

## *CHAPITRE II*

# *Liaison chimique*

# **I- Introduction**

Les molécules peuvent être composées  
de deux ou plusieurs milliers d'atomes

Cette association d'atomes ou d'ions  
explique l'état physique de la matière  
(solide, liquide ou gazeux)

## **II.- Formation de la liaison (covalence)**

2 atomes se rapprochent avec 2 types d'interactions

- Forces de répulsion entre leurs nuages électroniques et entre leurs noyaux (même signes)
- Forces d'interaction entre les électrons de l'un et le noyau de l'autre (signe contraire)

La liaison covalente est la mise en commun de  $2e^-$  célibataires de la couche externe des 2 atomes pour former un doublet commun : « Doublet liant »

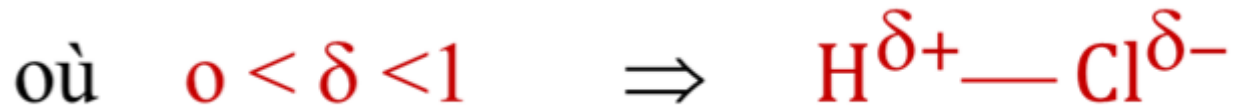
Les atomes se lient entre eux pour saturer leur couche externe et acquérir une stabilité chimique (règle de l'octet)

## II.1. Liaison polarisée

La  $\neq$  d'électronégativité entre 2 atomes  $\neq$  fait que la liaison soit covalente ou ionique

Le doublet électronique est attiré par le plus électronégatif

« La liaison covalent est polarisée »



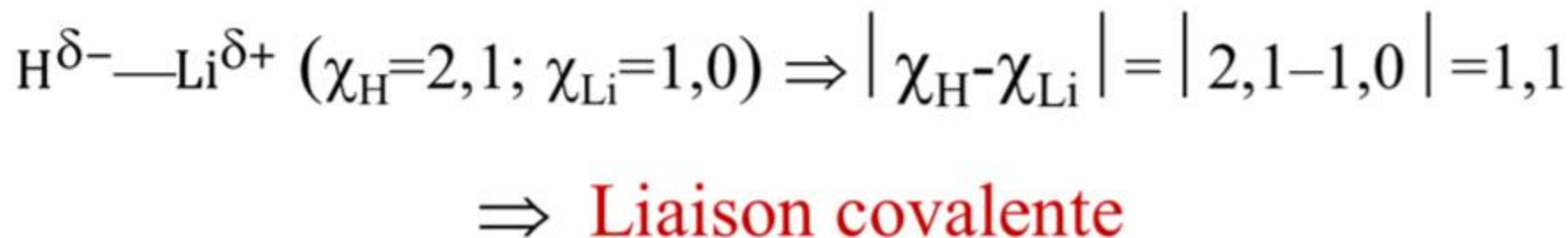
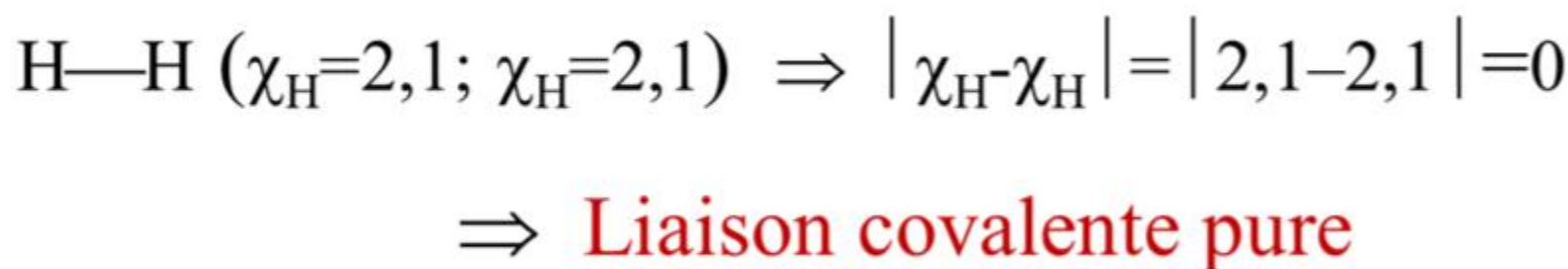
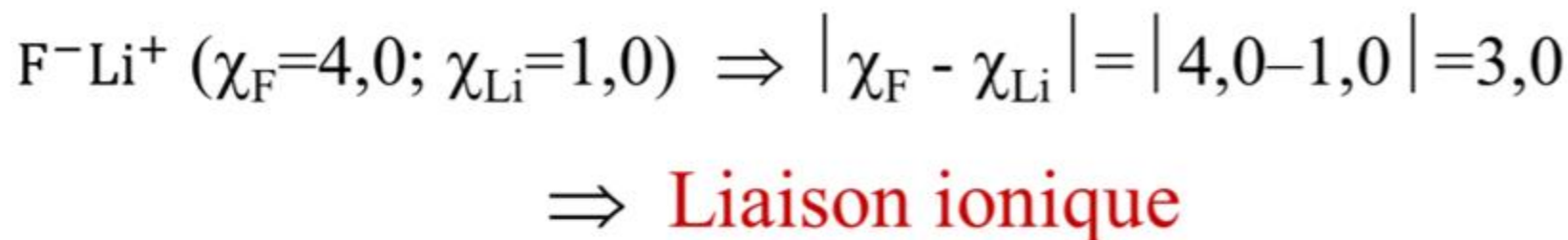
$$\mathbf{A - B} \Rightarrow |\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}}|$$

$|\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}}| = 0 \Rightarrow$  La liaison « covalent pure »

$|\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}}| < 2 \Rightarrow$  La liaison « covalente »  
(partiellement ionisée)

$|\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}}| > 2 \Rightarrow$  La liaison « ionique »  
(fortement ionique)

## Exemple



## II.1.1 - Liaison ionique

Les atomes deviennent des ions

- L'atome qui perd un  $e^-$  ou  $ne^-$

« Cation (+) »

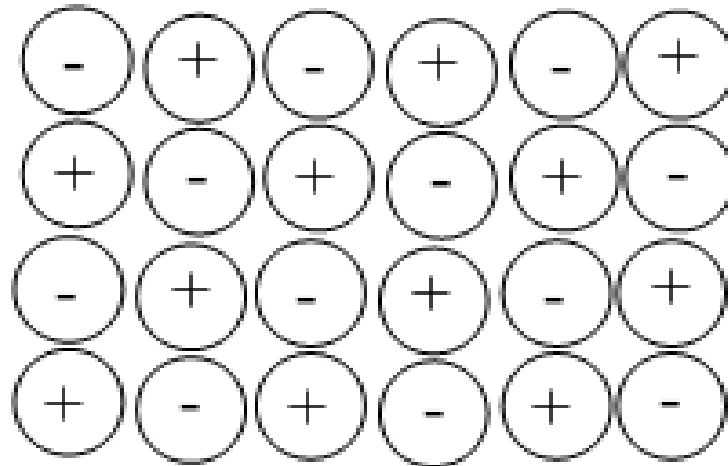
- L'atome qui gagne un  $e^-$  ou  $ne^-$

« Anion (-) »

**La liaison ionique résulte de l'attraction électrostatique entre anions et cations**



- Le solide est un empilement régulier de cations et d'anions



$$\Sigma \text{ charges positives} = \Sigma \text{ charges négatives}$$

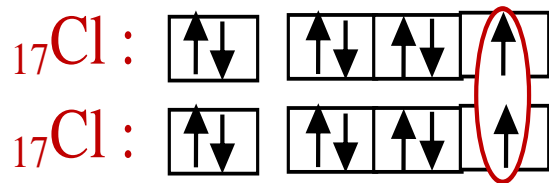
- La plus petite parcelle de cristal solide s'appelle une maille élémentaire
- La liaison entre les ions est électrostatique
  - ➡ Grande cohésion (cristal ionique)

## Exemple

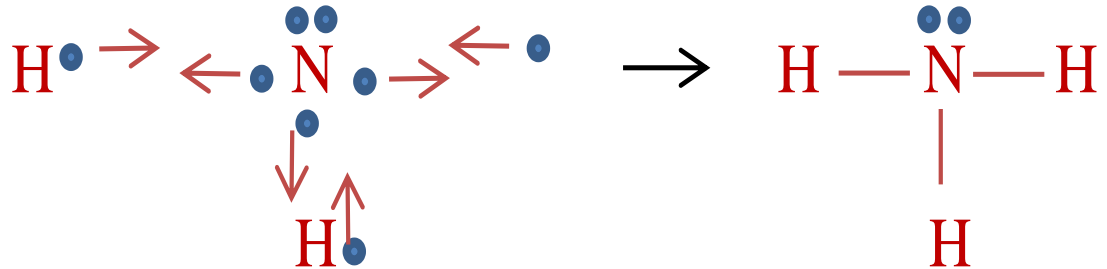
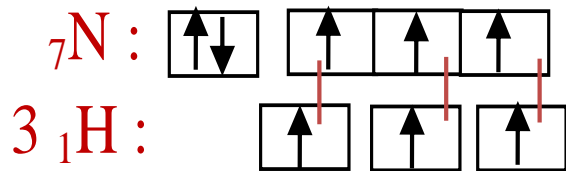
Le chlorure de sodium ( $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ ) cristallise dans une structure cubique à faces centrées

Le composé ionique est électriquement neutre

## II.1.2 - Liaison covalente simple

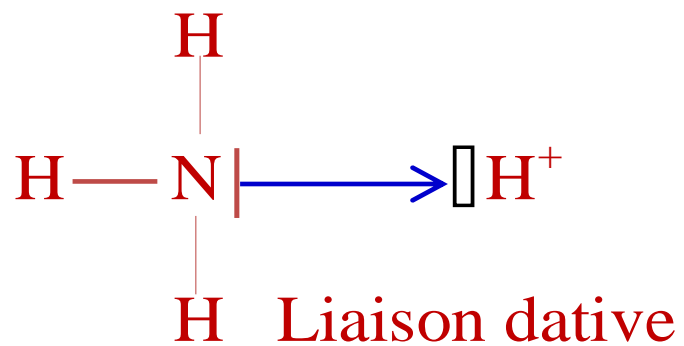


Ou

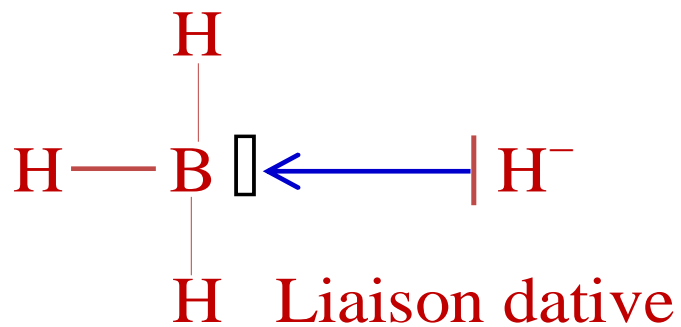
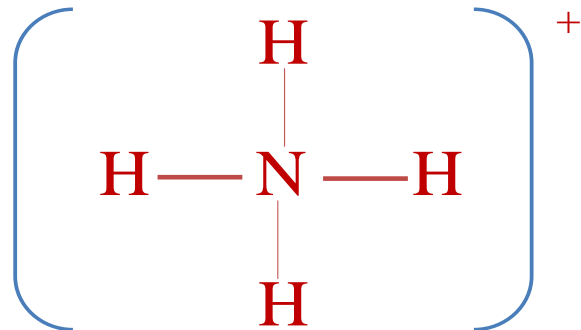


## **II.1.3 - Liaison dative**

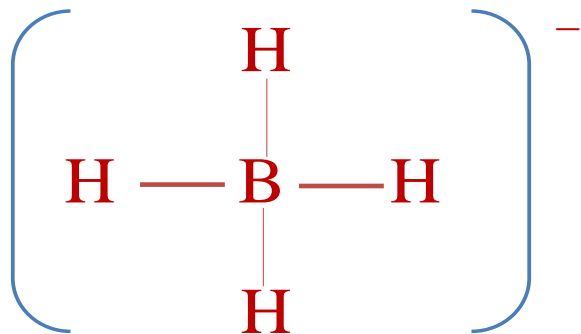
Elle se fait entre un atome donneur de doublet libre et un autre atome accepteur de ce doublet dans une case vide de sa couche externe



ou

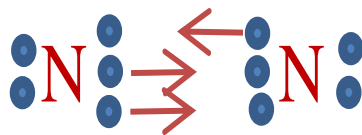
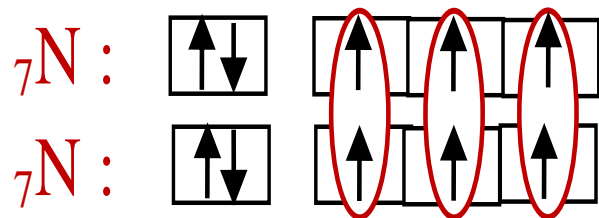
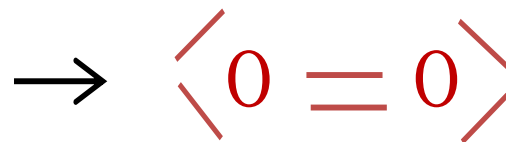
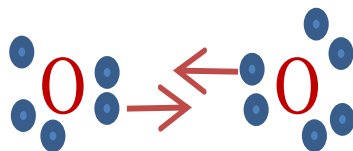
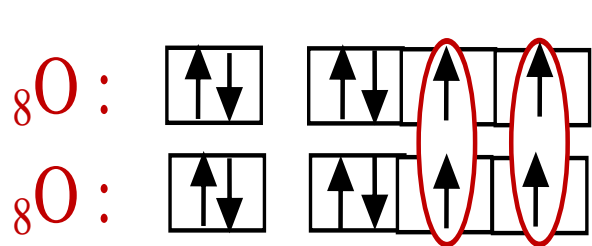


ou



## **II.1.4 - Liaisons de covalence multiples**

Si 2 ou 3 paires d'électrons célibataires sont partagés entre 2 atomes, on obtient soit une double liaison (2 doublets communs) ou une triple liaison (3 doublets communs)





### **III.- La structure de Lewis**

En 1916 Lewis (Physicien Américain)  
décrit son modèle qui est fondé sur le  
modèle quantique de l'atome

Cette liaison permet aux atomes liés  
d'avoir la configuration électronique  
des gaz rares



Présence de huit électrons sur la couche  
externe (Règle de l'octet)

Le comportement chimique des molécules dépend du nombre et de la nature des liaisons ( $\sigma$  ou  $\pi$ ) entre les atomes ainsi que l'existence de doublets non-liants ou de cases vides

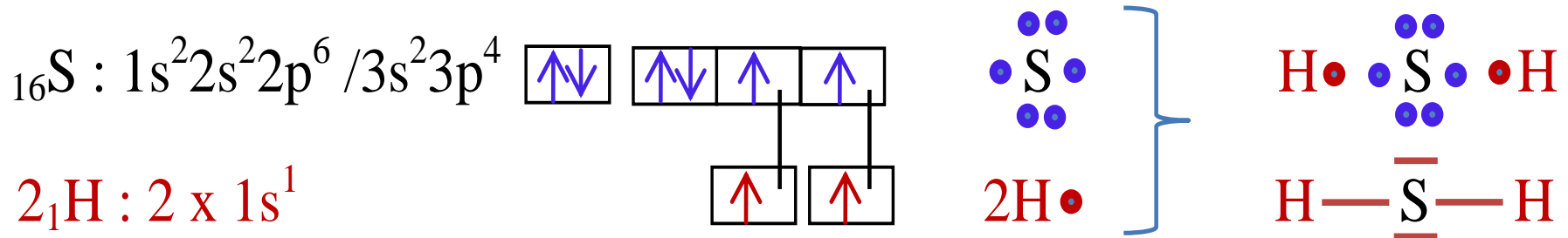
**Cette structure est obtenue par :**

- ✓ **L'écriture de la structure électronique de tous les atomes de la molécule**
- ✓ **La présentation des  $e^-$  de valence sous forme de cases quantiques**

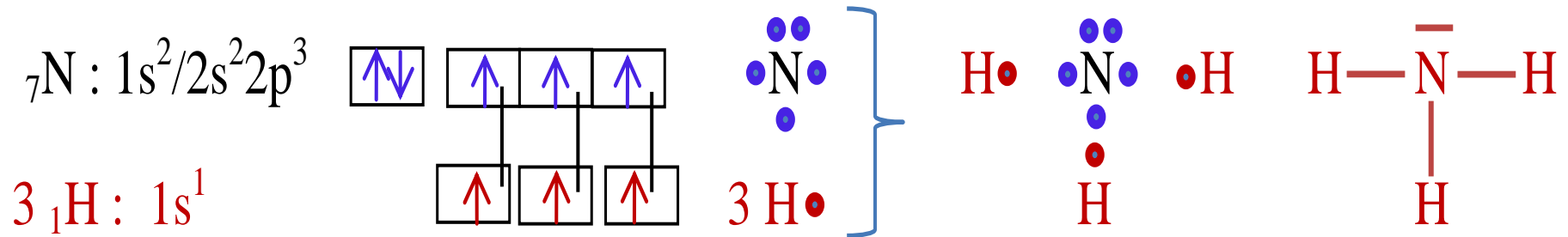
### III.1. Etat normal de valence

On doit compter les  $e^-$  célibataires de l'atome central qui doivent être égaux aux  $e^-$  célibataires des atomes qui l'entourent

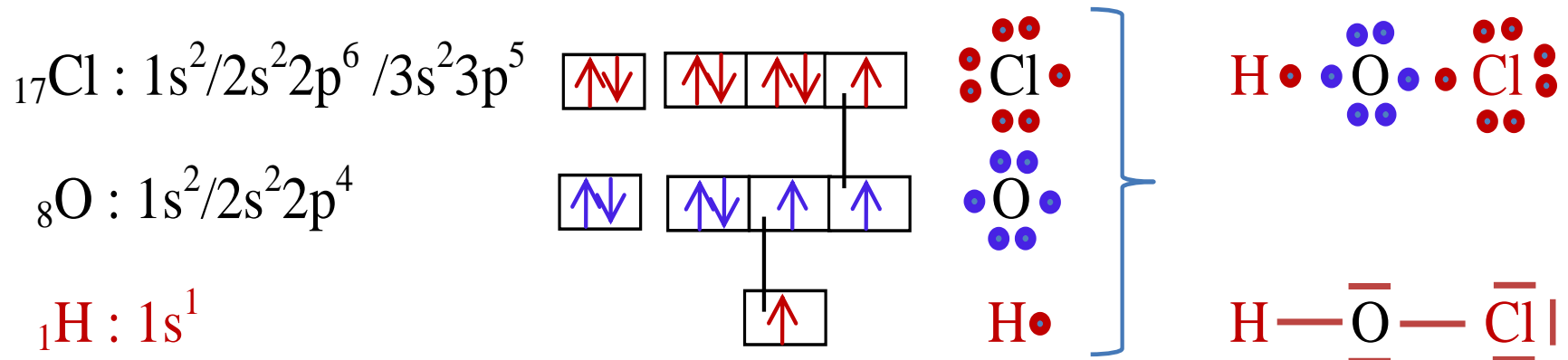
- Sulfure d'hydrogène :  $H_2S$



- Ammoniaque :  $\text{NH}_3$



- Acide hypochloreux :  $\text{HOCl}$

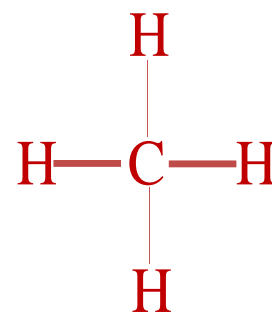
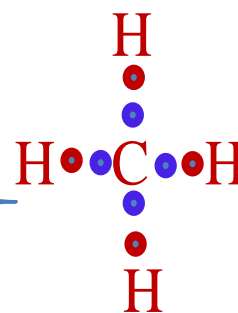
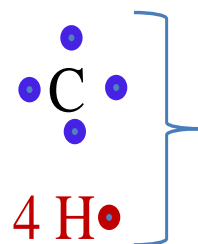
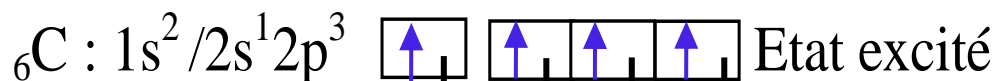
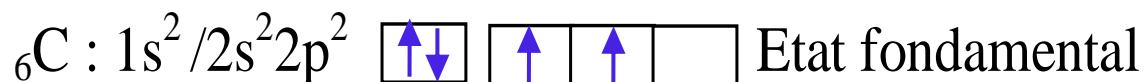


# **Les cas particuliers de valence**

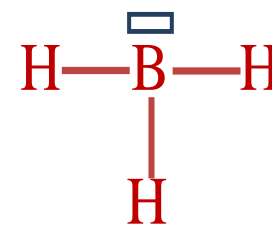
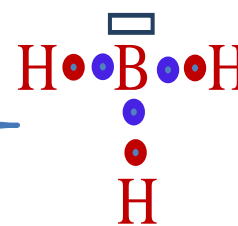
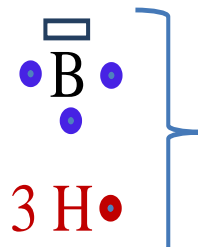
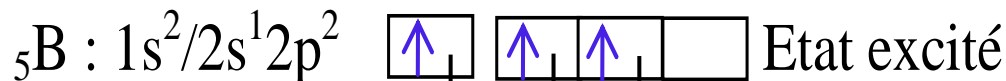
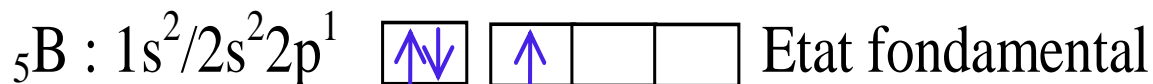
**Le cas où le nombre des  $e^-$  célibataires  
de l'atome central est différent du  
nombre des  $e^-$  célibataires des atomes  
qui l'entourent**

## III.2. Etat excité

- Méthane : CH<sub>4</sub>

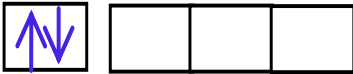


- Borane : BH<sub>3</sub>




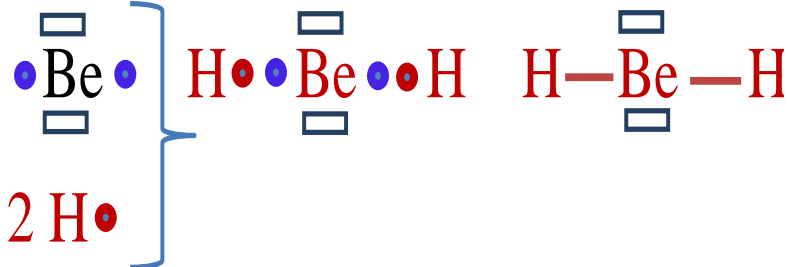


- Hydruure de Béryllium :  $\text{BeH}_2$

${}_4\text{Be}: 1s^2/2s^22p^0$   Etat fondamental

${}_4\text{Be}: 1s^2/2s^12p^1$   Etat excité

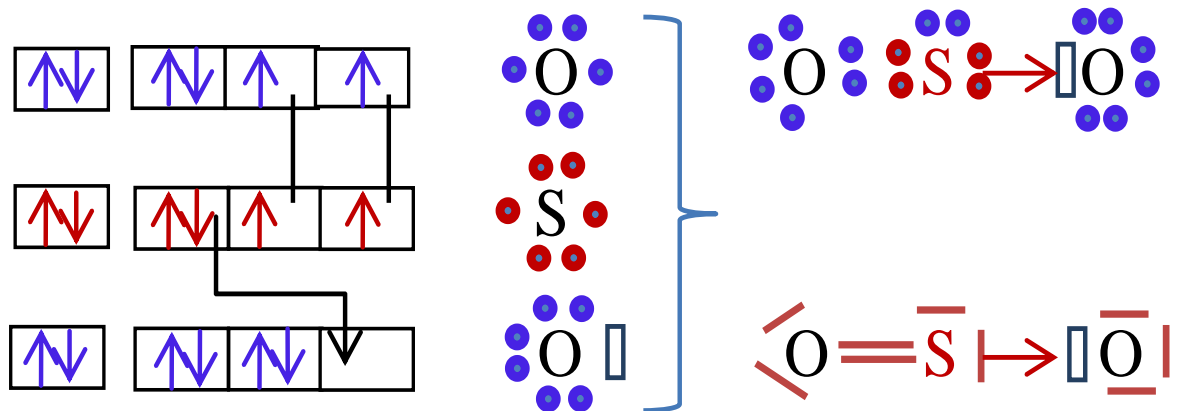
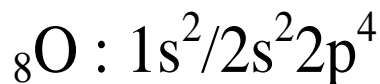
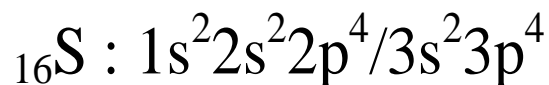
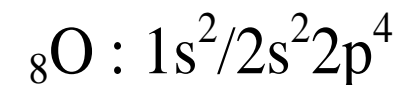
$2\text{ }{}_1\text{H}: 2 \times 1s^1$    $2\text{ H}\bullet$



### III.3. Création d'une case vide

On doit vider une case pour constituer une liaison dative avec un doublet libre de l'atome central

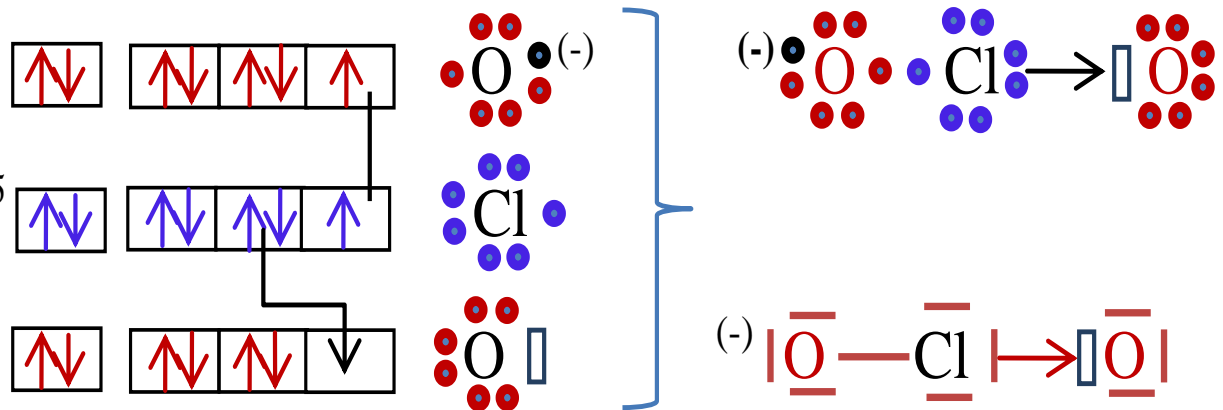
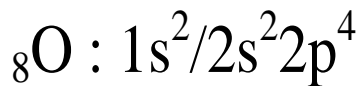
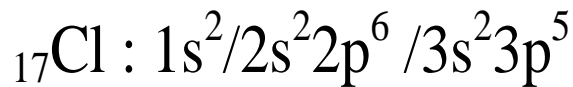
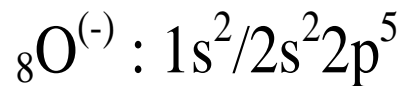
- $\text{SO}_2$



## III.4. Addition de charges négatives

On doit ajouter une ou plusieurs charges négatives sur l'oxygène

- $\text{ClO}_2^{(-)}$



## **IV - Théorie ondulatoire sur la liaison**

La structure de Lewis n'apporte rien sur :

- L'orientation géométrique des liaisons
- Le comportement chimique entre la liaison  $\sigma$  et la liaison  $\pi$

La liaison entre 2 atomes est assurée par  $2e^-$

La théorie ondulatoire leur attribue une  
fonction d'onde comme celle d'une orbitale  
atomique aux électrons d'un atome

« Orbitale moléculaire » (O.M)

Cette théorie apporte une approche sur :

- La polarisation des liaisons
- Les liaisons multiples
- Les électrons délocalisés (mésomérie)

Elle introduit un nouveau concept :

« Hybridation des orbitales atomique »

## IV.1.- Molécules diatomiques

Le modèle ondulatoire complète le modèle de Lewis par le recouvrement des 2 O.A des deux atomes qui se lient :



2 O.M (une liante et une anti-liante)

L'O.M est le résultat de la résolution de l'équation de Schrödinger

On distingue deux types d'O.M :

- Orbitale moléculaire ( $\sigma$ )
- Orbitale moléculaire ( $\pi$ )



# 1) Orbitale moléculaire $\sigma$ : (Liaison $\sigma$ )

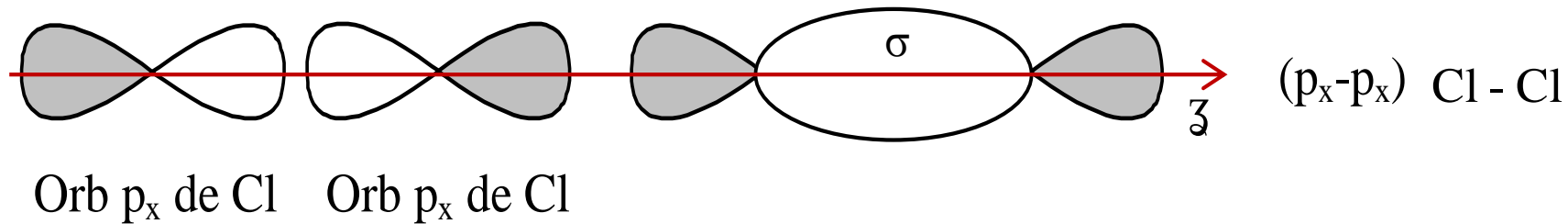
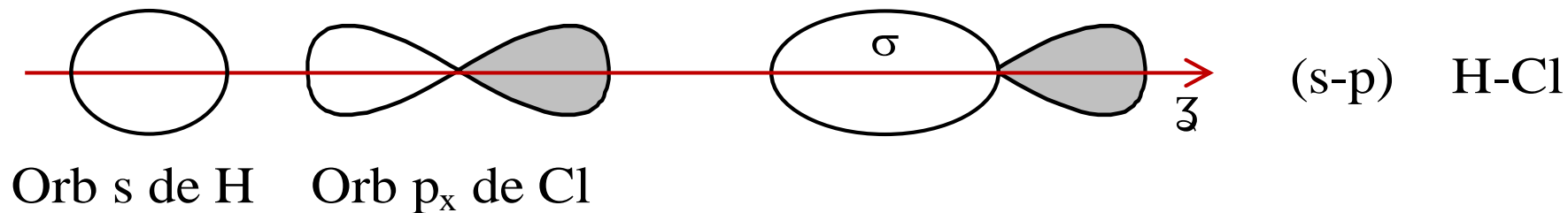
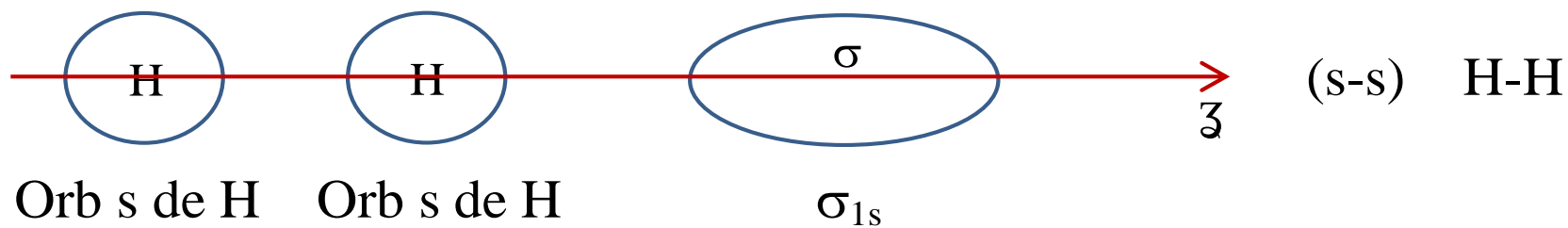
Il existent trois combinaisons d'orbitales  
atomiques :

s-s ; s-p ; p-p

- Le recouvrement axiale des O.A

 O.M (orbitales  $\sigma$ )

- Les liaisons  $\sigma$  sont très stables
- Les 2 atomes peuvent tourner autour de l'axe de liaison



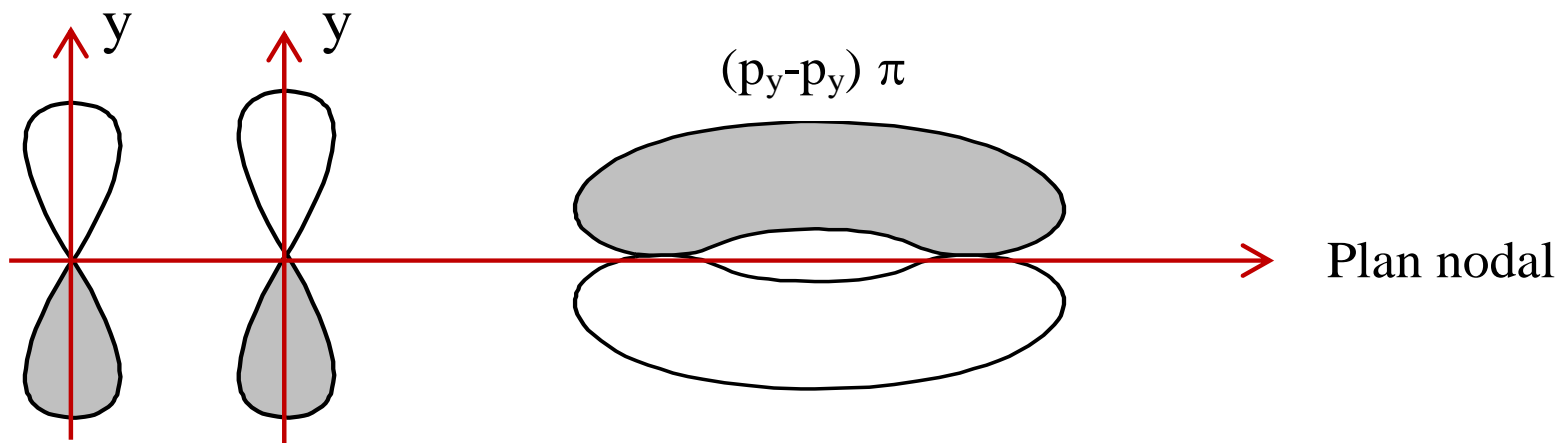
## 2) Orbitale moléculaire $\pi$ : (Liaison $\pi$ )

- Le recouvrement latéral de 2 O.A (p)



O.M (orbitales  $\pi$ )

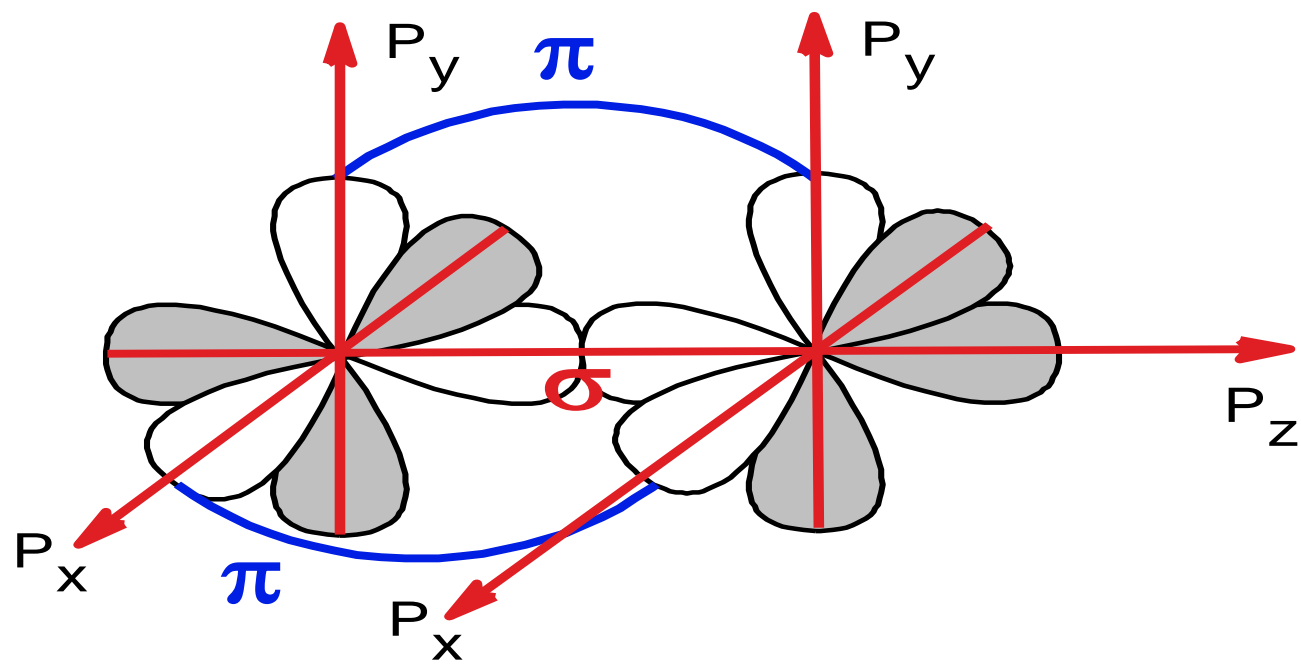
- Ils ont à la fois un axe de symétrie et un plan de symétrie P (Plan nodal)



## Exemple

Recouvrement des OM de la molécule  
diatomique  $N_2$

- Recouvrement axiale  $\Rightarrow \sigma (p_z-p_z)$
- Recouvrement latéral  $\Rightarrow \pi (p_x-p_x, p_y-p_y)$



## **IV.2.- Molécules polyatomiques**

Pour les molécules à plus de 2 atomes,

on fait appel à :

- La théorie des O.M localisées
- La méthode d'hybridation des O.A



Ces 2 méthodes apportent une description

sur :

- Les liaisons multiples
- Les systèmes conjugués

# **1) Orbitales atomiques hybrides**

Le modèle des O.M ne donne rien sur la disposition des atomes de la molécule dans l'espace, avec des angles de liaisons

En accord de la théorie avec l'expérience,  
une nouvelle orbitale a été adoptée :

« Orbitale hybride »

Hybrider une orbitale atomique c'est  
combiner linéairement leurs fonctions  
d'onde

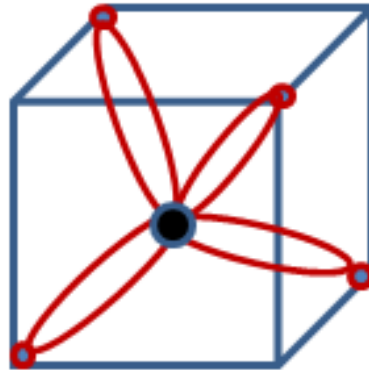
## a) L'hybridation $sp^3$ ou hybridation tétraédrique

La combinaison linéaire des 4 O.A  
naturelles ( $s, p_x, p_y, p_z$ )



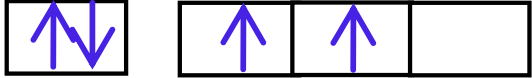
4 O.A hybrides ( $sp^3$ )

- Les axes sont orientés vers les sommets d'un tétraèdre

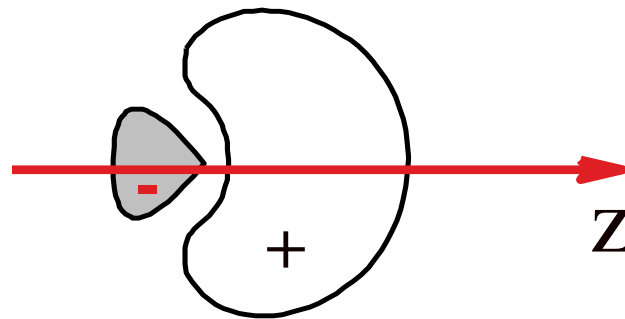
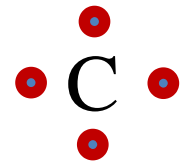


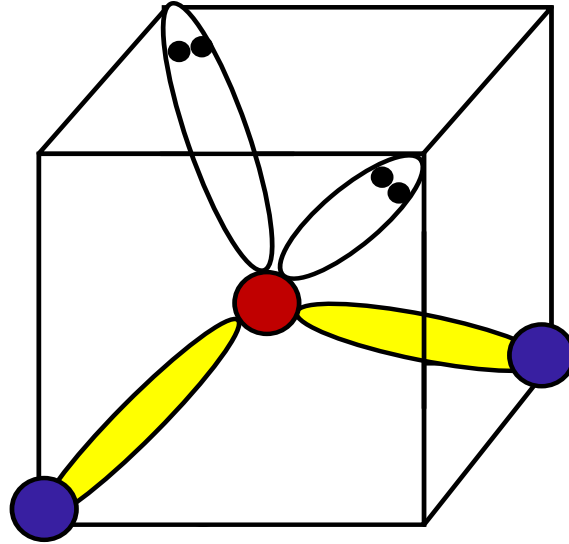
- L'atome occupe le centre et les axes forment des angles de  $109^{\circ} 28'$

# La configuration électronique du carbone hybridé $sp^3$

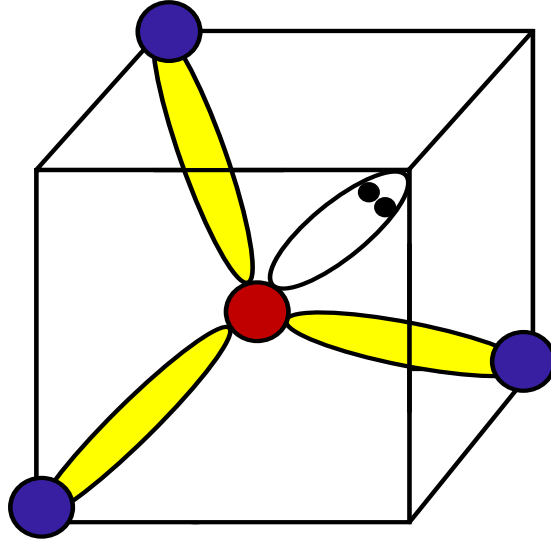
${}_6\text{C} : 1s^2 / 2s^2 2p^2$   Etat fondamental

${}_6\text{C} : 1s^2 / 2s^1 2p^3$    $sp^3$



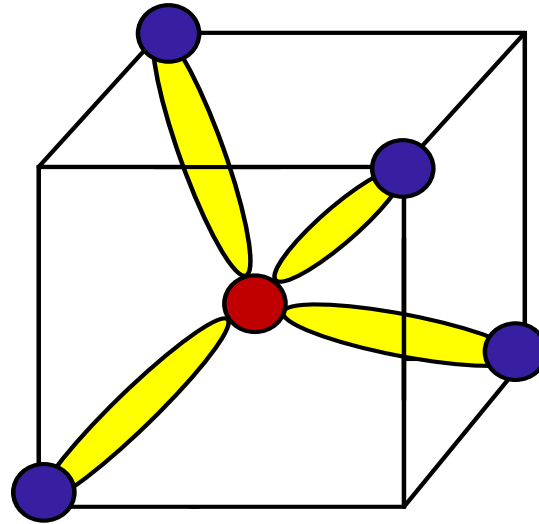


Les 2 paires d'e<sup>-</sup> libres de O sont décrites  
par 2 O.A hybrides sp<sup>3</sup>, (Angle réel est :  
104.5° et l'angle théorique est :109.5°)



La paire d' e<sup>-</sup> libres de l'azote est décrite  
par l'O.A hybride sp<sup>3</sup>, (Angle réel est :  
107.5° et l'angle théorique est :109.5°)





Le recouvrement des 4 O.A hybrides  $sp^3$   
du C avec 4 O.A (1s) des 4 H.

➡ 4 O.M ( $\sigma$ ), avec des angles de  
liaison égaux à  $109^\circ 28'$

## b) Hybridation $sp^2$ ou hybridation diagonale

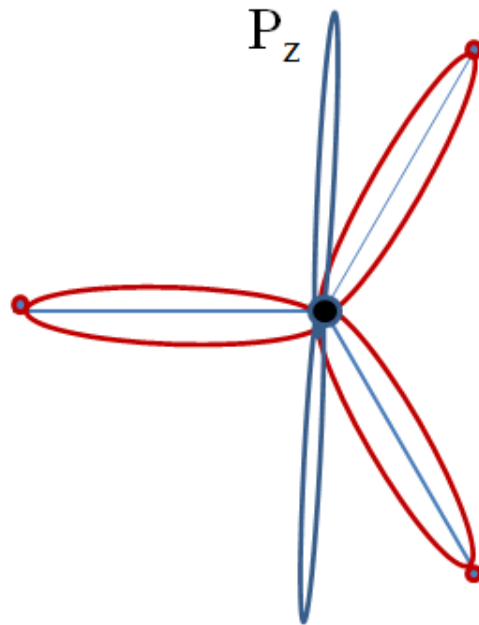
- L'association d'1 O.A naturelle (**s**) et de 2 O.A (**p<sub>x</sub>**, **p<sub>y</sub>**).

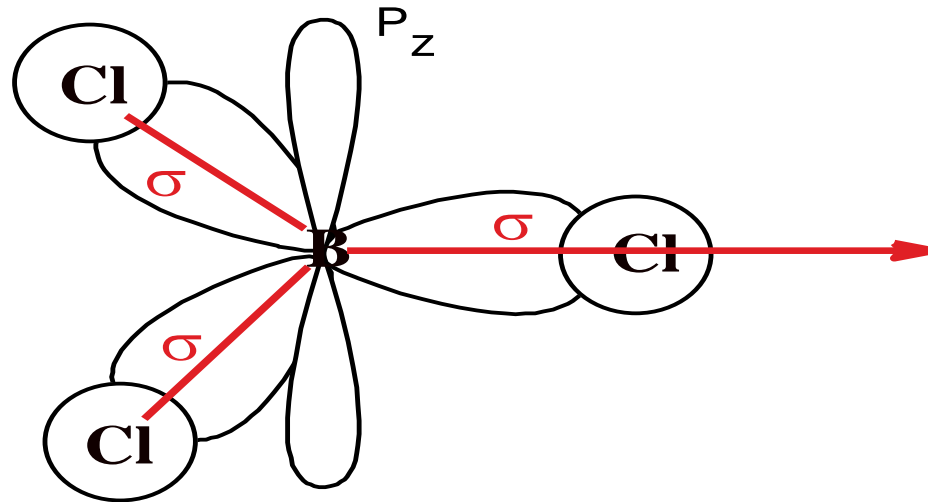


3 O.A hybrides (**sp<sup>2</sup>**).

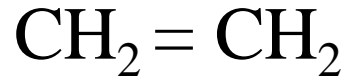
- Leurs axes forment entre eux des angles de  $120^\circ$

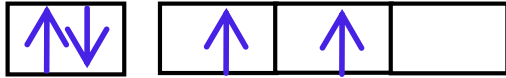
- L'O.A ( $\mathbf{p_z}$ ) a un axe perpendiculaire au plan constitué par les 3 O.A hybrides  $\mathbf{sp^2}$




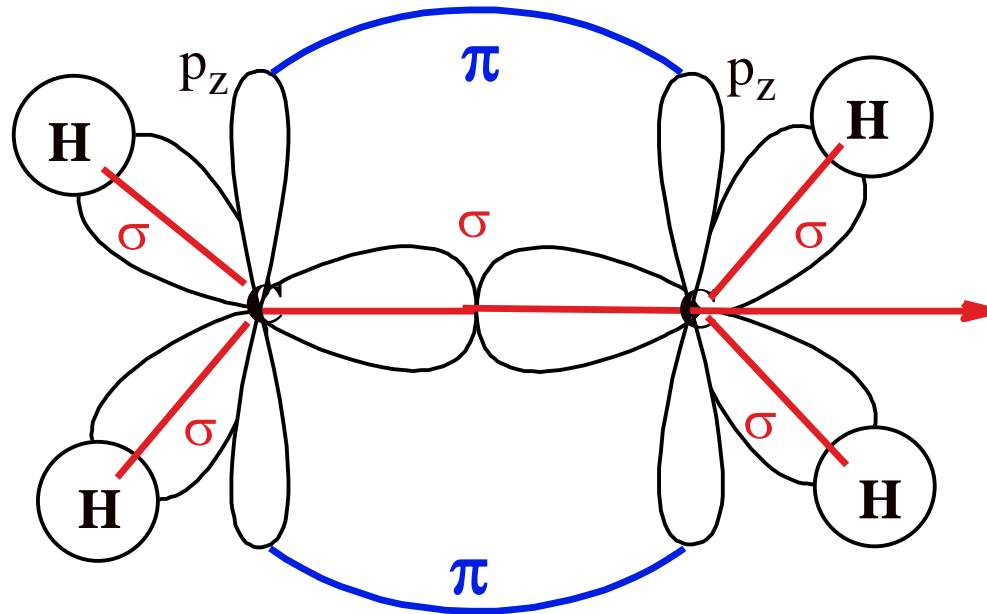


- Recouvrement des 3 O.A hybrides  $\text{sp}^2$  du bore avec 3 O.A ( $\text{p}_z$ ) des 3 chlores  
➡ 3 O.M ( $\sigma$ ) avec des angles de  $120^\circ$   
L' orbitale ( $\text{p}_z$ ) vide et la molécule est plane




${}_6\text{C} : 1s^2 / 2s^2 2p^2$   Etat fundamental

${}_6\text{C} : 1s^2 / 2s^1 2p^3$   Etat hybride  $sp^2$  et p



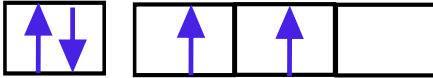
- Recouvrement d'3 O.A hybride  $sp^2$  du C avec 1 O.A hybride  $sp^2$  de l'autre C et 2 O.A ( $1s$ ) des 2 hydrogènes




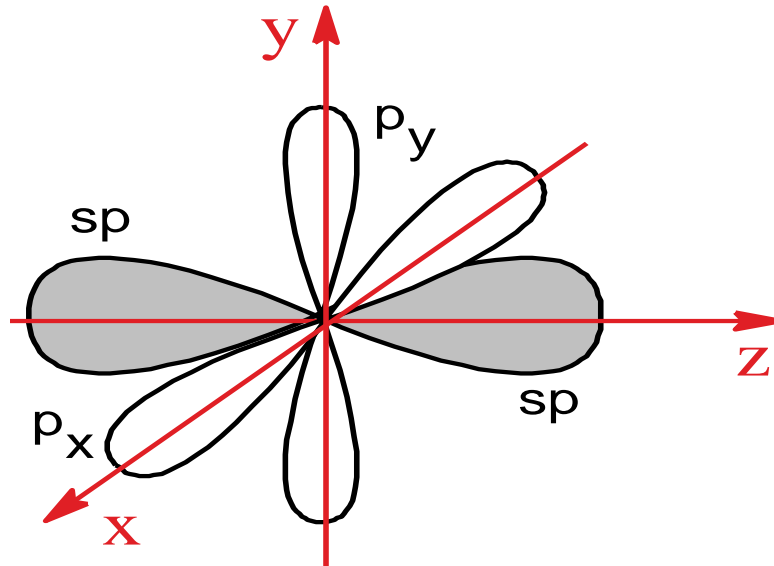
- Recouvrement latéral des 2 O.A ( $p_z$ ) des 2 carbones  2 O.M ( $\pi$ ) localisées

- La liaison ( $\pi$ ) est fragile que la liaison ( $\sigma$ )
- La molécule est plane

### c) Hybridation sp

${}_6\text{C} : 1s^2 / 2s^2 2p^2$   Etat fondamental

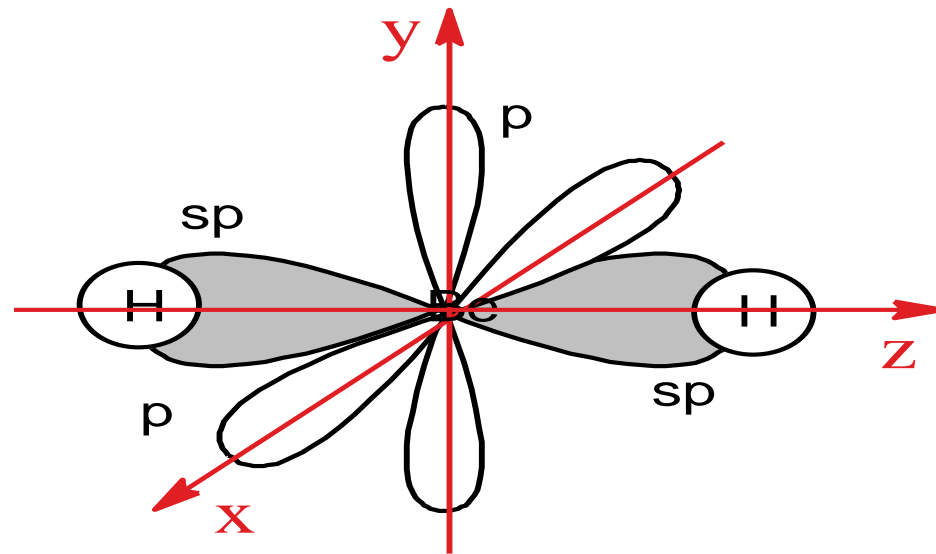
${}_6\text{C} : 1s^2 / 2s^1 2p^3$   Etat hybride (sp et  $p_x$  et  $p_y$ )



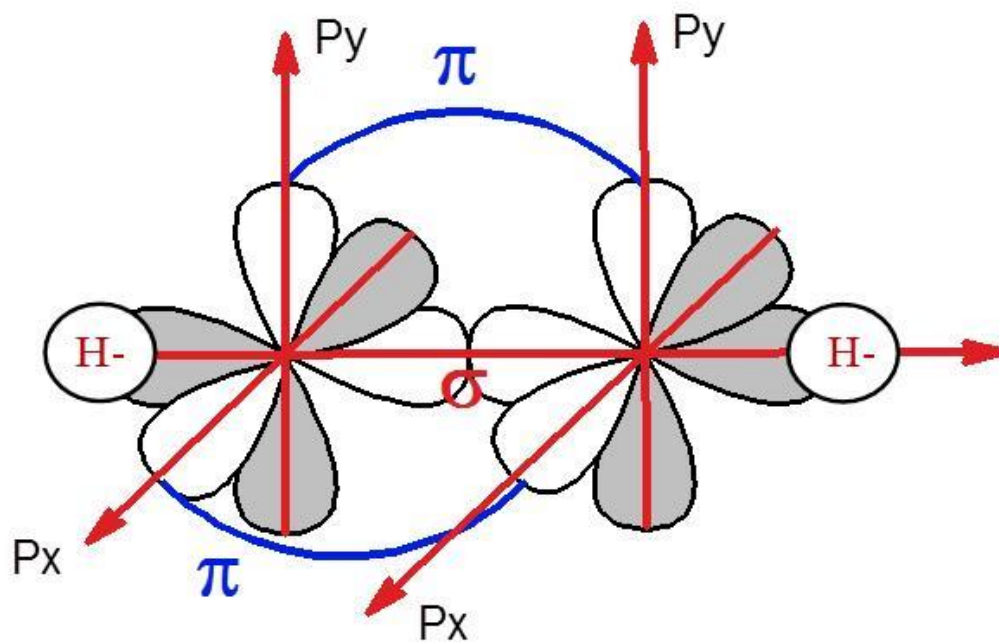
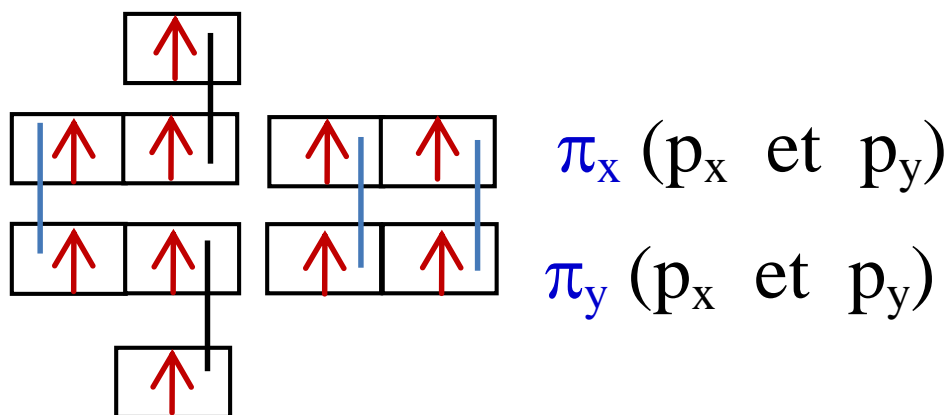
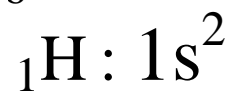
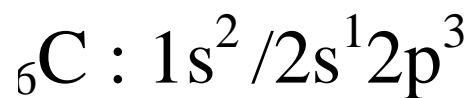
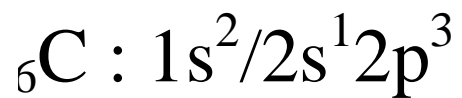
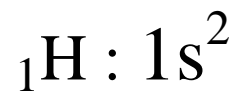
- La combinaison d'1O.A (**s**) et 1O.A (**p**)  
d'1 carbone  $\longrightarrow$  2 O.A hybrides (**sp**)
- Les axes font un angle de  $180^\circ$



- 2 O.A (**p**) pures, leurs axes sont  $\perp$  entre eux et qui sont  $\perp$  à l'axe commun des O.A hybrides **sp**



- Recouvrement axial des 2 O.A hybrides **sp**  
de Be avec 2 O.A (**1s**) des 2 hydrogènes
- Les 2 O.A pures (**p<sub>x</sub>**) et (**p<sub>y</sub>**) sont vides
- La molécule est linéaire



- Recouvrement axial de 2 O.A hybrides **sp** d'un C, avec 1 O.A hybride **sp** d'un autre atome de C et une O.A (**1s**) de H
- Recouvrement latéral de 2 O.A pures (**p<sub>x</sub>**) et (**p<sub>y</sub>**) de chacun des 2 atomes C
- La molécule est linéaire

## **2) Géométrie des molécules formées autour d'un atome central**

La théorie des O.M (théorie d'hybridation des O.A) prend en compte l'orientation des liaisons

## a) Règles de Gillespie

La théorie de la répulsion des paires  
d' $e^-$  de la couche externe VSEPR

**Valence Shell Electron Pairs Repulsion**

Ce procédé est lié à la structure de Lewis

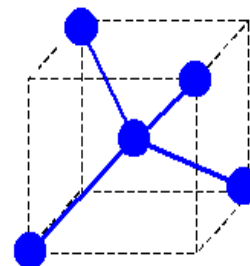
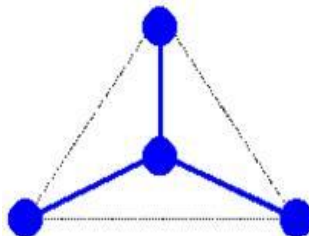
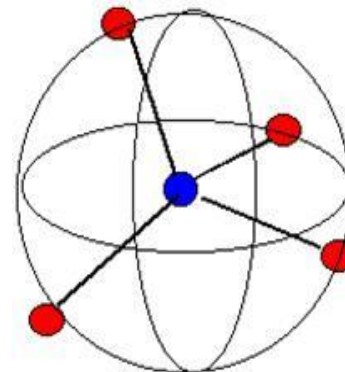
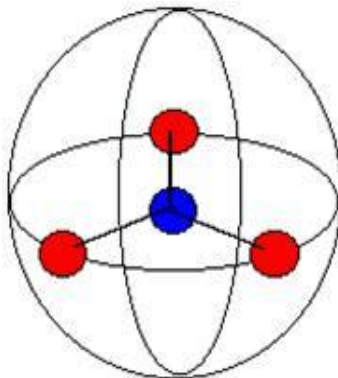
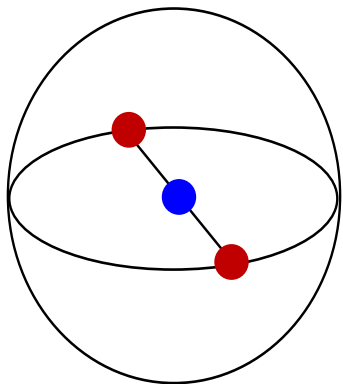


La géométrie de n'importe quelle molécule

- Si la molécule est formée d'un atome central, l'orientation de ces liaisons, suffira pour définir sa géométrie
- Les doublets liants et non liants de la couche externe se déplacent sur la surface d'une sphère dont le noyau est au centre

- Ces doublets se repoussent mutuellement et se localisent sur cette sphère dans des positions pour minimiser ces répulsions





**2 doublets liants**

Droite  
Angle de  $180^\circ$

**3 doublets liants**

Triangle équilatéral  
3 angles de  $120^\circ$

**4 doublets liants**

Tétraèdre  
Angles de  $109^\circ 27'$

La géométrie de la molécule est déterminée  
par la relation :  $A X_m E_n$

A : Atome central

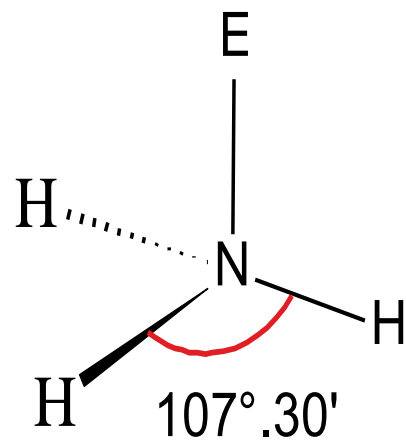
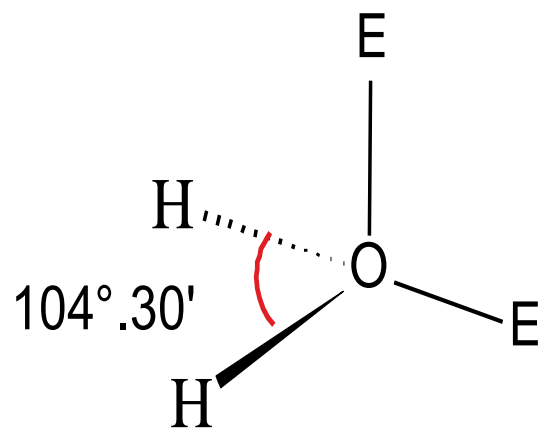
m : Nombre de doublets liants X des  
liaisons entre A et les autres atomes  
voisins


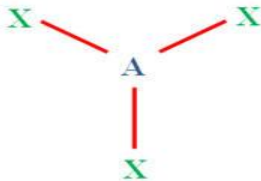
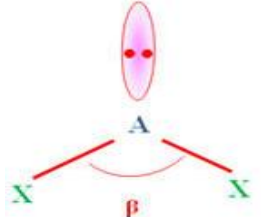
n : Nombre de doublets non liants E de  
l'atome central

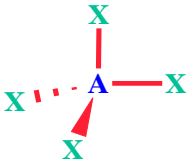
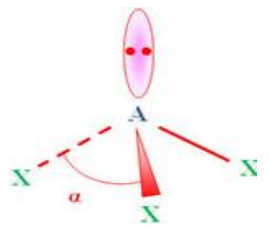
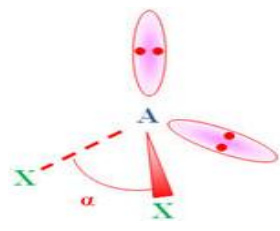
Pour les atomes, seules les doublets  
( $\sigma$ ) sont pris en compte lorsqu'il y a  
existence des **liaisons multiples**

La figure de répulsion de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_3$  à  
utiliser est le tétraèdre





Type d'hybridation	$[n(\sigma) + mE]$	Arrangement spatiale	Angle de liaison	Géométrie	Exemples
sp	$2+0 = 2$	Linéaire	$180^\circ$	 linéaire	BeH <sub>2</sub> ; MgCl <sub>2</sub> ; CO <sub>2</sub> ; CaCl <sub>2</sub>
sp <sup>2</sup>	$3+0 = 3$	Triangulaire plan	$120^\circ$	 Plan triangulaire	AlCl <sub>3</sub> ; BH <sub>3</sub> ; COCl <sub>2</sub> ; CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>
	$2+1 = 3$	Triangulaire plan	$120^\circ$	 Angulaire	SO <sub>2</sub> ; NO <sub>3</sub> <sup>(-)</sup> ClO <sub>3</sub> <sup>(-)</sup> ; SnCl <sub>2</sub>

Type d'hybridation	$[n(\sigma) + mE]$	Arrangement spatiale	Angle de liaison	Géométrie	Exemples
$sp^3$	$4+0 = 4$	Tétraédrique	$109^\circ 30'$	 <p>Tétraédrique</p>	$CH_4$ ; $SiH_4$ $CHCl_3$ ; $SO_4^{(2-)}$
	$3+1 = 4$	Tétraédrique	$107^\circ 30'$	 <p>Pyramide trigonale</p>	$NH_3$ ; $PCl_3$ $POCl_2$ ;
	$2+2 = 4$	Tétraédrique	$104^\circ 30'$	 <p>Angulaire</p>	$H_2O$ ; $ClO_2^{(-)}$ ; $H_2S$ ; $SOCl_2$

## b) Angles de liaisons

Les effets répulsif plus fort des doublets E, font diminuer les angles entre les doublets liants

### Exemples



$$\alpha = 109^\circ 30'$$



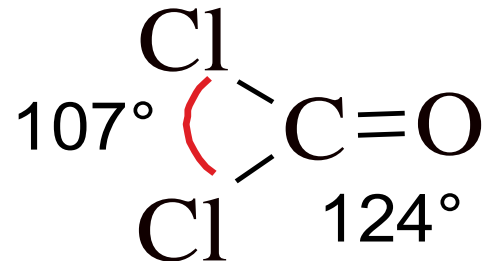
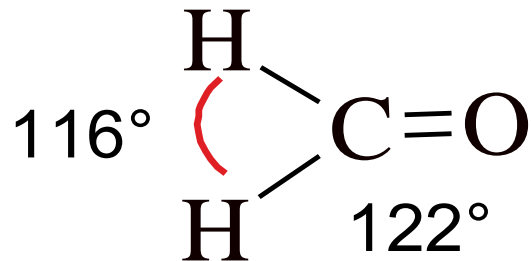
$$\alpha = 107^\circ 30'$$



$$\alpha = 104^\circ 30'$$

La liaison multiple exerce une répulsion forte sur les doublets liants des autres liaisons simples

## Exemples





L'électronégativité des atome fait  
diminuer aussi les angles de liaisons

## Exemples



$$\alpha = 107^\circ 30'$$



$$\alpha = 102^\circ$$

### **c) Moment dipolaire**

Pour la molécule HF, la densité électronique est au voisinage de l'atome du fluor

Cette molécule est équivalente à un dipôle électronique

- Un pôle  $\delta^+$
- Un pôle  $\delta^-$

Elle est caractérisée par son moment dipolaire  $\mu$  dirigé de la charge  $q^+$  vers la charge  $q^-$  et dont la grandeur est :

$$F^{(-q)} \xleftarrow{\mu} H^{(+q)} \Rightarrow \mu = q \cdot d$$

Le moment dipolaire expérimental des molécules polyatomiques est égal à la somme des vecteurs moments dipolaires des différentes liaisons

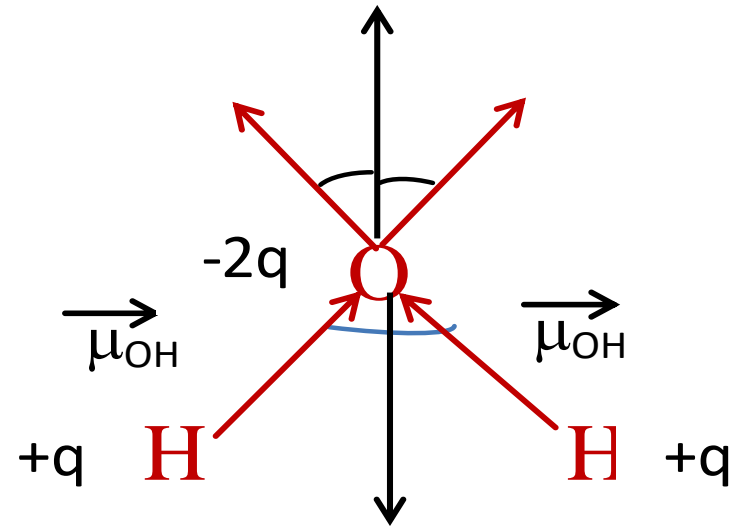
$$\vec{\mu}_R = \sum_{i=1}^n \vec{\mu}_i$$

## Exercice

La molécule d'eau a un moment dipolaire, dont l'angle de liaison  $\alpha = 105^\circ$ . Dessinez les vecteurs moment des liaisons et le vecteur résultant de la molécule et indiquez les charges portées par chaque atome.

$$\vec{\mu}_R = \vec{\mu}_{H_2O} = 2 \vec{\mu}_{OH}$$

$$\mu_R = 2\mu_{OH}\cos(\alpha/2) = 1,85 \text{ D}$$



La valeur du moment dipolaire renseigne sur la géométrie de la molécule

## Exemples

$$\mu_{CO_2} = 0 ; \mu_{CH_4} = 0 ; \mu_{BeCl_2} = 0 ; \mu_{BCl_3} = 0$$

## **c) Forces intermoléculaires**

La matière est un assemblage d'atomes, d'ions ou de molécules. Elle existe en divers états (solide, liquide et gaz)

Le passage d'un état à un autre se fait par une élévation de température

Ces transformations s'expliquent par la présence des forces exercées entre les molécules

« Plus les forces sont grandes »



« Plus les  $T_{eb}$  et  $T_F$  sont grandes »



# 1) Forces de Van Der Waals

Les forces de Van Der Waals  
groupent trois forces :

- Forces de Keesom
- Forces de Debye
- Forces de London

## 2) Liaison hydrogène

Ces forces d'attraction électrostatiques créent des liaisons hydrogène

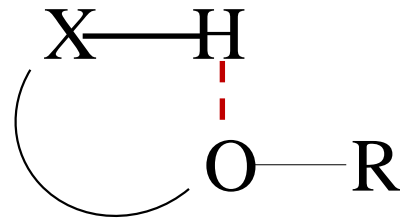
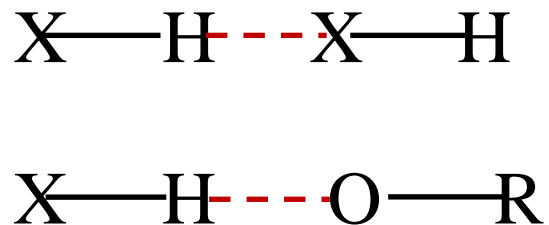


La liaison hydrogène est caractérisée :

- La présence d'un H lié à un atome très électronégatif (X= O, N, S, halogène)

- Présence d'un autre atome très électronégatif d'une même molécule ou d'une autre molécule identique ou différente (Y = O, N, S, halogène)

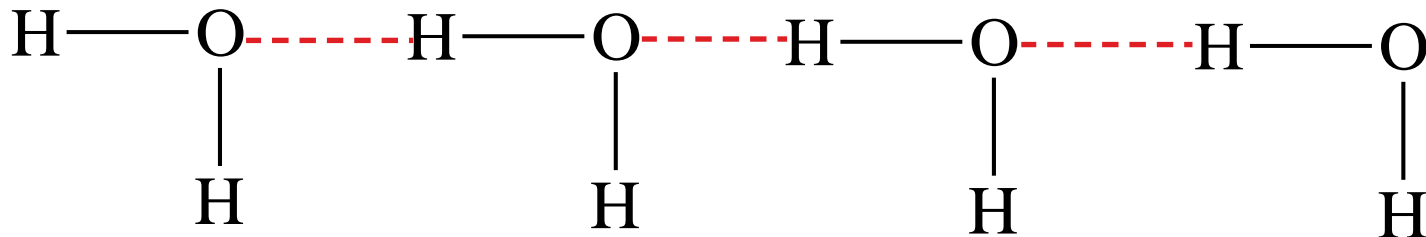
## Exemples



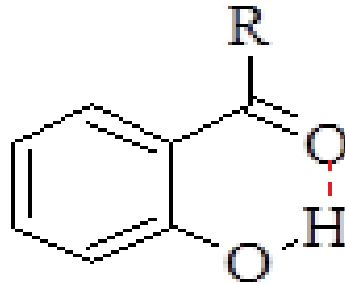
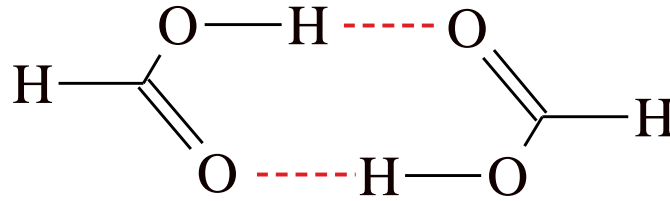
On distingue 2 types de liaison hydrogène

- Liaison hydrogène intramoléculaire
- Liaison hydrogène intermoléculaire

## Exemples



Liaison hydrogène intermoléculaire



Liaison hydrogène intramoléculaire

$T_{\text{Eb}}$ ,  $T_{\text{F}}$  , la densité et la viscosité augmente  
avec le nombre de liaisons hydrogènes