

UE1 - Chimie Générale : Liaisons chimiques

Liaisons covalentes

- * **Schéma de Lewis** : chaque atome est entouré de points égal au nombre d'e- de valence
- * **Règle de l'octet** : atomes tendent à se combiner de façon à ce que leur couche externe renferme 8 e-
Chaque atome engagé dans une liaison cherche à acquérir la **configuration du gaz rare** qui le suit dans classification périodique
Règle au moins respectée dans les **2 premières périodes du tableau**

LIAISONS COVALENTES SIMPLES : ΔEN faible < 2

C'est une mise en commun d'un doublet d'e- entre 2 atomes identiques ou ayant des EN voisines

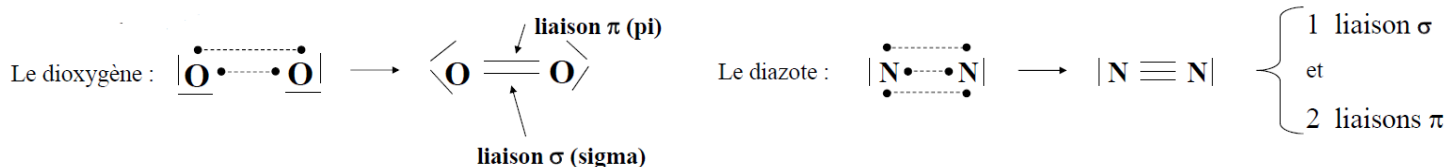
Nombre total de doublets dans la molécule :

$$\text{Nombre total} = \frac{[\sum \text{nbre électrons de valence de tous les atomes}] - \text{valeur algébrique de la charge}}{2}$$

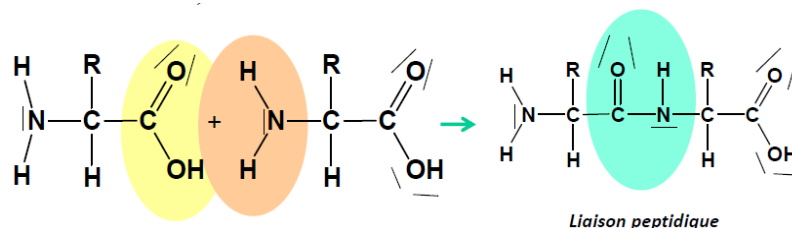
- Orbitale restée vide = lacune électronique
- Formation de liaisons ne conduit pas nécessairement à la saturation de la couche externe ; il peut subsister des cases vides sur certains atomes dans une molécule

LIAISONS COVALENTES MULTIPLES :

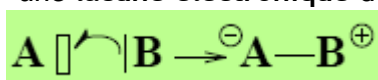
Liaisons σ et π ne sont pas de même nature : elles ont des NRJ différentes



Acides aminés : se lient les uns aux autres par une **liaison peptidique**. Au cours de la réaction une molécule d'eau est éliminée



LIAISON COVALENTE DATIVE : mise en commun d'e- entre un **doublet libre** d'un atome B et une **lacune électronique** d'un atome A



(flèche du donneur vers accepteur)



PAS flèches dans schéma de Lewis

Extension de la règle de l'octet et hypervalence : à partir de la 3^{ème} période

de classification, orbitales d permettent nbre d'e- supérieur à 8 donc valence maximale (cas du phosphore)

Remarque : ptés physico-chimiques de certaines molécules sont mieux mises en évidence par représentations de Lewis ne respectant pas la règle de l'octet

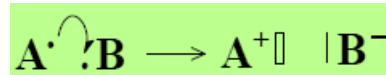
Structures de Lewis les plus probables :

- * Celles attribuant la charge - à l'atome le plus électronégatif
- * Celles pour lesquelles la somme des valeurs absolues des charges formelles est minimale

LIAISON IONIQUE : ΔEN grand > 2

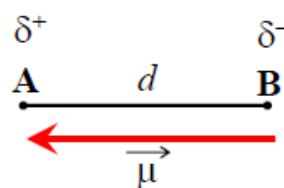
Condition : très forte EN entre les atomes

Il y a un **transfert total** d'1 ou plusieurs e- de l'élé le - EN vers celui + EN => formation de 2 ions



MOMENT DIPOLAIRE D'UNE LIAISON COVALENTE POLAIRE : A et B ont des EN différentes

- Déplacement du nuage électronique vers l'élément le + EN
- Apparition de **charges partielles** δ^+ sur A et δ^- sur B et de **moment dipolaire réel** : $\left\| \rightarrow_{\mu} \right\| = |e \cdot \delta| \cdot d$ (en C.m) ou μ_i (en Debye) = $4.8 \cdot d(\text{\AA})$



Pourcentage de caractère ionique d'une liaison covalente A-B polaire : $(\%i) = 100\delta = \frac{\mu_{\text{réel}}}{\mu_i} \cdot 100$
Une molécule est **polaire** si le **moment dipolaire est nul** (somme vectorielle nulle)

Limites et insuffisances du modèle de Lewis :

- Permet **interprétation satisfaisante** des mécanismes fondamentaux de formation et de rupture des liaisons
- N'explique pas les **pptés magnétiques** des molécules ou des ions moléculaires
- N'apporte pas d'élts sur l'**orientation géométrique** des liaisons, la différence de comportement entre les liaisons σ et les liaisons π .

Liaisons faibles :

Interactions s'exerçant entre des atomes **sans échanges d'électrons**

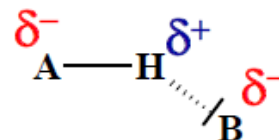
NRJ < 40kJ/mol

LIAISON HYDROGENE : E~ 10 à 30 kJ/mol

Liaisons **intermoléculaires/intramoléculaires**

Augmentation de $T_{\text{ébullition}}$ et de la **viscosité**

INTERACTION DE VAN DER WAALS : E~0 à 20 kJ/mol



Interactions	Dipôles	Equation	Ce qui est apporté par l'équation :
De Keesom	Entre <u>dipôles permanents</u> : le barycentre moyen des charges négatives -q ne se confondent pas	$E_K = -K_K \left(\frac{\mu_A * \mu_B}{T * r^6} \right)$	- Plus le moment dipolaire est grand, plus les interactions de Keesom seront importantes - Ces interactions diminuent rapidement avec la distance - Plus la température augmente, plus l'agitation thermique est importante et entraîne une diminution de l'énergie d'interaction
De Debye	Entre <u>dipôle permanent</u> et <u>dipôle induit</u> (apparition d'un moment dipolaire)	$E_D = -K_D \left(\frac{\mu_A^2 * \alpha_B}{T * r^6} \right)$	- Interactions de Debye diminuent rapidement avec la distance - Lorsque la température augmente, l'énergie d'interaction de Debye diminue - E_D augmente avec le moment dipolaire de A et avec la polarisabilité de B
De London	Entre <u>dipôle instantané</u> et <u>dipôle induit</u> (énergies de dispersion) dans toutes les espèces polaires et apolaires	$E_L = -K_L \left(\frac{\alpha_A * \alpha_B}{r^6} \right)$	- Plus la polarisabilité est grande, plus les interactions de London seront importantes. Ces interactions augmentent donc avec la taille des molécules (avec Z) - Ces interactions diminuent rapidement avec la distance - Contrairement à E_K et E_D, E_L ne dépend pas de la température

Géométrie des édifices covalents : règles de Gillespie

V.S.E.P.R. = valence shell electron pair repulsion

- o Tous les doublets (liants et libres) de la couche de valence de l'atome central A sont placés à la **surface d'une sphère centrée sur le noyau**
- o Les doublets d'e- se positionnent de telle sorte que les **répulsions électroniques** soient **minimales** (doublets situés aussi loin que possible les uns des autres)



A : atome central

X : atome lié à A

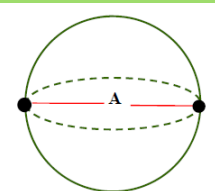
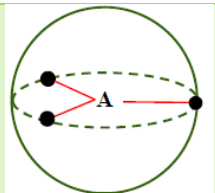
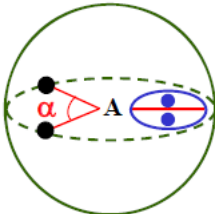
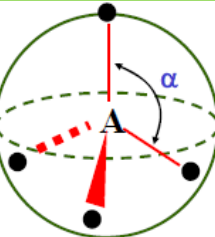
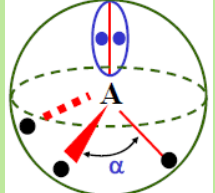
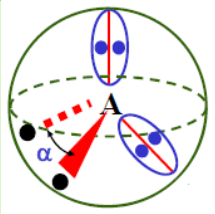
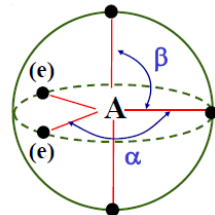
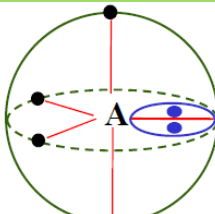
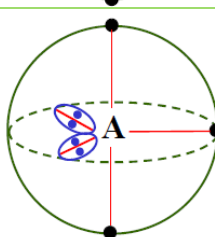
m : nombre d'atomes X liés à A

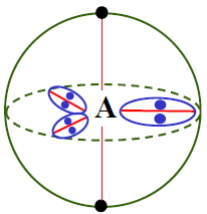
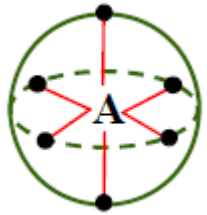
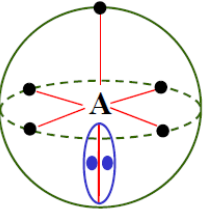
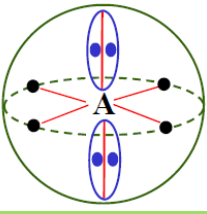
E : doublet libre autour de A

n : nombre de doublets libres autour de A



m + n	Géométries de base
2	linéaire
3	triangulaire plane
4	tétraédrique
5	bipyramide trigonale
6	octaédrique

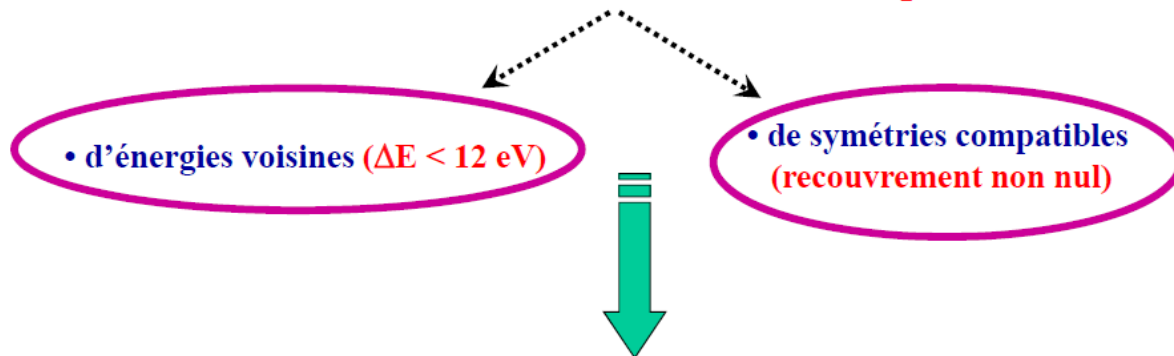
AX_mE_n	Molécules	Géométrie	Angles	Exemples
AX_2		Base linéaire	$\alpha=180^\circ$	BeH ₂ CO ₂
AX_3		Triangulaire plane	$\alpha=120^\circ$	BF ₃
AX_2E		Coudée ou angulaire	$\alpha < 120^\circ$	SnCl ₂
AX_4		Tétraédrique	$\alpha=109.28^\circ$	CH ₄
AX_3E		Pyramide trigonale	$\alpha < 109.28^\circ$	NH ₃
AX_2E_2		Coudée en forme de V ou angulaire	$\alpha \leq 109.28^\circ$	H ₂ O
AX_5		Bipyramide trigonale	$\alpha=120^\circ$ $\beta=90^\circ$	PF ₅
AX_4E		SF ₄		SF ₄
AX_3E_2		En T		ICl ₃

AX_2E_3		Linéaire		XeF_2
AX_6		Octaédrique	$\alpha=90^\circ$	SF_6
AX_5E		Pyramide à base carrée		BrF_5
AX_4E_2		Plane carrée		XeF_4

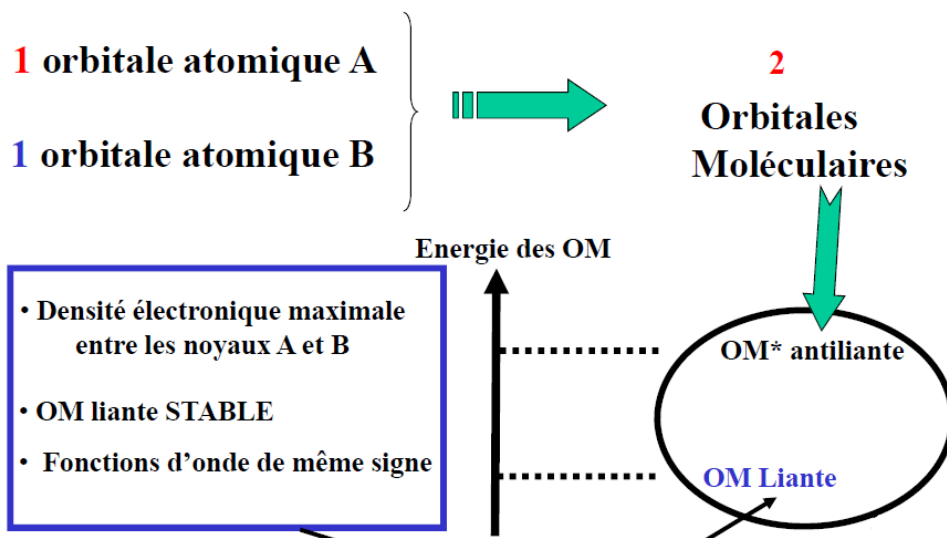
Théorie des orbitales moléculaires

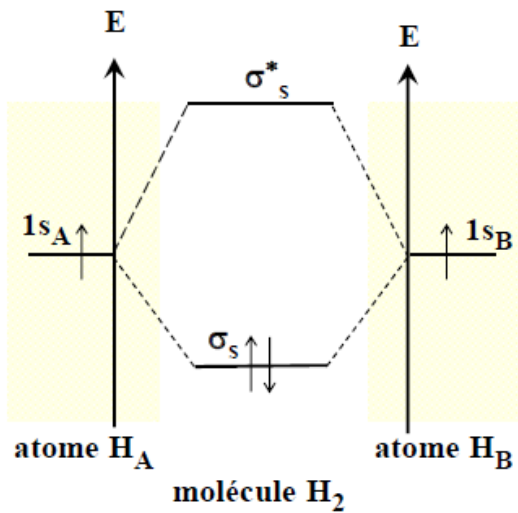
Méthode : C.L.O.A.

combinaison linéaire d'orbitales atomiques :



Orbitales Moléculaires





σ_s : orbitale moléculaire liante
 σ_s^* : orbitale moléculaire antiliante

• Configuration électronique de H_2 : $\sigma_s^2, \sigma_s^{*0}$

Diagramme d'énergie des O.M.

- 2 O.A. $\Rightarrow$ 2 O.M.
- Nombre des e^- dans les O.M. = nombre des e^- dans les O.A. = 2
- Les règles de Klechkowski, Hund et Pauli s'appliquent.

Indice de liaison : $N_l = \frac{(nb \text{ électrons O.M. liantes} - nb \text{ électrons O.M. antiliantes})}{2}$

Lorsque l'indice de liaison N_l augmente :

- L'énergie de dissociation E_{diss} de la liaison augmente
- La distance interatomique (longueur de liaison) diminue