	6	$sp^3d^2$	6

\*Other combinations of  $s$ -,  $p$ -, and  $d$ -orbitals can give rise to the same or different shapes, but these combinations are the most common.

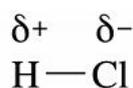
Chapitre 4: La liaison chimique

## Liaisons covalente polaires

**H-H**  $\Delta EN = 0$  liaison apolaire: le doublet est au milieu des 2 atomes



$\Delta EN > 0$  liaison polaire: le doublet est plus proche à l'atome avec l'EN la plus grande



liaison covalente polarisée  
 $0 < \text{différence d'électronégativité} < 1,6$

Chapitre 4: La liaison chimique

## Liaisons covalente polaires

**H-H**  $\Delta EN = 0$  liaison apolaire: le doublet est au milieu des 2 atomes

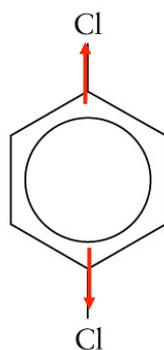
$\delta^+ \quad \delta^- \quad + \longrightarrow$   $\Delta EN > 0$  liaison polaire: le doublet est plus  
H—Cl H—Cl proche à l'atome avec l'EN la plus grande



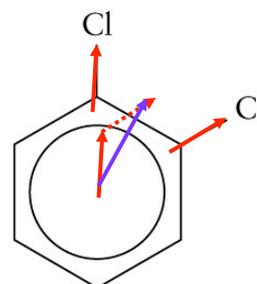
Dipôle=l'objet  
Moment dipolaire=la grandeur

$$\mu = \sum_i q_i \vec{r}_i$$

unités SI = 1 C·m  
unités courante = debye (D);  
1D = 3.336 x 10<sup>-30</sup> C·m



*p*-Dichlorobenzene

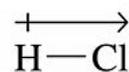


*o*-Dichlorobenzene

Chapitre 4: La liaison chimique

## Moments dipolaires

Molécule	Moment dipolaire (D)
HF	1,91
HCl	1,08
HBr	0,80
HI	0,42
CO	0,12
ClF	0,88
NaCl*	9,00
CsCl*	10,42
H <sub>2</sub> O	1,85
NH <sub>3</sub>	1,47

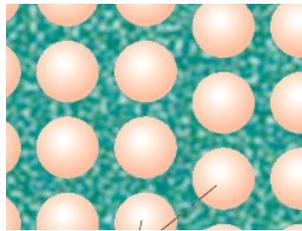


Chapitre 4: La liaison chimique

## La liaison métallique

Chapitre 4: La liaison chimique

**La liaison métallique: tous les atomes partagent tous leurs électrons:  $EN_A$  et  $EN_B$  basse,  $\Delta EN_{AB} \sim 0$  (entre 2 métaux)**

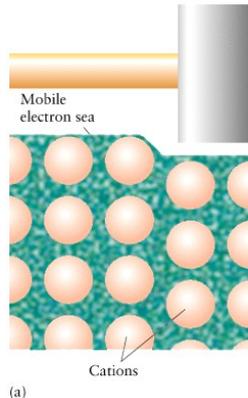


**cations avec des électrons de valence quasiment libres**

Les sphères identiques empilées forment des structures compactes: hexagonales compactes (hc) ou cubique compacte (fcc).

**Propriétés:**

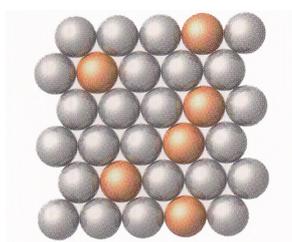
- L'éclat caractéristique des métaux est du à la mobilité de leurs électrons.
  - Les liaisons sont très peu directionnelles → malléables
- tenace**



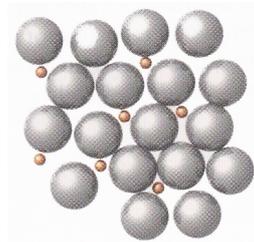
**La liaison métallique: les alliages**

**Matériaux métalliques obtenus en mélangeant au moins deux métaux**

**Alliage entre sodium ( $EN = 0.9$ ) et potassium ( $EN = 0.8$ ):**  
 $Na + K \rightarrow NaK$



**alliage de substitution:**  
 les rayons atomiques des métaux formant l'alliage ne diffèrent pas de plus de 15%



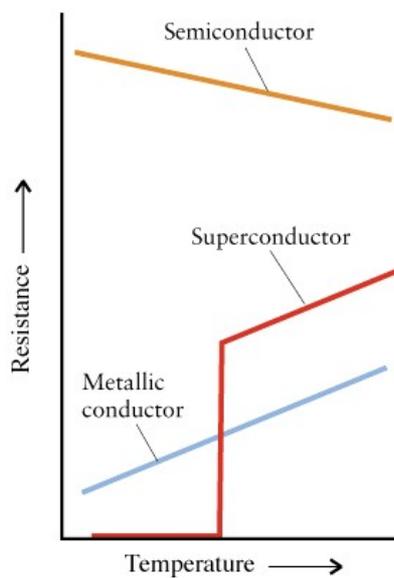
**alliage d'insertion:**  
 un des types d'atomes est nettement plus petit et se positionne dans les interstices.  
 (e.g., acier=Fe, C)

## Les alliages

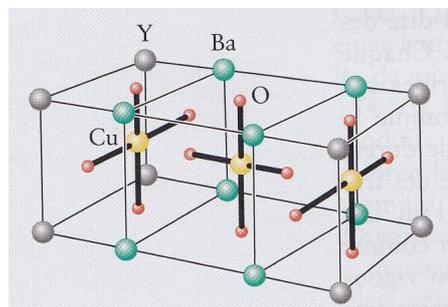
**Table 10.4** Compositions of typical alloys

Alloy	Mass percentage composition
brass ( <b>laiton</b> )	up to 40% zinc in copper
bronze	a metal other than zinc or nickel in copper (casting bronze: 10% Sn and 5% Pb)
cupronickel ( <b>cupro-nickel</b> )	nickel in copper (coinage cupronickel: 25% Ni)
pewter ( <b>alliage plomb-étain</b> )	6% antimony and 1.5% copper in tin
solder ( <b>soudure</b> )	tin and lead
stainless steel* ( <b>acier inoxydable</b> )	over 12% chromium in iron

## Conductivité



### Supraconductivité de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$



Chapitre 4: La liaison chimique

## À maîtriser

- Prédire le caractère ionique ou covalent d'une liaison.
- Décrire la structure d'un solide ionique.
- Dessiner les structures de Lewis et de résonance des molécules et des ions.
- Déterminer les charges formelles et les nombres d'oxydation des atomes d'une molécule ou d'un ion polyatomique.
- Déterminer l'ordre d'une liaison chimique.
- Prédire le caractère polaire d'une molécule.
- Expliquer la structure d'une molécule par les orbitales hybridées
- Construire et interpréter le diagramme des orbitales moléculaires d'une espèce diatomique mononucléaire.