

**FICHE DE COURS N°2**

**ATOMISTIQUE  
LIAISON CHIMIQUE 2**

**CHIMIE**

**UNIVERSITÉ DE PARIS**

ANNÉE 2021-2022 - PATRICK RAZON



# Atomistique – Liaison chimique 2

## Table des matières

<b>1. La liaison chimique</b>	p.3
1.1.Le modèle de Lewis (molécules non conjuguées)	p.3
1.2.La théorie de Gillespie	p.4
1.3.Modèle quantique : liaison chimique et théorie des OM	p.6
1.4.Théorie de l'hybridation	p.9
1.5.Molécules à électrons délocalisés : mésomérie (résonnance)	p.12
<b>2. La polarisation des liaisons</b>	p.15
<b>3. Interactions solutés – solvant</b>	p.15
<b>4. Les effets électroniques</b>	p.16
4.1.Les effets inductifs	p.16
4.2.Les effets mésomères	p.16
4.3.Propriétés globales des effets électroniques	p.17

# ATOMISTIQUE – LIAISON CHIMIQUE

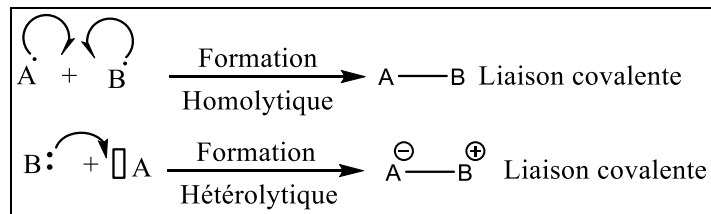
## 1. La Liaison chimique

### 1.1. Le modèle de Lewis (molécules non conjuguées)

Une liaison est possible si elle permet d'abaisser l'énergie du système.

Le modèle de Lewis suppose que :

- La liaison chimique entre un atome A et un atome B se forme par la mise en commun de deux électrons de valence entre A et B :
  - Soit A et B apportent chacun un électron : il se forme une liaison simple entre A et B. **Cette liaison est dite covalente.**
  - Soit, par exemple, B apporte la totalité du doublet d'électron qu'il place dans une **orbitale atomique vacante (lacune électronique)** de A : il se forme une liaison simple entre A et B.



- La mise en commun de **deux doublets** d'électrons conduit à une **liaison double** ; la mise en commun de **3 doublets** d'électrons conduit à une **liaison triple**.
- Dans le cas de **deux atomes d'électronégativités différentes**, la **liaison covalente est polarisée** (polaire) : le doublet d'électrons de liaison est plus proche de l'atome le plus électronégatif. On dit que la liaison acquiert **un caractère ionique partiel**.
- Dans le cas d'une **forte différence d'électronégativité** ( $> 2$  unités d'électronégativité), la liaison **devient ionique** (perte du caractère covalent). Le doublet d'électrons appartient à l'atome le plus électronégatif : il acquiert un caractère anionique. L'autre atome acquiert un caractère cationique : ex = NaCl, KCl, LiCl...
- **Les donneurs de doublet sont qualifiés de bases de Lewis.**
- **Les accepteurs de doublet (porteurs d'une lacune électronique) sont des acides de Lewis.**
- Les atomes s'assemblent de façon à ce que leur couche de valence se sature en suivant la **règle de l'octet**. Ils acquièrent ainsi la configuration électronique d'un gaz rare donc le système gagne en stabilité.

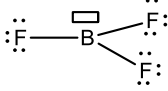
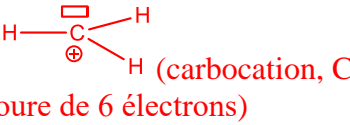
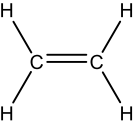
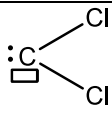
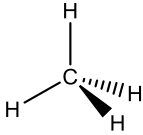
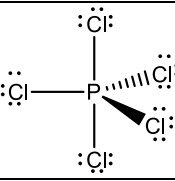
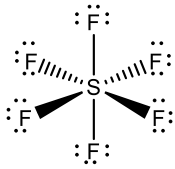
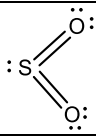
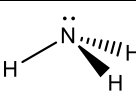
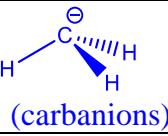
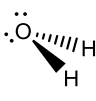
On retiendra en particulier que :

- Les éléments de la deuxième période C, N, O, F suivent le plus souvent la règle de l'octet et ne s'entourent **jamais de plus de 8 électrons**.
- Les éléments de la troisième période suivent fréquemment la règle de l'octet mais **peuvent parfois s'entourer de plus de 8 électrons**. 18 électrons sont possibles mais en fait **12 électrons au maximum**. Ce phénomène est lié à l'**existence d'orbitales 3d vides**. Ainsi :
  - Le phosphore (P, Z = 15) peut faire jusqu'à 5 liaisons = peut s'entourer au plus de 10 électrons
  - Le soufre (S, Z = 16) peut faire jusqu'à 6 liaisons = peut s'entourer au plus de 12 électrons
- Le modèle de Lewis reste limité car :
  - ❖ Il ne donne aucune information sur les niveaux d'énergie des électrons
  - ❖ Il ne donne aucune information sur les orbitales qui contiennent les électrons
  - ❖ Il n'explique pas l'existence de toutes les molécules ou bien il ne les décrit pas correctement :
    - ✚ N'explique pas l'existence de  $H_2^+$
    - ✚ N'explique pas que  $O_2$  soit en même temps paramagnétique et caractérisée par une liaison double O=O
  - ❖ Il n'explique pas la géométrie des molécules

## 1.2. La théorie de Gillespie (VSEPR : Valence Shell Electron Pair Repulsion)

La théorie de Gillespie permet de prévoir la géométrie des **molécules composées d'atomes du bloc s et / ou du bloc p** (donc ni *d* ni *f*).

- Cette théorie propose que les paires électroniques liantes (L) et non liantes (E) de la couche de valence s'organisent dans l'espace de façon à minimiser les répulsions électroniques.
- Les doublets liants étant **localisés** entre deux atomes, ils sont **moins encombrant** que des doublets non liants donc moins de répulsions.

Molécule type (A = atome central, L = ligand, E = paire non liante)	Géométrie et angle de liaison	Exemple
$AL_2$	Linéaire, $180^\circ$	$:\ddot{O}=\text{C}=\ddot{O}:$
$AL_3$	Triangulaire plan, $120^\circ$	  
$AL_2E$	Trigonale plan (angle $< 120^\circ$ )	 <p>Dichlorocarbène (1 doublet + 1 lacune) : le carbone s'entoure de 4 électrons = ne suit pas la règle de l'octet</p>
$AL_4$	Tétraédrique $109^\circ$	
$AL_5$	Bipyramide à base triangulaire angles $120^\circ$ et $90^\circ$	
$AL_6$	Octaédrique (ou bipyramide à base carrée), angles $90^\circ$	
$AL_2E$	Plan coudé, angle $< 120^\circ$ La répulsion due à la paire non liante referme l'angle OSO	
$AL_3E$	Tétraédrique, angle $< 109^\circ$ La répulsion due à la paire non liante referme l'angle HNH	  <p>(carbanions)</p>
$AL_2E_2$	Tétraédrique, angle $< 109^\circ$ Les répulsions dues aux paires non liantes referment l'angle HOH	

• Pour les liaisons multiples, le deuxième atome compte comme 1 atome voisin

• Plus les liaisons sont multiples, plus elles sont solides et courtes.

• **Attention** : énergétiquement, une liaison double n'est pas égale à deux liaisons simples ( $C - C = -347 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $C=C = -615 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

• **Attention** : l'existence d'une lacune électronique dans une molécule n'implique pas forcément la présence d'une charge positive. Et la présence d'une charge positive n'implique pas toujours la présence d'une lacune électronique

### 1.3. Modèle quantique : liaison chimique et théorie des orbitales moléculaires (OM)

- Une orbitale moléculaire définit une région de l'espace dans laquelle la probabilité de trouver un électron est 95%.
- Comme pour les orbitales atomiques, les orbitales moléculaires sont définies par une fonction d'onde  $\Psi$  qui n'a pas de sens physique. C'est  $\Psi^2$ , densité de probabilité qui est utilisé.
- Les orbitales moléculaires s'obtiennent par combinaisons linéaires des **orbitales atomiques de valence** (fonctions d'ondes  $\Psi$ ) des atomes constitutifs.
- Les orbitales atomiques combinées doivent avoir la **même symétrie et des énergies voisines**.

Par exemple, pour une molécule constituée de 4 atomes différents A, B, C et D, on a :

$$\Psi_{OM} = C_A \Psi_A + C_B \Psi_B + C_C \Psi_C + C_D \Psi_D$$

$C_A, C_B, C_C, C_D$  sont des coefficients qui dépendent de l'électronégativité des atomes.

- Une **orbitale moléculaire existe même en absence d'électron**.
- Une orbitale moléculaire ne peut pas contenir plus de deux électrons. Si deux électrons sont effectivement présents, ils ont des spins antiparallèles.
- **La théorie des orbitales moléculaires permet d'expliquer et de prévoir l'existence des molécules.**

#### 1.3.1. Notion d'orbitale moléculaire liante et d'orbitale moléculaire anti-liante

Lors de la combinaison de deux orbitales atomiques de deux atomes A et B, les fonctions d'ondes peuvent :

- Soit se combiner **en phase** pour former une **orbitales moléculaire liante** : dans ce cas elles s'ajoutent et  $\Psi_{OM}^2 = (\Psi_A + \Psi_B)^2 = \Psi_A^2 + \Psi_B^2 + 2\Psi_A\Psi_B$
- Soit se combiner **en opposition de phase** pour former une **orbitale moléculaire anti-liante** : dans ce cas elles se retranchent et  $\Psi_{OM}^2 = (\Psi_A - \Psi_B)^2 = \Psi_A^2 + \Psi_B^2 - 2\Psi_A\Psi_B$  : **formation d'un plan nodal**
- **La combinaison de deux orbitales atomiques conduit toujours à la formation d'une orbitale moléculaire liante et d'une orbitale moléculaire anti-liante.**
  - $\Psi_A^2$  est la densité de probabilité de présence autour du noyau A
  - $\Psi_B^2$  est la densité de probabilité de présence autour du noyau B
  - $2\Psi_A\Psi_B$  est la densité de probabilité de **présence entre les noyaux A et B** : cette probabilité est **élevée pour l'orbitale liante (combinaison en phase)** et **faible pour l'orbitale anti-liante (combinaison en opposition de phase)**

#### 1.3.2. Les deux types de recouvrement d'orbitales atomiques

Les conditions d'énergie et de symétrie imposées pour la combinaison des orbitales conduisent à considérer trois types de combinaisons :

# MERCI D'AVOIR CONSULTÉ CET EXTRAIT DE POLYCOPIÉ !

Si l'accompagnement du CPCM  
t'intéresse, clique sur le bouton ci-dessous  
pour compléter ton dossier d'inscription  
en ligne.



**JE M'INSCRIS**