

## 1<sup>ère</sup> partie : L'atome

- Chap. I : Structure de l'atome
- Chap. II : Les spectres atomiques  
Cas de l'atome d'hydrogène et des hydrogénoïdes
- Chap. III : Le modèle quantique de l'atome  
Bases de la mécanique quantique
- Chap. IV : Les atomes polyélectroniques
- Chap. V : Tableau périodique - propriétés

## 2<sup>ème</sup> partie : Les liaisons chimiques

- Chap. I : La liaison de covalence  
Modèle de Lewis de la covalence
- Chap. II : La géométrie des molécules par la méthode de la VSEPR
- Chap. III : Approche quantique de la liaison de covalence  
Théorie de l'hybridation
- Chap. IV : La liaison métallique - les cristaux métalliques
- Chap. V : La liaison ionique - les cristaux ioniques

1

## Chap. I : La liaison de covalence

Rappel: les électrons de valence, les électrons de cœur

**Electrons de valence** : électrons dont le nombre quantique principal  $n$  est le plus élevé ou qui appartiennent à une sous-couche en train de se remplir

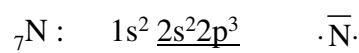
Les autres électrons sont les **électrons de cœur**

Ex :  ${}_7\text{N} : 1s^2 \underline{2s^2 2p^3} \rightarrow 5$  électrons de valence

### La représentation de LEWIS des éléments chimiques

→ Autour du symbole de l'élément chimique **on ne représente que les électrons de valence**

- Une paire d'électrons est symbolisée par un **tiret**
- un électron célibataire par un **point**
- une case quantique vide... non représentée



2

## Chap. I : La liaison de covalence

Donner la représentation de Lewis de:

H ( $Z = 1$ )

O ( $Z = 8$ )

$O^{2-}$

Na ( $Z = 11$ )

$Na^+$

Cl ( $Z = 17$ )

Remarque: les éléments d'une même colonne sont représentés de la même façon car ils ont la même configuration électronique externe !

3

## Chap. I : La liaison de covalence

### I.1. Le Modèle de Lewis de la liaison de covalence localisée

#### I.1.a. Définition

La **liaison de covalence**:

→ résulte de la mise en commun, par 2 atomes, d'une paire d'électrons (doublet)

→ Elle est représentée par un **tiret**

Cette mise en commun d'une paire d'électrons résulte d'un recouvrement d'O.A.

→ la **liaison de covalence** est donc une **liaison dirigée**

4

## Chap. I : La liaison de covalence

### I.1.b. La règle de l'octet

Les liaisons de covalence sont obtenues par **mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons**, de telle sorte qu'après cette opération chaque atome obtienne une **couche externe de même configuration électronique (  $ns^2 np^6$  )** que le gaz rare qui le suit

→ **Chaque atome possède alors 8 électrons de valence**

Remarque: Cette règle doit être adaptée pour l'hydrogène, qui adopte la configuration de l'hélium  $1s^2$  et qui donc ne peut s'entourer que de 2 électrons de valence

5

## Chap. I : La liaison de covalence

### I.1.c. La liaison de covalence ordinaire

Chaque atome apporte un des électrons célibataires de sa couche externe pour établir la mise en commun du doublet



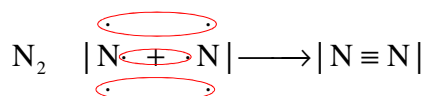
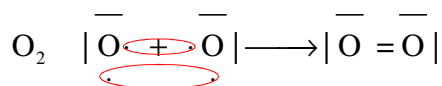
- Éléments **monovalents** (1 électron non apparié)  
→ ne peuvent former **qu'une seule liaison covalente** ordinaire  
ex :  $H_2$ ,  $Cl_2$  et  $HBr$  (vérifier la règle de l'octet, sauf pour  $H_2$ )

- Si l'atome a **plusieurs électrons célibataires**  
→ il peut former **plusieurs liaisons de covalence** ordinaire  
ex: l'oxygène dans  $H_2O$ , l'azote dans  $NH_3$

6

## Chap. I : La liaison de covalence

- Quand 2 atomes possèdent plusieurs électrons célibataires  
 → ils peuvent **mettre en commun plusieurs doublets**:  
 → **liaisons double** ou **triple** (liaisons de covalence multiples)



7

## Chap. I : La liaison de covalence

En pratique certains atomes ont un comportement plus complexe

Exemple :  ${}_6\text{C}$

en théorie :  $2s^2 2p^2$   $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$

→ deux électrons célibataires peuvent être impliqués dans une liaison covalente

**Dans des milliers de molécules** : «  $2s^1 2p^3$  »  $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$

→ 4 électrons célibataires

→ il y a « activation » de l'atome de carbone

Activation qui nécessite de l'énergie mais qui est largement compensée par la formation des liaisons

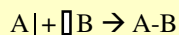
Exemple : molécule  $\text{CH}_4$

8

## Chap. I : La liaison de covalence

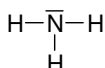
### I.1.d. La liaison de coordination

L'un des 2 atomes (**le donneur**) fournit un doublet déjà constitué dans sa couche externe. L'autre (**l'accepteur**) reçoit ce doublet dans une case quantique vide de sa couche externe



Exemple:

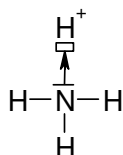
1)  $\text{NH}_3$



2)  $\text{H}^+ \quad \square \text{H}^+$

→ Dans la molécule  $\text{NH}_4^+$ , l'atome d'azote va donner son doublet au proton  $\text{H}^+$

$\text{NH}_4^+$



L'atome N est alors le donneur et  $\text{H}^+$  l'accepteur

Une fois établie, ce type de liaison ne diffère pas de la liaison covalente ordinaire

9

## Chap. I : La liaison de covalence

### I.1.e. Le phénomène d'hypervalence

Certains éléments à partir de la 3<sup>ème</sup> période (S, P, Cl) et au delà peuvent regrouper autour d'eux plus de 8 électrons (utilisation des O.A. d)

→ En dépassant 8 électrons, ils transgressent la règle de l'octet

→ On dit qu'ils sont en **hypervalence**

Exemple: phosphore dans  $\text{PCl}_5$

**Attention:**

En aucun cas les éléments de la seconde période ne doivent dépasser l'octet

Il n'y a pas d'hypervalence possible pour les éléments de la 2<sup>ème</sup> période

10

## Chap. I : La liaison de covalence

### I.1.f. Les acides et les bases de Lewis

- Les molécules dont les atomes possèdent des lacunes électroniques sont appelés **acides de Lewis** (composé susceptible de capter un doublet d'électrons)

exemple:  $\text{AlCl}_3$

- Les molécules dont les atomes possèdent des doublets libres non liants sont appelés **bases de Lewis** (composé susceptible de céder un doublet d'électrons)

exemple:  $\text{NH}_3$

Une réaction acide-base de Lewis :

→ réaction d'échange de doublet électronique

11

## Chap. I : La liaison de covalence

### I.1.g. Notion de charge formelle

Un atome porte une charge dite formelle lorsqu'il est entouré d'un nombre d'électrons différent de celui qu'il possède à l'état isolé neutre

$$n \text{ (charge formelle)} = n_i - n_l$$

$n_i$ , le nombre d' $e^-$  de valence dans l'état isolé

$n_l$ , le nombre d' $e^-$  de valence de l'atome à l'état lié

⚡ Pour le calcul de  $n_l$ , tenir compte qu'un doublet liant étant partagé il ne donne qu'un électron par atome

Remarque : La valence d'un élément dépend de sa charge formelle

Exemple : calcul de charge formelle pour l'azote et l'oxygène dans  $\text{HNO}_3$

12

## Chap. I : La liaison de covalence

### I.1.h. La polarisation de la liaison de covalence

#### i) Notion de moment dipolaire

- Quand deux atomes liés sont identiques (ou que leurs électronégativités sont équivalentes) les e- de liaisons se partagent équitablement entre les deux atomes.

- Quand les deux atomes ont des électronégativités différentes, le (ou les) doublet(s) de liaison de covalence tend à se rapprocher de l'atome le plus électronégatif.

⇒ Une charge partielle  $+\delta$  apparaît sur l'atome le moins électronégatif et une charge partielle  $-\delta$  sur l'atome le plus électronégatif, avec  $\delta < e$

Exemple :  $\text{H}^{+\delta} - \text{Cl}^{-\delta}$

13

## Chap. I : La liaison de covalence

Séparation partielle de charge ⇒ moment dipolaire permanent :  $\vec{\mu} = q \vec{d}$

Avec :  $q = \delta e$  et  $d$  la distance entre les 2 charges partielles (= distance entre les 2 noyaux atomiques) avec  $0 \leq \delta \leq 1$

Le vecteur est conventionnellement orienté (pour les Physiciens) de la charge partielle  $-\delta$  vers la charge partielle  $+\delta$

Unité du moment dipolaire (S.I.) :  $q$  est en Coulomb,  $d$  est en m et  $\mu$  en C.m.

Autre unité: le DEBYE :  $1 \text{ D} = 3,33 \times 10^{-30} \text{ C.m.}$

Quand cette séparation de charge est totale ( $\delta = 1$ ), on obtient alors 2 ions

Exemple :  $\text{H}^+ + \text{Cl}^- \Rightarrow$  liaison ionique

→ moment dipolaire totalement ionisé :  $\vec{\mu} = e \vec{d}$

14

## Chap. I : La liaison de covalence

### ii) Pourcentage ionique d'une liaison de covalence

Quand la liaison est partiellement ionisée elle présente un % ionique partielle

$$\% \text{ionique} = \frac{\text{moment dipolaire réel permanent}}{\text{moment dipolaire totalement ionisé}}$$

Exemple: calcul du pourcentage de caractère ionique de la liaison dans LiF et HF

### iii) Additivité vectorielle des moments dipolaires

Plusieurs liaisons de covalence donnant des liaisons polarisées, le **moment dipolaire résultant** de la molécule s'obtient par **addition vectorielle des différents moments dipolaires**

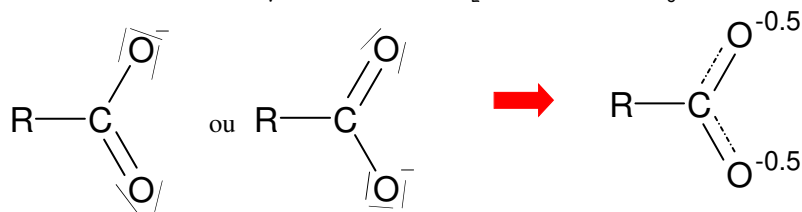
15

## Chap. I : La liaison de covalence

### I.2. Le phénomène de la mésomérie - la liaison de covalence délocalisée

Pour un certain nombre d'espèces, il est possible d'écrire plusieurs structures de Lewis (aussi plausibles les unes que les autres)  
Ces structures ont un nombre total d'électrons de valence identiques mais qui peuvent être répartis de manière différente sur les différents atomes

Ex : ion carboxylate  $\text{R-COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R-COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$



Permutation des deux oxygènes

La structure est intermédiaire  
(Hybride de résonance)

16



## Chap. I : La liaison de covalence

### Les règles de la mésomérie:

- 1) On ne déplace que des **doublets électroniques** (exceptionnellement un électron célibataire)
- 2) Le **nombre total d'électrons de valence** reste **le même** dans toutes les formes mésomères
- 3) Toutes les formes mésomères sont **géométriquement identiques**
- 4) Les formes mésomères qui respectent la **règle de l'octet** ont un **poids statistique nettement plus important**
- 5) Plus une molécule ou un ion présente de formes mésomères, plus le phénomène de résonance est important, plus sa stabilité est grande. **La délocalisation des électrons de valence sur l'ensemble du composé renforce la stabilité**  $\Rightarrow$  favorise la formation du composé (énergie de résonance)

17