

CHIMIE GENERALE ET ORGANIQUE

Chapitre I

Cours 5 : La Liaison chimique

Enseignant : DAOUD Ismail

TABLE DES MATIERES

5.1. Introduction : liaisons fortes et liaisons faibles	3
5.2. Différent types de liaisons fortes	3
5.2.1. La liaison covalente	4
5.2.2. La liaison dative	4
5.2.3. La liaison ionique	4
5.2.4. La liaison polarisée	5
5.3. Représentation de Lewis-théorie classique de la liaison chimique	6
5.4. Géométrie des molécules : Théorie V.S.E.P.R (Règle de Gillespie)	9
5.4.1. Principe de la méthode	9
5.4.2. Utilisation de la méthode VSPER pour déterminer le type de la molécule	10

1. Liaison chimique

1.1. Introduction : liaisons fortes et liaisons faibles

Dans cette partie, nous tenterons de répondre aux questions fondamentales :

- Pourquoi certains atomes s'unissent-ils pour former une molécule alors que d'autres ne le font pas ?
- Pourquoi certaines molécules sont linéaires alors que d'autres ne le sont pas ?

Réponse :

La liaison n'affecte pas les couches profondes des atomes, seuls, les électrons de la dernière couche ou couche périphérique (ou de valence) seront engagés pour former la liaison (molécule).

La molécule n'existera que si son énergie totale est inférieure à celle des atomes séparés, c'est-à-dire que la molécule obtenue doit être plus stable que les atomes qu'ils ont formés.

Après avoir pris connaissance de la façon dont sont disposés les éléments dans le tableau périodique, nous nous intéresserons à la formation des liaisons entre ces éléments. Il est à noter que la nature des liaisons dépend de l'électronégativité des atomes. On distingue :

1. Des liaisons entre atomes : ce sont des liaisons fortes

- Liaison ionique
- Liaison covalente
- Liaison métallique

2. Des liaisons entre molécules : ce sont des liaisons faibles

- La liaison H (liaison Hydrogène)
- Liaison par force de Van Der Waals (assurent la cohésion des liquides et des solides)

L'objectif de cette étude est donc d'essayer de comprendre et de connaître la structure moléculaire, soit :

- La nature des liaisons, leur longueur
- Les angles des liaisons et les propriétés qui en découlent.

1.2. Différents types de liaisons fortes

Nous traiterons respectivement la liaison *covalente*, *dative*, *ionique* et enfin la liaison

polarisée (ou ou covalente à caractère ionique partiel).

1.2.1. La liaison covalente

Dans la liaison covalente, chaque atome met en commun 1 électron, la liaison est répartie équitablement entre les deux atomes concernés. Ces atomes peuvent être :

- Identiques, la molécule formée sera mononucléaire (H_2 , O_2 , Cl_2 ,...).)
- Différents, la molécule sera hétéro nucléaire (NH_3 , CH_4 , C_2H_4 ,...).

Dans la molécule hétéronucléaire, il existe une certaine différence d'électronégativité entre les atomes, la liaison covalente formée sera polarisée ou ion-covalente.

Par contre lorsque les atomes sont identiques, la liaison covalente est non polaire ou homopolaire (de même polarité).

Dans une liaison covalente, les électrons sont équitablement repartis entre les deux noyaux. Nous pouvons dire que la liaison covalente est une liaison *très forte*.

Plus le nombre de liaisons covalentes entre deux atomes augmente, plus la longueur de liaison diminue (les atomes étant plus liés) et de ce fait, l'énergie de liaison augmente et la liaison devient plus forte (cas du passage de C-C à C=C et C≡C).

Les liaisons formées peuvent être simples ou multiples :

Difluor : F_2 \Rightarrow $F \quad F$: Liaison simple \Rightarrow 1 doublet .
Dioxygène : O_2 \Rightarrow $O=O$: Liaison double \Rightarrow 1 doublet et 1 doublet .
Diazote : N_2 \Rightarrow $N \quad N$: Liaison triple \Rightarrow 1 doublet et 2 doublet .

1.2.2. La liaison dative

Il arrive qu'une molécule se forme à partir de deux atomes dont l'un possède un *doublet* (une paire d'électron) *libre* ou *non liant* et l'autre, une *case quantique vide* (une lacune).

La mise en commun de ce doublet constitue une liaison dative (NH_4^+ ,...).

1.2.3. La liaison ionique

Lorsqu'on est en présence de deux atomes dont la différence d'électronégativité et d'affinité électronique est importante, il n'y a plus mise en commun de l'électron mais il y a un « *transfert* » de cet électron, de l'atome *le moins électronégatif* vers l'atome *le plus électronégatif* et une liaison ionique est ainsi formée. Cette liaison est assurée par des forces d'origine électrostatique. De telles liaisons donnent naissance à des *composés ioniques*.

Exemple :

Na^+Cl^- : ce type de liaison se produit généralement entre les éléments des groupes IA, IIA et les éléments des groupes VIA, VIIA.

1.2.4. La liaison polarisée (ou covalente à caractère ionique partiel ou ioni-covalente)

Dans la molécule d'Hydrogène H_2 , la liaison est réalisée par partage équitable de deux électrons.

Dans la molécule de NaCl, la liaison se fait par *transfert* d'électron du Sodium vers le Chlore.

La liaison dans la molécule HCl que nous allons décrire est intermédiaire, entre la liaison (H_2) covalente et la liaison (NaCl) ionique.

Dans HCl, l'Hydrogène (moins électropositif que le Sodium) *ne cédera pas* son électron (1 e-) entier au Chlore, il n'engagera qu'une partie (e) de la charge de son électron.

On dira alors de cette liaison qu'elle *polaire*, c'est le cas des molécules HF, HI, HBr,...

Une molécule de type HCl est dite polaire dans la mesure où elle a tendance à s'orienter dans un champ électrique. Son moment dipolaire est donné par la relation :

$$\mu = e \cdot d$$

e : charge électrique partielle, partagée entre les deux atomes (<e), en Coulomb (C).

d : distance entre les deux noyaux (Å).

μ = moment dipolaire, en debye (D).

Une telle liaison est appelée liaison covalente à caractère ionique partiel.

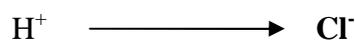
Définition du Debye : Le moment dipolaire créé entre deux charges +e et -e,(exprimées en Coulomb), distance de 1Å, est égale à 4,4D, ainsi :

$$\mu = e \cdot d = 4.8D \Rightarrow 1D = e \cdot d / 4.8 = 1.6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{-10} / 4.8 = 3.33 \cdot 10^{-30} \text{ SI}$$

$$\Rightarrow 1D = 3.33 \cdot 10^{-30} \text{ SI}$$

$$\Rightarrow 1D = 10^{-18} \text{ uescgs}$$

Par convention, en chimie on oriente le vecteur moment dipolaire de charge (+) (-) (donneur vers accepteur).



Une molécule 100% ionique met en jeu une charge e entière :

$$\mu_{\text{ionique}} = e \cdot d = 4.8D$$

Pour une molécule à caractère ionique partiel, l'expérience donne :

$$\mu_{\text{expérimentale}} = \mu_{\text{ionique}} \cdot d$$

On mesure le pourcentage de caractère ionique partiel (C.I.P) d'une molécule en comparant son moment dipolaire ($\mu_{\text{expérimentale}}$) à celui qu'elle aurait si elle était une molécule 100% ionique (μ_{ionique}).

$$\begin{aligned} \text{C.I.P.} &= \mu_{\text{expérimentale}} / \mu_{\text{ionique}} * 100 \\ &= \mu_{\text{expérimentale}} / e * 100 \end{aligned}$$

Pour HCl, le C.I.P est de 17% : on dira que la molécule HCl est ionique à 17% et covalente à 83%, HCl est plus covalente que ionique. Pour HF, le C.I.P. est de 42%.

1.3. Représentation de Lewis-théorie classique de la liaison chimique

Théorie de Lewis

En 1916 Gilbert N. Lewis fut conduit à envisager la liaison covalente comme résultant du partage d'une ou plusieurs paires d'électron. Cette mise en commun de l'électron devrait permettre aux atomes liés entre eux pour atteindre la configuration électronique stable des gaz rares due à la présence de 8 électrons sur la couche externe. Seule la répartition des électrons des couches externes est modifiée : la liaison n'affecte pas les électrons des couches profondes (Internes).

Exemple : $\text{Cl} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl-Cl}$

La liaison covalente simple : mise en commun d'un seul doublet électronique.

Liaison covalente, multiple, mise en commun de plus d'un doublet électronique.

La configuration électronique des gaz nobles était $ns^2 np^6$, chacun des atomes formant la liaison stable doit avoir 8 électrons sur la couche externe (Règle de l'octet). Cette règle n'a pas de caractère général.

Exemple : PCl_5

$_{15}\text{P}: 1s^2/2s^2 2p^6/3s^2 3p^3/3d^0 \Rightarrow _{15}\text{P}: 1s^2/2s^2 2p^6/3s^1 3p^3/3d^1$

$_{17}\text{Cl}: 1s^2/2s^2 2p^6/3s^2 3p^5$

Représentation de Lewis des atomes

La représentation de Lewis schématise la structure électronique externe, on parle aussi de couche de valence.

➤ **Règles :**

- Les électrons appariés sont représentés par des tirets —
- Les électrons célibataires sont représentés par des points •
- Le nombre d'électrons célibataires donne la valence de l'atome.

Le schéma de Lewis des premiers atomes donnés sur le tableau suivant :

Tableau. 2 : Schéma de Lewis des premiers atomes

	→ Colonnes ↓ Périodes	1	2	13	14	15	16	17	18
	1	H							 He
	2	Li	Be	B	C	 N	 O 	 F 	 Ne
	3	Na	Mg	Al	Si	 P	 S 	 Cl 	 Ar
	4	K	Ca						

Représentation de Lewis des molécules

➤ La liaison covalente : C'est une liaison forte et dirigée. Elle résulte de la mise en commun de deux électrons entre deux atomes.

➤ Règles de l'octet :

Un atome cherche toujours à acquérir la configuration électronique la plus stable qui est celle du gaz rare le plus proche dans la classification périodique.

Pour acquérir une structure électronique en octet, les atomes peuvent :

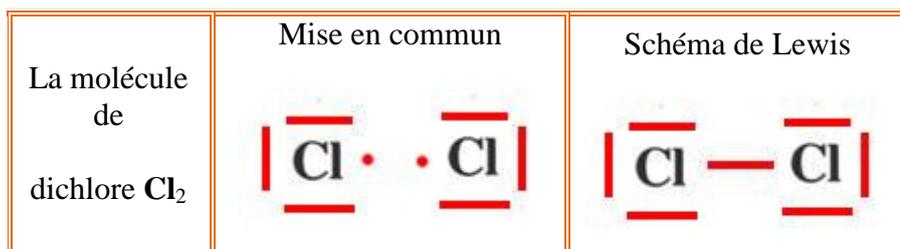
- Gagner ou perdre des électrons pour former des ions.

- Former des liaisons covalentes par la mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons.

Remarque :

Les paires d'électrons sont appelés doublets de liaisons, on les représente par un tiret entre les deux atomes

Exemples : La molécule de dichlore Cl₂



Remarques :

- ❖ Les paires d'électrons liées sont engagés dans une liaison covalente.
- ❖ On parle aussi de paires liantes ou de doublets liants.
- ❖ Les paires d'électrons libres ne sont pas engagés dans une liaison covalente.
- ❖ Elles sont attachées à un seul atome.
- ❖ On parle de paires non liantes ou de doublets non liants.

Insuffisance du modèle de Lewis

La formule de Lewis ne rend pas compte de la géométrie des molécules et du caractère dirigé des liaisons covalentes.

Limite du modèle de Lewis : mésomérie ou résonance

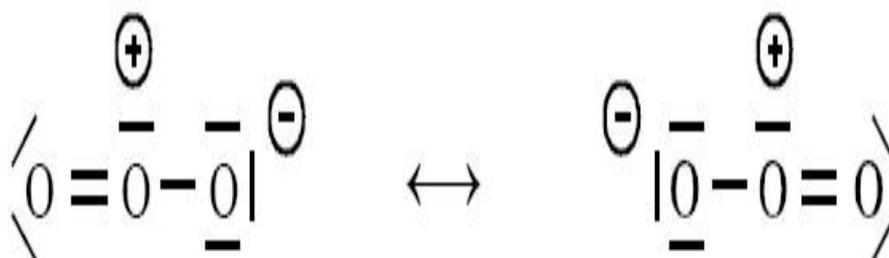
Dans certains cas, le modèle de Lewis ne permet pas une description correcte des liaisons. Considérons par exemple le trioxygène (ou ozone). Il existe deux représentations de Lewis possibles pour la molécule, suggérant une différence entre les deux liaisons O-O :



L'expérience indique que les deux liaisons sont identiques, intermédiaires entre une liaison simple et une liaison double. Il a donc été nécessaire de faire appel à un nouveau concept pour la description de telles molécules : la mésomérie.

La méthode de mésomérie (ou méthode de résonance) consiste à considérer l'ensemble des formules équivalentes pour une même molécule. Ces formes équivalentes sont appelées **formules limites**, ou **formes mésomères** ou bien encore **structures de résonance**. Aucune forme mésomère n'a de sens physique, elles doivent être envisagées ensemble. Comme le suggère le cas de la molécule d'ozone, la structure réelle est, en quelque sorte, une moyenne des formes mésomères.

La résonance est indiquée par une flèche double :



1.4. Géométrie des molécules : Théorie V.S.E.P.R (Règle de Gillespie)

1.4.1. Principe de la méthode

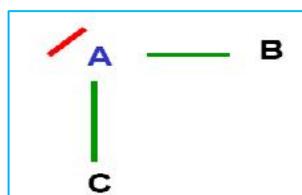
Dans de nombreux cas, la forme géométrique des édifices moléculaires peut être obtenue à partir des règles de Gillespie, connues sous le sigle VSEPR ("Valence Shell Electron Pair Repulsion" ou en français "Répulsion des Paires Electroniques des Couches de Valence").

Les règles de Gillespie sont basées sur des données électrostatiques. Elles énoncent que, pour un atome *A* donné, toutes les paires électroniques liantes ou non-liantes (et éventuellement les électrons célibataires) s'arrangent de façon à minimiser les répulsions électrostatiques.

Dans une molécule, l'atome central est entouré par des doublets d'électrons.

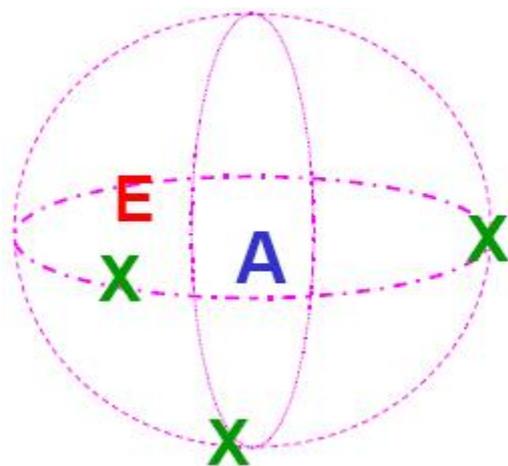
On note que :

X : Doublets de liaisons



E : Doublets libres

Ces doublets électriquement chargés se repoussent et ils vont se placer le plus loin possible les uns des autres sur une sphère centrée sur l'atome central A.



- Selon le nombre de doublets on obtient une figure de répulsion différente.

1.4.2. Utilisation de la méthode VSEPR pour déterminer le type de la molécule

Pour donner la structure d'une molécule, il convient d'écrire dans un premier temps sa structure de Lewis et d'en déduire sa formule VSEPR. La géométrie s'obtient alors en se référant au Tableau 3, en déterminant dans un premier temps le nom de la géométrie de la molécule globale, puis la géométrie propre à la molécule.

Règle 1 :

On s'intéresse à tous les doublets d'électrons de la couche de valence de l'atome central « A ». On note « m », le nombre de doublets liants (qui participent à la liaison) et « n » le nombre de doublets non-liants (qui ne participent pas à la liaison). On note (m+n), le nombre total de doublets. On écrit alors **AX_mEn**. Le Tableau 3 présente les différentes combinaisons possibles.

Comment choisit-on l'atome central ?

Condition 1 : On choisit l'atome dont le coefficient stœchiométrique le plus petit. Si non il faut passer à la deuxième condition.

Condition 2 : On choisit l'atome dont le nombre d'électrons célibataires est le plus élevé. Si non il faut passer à la troisième condition.

Condition 3 : On choisit dont le numéro atomique Z est le plus élevé.

Exemple : NH_3

Si on considère la géométrie de la molécule de méthane NH_3 , son hybridation est Sp^3 .

L'atome central est N \Rightarrow A (Choix de l'atome central selon la 1ere condition)

L'atome lié est H, avec $m=3$ doublets liants \Rightarrow X3.

L'atome N dans cette molécule présente 1 doublet libre ($n=1$)

\Rightarrow En =E.

\Rightarrow NH_3 , hybridé Sp^3 aura la forme géométrique AX3E.

Règle 2 :

Si la molécule a des liaisons multiples (liaison double ou triple ,), chaque liaison sera considéré comme simple (liaison).

$\text{C}=\text{C} \Rightarrow$ 2 liaisons simples \Rightarrow 1 doublet liant.

$\text{C}-\text{C} \Rightarrow$ 3 liaisons simples \Rightarrow 1 doublet liant.

Exemple : C_2H_4

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$: chaque atome de carbone aura une hybridation Sp^2

L'atome central est C \Rightarrow A

L'atome C est lié avec deux H et un C, avec $m=3$ doublets liants \Rightarrow X3.

$n=0$ (pas de doublets libres) \Rightarrow En=0.

C_2H_4 , hybridé Sp^2 aura la forme géométrique AX3 pour chaque atome de carbone.

Règle 3 :

Dans la molécule, les doublets d'électrons n'ont pas la même équivalence :

Un doublet libre (ou non-liant) est plus gênant qu'un doublet lié.

Une liaison multiple (doublet, triple) est plus gênante qu'un doublet liant.

Un atome électronégatif est plus gênant qu'un atome électropositif.

Dans les molécules CH_4 , NH_3 , et H_2O par exemple, l'hybridation est Sp^3 , la forme de ces molécules est tétraédrique mais les angles entre les liaisons sont différents.

De $109^\circ 28'$ pour le méthane, ils diminuent pour l'ammoniac ($107^\circ 6'$) et plus encore pour l'eau ($104^\circ 5'$) : ceci est du à l'effet répulsif du doublet non-liant de l'ammoniac et des 2

doublets non-liants de l'eau.

Plus le nombre des doublets libres (ou non-liants) augmente, plus la répulsion entre eux augmente, ce qui entraîne la diminution des angles de la forme géométrique considérée et il s'ensuit une déformation de la structure.

D'une façon générale, pour connaître l'hybridation d'une molécule à partir de sa géométrie **AX_mEn**, la procédure est la suivante :

➤ Si : **m+n = 2** ⇒ Hybridation d'une orbitale atomique (OA) « S » et d'une orbitale atomique « p » ⇒ Hybridation **Sp**.

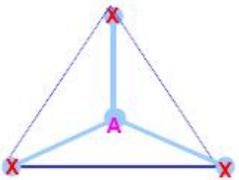
➤ Si : **m+n = 3** ⇒ Hybridation d'une orbitale atomique (OA) « S » et deux orbitales atomiques « p » ⇒ Hybridation **Sp²**.

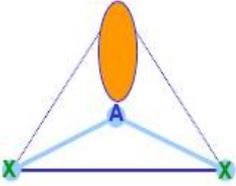
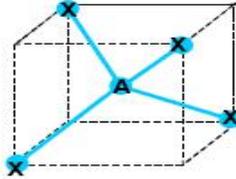
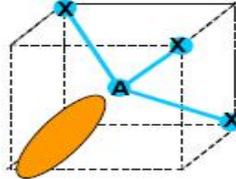
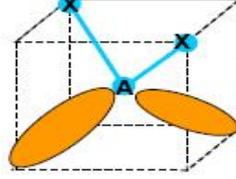
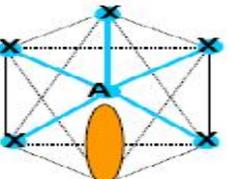
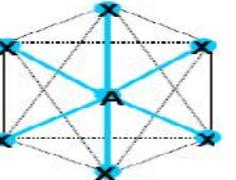
➤ Si : **m+n = 4** ⇒ Hybridation d'une orbitale atomique (OA) « S » et trois orbitales atomiques « p » ⇒ Hybridation **Sp³**.

➤ Si : **m+n = 5** ⇒ Hybridation d'une orbitale atomique (OA) « S » et trois orbitales atomiques « p » et une orbitale atomique « d » ⇒ Hybridation **Sp³d**.

➤ Si : **m+n = 6** ⇒ Hybridation d'une orbitale atomique (OA) « S » et trois orbitales atomiques « p » et deux orbitales atomiques « d » ⇒ Hybridation **Sp³d²**.

Tableau. 3 : Prédiction de la géométrie des molécules selon la méthode VSEPR (Règle de Gillespie)

Géométrie de la molécule Globale AX_mEn	Nombre de doublets liants (m)	Nombre de doublets non-liants (n)	Nombre totale de doublets (m+n)	Type d'hybridation	Représentation géométrie propre de la molécule	Exemple
AX₂	2	0	2	Sp		Linéaire CO ₂ –C ₂ H ₂
AX₃	3	0	3	Sp ²		Triangle Equilatéral C ₂ H ₄ , BCl ₃

AX₂E	2	1	3	Sp ²		Triangle en (V) inversé SO ₂ , SnCl ₂
AX₄	4	0	4	Sp ³		Tétraèdre CH ₄ , SiCl ₄ , NH ₄ ⁺
AX₃E	3	1	4	Sp ³		Pyramide Trigonale NH ₃ , NF ₃ , PF ₃
AX₂E₂	2	2	4	Sp ³		Forme en (V) inversé H ₂ O, H ₂ S
AX₅	5	0	5	Sp ³ d		Pyramide base carrée PCl ₅
AX₆	6	0	6	Sp ³ d ²		Bipyramide base carrée SF ₆