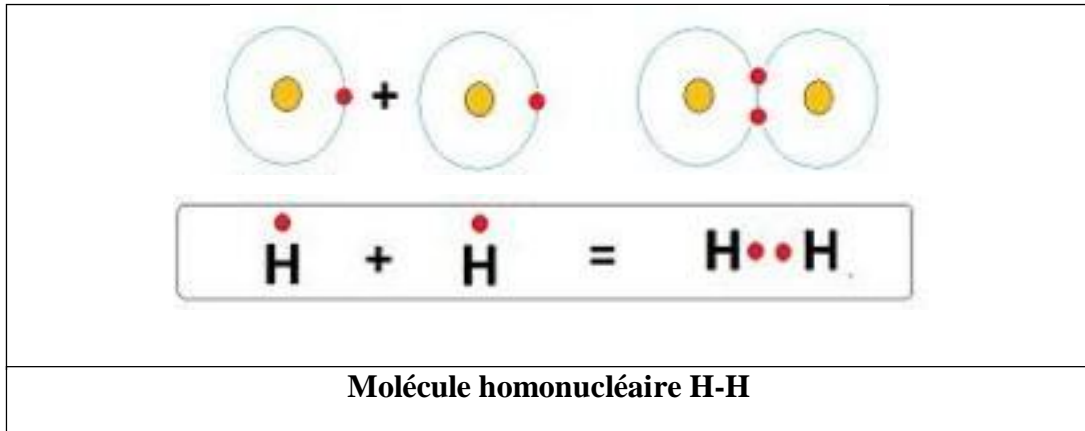


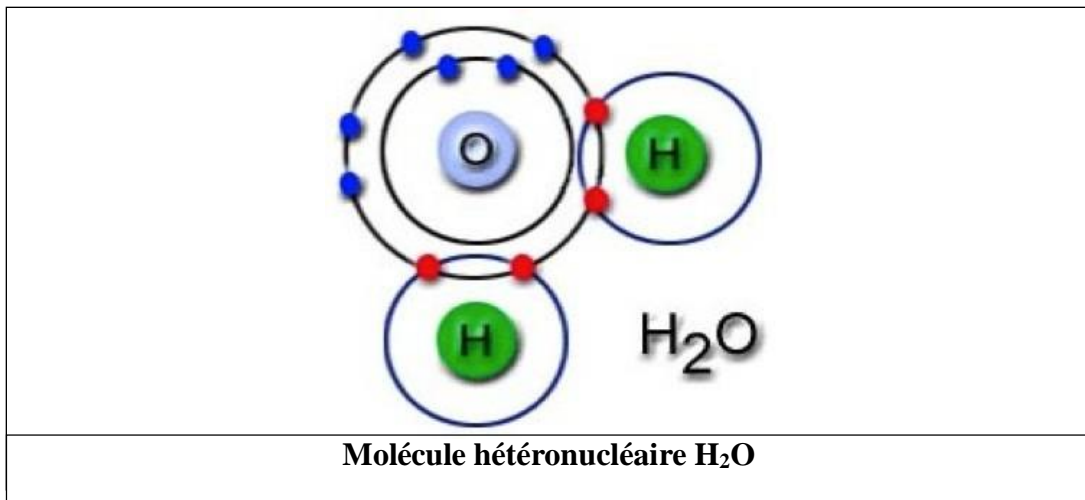
## **Chapitre 2 : La Liaison Chimique**

## 1 Définitions

- Une molécule est l'assemblage de deux ou plusieurs atomes.
- Une molécule homonucléaire est formée de noyaux identiques, H<sub>2</sub>; O<sub>3</sub> ; S<sub>6</sub>.



- Une molécule hétéronucléaire est formée de noyaux différents, H<sub>2</sub>O, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> . Il existe une quantité innombrable de molécules.

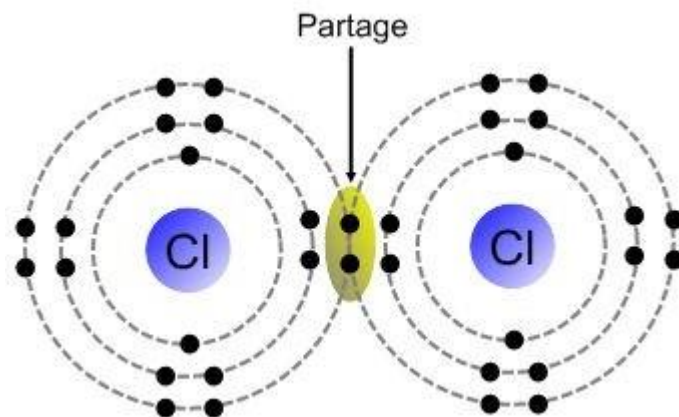


Différents types de liaisons peuvent unir deux noyaux:

### 1.1. La liaison covalente

La liaison covalente entre 2 atomes A et B non métalliques est la mise en commun de deux électrons. Chaque atome fournit un électron de valence.

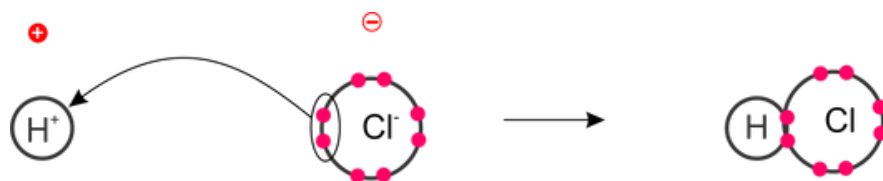
**Exemple:** le Cl<sub>2</sub>



### 1.2. La liaison de coordination ou liaison dative ou donneur-accepteur

C'est la mise en commun de deux électrons entre deux atomes A et B. Un des atomes fournit les deux électrons.

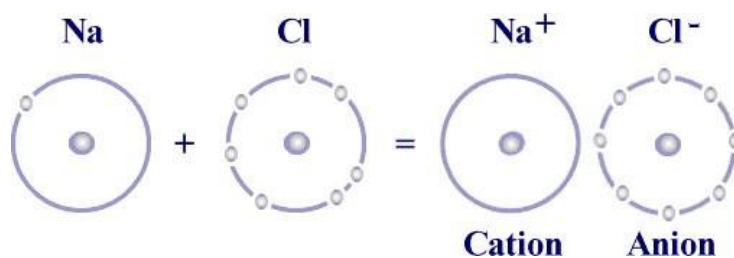
**Exemple:** le HCl



### 1.3. La liaison ionique

Il n'y a pas de mise en commun d'électrons. Un atome (généralement un alcalin) cède son électron s<sup>1</sup> à l'autre atome.

**Exemple:** le sel de cuisine NaCl

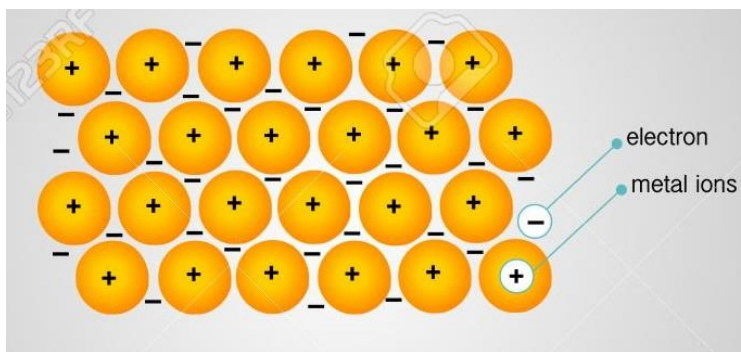


Le sodium a cédé son électron 3s<sup>1</sup> au chlore. Il devient Na<sup>+</sup> et possède la configuration

$2s^2 2p^6$  (octet). Quand au chlore, sa configuration électronique était  $3s^2 3p^5$ , en acceptant l'électron de Na, il devient  $Cl^-$  et acquiert la configuration  $3s^2 3p^6$  (octet). « Octet » (L'atome s'entoure de huit électrons de valence). Ce sont les forces coulombiennes qui assurent la cohésion du cristal.

#### 1.4. La liaison métallique

C'est la mise en commun dans le métal de tous les électrons de valence. On obtient alors une bande de conduction. C'est la raison pour laquelle, un métal est capable de transporter de l'énergie électrique.



#### Les différents types de liaisons chimiques

On peut avoir 3 types de liaisons chimiques identifiables selon la valeur de  $\Delta\chi$  entre les atomes.

Valeur de $\Delta\chi$	Type de liaison chimique	Description de la liaison
$\Delta\chi < 0,5$	Liaison covalente normale parfaite	Mise en commun des électrons
$0,5 < \Delta\chi < 1,9$	Liaison covalente normale polarisée	Mise en commun non équilibrée d'électrons (charges partielles)
$\Delta\chi > 1,9$	Liaison ionique	Formations d'ions et liens électrostatique

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

Dans la molécule d'Hydrogene  $H_2$ , 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'Hydrogene (moins électropositif que le Sodium) ne cédera pas son électron ( $1e^-$ ) entier au Chlore, il n'engagera qu'une partie ( $\delta e$ ) 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 :

$$\mu = \delta \cdot d$$

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

$d$  : distance entre les deux noyaux (Å).

$\mu$  = 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 1 Å, est égale à 4,8D, ainsi :

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

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

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

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 :

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

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 ( $\mu_{\text{ionique}}$ ).

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

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%.

## 2. Etude de la liaison

Les liaisons sont classées en deux catégories : Liaison de forte énergie et liaison de faible énergie

Les liaisons (covalente, coordination, métallique et ionique) sont de fortes énergies. Les liaisons (London, Van der Waals, Debye, **hydrogène** etc..) sont de faibles énergies.

Le squelette d'une molécule est assuré par des liaisons de fortes énergies.

## 2.1. Liaison covalente selon LEWIS (Forte énergie)

LEWIS considère que les atomes cherchent à acquérir la configuration électronique  $ns^2 np^6$  (octet). Considérons les atomes de la ligne  $n=2$  (Li, Be, B, C, N, O, F, Ne). Seul le néon Ne à la configuration requise.

Il manque au Fluor un électron pour l'obtention de la configuration, alors le fluor établira une liaison covalente. Il manque 2 électrons à l'oxygène pour avoir la configuration  $ns^2 np^6$ , l'oxygène établira deux liaisons covalentes. En faisant le même raisonnement pour l'azote et le carbone, on trouve qu'ils établiront respectivement 3 et 4 liaisons covalentes. Notons que la valence d'un atome est le nombre de liaisons que l'atome pourra former avec d'autres éléments, il sera fréquent de trouver dans la littérature que la valence des halogènes est 1, celle des oxygènes est 2, celle des azotées est 3 et enfin celle du carbone 4. Signalons que les atomes lourds peuvent réagir différemment.

Si on considère les premiers atomes (Li, Be, B), il sera facile de trouver que la valence du lithium est 1, celle du Béryllium est 2 et celle du Bore est 3.

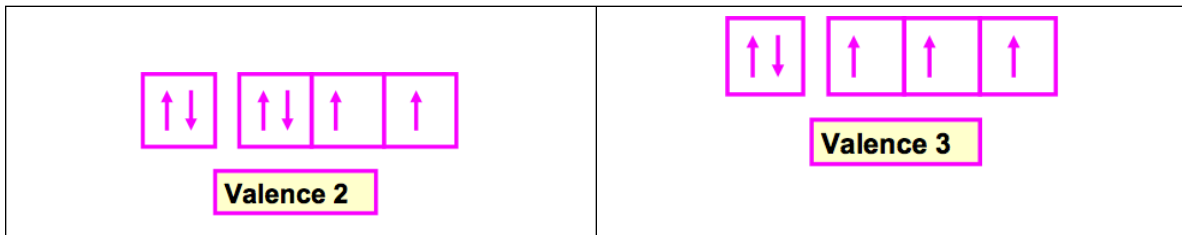
Classification périodique réduite

		→ colonnes							
		1	2	13	14	15	16	17	18
↓ périodes		1	2	3	4	5	6	7	8
K	1	H • H							He   He
L	2	Li • Li	Be •• Be	B ••• B	C •••• C	N ••••• N	O •••••• O	F ••••••• F	Ne •••••••• Ne
M	3	Na • Na	Mg •• Mg	Al ••• Al	Si •••• Si	P ••••• P	S •••••• S	Cl ••••••• Cl	Ar •••••••• Ar
N	4	K • K	Ca •• Ca						

Dans cette classification périodique simplifiée figure les écritures de LEWIS de certains atomes.

### 1.1.1. Notion de Valence

C'est le nombre de liaisons que fait un atome dans une molécule, Elle correspond en général au nombre d'électrons célibataires de l'atome considéré. La valence normale d'un élément se déduit du schéma de Lewis atomique et donc de sa configuration électronique.

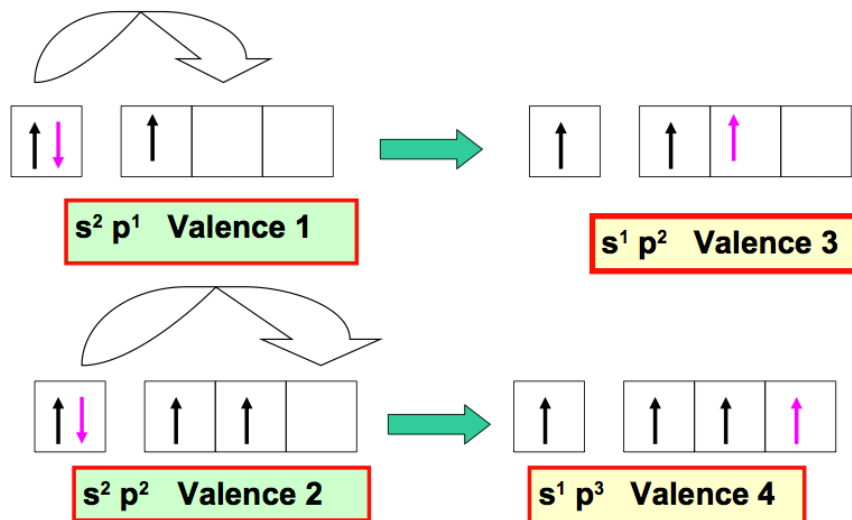


### 1.1.2. Excitation d'un atome

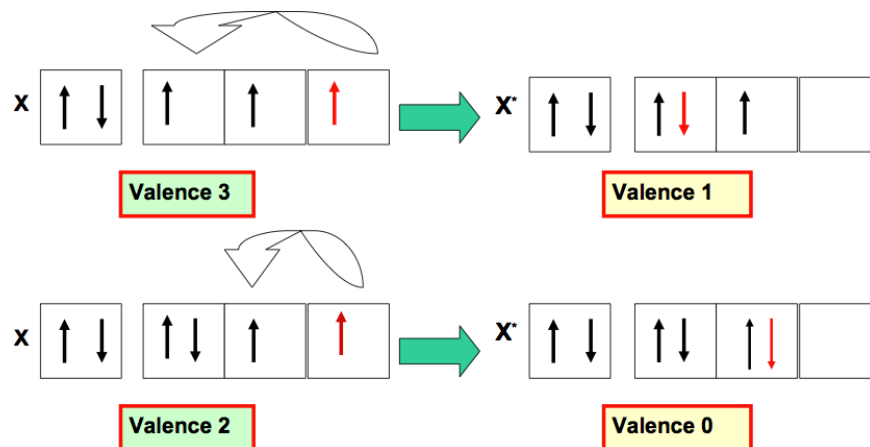
La valence d'un atome peut être augmentée ou diminuée par excitation de l'atome:

- Si le nombre d'électrons célibataires augmente la valence augmente.
- Si le nombre d'électrons célibataires diminue la valence diminue.

### Exemples d'augmentation de Valence



## Exemples de Diminution de Valence



### Remarque:

L'excitation d'un atome pour augmenter sa valence n'est possible que si celui-ci possède simultanément des doublets électroniques et des cases quantiques vides accessibles sur sa couche de valence. Cela n'est pas toujours le cas, et il ne sera donc pas toujours possible d'augmenter la valence d'un atome.

Les éléments de la deuxième période ne possédant pas de sous niveaux d.

### Exemple :

<b>ATOME DE FLUOR (F)</b>
<b>Z = 9 : 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>5</sup></b>
Pas d'excitations possibles : pas de sous niveaux d

## 2.2. Le schéma de Lewis Moléculaire

Ce schéma constitue une description symbolique de la molécule faisant apparaître la manière dont les atomes s'unissent entre eux.

Certaines molécules peuvent être décrites par plusieurs schémas différents on parle alors de formes mésomères.



## 2.2.1. Construction du schéma de Lewis moléculaire

### 2.2.1.1. Règle de l'octet

Les atomes d'une molécule échangent autant de doublets d'électrons que nécessaire pour réaliser leur octet (une configuration électronique en  $ns^2 np^2$ ).

Le nombre maximal de liaisons que peut former un atome est  $x = 8 - N_v$

$N_v$  : nombre d'électrons de valence

Ceci est valable pour la deuxième et la troisième période du tableau.

- Exception pour l'hydrogène : ( $x = 2 - 1 = 1$  liaison maximum)
- Exceptions pour  $n \geq 4$ .

### 2.2.1.2. Méthode générale d'écriture d'une formule de Lewis

On considère une molécule à atome central (relié à tout les autres)

**Exemple :  $\text{COCl}_2$**

- **Première étape**

On comptabilise tous les électrons disponibles  $N_e$ , et le nombre de doublets possibles :

$$N_d = N_e / 2 .$$

$$N_e = \sum_{\text{atomes}} N_v - z$$

$z$  : le nombre de charges élémentaires portées par l'atome

$$N_d = N_e / 2$$

**Exemple :**

$A^z$ , avec  $z > 0$  pour un cation

$z < 0$  pour un anion

Pour  $\text{COCl}_2$  :  $N_e = 4 + 6 + 2 \times 7 - 0 = 24$

Nombre de doublets possibles :  $N_d = N_e / 2$

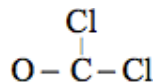
Si  $N_e$  est pair,  $(N_e - 1) / 2$  (présence d'un électron célibataire).

Ici :  $N_d = 12$  doublets.

- **Deuxième étape**

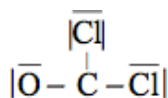
On réalise des liaisons de covalence simples entre l'atome central et les atomes

périphériques.



- **Troisième étape**

On réalise l'octet des atomes périphériques (en leur attribuant des doublets non liants)



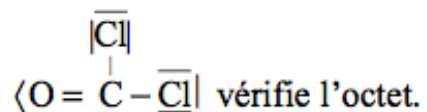
- **Quatrième étape**

On attribue tout les doublets et électrons restants sur l'atome central et on regarde s'il vérifie l'octet. (Sinon on passe à 5)

Ici, aucun changement ; C ne vérifie pas l'octet.

- **Cinquième étape**

On recommence en envisageant des liaisons multiples entre l'atome central et les atomes périphériques.



- **Sixième étape**

On attribue à chaque atome sa charge formelle :

### **2.2.1.3. Notion de charges formelles**

Pour compléter un diagramme de Lewis, on calcule les charges formelles ( $C_f$ ) de chaque atome. La somme des charges formelles est toujours égale à la charge globale ( $q$ ) de l'édifice.

Une règle simple permet leur calcul à priori:


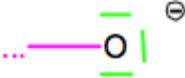
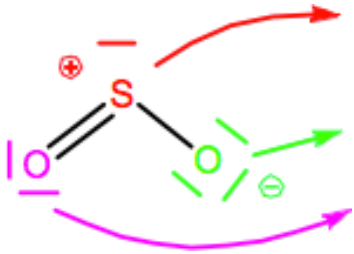
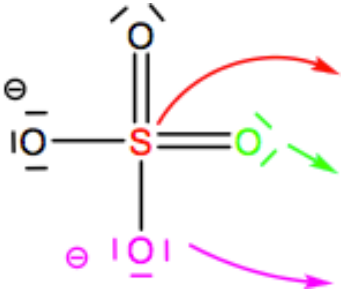
$$Cf = N_v - N_l - 2 \times D_l$$

$N_v$  = nombre d'électrons de la couche de valence de l'atome considéré dans son état fondamental isolé.

$N_l$  = nombre de liaisons formées par l'atome considéré dans la molécule étudiée.

$D_l$  = nombre de doublets libres pour l'atome considéré dans la molécule étudiée.

### Exemples

	<p><b>O:</b> <math>1s^2 2s^2 2p^4</math>; 6 électrons de valence ;</p> $Cf = 6 - 2 - 2 \times 2 = 0 ;$ <p>Dans une molécule l'oxygène divalent est neutre.</p>
	<p><b>O:</b> <math>1s^2 2s^2 2p^4</math>; 6 électrons de valence ;</p> $Cf = 6 - 1 - 2 \times 3 = -1 ;$ <p>Dans une molécule l'oxygène monovalent porte une charge formelle -1.</p>
	<p><b>S:</b> <math>1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4</math> ; 6 électrons de valence ;</p> $Cf = 6 - 3 - 2 \times 1 = +1$ <p><b>O:</b> <math>1s^2 2s^2 2p^4</math> ; 6 électrons de valence ;</p> $Cf = 6 - 1 - 2 \times 3 = -1$ <p><b>O:</b> <math>1s^2 2s^2 2p^4</math> ; 6 électrons de valence ;</p> $Cf = 6 - 2 - 2 \times 2 = 0$
	<p><b>S:</b> <math>1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4</math> ; 6 électrons de valence ;</p> $Cf = 6 - 6 - 2 \times 0 = 0$ <p><b>O:</b> <math>1s^2 2s^2 2p^4</math> ; 6 électrons de valence ;</p> $Cf = 6 - 2 - 2 \times 2 = 0$ <p><b>O:</b> <math>1s^2 2s^2 2p^4</math> ; 6 électrons de valence ;</p> $Cf = 6 - 1 - 2 \times 3 = -1$

**Règle :**

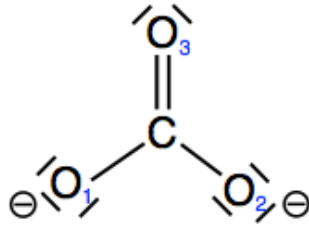
**La somme des charges formelles est toujours égale à la charge globale de l'édifice.**

### 2.3. Résonance (mésomérie)

Dans certains cas, on obtient plusieurs formules de Lewis, toutes sont alors possibles

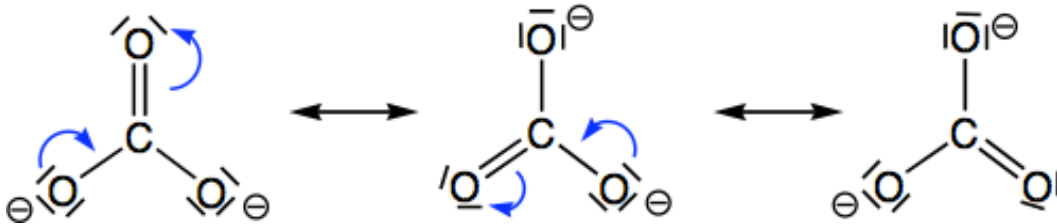
**Exemple:**

Ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$



Les 3 liaisons C-O sont équivalentes

- La description par une seule structure de Lewis est incorrecte!
- Représentation à l'aide de trois structures de Lewis
- L'ion carbonate est décrit par le mélange des trois formes
- **Résonance** entre les trois formes **mésomères**.



## 2 Théorie de Gillespie

Théorie de la répulsion des paires électroniques de la couche de valence

(Méthode V.S.E.P.R. Valence Shell Electron Pair Repulsion)




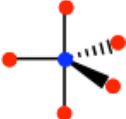
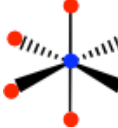
**Principe:**

Les paires ou doublets électroniques de la couche externe de valence d'un atome central se repoussent.

**Méthode:**

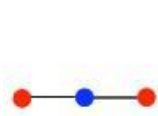
À partir de la structure de Lewis d'une molécule, on détermine:

- Le nombre **m** de paires liantes entre l'atome central (**A**) et les atomes liés (**X**).
- Le nombre **n** de paires non liantes (**E**) de l'atome central.
- La formule du composé est donc  $AX_mE_n$  et sa géométrie va dépendre des (**m+n**) paires électroniques

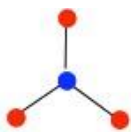
<b>m + n</b>	<b>Géométries de base</b>	
2	Linéaire	
3	Triangulaire plane	
4	Tétraédrique	
5	Bipyramide trigonale	
6	Octaédrique	

### Règles de Gillespie

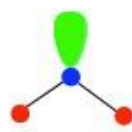
- 1) Tous les doublets (liants et libres) de la couche de valence de l'atome central A sont placés à la surface d'une sphère centrée sur le noyau.
- 2) Les doublets d'électrons se positionnent de telle sorte que les répulsions électroniques soient minimales (les doublets sont situés aussi loin que possible les uns des autres).



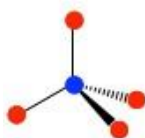
$AX_2$   
Structure linéaire



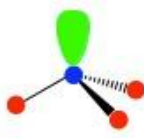
$AX_3$   
Triangle plan



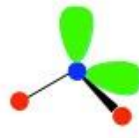
$AX_2E$   
Structure angulaire



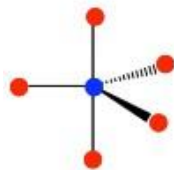
$AX_4$   
Tétraèdre



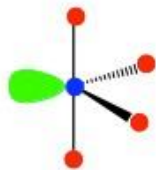
$AX_3E$   
Pyramide trigonale



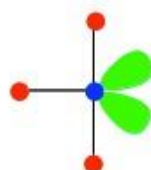
$AX_2E_2$   
Structure angulaire



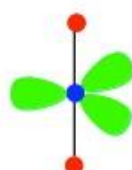
$AX_5$   
Bipyramide trigonale



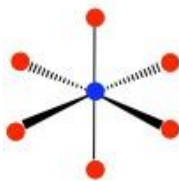
$AX_4E$   
En forme de bascule



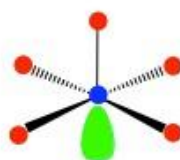
$AX_3E_2$   
Structure en forme de T



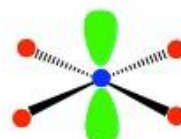
$AX_2E_3$   
Structure linéaire



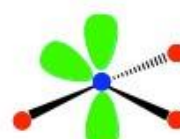
$AX_6$   
Octaèdre



$AX_5E$   
Pyramide à base carrée



$AX_4E_2$   
Carré plan



$AX_3E_3$   
Forme T

● A atome central

● X ligand

● E paire électronique vide

### 3 Théorie de l'hybridation

#### 4.1. Hybridation $sp^3$

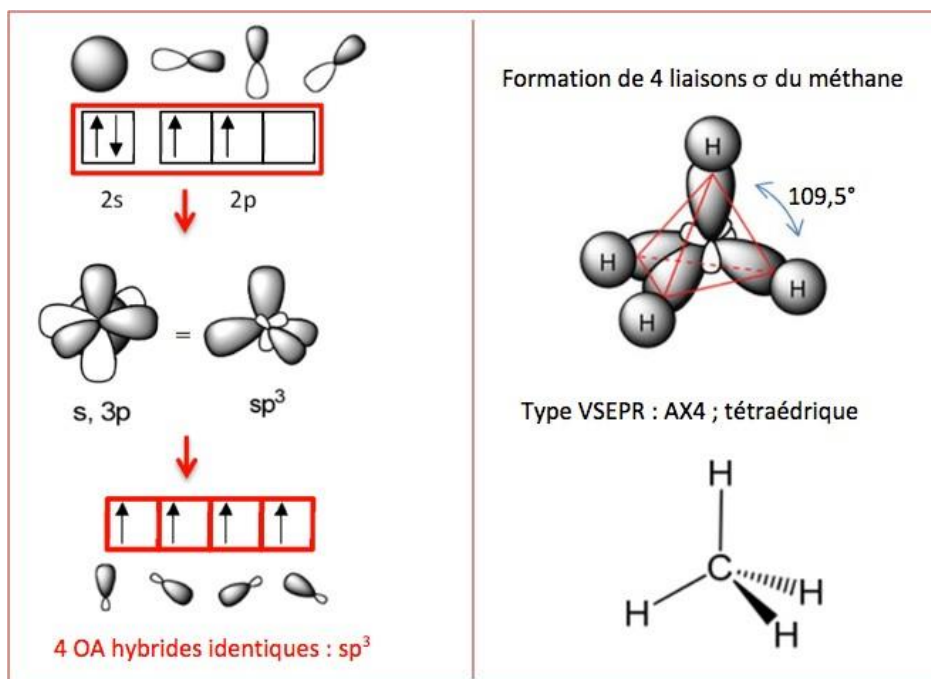
La théorie de l'hybridation permet d'expliquer la molécule de  $CH_4$ . L'atome de carbone est le centre de la molécule de  $CH_4$ . L'atome de carbone possède 4 orbitales de valence (2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> et la 2p<sub>z</sub>).

Avant d'engager des liaisons avec les atomes d'hydrogène, l'atome de carbone va hybrider ses orbitales de valence.

Il vous est demandé d'être imaginatif. Imaginer (vue de l'esprit) que vous mettez dans un « mixer particulier » les orbitales de valence du carbone (2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> et la 2p<sub>z</sub>), puis, vous appuyer sur le bouton « marche ». Après 5 minutes de marche, l'orbitale 2s s'est mélangée avec les 3 orbitales 2p. Etant donné qu'on a mis au départ 4 orbitales atomiques, il en sortira 4 nouvelles orbitales hybrides  $sp^3$ .

L'atome de carbone est maintenant entouré de quatre orbitales  $sp^3$  identiques. Ces orbitales  $sp^3$  ont toutes la même énergie. Il est aisé de comprendre que les quatre liaisons C-H auront la même énergie, ce que n'expliquait pas la théorie de LEWIS.

**Exemple :** la molécule de méthane  $CH_4$



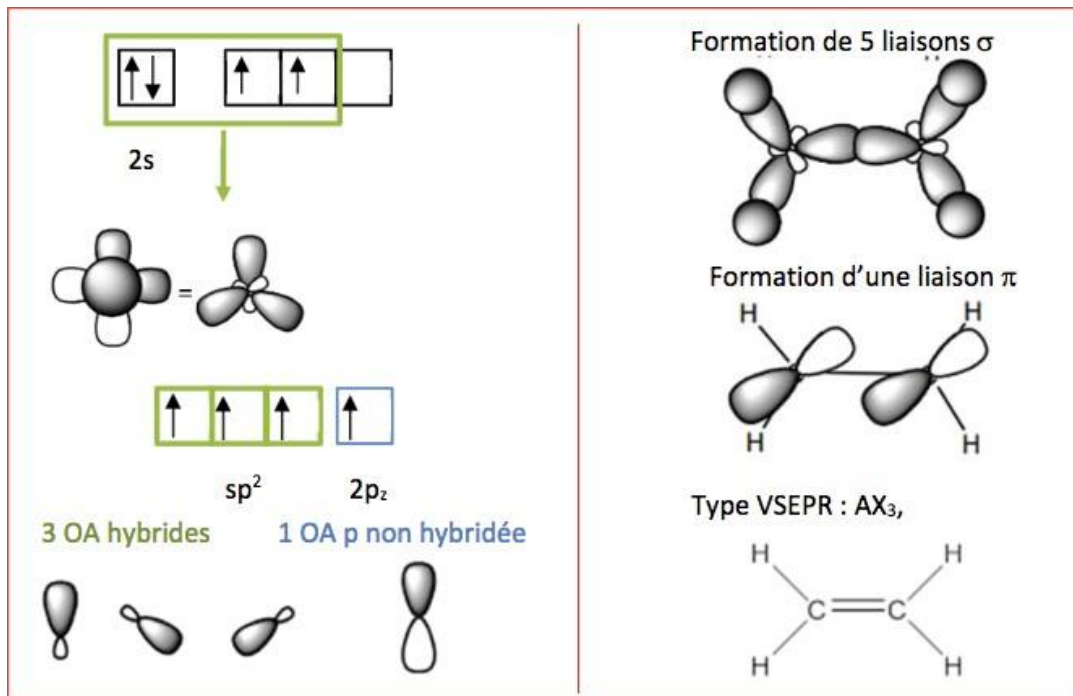
Les orbitales  $sp^3$  forment un tétraèdre régulier.

- On conclut que dans CH<sub>4</sub>, le carbone est hybridé sp<sup>3</sup>.

#### 4.2. Hybridation sp<sup>2</sup>

Elle résulte de la combinaison linéaire d'une orbitale s avec 2 orbitales p d'un même atome. Pour décrire une molécule trigonale telle que BH<sub>3</sub> ; l'autre orbitale p est inchangée et sera à l'origine de la liaison π de l'éthylène.

**Exemple :** la molécule d'éthylène C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>



La double liaison entre les carbones est constituée d'une liaison  $\sigma$  et d'une liaison  $\pi$ . Chaque carbone est entouré de 3 atomes (2H et 1C). Une liaison C-H est également une liaison  $\sigma$ . Pour expliquer la molécule d'éthylène, on va hybrider 3 orbitales atomiques de chaque atome de carbone (2s, 2p<sub>x</sub> et la 2p<sub>z</sub>). **La 2p<sub>y</sub> ne participe pas à l'hybridation.**

L'hybridation de ces 3 orbitales atomiques donnera naissance à 3 orbitales sp<sup>2</sup>. (une orbitale s et 2 orbitales p). Chaque carbone sera entouré de 3 orbitales hybrides sp<sup>2</sup>. Les liaisons  $\sigma$  de la molécule vont être :

- Combinaison sp<sup>2</sup> du C avec 1s de H
- Combinaison sp<sup>2</sup> du C avec 1s de H

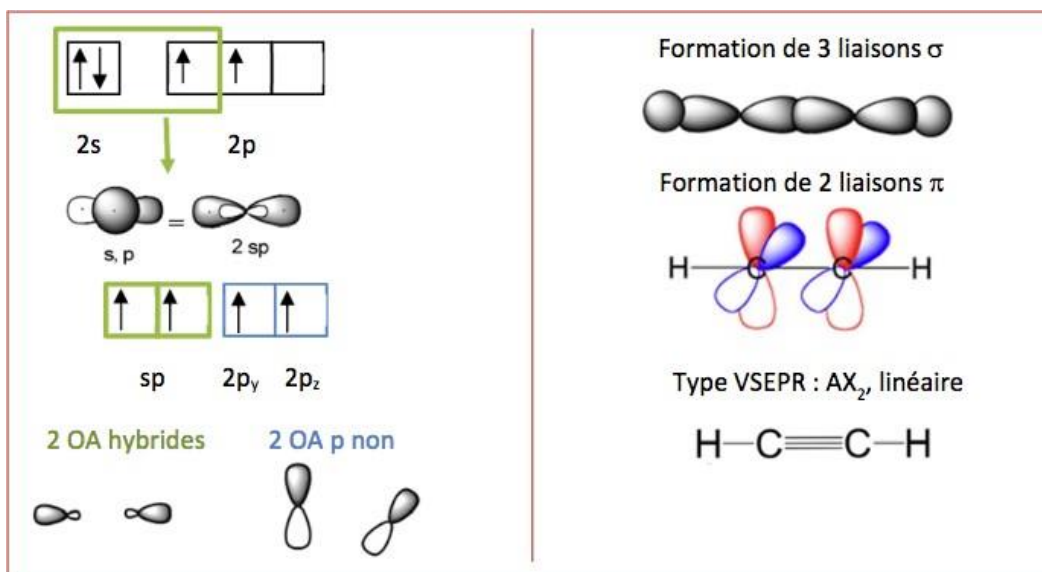


- Combinaison  $sp^2$  du C avec  $sp^2$  de l'autre carbone
- **L'orbitale  $2p_y$  de chaque carbone n'a pas participé à l'hybridation.**
- **Ces 2 orbitales vont se combiner pour former la liaison  $\pi$ .**

#### 4.2. Hybridation $sp$

Lorsque le carbone est dans l'état d'hybridation  $sp$ , deux orbitales p pures sont accompagnées de deux orbitales hybridées  $sp$  équivalentes et formées à partir de l'orbitale  $s$  et de la troisième orbitale  $p$  de la couche 2 du carbone.

**Exemple:**  $C_2H_2$ .



- Les axes des deux orbitales  $sp$  sont colinéaires.
- Les axes des deux orbitales  $p$  pures sont perpendiculaires entre eux et à l'axe commun des orbitales hybridées  $sp$ .

Le carbone ainsi hybridé, forme deux liaisons  $\sigma$  et deux liaisons  $\pi$  ce qui conduit dans  $HC\equiv CH$  (2 carbones hybridés  $sp$  liés) à une triple liaison (soit six électrons). Cette forte concentration d'électrons a pour conséquence, comme pour les doubles

liaisons, l'attaque des entités chimiques pauvres en électrons, dont  $H^+$  et les carbocations (groupes dont un carbone porte une charge positive).

### Lien avec la VSEPR

Orbitales Hybrides	$AX_mE_n$ $m+n$	Figure de répulsion	Types de liaison	liaison
$sp^3$	4	Tétraédrique	Simple	$\sigma$
$sp^2$	3	Triangulaire	Double	$\sigma + \pi$
$sp^1$	2	Linéaire	Triple	$\sigma + \pi + \pi$