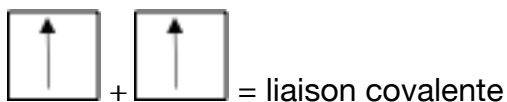


## Chapitre 2 : Liaisons interatomiques (intramoléculaires)

### I. La liaison covalente : Théorie de Lewis.

#### 1) Définitions :

—> **Liaison covalente** : Mise en commun **d'électrons de valence célibataires** par les 2 atomes constituant la liaison; imposant une certaine distance entre les atomes : la *distance d'équilibre*. Ces électrons forment un **doublet liant**, par opposition aux **doublets non liants** formés par les électrons appariés (non célibataires).



Ex :  $H_2 : H-H$

**Théorie de Lewis : seuls les électrons de valence sont impliqués dans la liaison covalente.**

—> **Energie de dissociation** : Energie nécessaire à la rupture de la liaison.

Bravo, grâce à ces définitions vous pouvez passer en 5e :)

On utilise le **modèle de Lewis** pour décrire la construction des molécules.

#### 2) Structure de Lewis des atomes classiques :

|      |      |      |       |       |       |       |    |
|------|------|------|-------|-------|-------|-------|----|
| H ·  |      |      |       |       |       |       | He |
| Li · | Be · | B ·  | ·C ·  | ·N ·  | ·O ·  | ·F ·  | Ne |
| Na · | Mg · | Al · | ·Si · | ·P ·  | ·S ·  | ·Cl · | Ar |
| K ·  | Ca · | Ga · | ·Ge · | ·As · | ·Se · | ·Br · | Kr |
| Rb · | Sr · | In · | ·Sn · | ·Sb · | ·Te · | ·I ·  | Xe |
| Cs · | Ba · | Tl · | ·Pb · | ·Bi · | ·Po · | ·At · | Rn |
| Fr · | Ra · |      |       |       |       |       |    |

*Selon moi c'est ultra important++ pour comprendre ensuite quels électrons sont mis en commun pour construire différentes molécules, mais ça reste excessivement logique, ça suit juste le TPE en rajoutant un électron à chaque nouvel atome :)*

*Les traits représentent les dnl et les points les électrons célibataires.*

Mnémono (même si je suis sûre que vous l'avez déjà) pour les 2 premières lignes du TPE :

**Lili Baise Bien Chez Notre Oncle Ferdinand Nestor**

**Napoléon Mange Allègrement Six Poulets Sans Claquer d'Argent**

### 3) Règle de l'octet :

*Ok alors cette partie est pas super claire (désolé d'avance, n'hésitez pas à poser des questions vraiment j'ai résumé), c'est un petit truc que le prof a rajouté l'année dernière. A mon avis : ON S'EN BALLEC, en plus vous savez déjà tout ça bref ne vous attardez pas dessus, sachez juste que le but pour un atome c'est de ne plus avoir d'électrons célibataires du tout et ça passe.*

*Pour la compréhension : Les éléments chimiques cherchent tous à acquérir une structure de **gaz rare** (la dernière colonne du TPE) donc ils vont perdre ou gagner plusieurs électrons pour avoir une couche externe saturée (pas d'électrons libres et que des dnl).*

Un atome (à partir de la 2e période du TPE) est stabilisé si il possède **8 électrons périphériques** de valence : un **octet**. (pour plus de stabilité, comme d'hab)

Exemple : L'Azote N=7 → on écrit sa configuration électronique  $1s^2 ; 2s^2 ; 2p^3$

Pour respecter la règle de l'octet, l'azote va partager 3 électrons (pour posséder 8 électrons sur sa couche externe et appairer ses e- célibataires du coup si vous suivez, cf tableau p.1 ;)

-Avec 3 hydrogènes pour donner du  $NH_3$  : On aura trois liaisons simples avec chaque hydrogène et un dnl sur l'azote

-Avec l'azote N pour donner du diazote  $N_2$  : La liaison sera triple entre les deux atomes d'azote avec un dnl sur chaque atome d'azote.

## **II. La valence.**

### 1) Définitions :

→ La **valence** est le **nombre de liaisons** que peut engendrer un atome = nombre d'**électrons célibataires**. +++

→ La **couche de valence** désigne la couche ayant le **n le plus élevé** dans la configuration électronique (vu dans le cours précédent).

→ Les **électrons de valence** sont les électrons **appartenant à la couche de valence**.

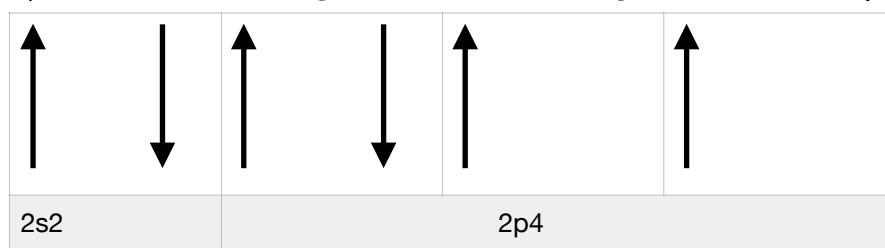
NB : Valence  $\neq$  nombre d'électrons de valence! *Ex : L'azote a 5 électrons de valence (5 électrons sur sa couche de valence et 2 électrons de coeur) mais une valence de 3 (3 électrons célibataires parmi ces électrons de valence)*

Répète : **Ce sont les électrons de valence célibataires qui sont à l'origine des liaisons+++**

## 2) Méthode :

Exemple : L'oxygène,  $Z = 8$ , on cherche à trouver sa valence, c'est à dire son nombre de liaisons

1) On écrit la **configuration électronique** :  $1s^2, 2s^2, 2p^4$



2) On détermine, grâce aux cases quantiques, le **nombre de dnl et d'électrons célibataires**

-> **Valence : 2** car l'atome peut former 2 liaisons (2 électrons célibataires)

-> **Couche de valence : 2** (le n max est  $n=2$ )

-> **Electrons de valence** : Il y en a **6** ( $2s^2$  et  $2p^4$ )

Donc l'**oxygène** possède **deux dnl** et **deux électrons célibataires** ; il peut engager 2 liaisons

3) On écrit le **modèle de Lewis** (vu plus haut) avec les **points** représentant les **électrons célibataires** et les **traits** représentant les **dnl** (du coup pour l'oxygène, 2 traits et 2 points)

*C'est un exemple, c'est pas à apprendre par coeur mais reprenez la méthode pour savoir combien de liaisons un atome peut engager, ou bien reprenez directement le tableau avec la structure de Lewis, c'est à savoir faire pour les QCMs :)*

## 3) Valence principale

On appelle **valence principale** le **nombre d'électrons célibataires à partager = le nombre de liaisons engagées par l'élément.**

C'est la définition de base, vue plus haut quoi

Exemples : L'[hydrogène](#), les [halogènes](#) ( $np^2$ ;  $np^5$ , c'est l'avant dernière colonne, on voit bien qu'ils sont seulement un électron à choper pour devenir un gaz noble) et les [alcalins](#) ( $ns^1$ ) on une **valence principale de 1** : 1 électron célibataire.

#### 4) Valence secondaire

En pratique, on observe que certains éléments font plus de liaisons que prévues, mais pourquoi me diriez vous? Et bien grâce à la valence secondaire !

**La valence secondaire est définie comme la capacité à faire plus de liaisons chimiques que prévues.**

Ces valences secondaires peuvent être observées à condition d'avoir des **cases quantiques vides** dans des OA de valence de **même nombre quantique principal  $n$**  (important++, si on a pas ces conditions, on a pas de passage en valence secondaire!!)

- Mais comment ça se passe?

Des échanges d'électrons sont possibles entre les **sous-couches s ; p ; d**, car l'énergie de la molécule est **très stabilisante**.

Un doublet non liant se sépare en deux électrons célibataires. Par conséquent, on obtient plus d'électrons célibataires (*Bravo Sherlock*) qu'auparavant.

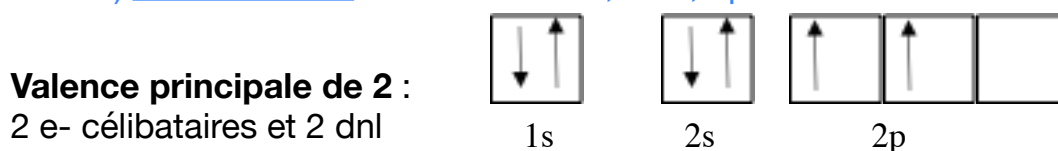
En pratique, en QCM, vous dessinez les cases quantiques, vous checkez si il y en a qui sont libres avec le même  $n$  ++, et si il y en a, vous pétez un  $dnl$  pour mettre un électron célibataire dans cette case vide (et du coup le 2e électron reste dans la case de départ où il y avait auparavant le  $dnl$ ). Ca va s'éclaircir avec les exemples, don't worry ;)

On parle **d'atomes hypervalents**.

**L'hypervalence est une violation de la règle de Hund.**

- Exemples :

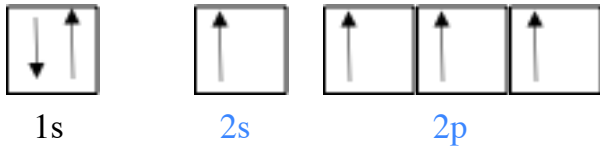
a) **Le carbone C** :  $Z = 6 \rightarrow 1s^2 ; 2s^2 ; 2p^2$



Sauf que, à moins d'avoir séché absolument tous vos cours de chimie au lycée, vous avez toujours vu des carbones à 4 liaisons, jamais à 2 ...

Ok alors ici on voit qu'on a une OA 2p **vide**, et qu'elle a le **même n=2** que l'OA 2s. Du coup, les conditions sont réunies pour passer en valence secondaire. On pète le dnl contenu dans l'OA 2s et on délocalise l'électron dans la case quantique de l'OA 2p libre.

Valence secondaire du carbone : ++



On considère que le carbone passe toujours en valence secondaire

Le carbone a une valence secondaire de 4.

Ici, on a un échange d'électrons possible entre les sous-couches 2s et 2p.

b) Le soufre S :  $Z = 16 \rightarrow 1s^2 ; 2s^2 ; 2p^6 ; 3s^2 ; 3p^4$

A partir de la 3e ligne du TPE, les échanges d'électrons sont aussi possibles entre les sous couches s et d (pas d'OA « d » pour  $n=2$  mais à partir de  $n=3$  c'est bon, cf diagramme de Klechkowski?)

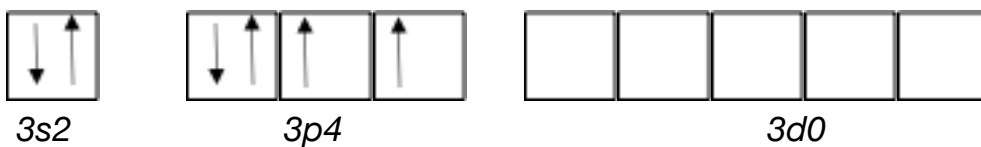
La **valence principale du soufre est de 2** ;

La valence **secondaire = 4** ;

La valence **tertiaire = 6** (essayez de retenir ces valeurs pour les QCMs ça peut être utile pour gagner du temps non négligeable, maintenant si vous savez refaire les cases il peut rien vous arriver puisque vous saurez les retrouver)

Comment ça se passe? On dessine pour le soufre l'OA 3d non remplie en valence principale

Valence primaire :



Pour passer en valence secondaire, on fait des échanges avec la sous-couche 3d, même si elle est non représentée quand on a juste l'atome dans son état fondamental! Pensez à écrire toutes les OA qu'il y a avec le même n en QCM même si elles sont vides :)

Nos conditions sont remplies : même n ( $n=3$ ) et des cases quantiques vides dispo

—> On passe en **valence secondaire (4)** : Il y a bien 4 électrons célibataires et un doublet non liant



*Il nous reste encore un dnl sur l'OA « s » à péter et des cases vides en « d »! Donc on peut continuer à passer en hypervalence : on casse le dnl et on délocalise l'électron avec un échange avec la sous couche 3d :). En tout on a dissocié donc 2 dnl*

—> On passe en **valence tertiaire (6)** : On n'a plus de dnl et 6 électrons célibataires —> 6 liaisons possibles au maximum pour le soufre

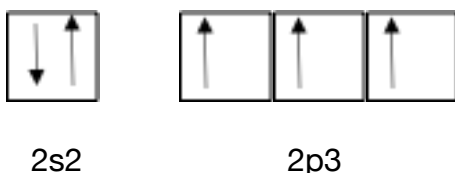


La valence tertiaire est comme une « deuxième valence secondaire ».  
Le soufre est un atome hypervalent.

*NB: On peut avoir des valences secondaires, tertiaires, quaternaires... du moment qu'on a des OA avec le même n et des cases quantiques libres +++. Parfois, on fait l'amalgame et on utilise le terme « valence secondaire » pour parler de la valence tertiaire, ne vous prenez pas trop la tête avec ça ;)*

### c) L'azote : $Z = 7 \rightarrow 1s^2 ; 2s^2 ; 2p^3$

**Valence principale : 3** (l'azote fait 3 liaisons, on voit bien les 3 électrons célibataires sur le tableau page 1)



On regarde si on peut passer en valence secondaire : **NON**

—> On n'a pas d'autre OA avec le même n (2d ça n'existe pas, il n'y a que 2s et 2p avec n=2)

—> On n'a pas non plus de case quantique vide en 2p...

**La délocalisation est impossible :**

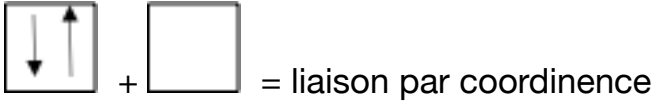
**++L'azote n'a pas de valence secondaire++**

*Sauf que les plus aguerris d'entre vous me diront « mais tu dis n'imp, le NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ça existe alors que tu dis que l'azote peut pas faire plus de 3 liaisons », et la réponse est expliquée par l'existence d'autres liaisons interatomiques (suspens)... :*

### III. Les différents types de liaison.

#### 1) La liaison par coordinence ou liaison dative

C'est le partage d'un **doublet non liant** et d'une **case quantique vide**.



La liaison par **coordinence** est à l'origine de la formation de **NH<sub>4</sub><sup>+</sup>**.

En effet, l'ion H<sup>+</sup> a une case quantique vide (il n'a pas d'électron) et l'azote possède un doublet non liant (il garde toujours sa valence primaire!); donc le dnl de l'azote et la case quantique vide du H<sup>+</sup> se combinent pour former cette liaison par coordinence et le NH<sub>4</sub><sup>+</sup> :)

#### 2) La liaison ionique

Lorsque la différence d'électronégativité entre deux atomes est importante, la liaison entre ces derniers peut également s'expliquer par une interaction dominée par le caractère électrostatique. On parle de liaison ionique, comme si cette liaison avait lieu entre deux ions de charges opposées.

—> En réalité, les liaisons chimiques sont un mélange de liaisons covalentes et ioniques

*(Copié collé de la fiche des tutrices de l'an dernier, ça n'a pas été abordé en cours l'année dernière donc ballec puis de toute façon ça reste logique :) —> BALLEC)*

### IV. La théorie VSEPR

La théorie VSEPR (**Valence Shell Electron Pair Repulsion**) (*dédi aux bilingues, surtout ceux du CIV, bisous sur vos fesses*) permet de prédire la géométrie/structure tridimensionnelle d'un édifice polyatomique (*une molécule quoi*).

*Elle est particulièrement adaptée aux atomes des 3 premières lignes du TPE.*

Elle est basée sur le principe que les **paires d'électrons** (doublets liants = liaison inter-atomique et doublets non liants donc) se repoussent afin de se gêner mutuellement le moins possible autour d'un atome central (*minimiser les répulsions, tout ça vous connaissez vous êtes des tueurs*)

—> *Donc elle se base sur le décompte des **paires d'électrons** autour d'un atome : connexion chimique ou dnl.*

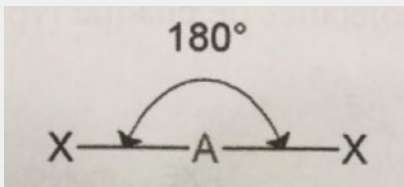
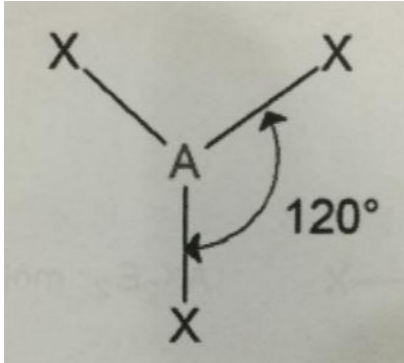
Le type VSEPR de l'atome central se note AX<sub>n</sub>Em

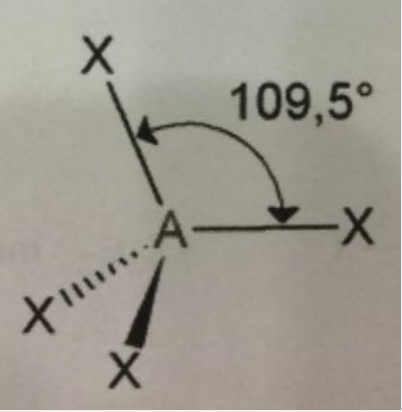
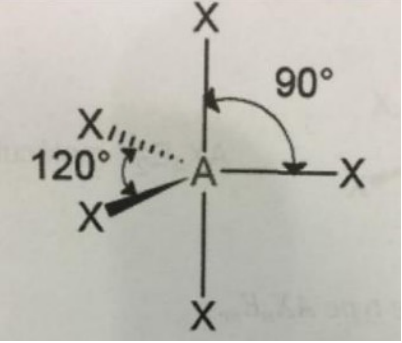
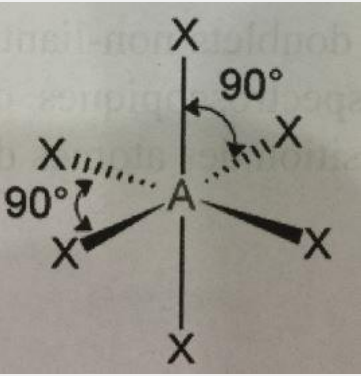
| <b>AX<sub>n</sub>E<sub>m</sub></b> |   |
|------------------------------------|---|
| <b>A</b>                           | Atome central (souvent le plus lourd)   |
| <b>X</b>                           | Groupements liés à A (« n » est le nombre d'atomes « X »)                         |
| <b>E</b>                           | Doublets non liants portés par l'atome central (« m » est le nombre de dnl « E ») |

La géométrie de la molécule dépend du nombre (**n+m**).

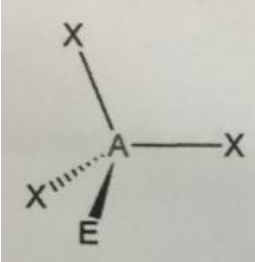
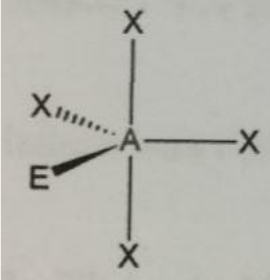
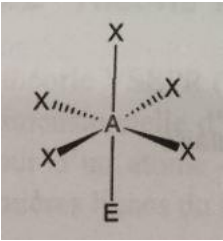
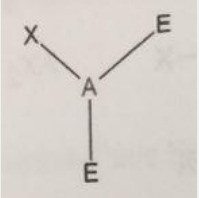
Dans la théorie VSEPR, on compte vraiment le nombre *d'éléments* liés à l'atome central ; du coup même une liaison **multiple** sera considérée comme une liaison **simple** (*en gros même si y a une double/triple liaison, y aura qu'un seul atome au bout de cette liaison donc un seul élément à compter*)

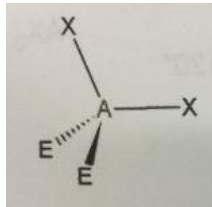
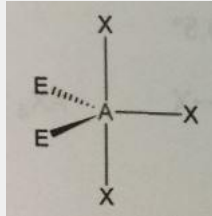
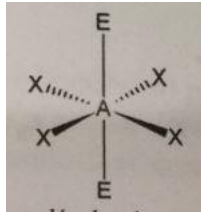
### A) Structures de type AX<sub>n</sub> :

| <u>Type VSEPR</u>     | <u>Géométrie</u>  | <u>Représentation</u><br>(apprenez les angles)   |
|-----------------------|---|--|
| <b>AX<sub>2</sub></b> | <b>Linéaire</b>   |  <p>Exemple : <u>BeCl<sub>2</sub></u></p> |
| <b>AX<sub>3</sub></b> | <b>Triangle équilatéral/<br/>Trigonale</b><br><br><b>Molécule plane</b> |  <p>Exemple : <u>AlCl<sub>3</sub></u></p> |

|                          |   |  |
|--------------------------|---|--|
| <p><math>AX_4</math></p> | <p>Tétraédrique</p>   |  <p>Ex : Le sempiternel <math>CH_4</math></p>   |
| <p><math>AX_5</math></p> | <p>Bipyramide à base triangulaire/<br/>Bipyramide trigonale</p> |  <p>Ex : <math>PCl_5</math><br/><b>Les positions axiales et équatoriales ne sont pas équivalentes</b></p> |
| <p><math>AX_6</math></p> | <p>Bipyramide à base carrée</p>                                 |  <p>Ex : <math>SF_6</math> (soufre en valence tertiaire du coup)</p>                                    |

**B) Structures de type AX<sub>n</sub>Em**

| <b><u>Type VSEPR</u></b> | <b><u>Géométrie</u></b>      | <b><u>Représentation</u></b>  |
|--------------------------|------------------------------|---|
| <b>AX<sub>2</sub>E</b>   | Coudée                       |   |
| <b>AX<sub>3</sub>E</b>   | Pyramide à base triangulaire |  <p>Angle de 109,5° = 109,47°<br/>Ex : <u>NH<sub>3</sub></u></p> |
| <b>AX<sub>4</sub>E</b>   | Molécule en bascule          |  <p>Ex : <u>SF<sub>4</sub></u></p>                              |
| <b>AX<sub>5</sub>E</b>   | Pyramide à base carrée       |    |
| <b>AXE<sub>2</sub></b>   | Molécule linéaire            |    |

|           |                 |   |
|-----------|-----------------|---|
| $AX_2E_2$ | Coudée          |  <p>Angle : <math>109,47^\circ = 109,50^\circ</math><br/>(pas de piège)<br/>Ex : <math>H_2O</math></p> |
| $AX_3E_2$ | Molécule en T   |  <p>Ex : <math>ICl_3</math></p>  |
| $AX_4E_2$ | Molécule carrée |    |

*NB : la fiche de l'année dernière dit que  $ICl_3$  est  $AX_3E_2$  mais est un triangle équilatéral, chelou pour moi c'est bien en T?*

*$XeF_2$  :  $AX_2E_3$  donc linéaire*

**Toutes les molécules  $AX_2E_x$  sont des molécules linéaires :)**

*PS : Ce tableau avec les géométries en fonction du type de VSEPR c'est **PAR COEUR**++ (perso il était affiché dans mes toilettes) ; mais les VSEPR des différentes molécules sont à savoir retrouver en QCM, vous ne connaîtrez pas toujours la molécule proposée*

### C) Précisions

Les molécules de type  $AX_nE_m$  font partie des **sous-familles** de type  **$AX_{(n+m)}$** . Par exemple,  $AX_3E$  (sous-entendu  $E_1$ ) appartient à la famille  $AX_4$  (car  $n+m = 3+1 = 4$ ).

**La structure VSEPR est différente de la géométrie moléculaire** (qui est expérimentale).

Les molécules de type  $AX_5$  et  $AX_6$  sont des **bipyramides** alors que  $AX_3E$  et  $AX_5E$  sont des **pyramides**.

Les **molécules planes** sont les molécules dont l'**atome central** a un VSEPR :

-AX2

-AX3

-AXE2

-AX2E

- **Symétrie des molécules** : (pas dit explicitement en cours mais c'est bien à comprendre et y a moyen d'avoir des QCMs dessus)  $\neq$  VSEPR

- + On parle de la symétrie au sens propre, géométrique +

Explication perso : Lorsqu'on parle de symétrie des molécules, on va introduire la notion **d'ordre de symétrie** : cela correspond en fait au nombre de groupements disposés symétriquement autour d'un atome central, interchangeables sans changer l'aspect de la molécule. Ex : Symétrie d'ordre 4 = 4 groupes disposés autour d'un axe/point central, comme le  $\text{CH}_4$

C'est un peu flou comme ça mais avec les exemples ça devrait s'éclaircir de toute façon t'es en P1 t'as pas besoin de comprendre

Explication d'items du type: (Concours 2016-2017) (tout ça c'est copié collé de la fiche de l'an dernier parce que j'aurai pas fait mieux niveau explications. Si il vous reste des questions, go fofo)

**1) La structure réelle de la molécule de  $\text{NH}_3$  n'a pas de symétrie d'ordre 4 --> VRAI**

**2) La structure réelle de la molécule de  $\text{CH}_4$  n'a pas de symétrie d'ordre 4 --> FAUX**

La molécule de  $\text{NH}_3$  est constituée d'un atome central, l'atome d'azote entouré par 4 groupements: 1 dnl et 3 atomes d'hydrogène.

On s'imagine une structure de type AX4, c'est à dire une structure tétraédrique.

On ne peut pas inter changer les positions des groupements périphérique en effectuant une rotation autour de l'atome central en conservant la symétrie de la molécule ==> La molécule de  $\text{NH}_3$  n'a pas de symétrie d'ordre 4

Comme dans la molécule de  $\text{NH}_3$  les 4 groupements autour de l'atome d'azote ne sont pas identiques, la molécule n'est pas symétrique par rapport ni à un axe ni à un point !

Au contraire, dans  $\text{CH}_4$  tous les groupements autour du C sont identiques : Le molécule est bien de type AX4 et elle est bien symétrique si on effectue une

rotation autour de l'axe H-C-H par exemple ou de n'importe quel autre axe/point.  
Donc la molécule CH<sub>4</sub> a bien une symétrie d'ordre 4.

C'est un peu compliqué à visualiser mais vous retenez la méthode suivante pour résoudre les QCM :

**Regarder uniquement les atomes périphériques pour connaître la symétrie de la molécule** (*franchement j'avais juste retenu ça en P1 et ça m'avait suffi, puis si ça tombe c'est sur des molécules faciles donc vous la dessinez et vous êtes sûrs de pas vous tromper*)

Exemple : Une molécule de type AX<sub>4</sub>E : symétrie d'ordre 4 et pas d'ordre 5+++  
(Attention à ne pas confondre avec la sous famille)

Une molécule de type AX<sub>2</sub>E<sub>3</sub> : symétrie d'ordre 2... etc...

**D) Méthode pour trouver la géométrie d'une molécule** (*que du bonus, tout le plaisir est pour moi et vous êtes pas obligés de faire comme ça si ça vous soûle et que vous visualisez sans souci*)

- 1) Trouver le nombre d'électrons de valence des atomes impliqués**
- 2) Dessiner la structure de Lewis des atomes impliqués** (*avec les points et les bâtons tu coco*) **puis relier les atomes entre eux par les électrons célibataires après avoir trouvé quel était l'atome central**
- 3) Déterminer la VSEPR** (*vu que vous avez dessiné la molécule avec les liaisons et les dni*) **de l'atome central ; il ne faut pas oublier les dni sur l'atome central!**
- 4) Déterminer la géométrie**

Exemple : Le BeCl<sub>2</sub>

1) Be : 2 électrons de valence et Cl : 7 électrons de valence, dont 1 électron célibataire (coucou tableau page 1)

2) Lewis :  $\cdot \text{Be} \cdot + 2 \text{Cl} \cdot$  (*j'ai pas réussi à dessiner les bâtonnets autour du Cl mais y en a 3 et 1 électron célibataire*)

—> Ça donne Cl—Be—Cl (avec toujours 3 bâtons autour de chaque Cl en plus de la liaison au Be)

3) VSEPR : AX<sub>2</sub> (Car l'atome central est le Be, il est lié à 2 groupements Cl et ne possède pas de dni)

4) Géométrie : Linéaire

*Tout ce qui est en italique (et pas en couleur parce que la couleur c'est ce qui est important) c'est des rajouts personnels pour la **compréhension**. N'APPRENEZ PAS CA PAR COEUR COMME DES BOURRINS SVP. Cette fiche est super complète (trop), avec même des choses non dites en cours. Pour la chimie G, c'est vraiment ultra important de comprendre et de savoir s'adapter au QCM que vous avez devant vous. Selon moi, il n'y a (et c'est rare donc profitez en) pas besoin de connaître les cours par coeur en chimie G, c'est une matière de réflexion qui demande de la pratique plus que de la connaissance pure du cours (même si faut quand même le connaître, vous êtes en P1 faut pas déconner). Entraînez vous sur les QCMs, ça vous apportera beaucoup*

*Dites moi ce que vous pensez de la fiche; on fait ça pour vous! Normalement c'est ultra complet, maj de l'année dernière incluses. Elle est peut-être un peu longue, c'est parce que j'ai beaucoup expliqué. Si à l'avenir vous préférez des trucs plus concis sans explications, n'hésitez pas à le faire savoir. J'en profite ici pour me présenter haha, Adélaïde, votre dévouée tutrice de chimie G. Si vous avez des questions, harcelez nous sur le forum, vraiment, la compréhension c'est importaaaant, la P1 c'est pas que du par coeur (bcp, mais pas exclusivement). Cette matière est ultra chill, mais il n'y a pas de ronéos, du coup on essaye vraiment de vous faire des fiches ULTRA complètes. Le prof s'en fout un peu (malheureusement), il ne respecte pas toujours ce qu'il dit en cours pour les QCMs. La référence pour lui c'est son **livre**, je vous conseille de lire les chapitre abordés au moins une fois **ET DE FAIRE LES QCMS DU BOUQUIN+++ IL EN FAIT TOMBER AU CC***

*Bref, pliez moi cette PACES en deux, **bisous** :)*