

Liaisons Chimiques

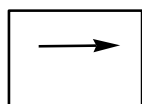
La classification périodique des éléments

Classification périodique et couches électroniques

Métaux alcalino-terreux												Halogènes									
1 H 1s	2 He 1s																				
3 Li 2s	4 Be 2s	Métaux de transition										5 B 2p	6 C 2p	7 N 2p	8 O 2p	9 F 2p	10 Ne 2p				
11 Na 3s	12 Mg 3s											13 Al 3p	14 Si 3p	15 P 3p	16 S 3p	17 Cl 3p	18 Ar 3p				
19 K 4s	20 Ca 4s	21 Sc 3d	22 Ti 3d	23 V 3d	24 Cr 3d	25 Mn 3d	26 Fe 3d	27 Co 3d	28 Ni 3d	29 Cu 3d	30 Zn 3d	31 Ga 4p	32 Ge 4p	33 As 4p	34 Se 4p	35 Br 4p	36 Kr 4p				
37 Rb 5s	38 Sr 5s	39 Y 4d	40 Zr 4d	41 Nb 4d	42 Mo 4d	43 Tc 4d	44 Ru 4d	45 Rh 4d	46 Pd 4d	47 Ag 4d	48 Cd 4d	49 In 5p	50 Sn 5p	51 Sb 5p	52 Te 5p	53 I 5p	54 Xe 5p				
55 Cs 6s	56 Ba 6s	57 La 5d	72 Hf 5d	73 Ta 5d	74 W 5d	75 Re 5d	76 Os 5d	77 Ir 5d	78 Pt 5d	79 Au 5d	80 Hg 5d	81 Tl 6p	82 Pb 6p	83 Bi 6p	84 Po 6p	85 At 6p	86 Rn 6p				
87 Fr 7s	88 Ra 7s	89 Ac 6d	104 Rf 6d	105 Db 6d	106 Sg 6d	107 Bh 6d	108 Hs 6d	109 Mt 6d	110	111	112	113	114				↑ Gaz rares				
Métaux alcalins																					
		Lanthanides																			
		Actinides																			
		58 Ce 4f	59 Pr 4f	60 Nd 4f	61 Pm 4f	62 Sm 4f	63 Eu 4f	64 Gd 4f	65 Tb 4f	66 Dy 4f	67 Ho 4f	68 Er 4f	69 Tm 4f	70 Yb 4f	71 Lu 4f						
		90 Th 5f	91 Pa 5f	92 U 5f	93 Np 5f	94 Pu 5f	95 Am 5f	96 Cm 5f	97 Bk 5f	98 Cf 5f	99 Es 5f	100 Fm 5f	101 Md 5f	102 No 5f	103 Lr 5f						

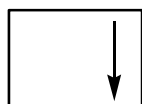
1) Propriétés électroniques des atomes

Lorsque l'on se déplace dans une période :



- les couches électroniques se remplissent et l'attractivité du noyau sur les électrons ↑
- l'énergie d'ionisation augmente = c'est plus dur d'arracher un électron à l'atome
- la taille des atomes diminue ($F < Li$; $Cl < Na$) = le nuage électronique se contracte autour du noyau
- l'électronégativité augmente (F plus attracteur, Li plus donneur)
(électronégativité : tendance qu'a un atome à capter un électron)

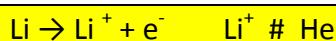
Lorsque l'on se déplace dans une Colonne :



- le nombre quantique principal augmente = on change de couche électronique
- l'énergie d'ionisation diminue car on est beaucoup plus éloigné du noyau
- la taille des atomes augmente ($Cs > Li$; $Br > F$)
- l'électronégativité diminue (Cl plus électro-attracteur que I)

Exemples :

Le Lithium a tendance à perdre son électron pour donner son ion Li^+ .



Le fluor a tendance à facilement accepter un électron ; il forme ainsi l'ion fluorure F^- .

Liaisons Chimiques

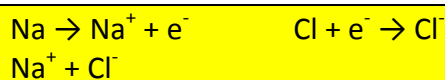


A retenir : Les gaz rares (colonne 18) sont pratiquement inertes. Chaque élément cherche à avoir la même configuration électronique que le gaz rare le plus proche de lui : les métaux alcalins (colonne 1) donneront donc facilement des cations monovalents (X^+), les métaux alcalino-terreux (colonne 2) des cations divalents (X^{2+}), les chalcogènes (colonne 16) des anions divalents (X^{2-}) et les halogènes (colonne 17) des anions monovalent (X^-).

Le principe d'électronégativité est très important en chimie, il permet d'expliquer les propriétés physico-chimiques et la réactivité des éléments. Pour les éléments les plus utilisés, on pourra retenir l'échelle d'électronégativité suivante : $F > O > Cl > N > Br > I > S > C > H$ (« foclénbrisch »).

2) Notion de liaison chimique ; liaison ionique, covalente, valence, règle de l'octet

Les liaisons ioniques :



Les liaisons covalentes :

Pour comprendre ce que sont et comment se forme des liaisons covalentes, il faut d'abord définir le terme valence. La valence d'un élément correspond au nombre de liaisons qu'il peut former avec d'autres éléments en fonction de leurs configurations électroniques.

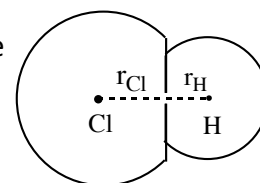
H, F, Cl, Br, I :	Monovalents
O :	Divalent
N :	Trivalent
C :	Tétravalent

Une liaison covalente résulte de l'interaction entre deux atomes : un doublet électronique localisé entre deux atomes est partagé par ces deux mêmes atomes et constitue la liaison chimique. On peut supposer que lorsqu'on approche deux atomes l'un de l'autre, on peut avoir des phénomènes d'attraction (noyau d'un atome et électrons de l'autre atome) et de répulsion (entre les deux nuages électroniques et entre les deux noyaux). A longue distance, les effets attractifs seront plus forts que les effets répulsifs. En ce rapprochant l'un de l'autre, les effets répulsifs finiront par être plus importants que les effets attractifs. Entre les distances où les atomes s'attirent et celles où ils se repoussent, il existe une distance où ces effets s'annulent pour conduire à une position d'équilibre dans laquelle les deux atomes ont tendance à ce placer et à rester : il y a alors interpénétration des nuages électroniques des deux atomes.

Exemple avec HCl

La distance entre les deux noyaux ou longueur de liaison est inférieure à la somme des rayons atomiques des deux atomes :

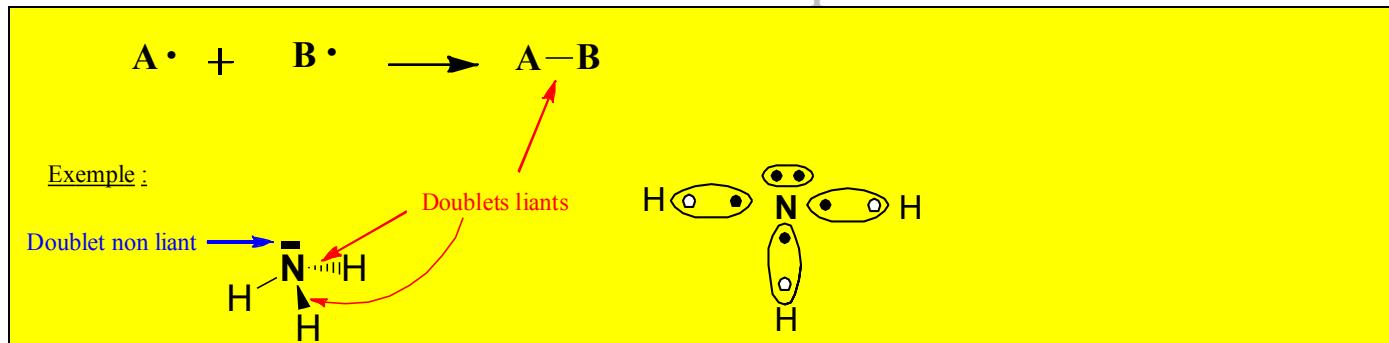
$$r_{Cl} = 0,18 \text{ nm}, r_H = 0,12 \text{ nm} \text{ et } l_{H-Cl} = 0,127 \text{ nm}$$



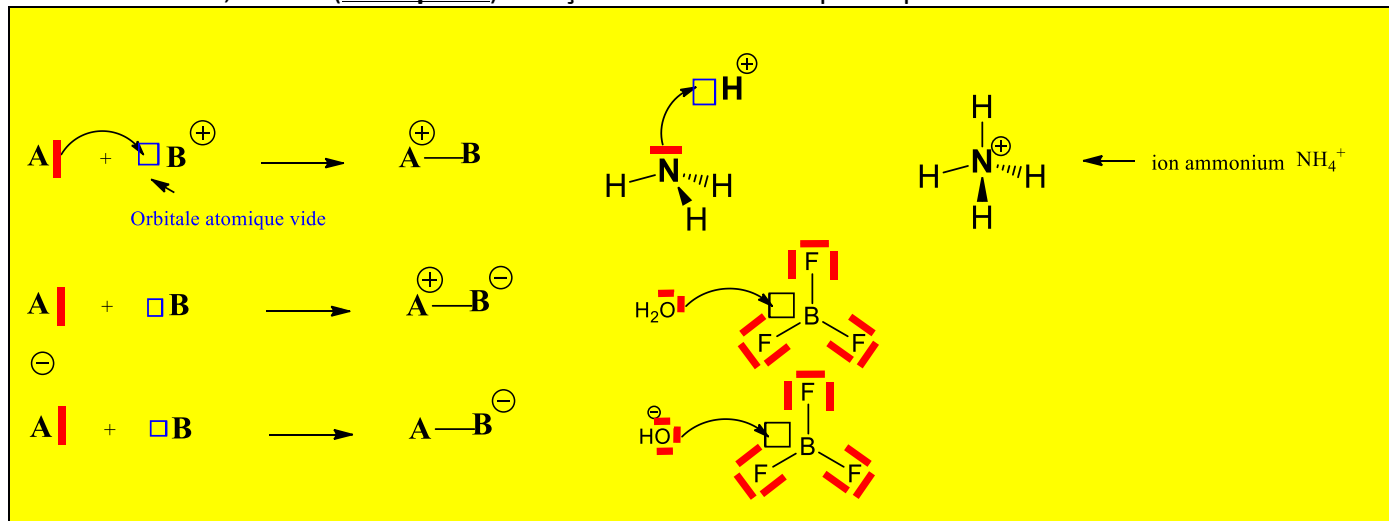
Comment peuvent se former des liaisons covalentes ?

1^{ère} façon : chaque atome fournit un électron de sa couche externe occupant seul une case quantique :

Liaisons Chimiques

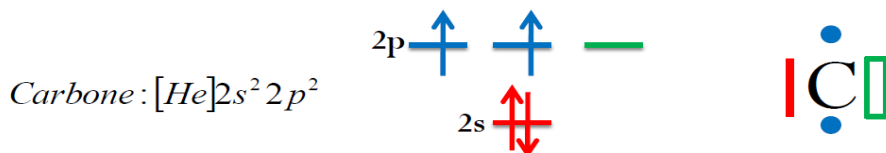


2^{ème} façon : l'un des deux atomes (**le donneur**) fournit un doublet électronique déjà formé dans sa couche externe, l'autre (**l'accepteur**) le reçoit dans une case quantique vide de sa couche externe :



Représentation de la structure électronique des molécules : la structure de Lewis (1920)

Dans les structures de Lewis, le symbole de l'élément représente le noyau et les électrons des couches internes. L'occupation complète d'une OA de valence est matérialisée par **un doublet** (= doublement occupée), l'occupation d'une OA par un seul électron par **un singulet** (= simplement occupée) et une OA vide par **une lacune**.



Les structures de Lewis se déduisent grâce à des règles simples :

Règle 1 : Dessiner le squelette de la molécule en formant le maximum de liaisons.

Règle 2 : Compter le nombre d'électrons de valence de chaque atome et compléter sa structure si besoin pour obtenir la structure électronique du gaz rare le plus proche soit $8 e^-$: c'est la Règle. Dans le cas de l'hydrogène, il ne peut avoir plus de $2 e^-$: c'est la règle du duet).

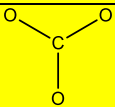
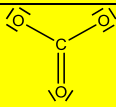
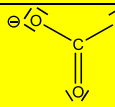
Règle 3 : On supposera alors que chacune des liaisons covalentes correspond à deux électrons appariés avec un partage équitable entre chaque atome = pour une simple liaison, chaque atome apporte $1 e^-$: on obtient alors le nombre d'électrons propres (ep) de chaque atome. On compare ce nombre à celui des électrons de valence (ev) et on en déduit la charge propre à chaque atome. Si $ev - ep = 1$ alors on a

Liaisons Chimiques

une charge +, si $ev-ep = -1$, on a une charge – et si $ev-ep = 0$, il n’y a pas de charge. La charge globale de la molécule est alors égale à la somme des charges propres de chaque atome.

Règle 4 : les charges doivent être situées de préférence sur les atomes en concordance avec leur électronégativité et on essayera d’avoir une séparation des charges opposées minimale.

Exemple : détermination de la structure de Lewis de CO_3^{2-}

1. Dessiner le squelette de la molécule	2. Faire respecter la règle de l’octet / duet	3. Détermination des charges	4. Finalisation de la structure de Lewis
			

Néanmoins, cette représentation ne permet pas de mettre en évidence que toutes les liaisons ne sont pas équivalentes d’un point de vue énergétique :

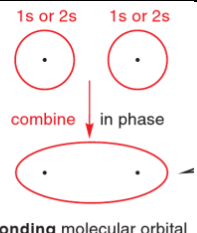
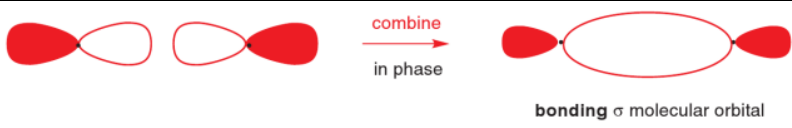
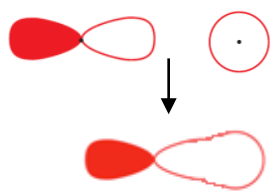

3) Construction des liaisons chimiques à partir des orbitales atomiques : liaison σ , liaison π

Pour la plupart des éléments utilisés en chimie organique, les électrons sont compris dans des OA s et p. Lors de l’approche de 2 atomes, on peut matérialiser une liaison covalente par le recouvrement d’OA en phase et donnant lieu à la formation à une orbitale moléculaire (OM) liante = les $2e^-$ mis en jeu sont la plupart du temps entre les 2 noyaux des atomes considéré :



Par recouvrement orbitalaire, on peut former 2 types différents de liaison :

- des liaisons σ correspondant à un recouvrement axial de 2 orbitales atomiques donnant une OM σ symétrique selon l’axe internucléaire.
- une liaison π correspondant à est un recouvrement latéral de 2 orbitales atomiques p donnant une OM π comportant un plan nodal contenant l’axe internucléaire.

Recouvrement σ s + s  <p style="text-align: center;">bonding molecular orbital</p>	Recouvrement σ s + p  <p style="text-align: center;">bonding σ molecular orbital</p>
Recouvrement σ p + p 	Recouvrement π p + p  <p style="text-align: center;">bonding π molecular orbital</p>

D’un point de vue énergétique, les liaisons π sont plus faibles que les liaisons σ : $E_\sigma = 450 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $E_\pi = 272 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

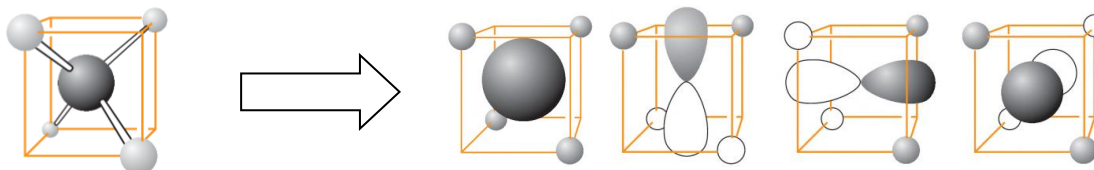
Si 2 OA de 2 atomes peuvent se combiner pour créer une liaison chimique, les OA d’une même couche électronique d’un même atome peuvent également se combiner pour donner naissance à des OA hy-

Liaisons Chimiques

brides (OAH). C'est ce phénomène, appelé **hybridation**, qui peut nous permettre d'expliquer la géométrie de certaines molécules.

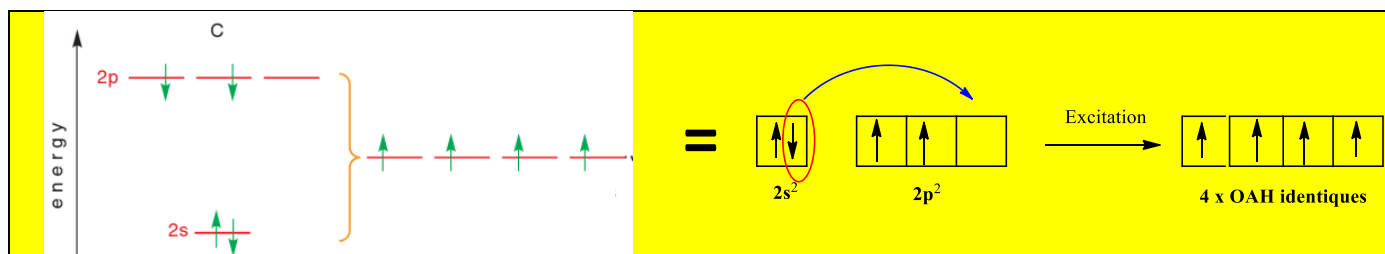
4) Hybridation des orbitales atomiques

En effet, sans hybridation, comment, par exemple, rendre compte de la formation du méthane (CH_4) alors que dans l'état fondamental le carbone est $1s^2 2s^2 2p^2$? Comment expliquer alors que les 4 liaisons formées avec chaque hydrogène sont identiques ?

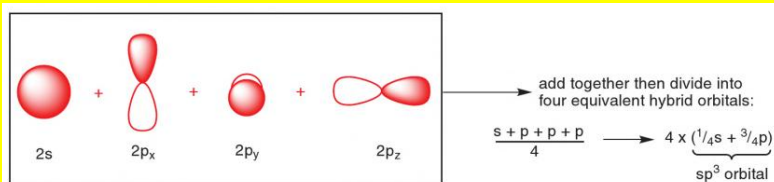


La molécule de méthane forme un tétraèdre régulier avec des longueurs de liaisons (109 pm) et des angles ($109,5^\circ$) entre chaque liaison identiques. Elle provient d'une combinaison des différentes OA de la couche de valence du carbone. En effet, si on regarde ces OA sans tenir compte de leur remplissage, C possède 1 OA 2s et 3 OA 2p perpendiculaires entre elles. Même si les OA 2p ne pointent pas vers les atomes d'hydrogène, on peut avoir un recouvrement latéral avec les OA 1s des H si elles ont la bonne phase.

Pour former du méthane, il faut donc avoir un atome de carbone dans un état tel qu'on puisse combiner ses 4 OA de valence (1 OA 2s et 3 OA 2p) et que sa configuration électronique soit équivalente à 4 électrons célibataires sinon on ne peut former 4 liaisons identiques avec 4 atomes d'hydrogène.

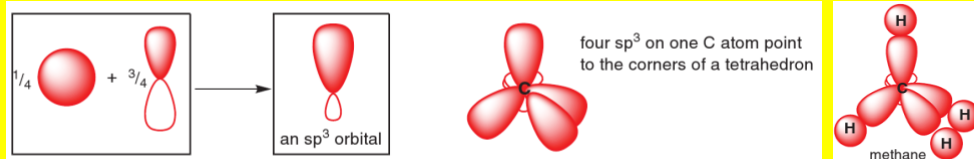


On doit avoir un système dégénéré (= 4 OA de même E) : il y a donc abaissement du niveau des OA 2p et augmentation de l'OA 2s. On peut modéliser cet état par une excitation qui promeut $1e^-$ de l'OA 2s dans l'OA 2p vide et qui aligne les niveaux des 4 OA pour donner 4 OAH identiques et monooccupées : le carbone peut alors faire quatre liaisons identiques. La forme et l'orientation des ces OAH est la suivante :



Comme on combine 1 OA s avec 3 OA p, on appellera les OAH formées des OA sp^3 : sp car combinaison d'OA s et p, 3 car on utilise 3 OA p. Comme on combine 4 OA, on doit former 4 OAH.

Forme des OAH sp^3 :



Pour tout atome, en combinant certaines OA, on peut former de nouvelles OAH qui permettent d'être en accord avec la géométrie observée des molécules.

GEOMETRIE DES FONCTIONS CHIMIQUES ET LOCALISATION DES ELECTRONS

5) Les trois principales géométries des molécules organiques

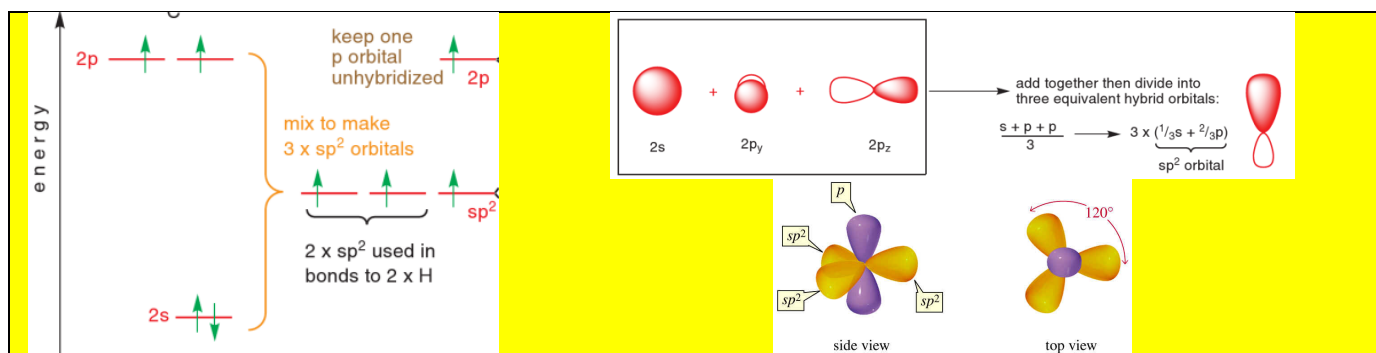
Géométrie tétraédrique : hybridation sp^3

En mélangeant **3** orbitales 2p et **1** orbitale 2s, cela va donner **4** OAH de type sp^3 .

D'après ce qui précède, la géométrie est alors tétraédrique et l'angle « idéal » entre les 4 OAH sp^3 est de $109,5^\circ$. Un atome hybridé sp^3 peut alors former 4 liaisons σ avec ses OAH sp^3 .

Géométrie trigonale plane : hybridation sp^2

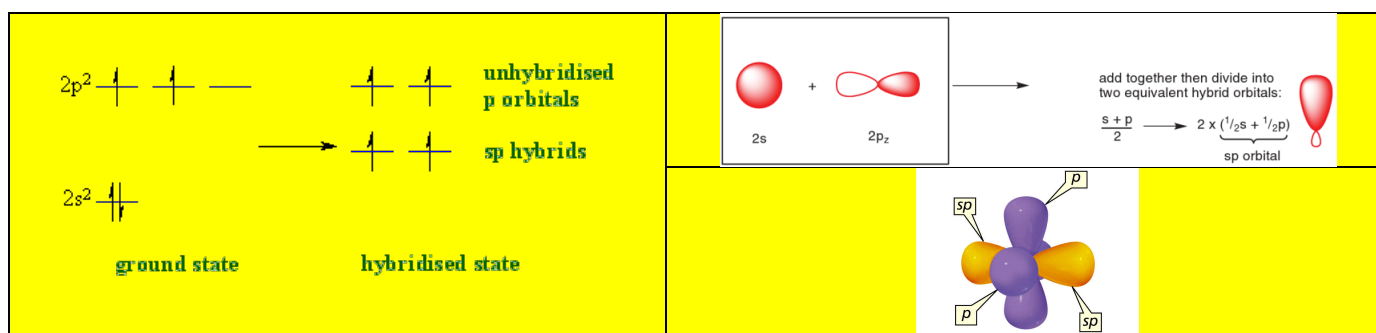
En combinant **2** OA p et **1** OA s, cela donne **3** OAH de type sp^2 et il reste **1** OA p dite « p pure ».



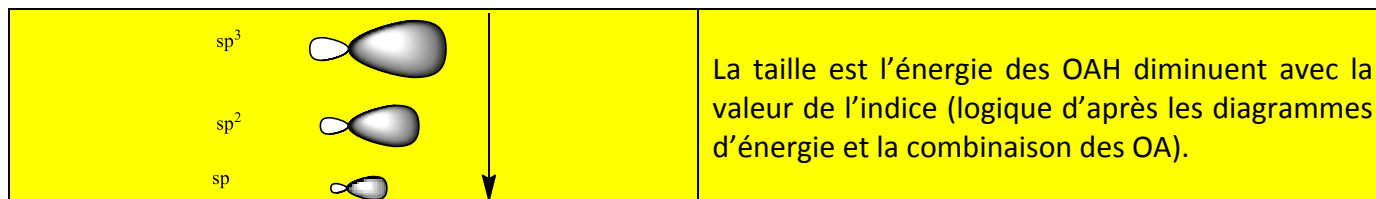
La configuration est trigonale plane, l'angle « idéal » entre les 3 OAH sp^2 est de 120° . L'orbitale p pure va se positionner de façon à gêner au minimum les autres OA, d'où l'angle de 90° par rapport aux OAH sp^2 . Un atome hybridé sp^2 peut former 3 liaisons σ avec ses OAH et une liaison π avec son OA p pure.

Géométrie linéaire : hybridation sp

En combinant **1** OA p et **1** OA s, cela donne **2** OAH de type sp et il reste **2** OA p pure.



La configuration est linéaire, l'angle entre les 2 OAH sp est de 180° . Les 2 OA p pures sont placées de façon à minimiser la gêne avec les 2 OAH sp d'où l'angle de 90° entre-elles et également 90° avec les OAH sp. Un atome hybridé sp peut former 2 liaisons σ avec ses OAH et 2 liaisons π avec ses OA p pure.



La taille est l'énergie des OAH diminuent avec la valeur de l'indice (logique d'après les diagrammes d'énergie et la combinaison des OA).

Liaisons Chimiques

A retenir : C'est la géométrie de la molécule qui impose l'hybridation des atomes et non l'inverse.

Liaisons Chimiques

Relation entre géométrie des molécules et hybridation :

