

CH-110 Chimie Générale Avancée I

Prof. A. Steinauer angela.steinauer@epfl.ch

# Liaison ionique

Topic 2A

Mardi dernier: Topic 2A.1 Les ions que forment les atomes

Mardi dernier: Topic 2A.2 Symboles de Lewis

Mardi dernier: Topic 2A.3 L'énergétique de la formation des liaisons ioniques

Mardi dernier (à suivre): Topic 2A.4 Interactions entre ions

POURQUOI AVEZ-VOUS BESOIN DE CONNAÎTRE CETTE MATIÈRE ?

QUE DEVEZ-VOUS DÉJÀ SAVOIR ?

- · L'un des principaux types de liaison dans les composés.
- Configurations électroniques des atomes à plusieurs électrons (Thème 1E)
- Énergie potentielle, nature de l'interaction coulombienne entre charges (Fondamentaux A)
- Rayon ionique, énergie d'ionisation et affinité électronique (Thème 1F)

## Interactions entre les ions

Topic 2A.4

#### 2A.4 Interactions entre les ions

## Mardi dernier: Énergie potentielle de Coulomb de deux ions individuels

$$E_{p,12} = \frac{(z_1 e) \times (z_2 e)}{4\pi \varepsilon_0 r_{12}} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi \varepsilon_0 r_{12}}$$

- $z_1e$ : charge de l'ion 1 avec e, la charge fondamentale
- $z_2e$ : charge de l'ion 2
- $r_{12}$ : distance entre les centres des deux ions
- $\epsilon_0$ : la constante diélectrique

**Remarque** : le nombre de charge, z, est positif pour les cations et négatif pour les anions, et la charge d'un ion est ze, où e est la charge fondamentale. Cependant, les chimistes se réfèrent presque toujours à z lui-même comme étant la charge et parlent d'une charge de +1, -1, etc. En d'autres termes, les chimistes se réfèrent généralement à la charge comme à des **multiples de la charge fondamentale.** 

#### 2A.4 Interactions entre les ions

#### Mardi dernier: Energie potentielle dans un réseau 3D d'ions avec différentes charges

· Chaque ion d'un solide ionique est attiré par tous les ions de charge opposée et repoussé par tous les autres ions de charge identique.

$$E_p = A \times \frac{N_A z_1 z_2 e^2}{4\pi \varepsilon_0 d}$$

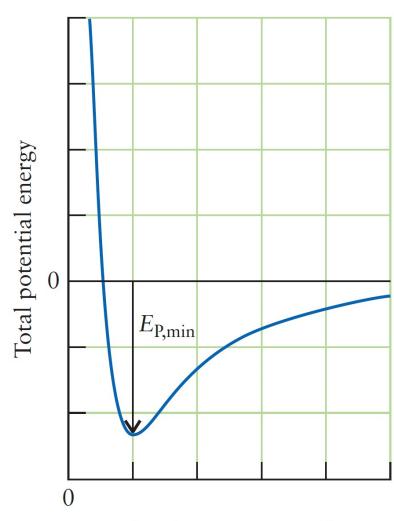
- · Notez que  $z_1z_2$  est **négatif**, car les ions ont des charges opposées.
- Le facteur A est un coefficient numérique appelé **constante de Madelung**, sa valeur dépend de la façon dont les ions sont disposés les uns par rapport aux autres (voir **le sujet 3G**)
- L'énergie potentielle est **fortement négative** lorsque les ions sont fortement chargés (grandes valeurs de z) et lorsque la séparation entre eux est faible (petites valeurs de d)

#### Energie potentielle d'interaction

- L'énergie potentielle devient **plus négative** lorsque la séparation(d) **diminue**
- Dès que les ions entrent en contact : les effets répulsifs entre voisins deviennent importants : l'énergie augmente rapidement à nouveau.
- La contribution répulsive à l'énergie potentielle augmente rapidement lorsque la séparation diminue :

$$E_p^* \propto e^{-\frac{d}{d^*}}$$
 avec  $d^*$  une constante (généralement 34.5 pm)

L'énergie totale est la somme de  $E_p$  et  $E_p^*$  et passe par un minimum lorsque les ions se rapprochent, puis augmente brusquement à nouveau lorsqu'ils sont très proches (**Fig. 2A.10**).



Lattice parameter, d

### 2A.3: L'énergétique de la formation de liaisons ioniques

#### Résumé

Les solides ioniques ont généralement des points de fusion élevés et sont cassants. L'énergie du réseau d'un solide ionique est élevée lorsque les ions sont petits et fortement chargés.

### Les compétences que vous maîtrisez sont la capacité de

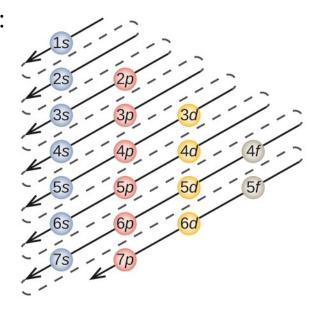
- Écrire la configuration électronique d'un ion.
- Rendre compte de la formation des ions en termes d'énergie d'ionisation, d'affinité électronique et d'interactions électrostatiques entre eux.
- Prédire la formule chimique d'un composé ionique et dessiner son unité de formule en utilisant les symboles de Lewis
- Rendre compte de l'origine et de la grandeur de l'énergie du réseau.

Résumé: Vous avez appris que dans la liaison ionique, les électrons sont transférés d'un atome à un autre et que les modèles de formation de liaison ionique peuvent être représentés par des unités de formule basées sur des symboles de Lewis. Vous avez vu que plus la charge est élevée et plus l'ion est petit, plus l'énergie diminue lorsqu'un solide ionique se forme à partir d'atomes largement séparés.

### Questions des étudiants

# Existe-t-il un moyen simple de se souvenir de l'ordre des orbitales dans le principe de construction ?

- 1. Regardez le tableau périodique
- Suivez cette astuce :



#### Figure source:

https://wisc.pb.unizin.org/minimisgenchem/chapter/electron-configurations-orbital-box-notation-m7q7/

#### Questions des étudiants

Voici une autre image pour vous montrer les énergies relatives des orbitales vides.

Soyez conscient que les énergies changent après le remplissage des orbitales. Par exemple, les orbitales nd seront plus basses que leurs orbitales (n+1)s après le remplissage.

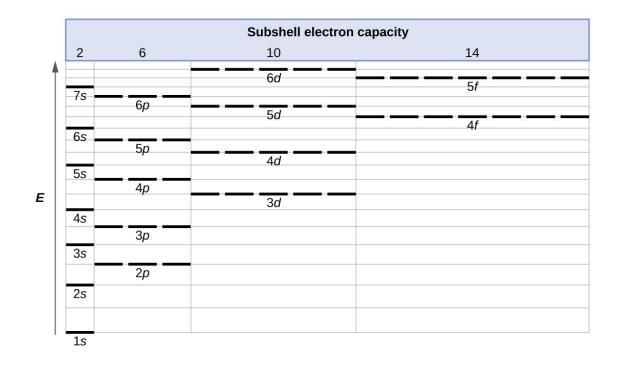


Figure source:

https://wisc.pb.unizin.org/minimisgenchem/chapter/electron-configurations-orbital-box-notation-m7q7/

#### Questions des étudiants

Quelle est la définition des "électrons de valence" ? Par exemple, quels sont les électrons de valence de l'iodure ? Incluons-nous les orbitales 4d remplies dans la couche de valence ?

Définition dans notre manuel "les électrons de la couche la plus externe".

Une définition plus précise :

Pour les éléments du groupe principal, les électrons de valence sont définis comme les électrons résidant dans la couche électronique de nombre quantique principal le plus élevé n.

- L'iodure, I<sup>-</sup>, avec la configuration électronique [Kr]4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup> a huit électrons de valence, les électrons 4d ne comptent pas.

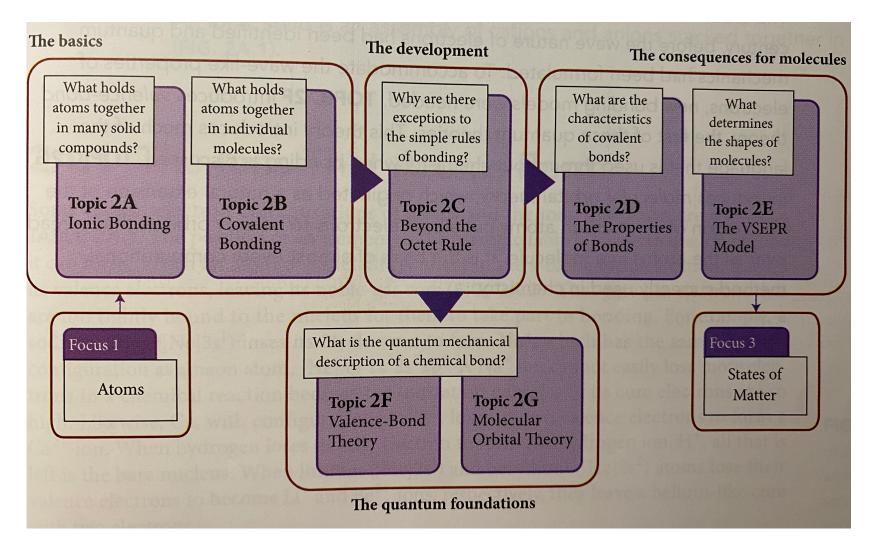
Pour les **métaux de transition**, un électron de valence est défini comme un électron qui réside à **l'extérieur d'un noyau de gaz noble**. Dans le bloc de métaux de transition, les orbitales d sont très proches en énergie des orbitales s et donc, les deux sont importantes pour la réactivité de ces métaux et sont toutes deux considérées comme des électrons de valence.

- Par exemple, le manganèse, Mn, avec la configuration électronique [Ar]4s<sup>2</sup>3d<sup>5</sup> possède sept électrons de valence.

## Liaisons entre les atomes

Focus 2

### Overview Chapter 2 (Focus 2: Liaisons entre les atomes)



## Liaison covalente

## Topic 2B.1 Symboles de Lewis Topic 2B.2 Résonance Topic 2B.3 Accusation formelle

POURQUOI AVEZ-VOUS BESOIN DE CONNAÎTRE CETTE MATIÈRE ?

 Comprendre la nature de la liaison covalente est essentiel pour interpréter les structures, les propriétés et les réactions des molécules. QUE DEVEZ-VOUS DÉJÀ SAVOIR ?

- Configurations électroniques des atomes à plusieurs électrons (Thème 1E)
- Symboles de Lewis (Thème 2A)
- Nomenclature des différents types de composés (Principes fondamentaux D et C)
- Notion de nombre d'oxydation (Principes fondamentaux K)
- Notion d'électronégativité (Thème 1F)

# Symboles de Lewis

#### La nature des liaisons covalentes

- · Comment les non-métaux forment-ils des liaisons ? Avec des énergies d'ionisation trop élevées pour former des ions ?
- Pourquoi existe-t-il **une valence particulière d'un élément** (un nombre préféré de liaisons qu'il souhaite former) ?
- En 1916, G. N. Lewis a publié une explication :

# Il a proposé qu'une liaison covalente soit une paire d'électrons partagés entre deux atomes.

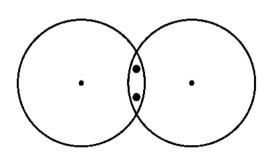


Figure 2B.1

#### Règle de l'octet

- · Lorsque les atomes forment des **ions** : ils **gagnent ou perdent** des électrons pour atteindre le même nombre d'électrons que le gaz noble le plus proche.
- · Lorsque les atomes forment des liaisons covalentes : ils partagent des électrons pour atteindre le même nombre d'électrons que le gaz noble le plus proche.

#### Règle de l'octet :

Dans la formation d'une liaison covalente, les atomes vont aussi loin que possible vers la complétude de leur octet (ou duplet dans le cas de l'hydrogène) en partageant des paires d'électrons.

#### La structure de Lewis de l'hydrogène et du fluor

- · Symbole de Lewis pour l'hydrogène : H·
- · Deux atomes d'hydrogène partagent deux électrons entre deux noyaux
- Structure de Lewis : une paire d'électrons partagée est représentée par une ligne (–)
- Structure de Lewis de l'hydrogène gazeux, H<sub>2</sub> est H–H
- Les deux électrons interagissent avec les deux noyaux, chaque atome forme un doublet complet
- L'atome de fluor possède sept électrons de valence :

$$: \ddot{F} \cdot + \cdot \ddot{F} : \longrightarrow (: \ddot{F} : ); \text{ or } : \ddot{F} - \ddot{F} :$$

• Les cercles dessinés autour de chaque atome F montrent comment chaque atome F obtient un octet en partageant un électron.

#### Obligations multiples et ordre des obligations

- · Une seule paire d'électrons partagée entre deux atomes → liaison simple
- · Deux paires d'électrons partagées entre deux atomes -> double liaison
- · Trois paires d'électrons partagées entre deux atomes -> triple liaison
- · Ordre de liaison : le nombre de liaisons qui lient une paire spécifique d'atomes

Molécule	Ordre de liaison
H <sub>2</sub>	1
$F_2$	1
$O_2$	2
$N_2$	3

#### Paires solitaires

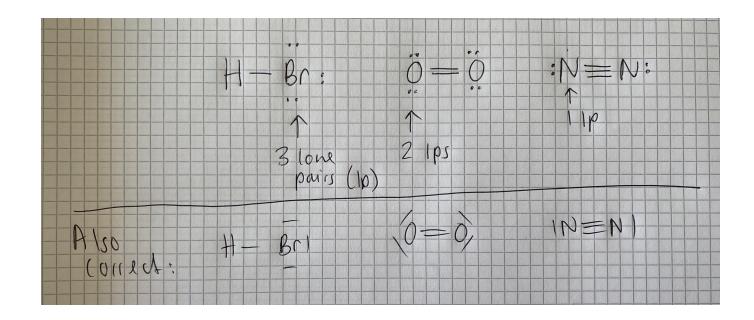
- · Un fluor possède six paires d'électrons non liants, trois sur chaque atome
- Une paire non liant est une paire d'électrons de valence qui n'est pas impliquée dans la liaison.
- Les trois paires non liants sur un atome F repoussent les trois autres paires non liants sur le deuxième atome F. Cette répulsion est si forte qu'elle surmonte presque l'effet de liaison de la paire d'électrons partagée 

  Le gaz F<sub>2</sub> est très réactif!
- · Liaisons multiples plus fortes qu'une liaison simple : le gaz  $N_2$  n'est pas réactif

26

#### **Auto-test**

Écrivez les structures de Lewis pour HBr,  $O_2$  et  $N_2$  et indiquez combien de paires non isolées possède chaque atome.



### Structures de Lewis pour les molécules polyatomiques : le méthane CH<sub>4</sub>

Comptez les électrons de valence disponibles pour tous les atomes de la molécule. Pour le méthane, les symboles de Lewis des atomes sont :

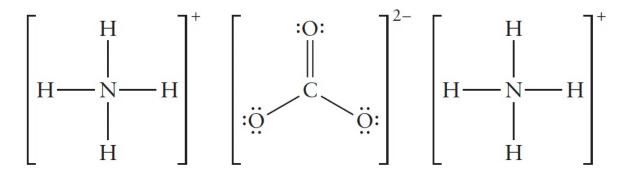
- Disposez les points représentant les électrons de sorte que l'atome C ait un octet, que chaque atome H ait un duplet et que les atomes C et H partagent des paires d'électrons.
- Dessinez la disposition ci-dessous ; la structure de Lewis du méthane est ensuite dessinée comme indiqué, où les quatre paires d'électrons partagés sont indiquées par des lignes.

#### Quelques modèles à retenir

- Un atome H est toujours terminal (lié à un seul autre atome)
- · Un atome central est lié à au moins deux autres atomes
- Pour commencer : choisissez comme atome central l'élément ayant l'énergie d'ionisation la plus faible/l'électronégativité la plus faible. Les atomes ayant des énergies d'ionisation/électronégativités élevées sont plus réticents à partager des électrons et ont plus de chances de conserver leurs électrons en paires non liants.
- Règle empirique : disposez les atomes symétriquement autour de l'atome central, par exemple  $SO_2$  est disposé comme OSO et non SOO. Ou  $OF_2$  est disposé comme FOF et non OFF.
- · L'exception courante est le monoxyde de diazote (N<sub>2</sub>O) qui est disposé de manière asymétrique comme NNO.
- Les acides sont également des exceptions à cette règle car les atomes H sont écrits en premier et non l'atome central.

#### Ions polyatomiques

- Même procédure pour les ions polyatomiques, e.g.  $NH_4^+$  ou  $CO_3^{2-}$ .
- · Seule différence : des électrons sont ajoutés ou soustraits pour tenir compte de la charge.
- Oxoanions, e.g.  $CO_3^{2-}$ : le premier atome est l'atome central
- Pour les paires de cations et d'anions : traiter les charges séparément, elles ne partagent pas d'électrons.
- Carbonate d'ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>





#### **TOOLBOX 2.1**

#### HOW TO WRITE THE LEWIS STRUCTURE OF A POLYATOMIC SPECIES

#### **CONCEPTUAL BASIS**

We look for ways of using all the valence electrons to complete the octets (or duplets).

#### **PROCEDURE**

**Step 1** Count the number of valence electrons on each atom; for ions adjust the number of electrons to account for the charge. Divide the total number of valence electrons in the molecule by 2 to obtain the number of electron pairs. **Step 2** Write down the most likely arrangements of atoms by using common patterns and the clues indicated in the text.

*Step 3* Place one electron pair between each pair of bonded atoms.

**Step 4** Complete the octet (or duplet, in the case of H) of each atom by placing any remaining electron pairs around the atoms. If there are not enough electron pairs, form multiple bonds.

*Step 5* Represent each bonded electron pair by a line.

To check on the validity of a Lewis structure, verify that each atom has an octet or a duplet. As we shall see in Section 2.10, a common exception to this rule arises when the central atom is an atom of an element in Period 3 or higher. Such an atom can accommodate more than eight electrons in its valence shell. Consequently, the most stable Lewis structure may be one in which the central atom has more than eight electrons.

This procedure is illustrated in Examples 2.3 and 2.4.

# Exemple 2B.2 : Écriture des structures de Lewis pour les molécules ayant plus d'un atome central (tableau noir)

Écrivez les structures de Lewis de (a) l'eau,  $H_2O$ ; (b) le méthanal,  $H_2CO$ ; et (c) l'ion chlorite,  $ClO_2$ .

SOLVE	(a) H <sub>2</sub> O	(b) H <sub>2</sub> CO	(c) ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
<b>Step 1</b> Count the valence electrons and adjust the number for charges on ions.	1 + 1 + 6 = 8	1 + 1 + 4 + 6 = 12	7 + 6 + 6 + 1 = 20
Count the electron pairs.	4	6	10
Step 2 Arrange the atoms.	НОН	Н С О Н	O Cl O
Step 3 Connect the atoms with bonding electron pairs.	H:O:H	Н С: О Н	O:Cl:O
Count electron pairs not yet located.	::(2)	:::(3)	::::::(8)
Step 4 Complete the octets.	н : Ö : н	Н С::Ö Н	:Ö:Ü:Ö:
Step 5 Represent the bonds.	н-ё-н	H C=Ö H	:Ö-Ü-Ö:

# Exemple 2B.2 : Écriture des structures de Lewis pour les molécules ayant plus d'un atome central (tableau noir)

Write the Lewis structure for acetic acid, CH<sub>3</sub>COOH, the carboxylic acid in vinegar that forms when the ethanol in wine is oxidized. In the —COOH group, both O atoms are attached to the same C atom, and one of them is bonded to the final H atom. The two C atoms are bonded to each other.

*Anticipate* The formula of acetic acid suggests that the molecule consists of a CH<sub>3</sub>— group and a —COOH group. We can anticipate that the CH<sub>3</sub>— group, by analogy with methane, will consist of a C atom joined to three H atoms by single bonds.

**PLAN** Apply the procedure in Toolbox 2.1.

#### **SOLVE**

	CH <sub>3</sub> COOH
<b>Step 1</b> Count the valence electrons to determine the number of electron pairs:	:::::::::
$4 + (2 \times 1) + 4 + 6 + 6 + 1 = 24 + 12 $ mains	

# Exemple 2B.2 : Écriture des structures de Lewis pour les molécules ayant plus d'un atome central (tableau noir)

Step 2 Arrange atoms (linked atoms are indicated by the rectangles).	H O H
Step 3 Connect the atoms with bonding electron pairs.	H O H : C : C  H O : H
Count electron pairs not yet located.	::::(5 pairs)
Step 4 Complete the octets.	H : O: H  H : O:
Step 5 Represent the bonds.	H : O: H - C - C 

#### Résumé

Dans la structure de Lewis d'une espèce polyatomique, tous les électrons de valence sont utilisés pour compléter les octets (ou duplets) des atomes présents en formant des liaisons simples ou multiples ; certains électrons peuvent être laissés sous forme de paires non isolées.

#### Question d'un étudiant

La structure de Lewis de l'ion chlorite pourrait également avoir une double liaison, pourquoi est-ce la structure préférée ?

Réponse : Je commencerai le cours avec cet exemple mardi et je l'expliquerai !