

CHAPITRE II

Liaison chimique

I.- Introduction

C'est très rare de trouver des atomes à l'état isolé (gaz rares, H...). Le plus souvent les atomes ont tendance à se lier entre eux pour donner des édifices moléculaires plus stables.

Ces molécules peuvent être composées de deux ou plusieurs milliers d'atomes. Le type d'association d'atomes ou d'ions explique l'état physique de la matière (solide, liquide ou gazeux).

- Les molécules diatomiques mononucléaires sont composées par deux atomes identiques. Exemple: H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 ...
- Les molécules diatomiques hétéronucléaires sont composées par deux atomes différents. Exemple: HCl , CO , LiH , NO ...
- Les molécules polyatomiques homonucléaires sont composées de plusieurs atomes >2 .

II.- Formation de la liaison (covalence)

L'approche de deux atomes se manifeste par deux types d'interactions :

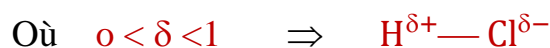
- Forces de répulsion entre leurs nuages électroniques et entre leurs noyaux (même signes).
- Forces d'interaction entre les électrons de l'un et le noyau de l'autre (signe contraire).

La liaison covalente résulte de la mise en commun entre deux atomes d'une ou plusieurs paires d'électrons. Chaque atome fournit un électron pour former un doublet en commun. Les atomes se lient entre eux pour saturer leur couche externe et acquérir une stabilité chimique (règle de l'octet).

II.A.- Liaison polarisée

Une molécule diatomique est dissymétrique lorsqu'elle est composée de deux atomes différents. La différence d'électronégativité entre les deux atomes crée une polarisabilité. Le doublet électronique est attiré par le plus électronégatif

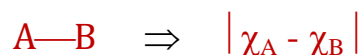
⇒ La liaison covalente est polarisée. L'un des atomes porte une charge partielle positive et l'autre porte une charge partielle négative.



Si la liaison de covalence est :

- Symétrique (liaison covalente pure, H₂, N₂, O₂...) molécule non polaire.
- Faiblement polarisée (Liaison partiellement ionique).
- Fortement polarisée (Liaison ionique).

On peut savoir que la liaison est ionique ou covalente en déterminant la différence d'électronégativité entre les deux atomes qui constituent cette liaison.

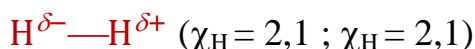


$|\chi_A - \chi_B| = 0 \Rightarrow$ La liaison est covalente pure.

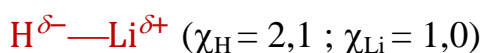
$|\chi_A - \chi_B| < 2 \Rightarrow$ La liaison est covalente (partiellement ionisée).

$|\chi_A - \chi_B| > 2 \Rightarrow$ La liaison est ionique (fortement ionique).

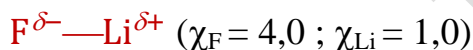
Exemple :



$|\chi_H - \chi_H| = |2,1 - 2,1| = 0 \Rightarrow$ Liaison covalente pure



$|\chi_H - \chi_{Li}| = |2,1 - 1,0| = 1,1 \Rightarrow$ Liaison covalente



$|\chi_F - \chi_{Li}| = |4,0 - 1,0| = 3,0 \Rightarrow$ Liaison ionique

II.A.1.- Liaison ionique

Certains atomes ont tendance à gagner ou perdre un ou plusieurs électrons pour saturer la couche externe (règle de l'octet). Les atomes deviennent alors des ions.

- Atome qui perd un ou plusieurs électrons est un cation (+).
- Atome qui gagne un ou plusieurs électrons est un anion (-).

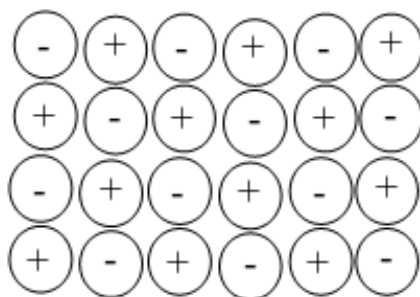
La liaison ionique résulte de l'attraction électrostatique entre anions et cations.

- * Le solide est un assemblage régulier, un empilement de cations et d'anions.
- * La liaison entre les ions est d'origine électrostatique, ce qui explique la grande cohésion de ce genre de composé (cristal ionique).
- * La plus petite parcelle de cristal solide s'appelle une maille élémentaire.

Exemple : Le chlorure de sodium cristallise dans une structure cubique à faces centrées.

* Le composé ionique est globalement électriquement neutre :

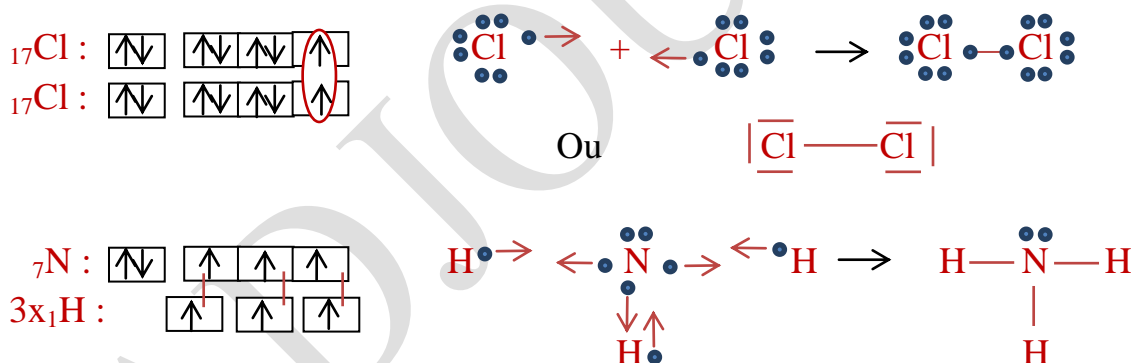
$$\Sigma \text{ charges positives} = \Sigma \text{ charges négatives}$$



II.A.2.- Liaison de covalence simple

La liaison covalente se fait entre l'électron célibataire de la couche externe d'un atome et un autre électron célibataire de la couche externe de l'autre atome. Ces deux électrons s'apparient pour donner un doublet commun appelé aussi doublet liant.

Exemple :

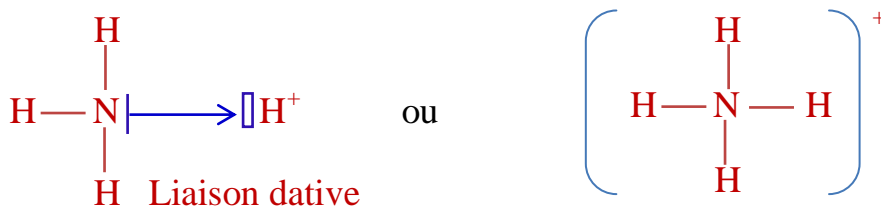


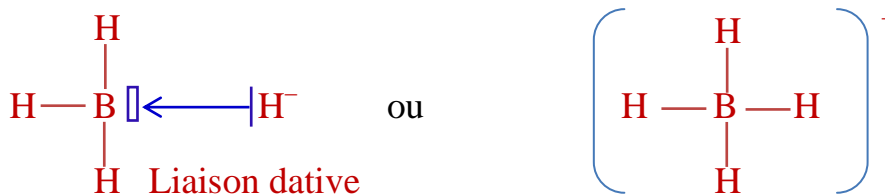
L'azote possède un doublet non liant, doublet libre ou doublet n.

II.A.3.- Liaison dative (coordinance)

La liaison dative se fait entre un atome donneur de doublet libre de sa couche de valence et un autre atome accepteur de ce doublet dans une case vide de sa couche de valence (une case vide de la couche externe).

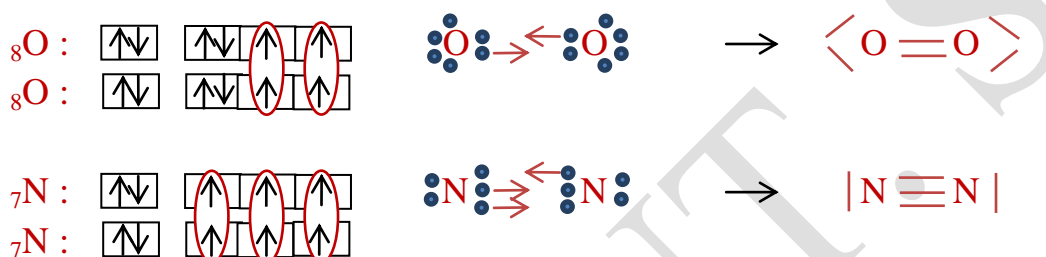
Exemple





II.A.4.- Liaisons de covalence multiples

Lorsque deux ou trois paires d'électrons sont partagés entre deux atomes, on obtient une double liaison (deux doublets communs) ou une triple liaison (trois doublets communs).



Pour ces trois liaisons ou les deux liaisons, la première est une liaison (σ), l'autre ou les deux autres liaisons sont des liaisons (π) (pi). Donc on peut avoir des électrons (σ) et des électrons π qui assurent ces types de liaisons.

III.- La structure de Lewis

En 1916 Lewis (Physicien Américain) décrit son modèle qui est fondé sur le modèle quantique de l'atome. Il envisage la liaison comme une mise en commun d'une ou plusieurs doublets liants. Cette liaison permet aux atomes liés d'avoir la configuration électronique des gaz rares due à la présence de 8 électrons sur la couche externe.

Le comportement chimique des molécules dépend directement du nombre et de la nature des liaisons (σ ou π) entre leur atomes ainsi que l'existence de doublets non-liants ou de cases vides.

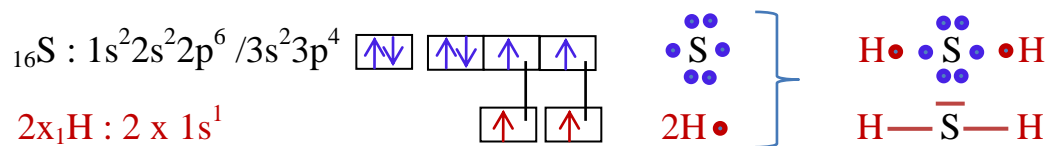
Pour établir cette structure on procède à :

- ✓ Ecrire la structure électronique de tous les atomes de la molécule.
- ✓ Représenter les électrons de valence (couche externe) sous forme de cases quantiques.

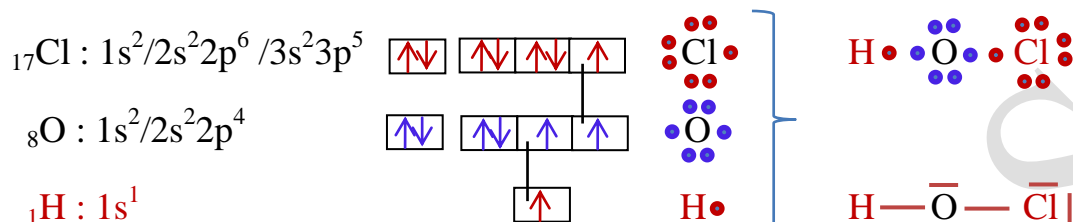
Exemple

On doit compter les électrons célibataires de l'atome central qui soient égales aux électrons célibataires des atomes qui l'entourent

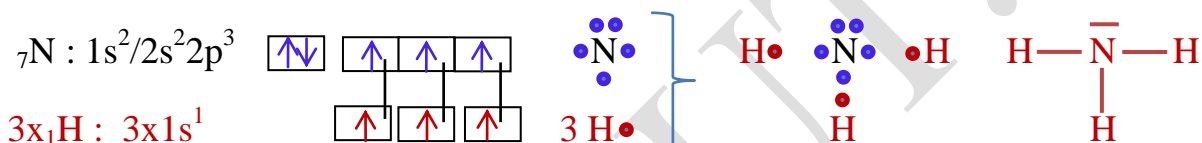
- Sulfure d'hydrogène : H_2S



- Acide hypochloreux : HOCl



- Ammoniaque : NH_3

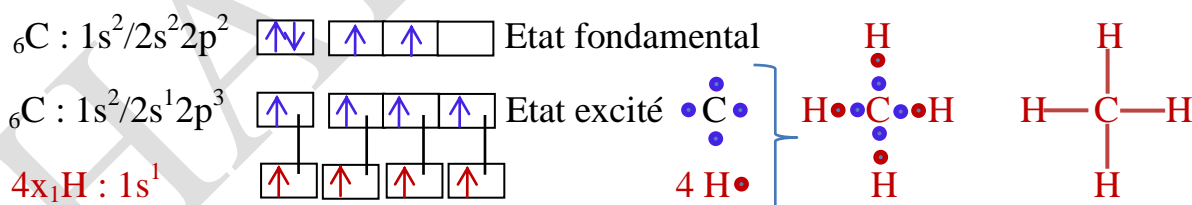


Cas particuliers de valence

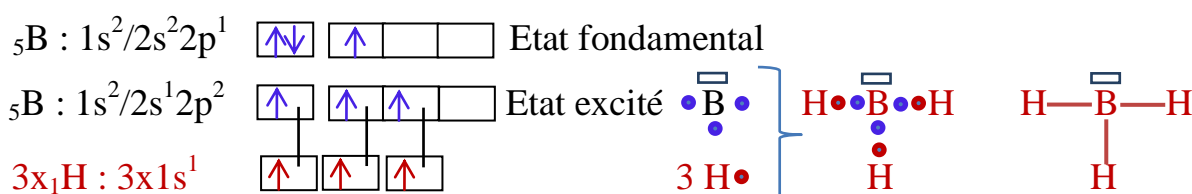
On les utilise dans le cas où les électrons célibataires de l'atome central et des atomes qui l'entourent sont différents.

✓ Etat excité

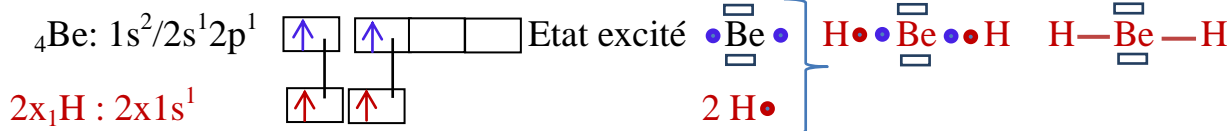
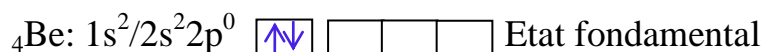
- Méthane : CH_4



- Borane : BH_3



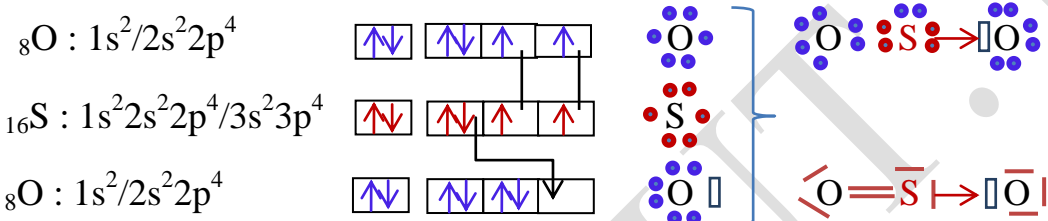
- Hydruure de Béryllium : BeH_2



✓ Création d'une case vide

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

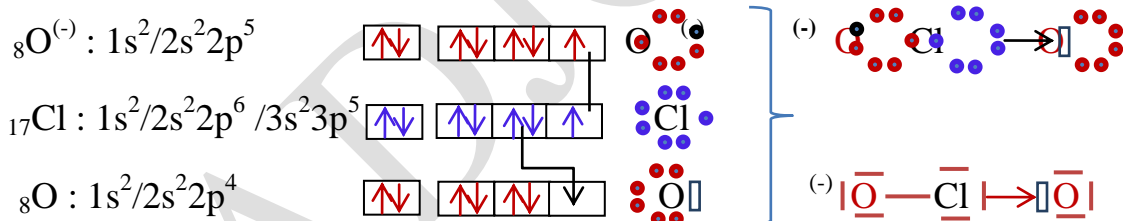
- SO_2



✓ 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, sur le comportement chimique entre la liaison σ et la liaison π sur l'existence de l'ion H_2^+ (Liaison par un seul e^-).

La liaison entre 2 atomes est assurée par $2e^-$, la théorie ondulatoire leur attribue une fonction d'onde OM (Orbitale moléculaire) comme celle attribuée à une O.A aux e^- d'un atome. Cette théorie ondulatoire 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.A.- Molécules diatomiques

Le modèle ondulatoire complète le modèle de Lewis par le recouvrement de deux O.A des deux atomes qui se lient. Ce recouvrement conduit à deux O.M, l'une liante et l'autre anti-liante.

L'orbital moléculaire est le résultat de la résolution de l'équation de Schrödinger comme l'O.A. On distingue deux types d'orbitales moléculaire :

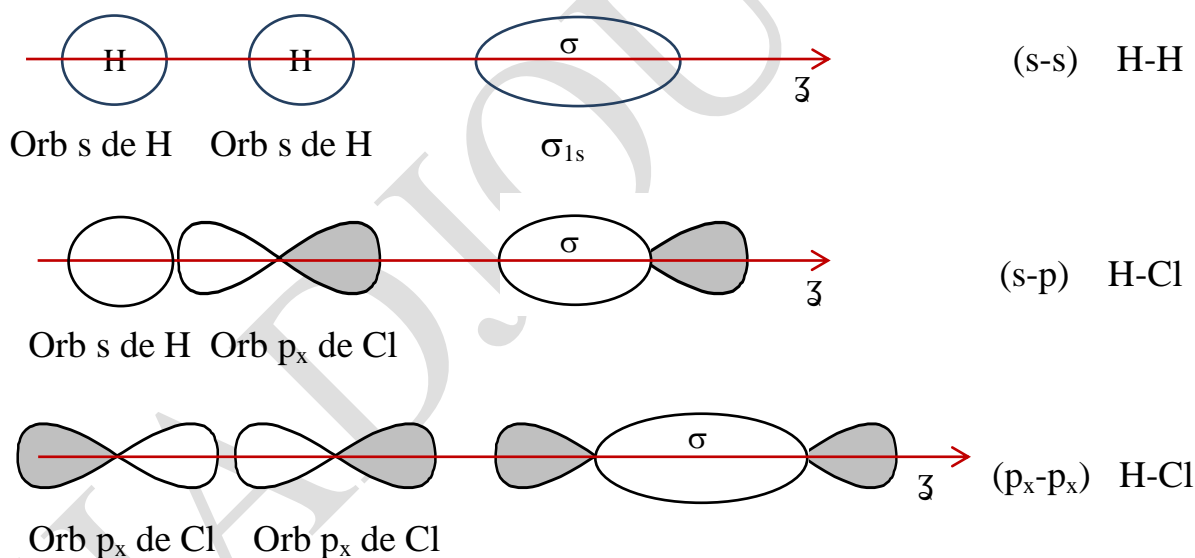
- ✓ Orbitale moléculaire (σ).
- ✓ Orbitale moléculaire (π).

IV.A.1.- Orbitale moléculaire σ : (Liaison σ)

Ils existent 3 combinaisons d'orbitales atomiques externes : **s-s ; s-p et p-p**

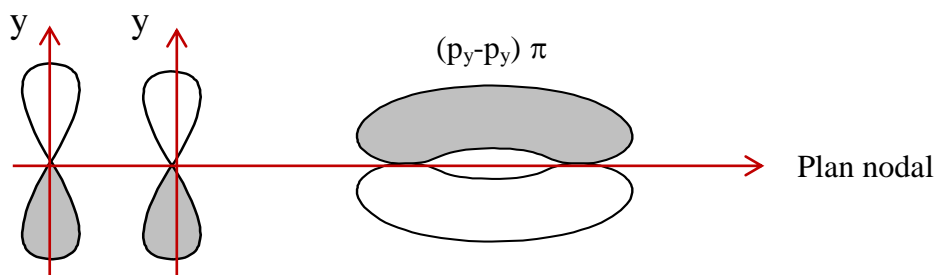
Seuls les recouvrements d'O.A de même signe conduisent à une O.M liante. Le recouvrement à symétrie axiale donne les O.M appelées orbitales σ .

Les liaisons σ sont très stables. Les deux atomes peuvent tourner autour de l'axe de liaison.



IV.A.2.- Orbitale moléculaire π : (Liaison π)

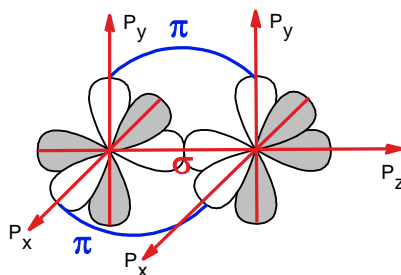
L'orbitale π résulte du recouvrement latéral de deux O.A p qui ont à la fois un axe de symétrie et un plan de symétrie P.



Exemple

Recouvrement des orbitales de la molécule diatomique N_2

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

**IV.B.- Molécules polyatomiques**

Pour les molécules portant plus de deux atomes, on fait appel à :

- ✓ La théorie des orbitales moléculaires localisées.
- ✓ La méthode d'hybridation des O.A.

Ces deux méthodes apportent une description des :

- Liaisons multiples.
- Systèmes conjugués.

IV.B.1.- Orbitale 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 bien déterminés.

Pour mettre en accord la théorie avec l'expérience, on a utilisé une nouvelle orbitale appelée :

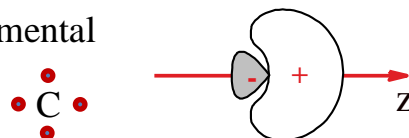
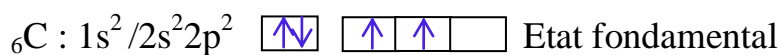
« Orbitale hybride »

Hybrider une orbitale atomique consiste à chercher une combinaison linéaire de leurs fonctions d'onde.

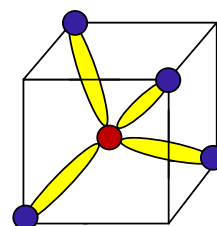
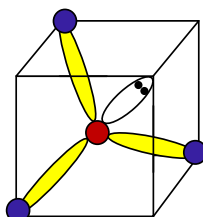
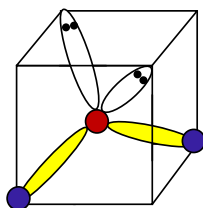
a) L'hybridation sp^3 ou hybridation tétraédrique

La combinaison linéaire des O.A naturelles (s, p_x, p_y, p_z) conduit à quatre O.A hybride sp^3 , dont les axes sont orientés vers les sommets d'un tétraèdre, le carbone occupe le centre. Ces axes forment des angles de $109^\circ.28'$.

La configuration électronique externe du carbone hybridé sp^3 .



Exemples



H₂O : Les deux paires d'électrons libres de l'oxygène sont décrites par deux des O.A hybrides sp^3 , (Angle réel = 104.5° et l'angle théorique = 109.5°).

NH₃ : La paire d'électrons libres de l'azote est décrite par une O.A hybride sp^3 , (Angle réel = 107.5° et l'angle théorique = 109.5°).

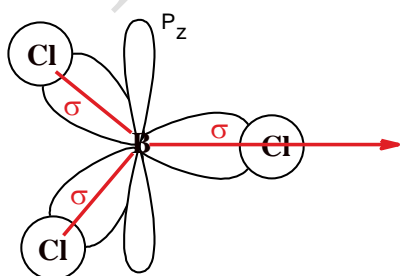
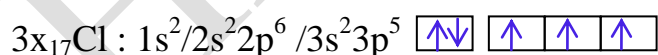
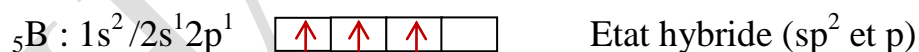
CH₄ : Le recouvrement des 4 O.A hybrides sp^3 du carbone avec 4 O.A (1s) des hydrogènes, représentent 4 O.M (σ), avec un angle de liaison égal à $109^\circ 30'$.

b) L'hybridation sp^2 ou hybridation diagonale

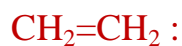
L'association d'une orbitale atomique naturelle s et deux O.A (p_x , p_y) décrit 3 O.A hybrides sp^2 , dont les axes forment entre eux des angles de 120° . L'orbitale atomique p_z a un axe perpendiculaire au plan constitué par les 3 O.A hybrides sp^2 .

Exemples

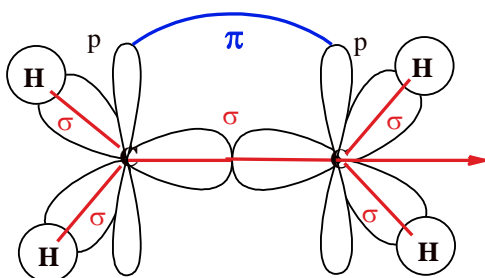
La configuration électronique externe du bore hybridé sp^2 .



- Recouvrement de 3 O.A hybrides sp^2 du bore avec 3 O.A (p_z) des 3 chlores pour donner 3 O.M (σ) avec des angles de 120° .
- Une orbitale p_z vide.
- La molécule est plane.



La configuration électronique externe du carbone hybridé sp^2 .



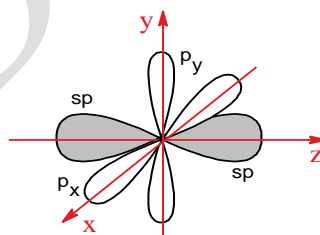
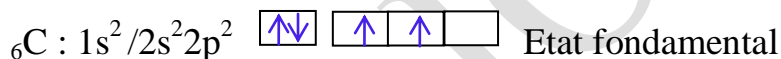
- Recouvrement de 3 O.A hybrides sp^2 avec 2 O.A (1s) de 2 hydrogènes et une O.A hybride sp^2 de l'autre carbone.
- Recouvrement latéral de 2 O.A (p_z) des 2 carbones pour donner 2 O.M (π) localisée.
- La liaison (π) est fragile que la liaison (σ).
- La molécule est plane.

c) Hybridation sp ou hybridation diagonale

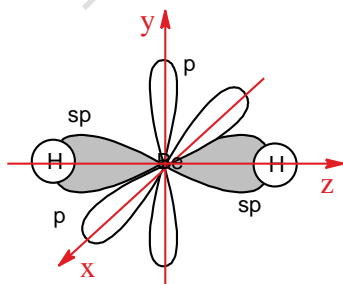
La combinaison d'une O.A (2s) et une O.A (p) d'un atome de carbone donne deux O.A hybrides sp dont les axes sont colinéaires et font un angle de 180° .

Deux orbitales (p) restent des orbitales pures, leurs axes sont \perp entre eux \perp et à l'axe commun des O.A hybrides (sp).

La configuration électronique externe du carbone hybridé sp .

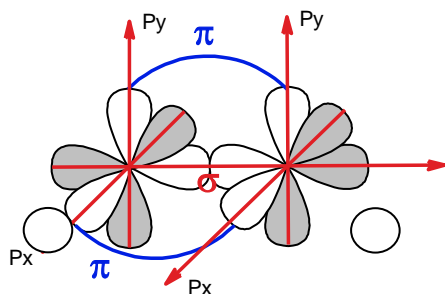
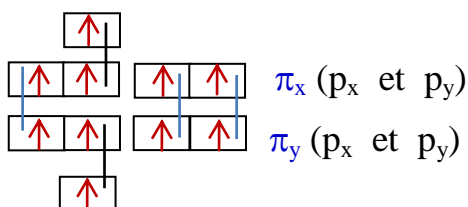
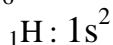
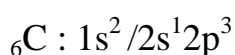
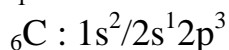
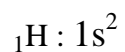


Exemples



Les O.M localisées de BeH₂ linéaire résultent du recouvrement des O.A hybrides (sp) du Be avec les O.A 1s des deux hydrogènes.

- Recouvrement axial de 2 O.A hybrides (sp) du Be avec les O.A (1s) de chaque hydrogène.
- Les 2 O.A (p_x) et (p_y) sont vides.



- Recouvrement axial de 2 O.A hybrides (sp) avec une O.A (1s) et une autre O.A hybride d'un autre atome.
- Recouvrement latéral de deux O.A purs (p_x) et p_y de chacun des deux atomes.
- La liaison (π) est fragile que la liaison (σ).
- La molécule est plane.

IV.B.2.- Géométrie des molécules formées autour d'un atome central

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

a) Règles de Gillespie

La théorie de la répulsion des paires d'électrons de la couche externe VSEPR [Valence Shell Electron Pairs Repulsion] est un procédé, simple et efficace qui se refait à la structure de Lewis pour prévoir la géométrie des molécules.

Ces règles et quelques autres données (distance interatomique, conformation stable) permettent de construire avec une bonne approximation, la géométrie de n'importe quelle molécule, même si elle comporte de nombreux atomes.

— Si la molécule est formée d'un atome central, l'orientation des liaisons issues de cet atome central, suffit à définir la géométrie de cette molécule.

— Tous les doublets liants et non liants de la couche externe évoluent à la même distance du noyau, comme s'ils se déplacent sur la surface d'une sphère dont le noyau est le 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°	3 doublets liants Triangle équilatéral 3 angles de 120°	4 doublets liants Tétraèdre Angles de 109° 27'

On détermine la géométrie de la molécule à partir de la relation suivante :





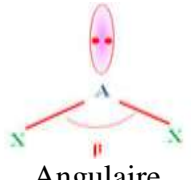
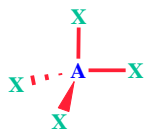


A : Atome central.

m : Nombre de doublets liants entre l'atome A et les autres atomes voisins X.

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

Seules les doublets (σ), sont pris en compte lorsqu'il y a existence de liaisons multiples.

Règle de Gillespie

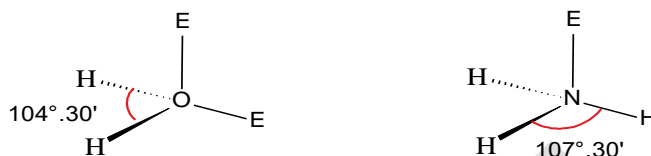
Type d'hybridation	$\eta = [m(\sigma) + nE]$	Arrangement spatiale	Angle de liaison	Géométrie	Exemples
sp	$2 + 0 = 2$	Linéaire	180°	 linéaire	BeH ₂ ; MgCl ₂ ; CO ₂ ; CaCl ₂
sp ²	$3 + 0 = 3$	Triangulaire plan	120°	 Plan triangulaire	AlCl ₃ ; BH ₃ ; COCl ₂ ; CH ₂ =CH ₂
	$2 + 1 = 3$	Triangulaire plan	120°	 Angulaire	SO ₂ ; NO ₃ ⁽⁻⁾ ClO ₃ ⁽⁻⁾ ; SnCl ₂
sp ³	$4 + 0 = 4$	Tétraédrique	$109^\circ 30'$	 Tétraédrique	CH ₄ ; SiH ₄ CHCl ₃ ; SO ₄ ⁽²⁻⁾
	$3 + 1 = 4$	Tétraédrique	$107^\circ 30'$	 Pyramide trigonale	NH ₃ ; PCl ₃ POCl ₂ ;
	$2 + 2 = 4$	Tétraédrique	$104^\circ 30'$	 Angulaire	H ₂ O ; ClO ₂ ⁽⁻⁾ ; H ₂ S ; SOCl ₂

η = nombre de liaisons σ de l'atome central + nombre de doublets non liants

Exemples

BeH_2 : $\eta = 2 + 0 = 2$	\Rightarrow	hybridation (sp) ; géométrie (linéaire).
BH_3 : $\eta = 3 + 0 = 3$	\Rightarrow	hybridation (sp^2) ; géométrie (plan triangulaire).
SO_2 : $\eta = 2 + 1 = 3$	\Rightarrow	hybridation (sp^2) ; géométrie (plan triangulaire).
PCl_3 : $\eta = 3 + 1 = 4$	\Rightarrow	hybridation (sp^3) ; géométrie (pyramide trigonale).
$\text{SO}_4^{(2-)}$: $\eta = 4 + 0 = 4$	\Rightarrow	hybridation (sp^3) ; géométrie (tétraédrique).
H_2S : $\eta = 2 + 2 = 4$	\Rightarrow	hybridation (sp^3) ; géométrie (angulaire).

La figure de répulsion de H_2O et NH_3 à utiliser est le tétraèdre.

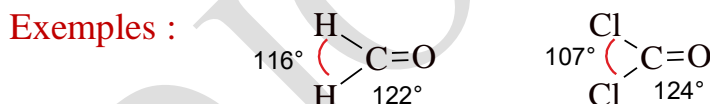


b) Angles de liaisons

— Effets répulsif plus fort des doublets non liants font diminuer les angles entre les orbitales décrivant les doublets liants.

Exemples :	CH_4	NH_3	H_2O
	$\alpha = 109^\circ 30'$	$\alpha = 107^\circ 30'$	$\alpha = 104^\circ 30'$

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



— La différence d'électronégativité fait diminuer aussi les angles de liaison.

Exemples :	NH_3	NCl_3
	$\alpha = 107^\circ 30'$	$\alpha = 102^\circ$

c) Notion de moment dipolaire

Dans le cas de la molécule HF, la densité électronique est au voisinage de l'atome du fluor.

Cette molécule est équivalente à un dipôle électronique (2 pôles δ^+ et δ^-). Elle est caractérisée par son moment dipolaire μ , dirigé de la charge q^+ vers la charge q^- et dont la grandeur :

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

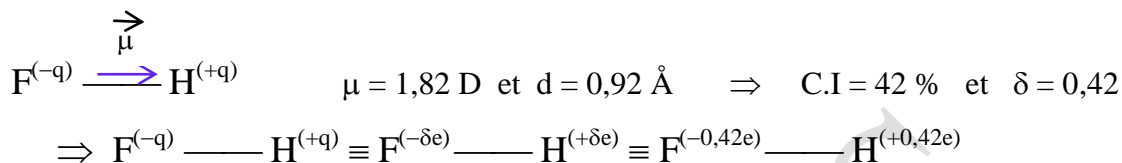
d) Caractère ionique partiel de la liaison

Les moments dipolaires sont exprimés en Debye $1\text{D} = 3.34 \cdot 10^{-30} \text{C.m}$. Si 2 charges $-e$ et $+e$ (exprimées en Coulomb), distantes de 1\AA , le moment dipolaire sera égal à 4,8 D. Le pourcentage du caractère ionique est défini par la relation suivante :

$$C.I(\%) = \frac{\mu_{\text{exp}}(\text{liaison})}{\mu_{\text{th}}(\text{liaison})} \cdot 100 = \frac{\mu_{\text{exp}}(\text{liaison})}{4,8 \cdot d(\text{\AA})}$$

$$\mu_{\text{exp}} = q \cdot d = \delta \cdot e \cdot d = \delta \cdot \mu_{\text{th}} \Rightarrow \delta = \frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_{\text{th}}} \quad \text{et} \quad q = \delta \cdot e$$

Exemple :

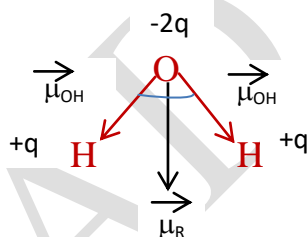


- Le caractère ionique croît lorsque la différence d'électronégativité entre les deux atomes croît.
- Le moment dipolaire expérimental des molécules polyatomiques est égal à la somme vectorielle des moments dipolaires des différentes liaisons.

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

Exemple :

La molécule d'eau a un moment dipolaire de 1,85 D, un angle de liaison $\alpha = 105^\circ$ et la liaison OH égal à 0,96 Å. Déterminez le caractère ionique de la molécule

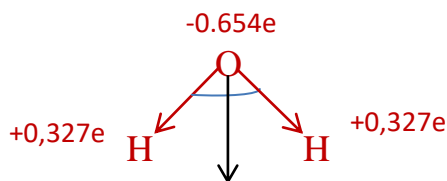


$$\vec{\mu}_R = \vec{\mu}_{\text{H}_2\text{O}} = 2\vec{\mu}_{\text{OH}}$$

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

$$\mu_{\text{OH}} = \frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{2 \cos(\frac{\alpha}{2})} = 1,51 \text{ D}$$

$$C.I(\%) = \frac{\mu_{\text{exp}}(\text{OH})}{\mu_{\text{th}}(\text{OH})} 100 = 32,7 \%$$



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

Exemples :

$$\mu_{\text{CO}_2} = 0 \quad ; \quad \mu_{\text{CH}_4} = 0 \quad ; \quad \mu_{\text{BeCl}_2} = 0 \quad ; \quad \mu_{\text{BCl}_3} = 0$$

IV.C.- Forces intermoléculaires

La matière est un assemblage d'atomes, d'ions ou de molécules. Elle peut exister en divers états physiques (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 »

Certaines de ces forces générales (Forces de London), d'autres sont associées à l'existence d'un dipôle (Forces de Keesom et de Debye) et d'autres particulières à des composés. (Liaison hydrogènes).

IV.C.1- Forces de Van Der Waals

Les forces de Van Der Waals groupent les trois premières forces.

a) Forces de Keesom (Interactions entre deux dipôles)

Les forces d'attraction électrostatiques existantes entre le pôle (+) d'une molécule polaire et le pôle (-) d'une autre molécule polaire sont appelées :

« Forces de Keesom »

b) Forces de Debye (Interactions entre dipôles permanent et un dipôle induit)

Les forces de Debye sont des forces d'attraction entre une molécule polaire et une molécule non polaire.

c) Forces de London (Forces de dispersion)

Les forces de dispersion interviennent dans le cas des atomes neutres gaz rares) ou des molécules non polaires (H_2 , ...).

Les températures de changement d'état (T_{eb} , T_f) varie en fonction des masses molaires

	F_2	Cl_2	Br_2	I_2	HCl	HBr	HI	CH_4	C_2H_6	C_3H_8
M	38	70	159,8	253,8	36,5	81	128	16	30	40
T_{eb}	-183°	-34,7	58	183	-83,7	-67	-35,4	-161	-88	-42

IV.C.2- Liaison hydrogène

On observe des anomalies lorsqu'on considère les T_{eb} des molécules suivantes :

	H ₂ O	H ₂ S	HF	HCl	NH ₃	PH ₃
M	18	34	20	36,5	17	34
T_{eb}	100°	-60,3°	20°	-85	-33	-87

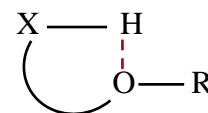
Cette inversion s'explique par des forces intramoléculaires 10 fois plus grande que les forces de Van Der Waals et 10 fois moins que les forces de covalence. Ces forces d'attraction électrostatiques créent des liaisons hydrogène.



La liaison hydrogène est caractérisée par :

- La présence d'un atome d'hydrogène lié à un atome très électronégatif (X= O, N, S, halogène).
- Présence d'un autre atome très électronégatif dans la même molécule ou d'une autre molécule identique ou différente (Y= O, N, S, halogène).

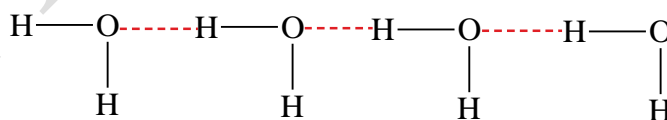
Exemples



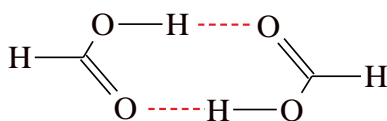
On distingue deux types de liaison hydrogène :

- Liaison hydrogène intramoléculaire.
- Liaison hydrogène intermoléculaire.

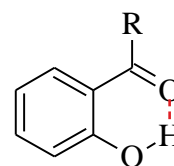
Exemples



Liaison hydrogène intermoléculaire



Liaison hydrogène intermoléculaire



Liaison hydrogène intramoléculaire

La température d'ébullition, la température de fusion, la densité et la viscosité augmente avec le nombre de liaisons hydrogène.