

LIAISON CHIMIQUE



I. Le modèle de Lewis

A. Le modèle de Lewis pour les atomes

On ne prend en compte *que les électrons de valence*.

On note les *électrons célibataires* par un **point** (.), et les *électrons formant une paire* (= doublet non liant) dans chaque case quantique par un **trait** (-).

Démarche à suivre :

- ↳ Écrire la configuration électronique et identifier les *électrons de valence*.
- ↳ Inclure les *électrons de valence* dans les **cases quantiques des OA**
- ↳ Noter le symbole chimique de l'élément en y ajoutant autant de points que d'électrons célibataires, et autant de traits que de paires d'électrons dans la valence.

Exemple : ${}_8\text{O} = 1s^2 2s^2 2p^4 \rightarrow 6 \text{ électrons de valence} \rightarrow \text{<O:}$

1. Notion de valence

La valence d'un élément est le **nombre de liaisons (simples)** que peut engager cet élément.

Elle correspond donc à son nombre d'électrons célibataires.

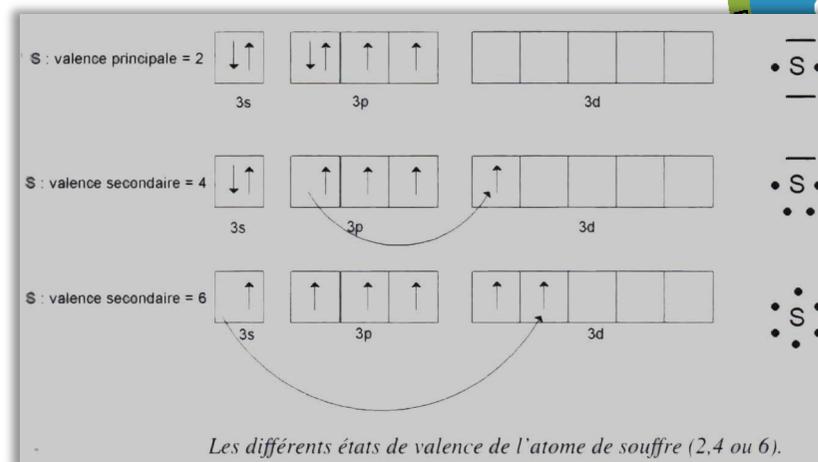
2. Hypervalence

Attention : cette partie est différente entre la Chimie G et la Chimie Orga. En Chimie G, on considère qu'il y a plusieurs valences secondaires. Alors quand Chimie Orga, on considère une valence secondaire, une tertiaire, une quaternaire...

Une ou des valence(s) « secondaires » peuvent s'observer sur un élément si une condition est remplie : cet élément doit posséder dans son orbitale de valence des **cases quantiques vides**, partageant le **même nombre quantique principal que les OA de valence**.

Dans ce cas, les doublets non liants de valence peuvent se séparer en 2 électrons célibataires, en empruntant ces cases quantiques vides.

Cet atome est dit « hypervalent »



B. Le modèle de Lewis pour les molécules

1. La liaison covalente

La **mise en commun d'électrons célibataires** entre 2 atomes va créer une liaison covalent représentée par un trait entre les 2 atomes.

Les doublets non liants restent localisés sur leurs atomes respectifs.

2. La liaison par coordinence

C'est un **mode alternatif de liaison**. Elle combine un doublet non liant d'un atome, et une case quantique vide d'un autre atome. Le résultat est le même qu'avec une liaison covalente.

Cette liaison peut également s'appeler « **liaison dative** ».

3. La liaison ionique

Lorsque la **différence d'électronégativité** entre les 2 atomes est *importante*, la liaison entre eux est dominée par le caractère électrostatique. On parle alors de liaison ionique, comme si la liaison avait lieu entre des ions de charges opposées.

Exemple : $\text{Na-Cl} \rightarrow \text{Na}$ (faible électronégativité), et Cl (forte électronégativité) $\rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

Dans la réalité, les liaisons chimiques sont un **mélange de liaisons covalentes et ioniques**. Le caractère ionique sera plus ou moins fort en fonction de la différence d'électronégativité.

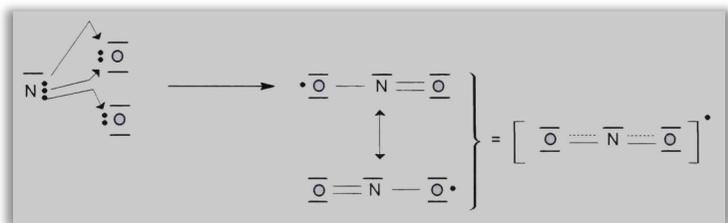


II. Résonance et mésomérie

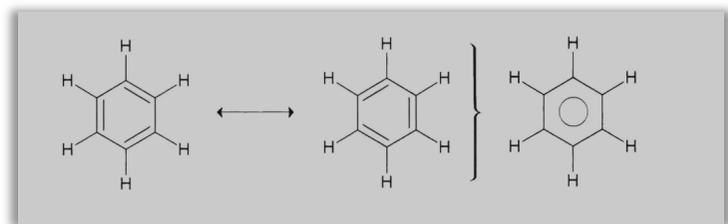
Pour certaines molécules, il existe plusieurs façons de représenter leur structure de Lewis. C'est différentes formes sont appelées « **formes mésomères** », elles « résonnent » ensemble.

La **forme « hybride de résonance »** représente des liaisons à mi-chemin entre simple et double liaison, et le caractère radicalaire de la molécule est porté par l'ensemble de la structure, représentée entre crochets.

Exemple : NO_2



Exemple : Benzène



III. Structure tridimensionnelle des molécules

A. Notation de Cram

La notation de Cram permet d'illustrer l'orientation d'une liaison chimique. On distingue 3 types de représentations :

- une liaison dans le plan :
- une liaison vers l'avant du plan :
- une liaison vers l'arrière du plan :

B. Théorie VSEPR

Elle permet, à partir du nombre de paires d'électrons autour d'un atome, de **prédire la structure tridimensionnelle** d'un édifice polyatomique.

Elle est particulièrement adaptée aux atomes des 3 premières lignes.

La règle générale : les paires d'électrons (de valence) se disposent autour d'un atome central afin de **minimiser leurs répulsions**.

Une paire d'électron est soit une connexion chimique vers un autre atome (liaison simple, double ou triple), soit un doublet non liant.

1. Notation

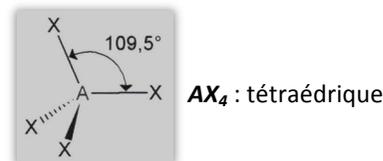
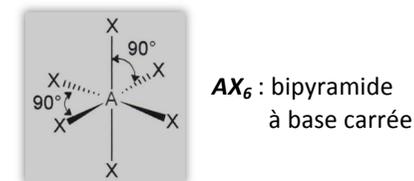
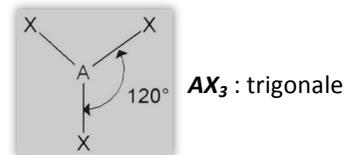
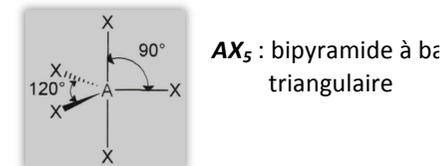
Le type VSEPR de l'atome central se note $\mathbf{AX}_n\mathbf{E}_m$ avec :

- ↳ A : l'atome central
- ↳ n : le nombre d'atomes (X) liés à l'atome A
- ↳ m : le nombre de doublets non liants (E) portés par l'atome A

On considère (dans cette partie), que les doublets non liants (E) et les liaisons vers les atomes périphériques (X) sont de **même taille**.

L'encombrement autour de A dépendra donc uniquement de nombre « n + m ».

2. Structures de type \mathbf{AX}_n



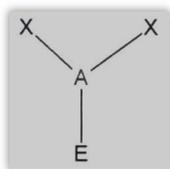
3. Structures de type AX_nE_m

Lors de la dénomination de la géométrie de la molécule (coudée, linéaire...), les **doublets non liants ne sont pas visibles** (= ils ne sont pas pris en compte), **contrairement** à la dénomination de type VSEPR.

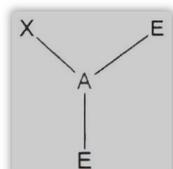
Dans les modèles à 5 et 6 groupes encombrants, le ou les doublets non liants occupent préférentiellement les positions générant une répulsion minimale :

↳ Position équatoriale pour AX_4E et AX_3E_2

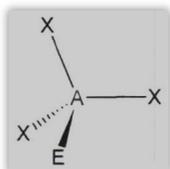
↳ Position axiale pour AX_5E et AX_4E_2



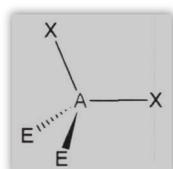
AX_2E : coudée



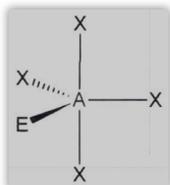
AXE_2 : linéaire



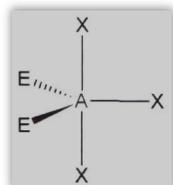
AX_3E : pyramidale à base triangulaire



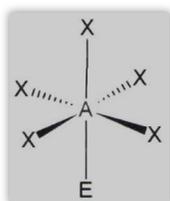
AX_2E_2 : coudée



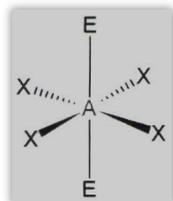
AX_4E : en bascule



AX_3E_2 : en T



AX_5E : pyramide à base carrée



AX_4E_2 : carrée

C. Extension du modèle VSEPR

Dans la réalité, les doublets non liants de l'atome central sont **plus volumineux** que les liaisons vers d'autres atomes. En conséquence, les formes de la théorie VSEPR peuvent être **légèrement déformées** pour tenir compte de cette particularité.

Les doublets non liants vont donc avoir tendance à repousser davantage les atomes périphériques et ainsi **diminuer l'angle X-A-X** qui les séparent.

On peut illustrer cette effet au travers de molécules de type AX_4 : AX_3E et AX_2E_2 qui verro leurs angles A-X-A être inférieurs à $109,5^\circ$.

