



La liaison chimique

A- les liaisons intramoléculaires

Les liaisons intramoléculaires (entre atomes) s'établissent grâce aux électrons de valence

I- La valence des atomes et schéma de Lewis

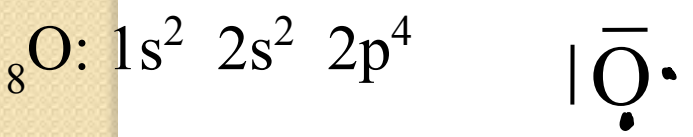
La valence d'un atome est le nombre maximal de liaisons qu'il peut former en fonction de sa configuration externe

Valence 1 \longrightarrow 1 Liaison \longrightarrow monovalent

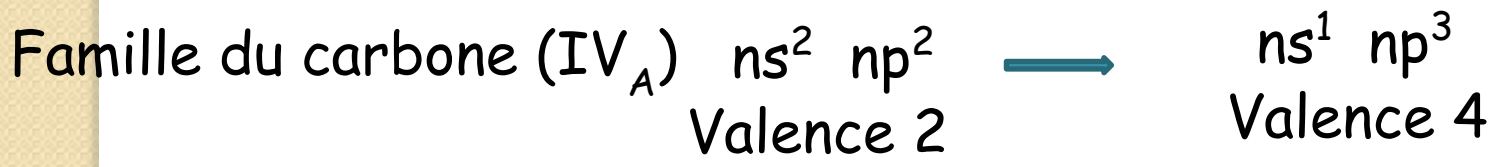
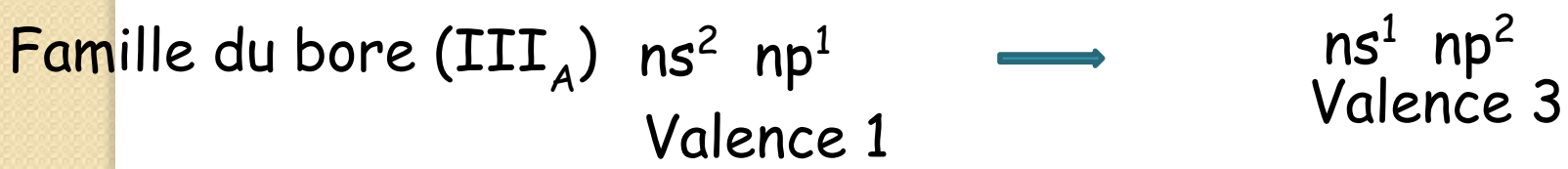
Valence 4 \longrightarrow 4 Liaisons \longrightarrow tétravalent

La liaison entre 2 atomes résulte de la mise en commun d'un doublet d'électrons .

Schéma de Lewis : Se déduis de la configuration externe des atomes



Augmenter la valence \longrightarrow Création d'états excités

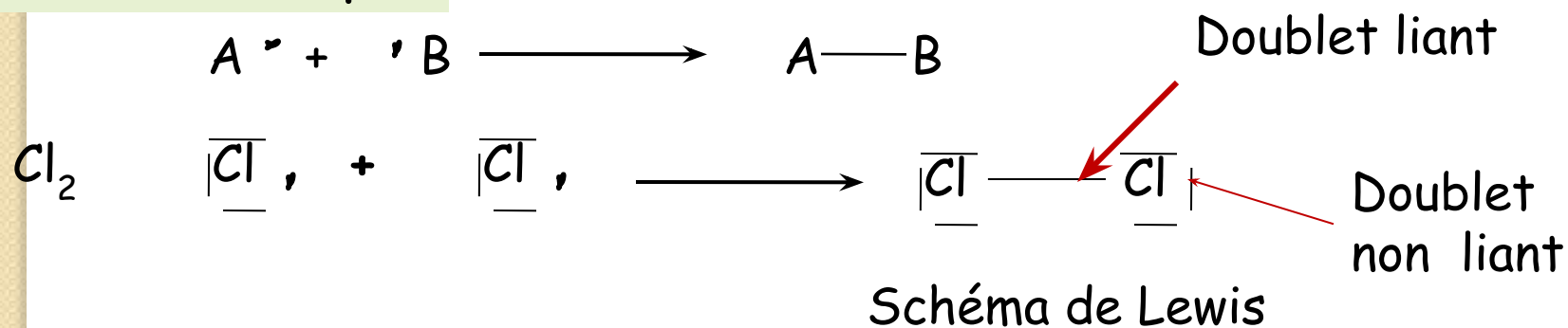


II- Nature de la liaison chimique

1- La liaison covalente:

C'est la mise en commun d'un ou de plusieurs doublets d' e^- entre 2 atomes identiques ou ayant des électronégativités voisines

a- covalente simple



Règle de l'octet: chaque atome de la molécule doit s'entourer au maximum de 8 e^- pour acquérir la configuration d'un gaz rare.

Exp: H_2O , NH_3

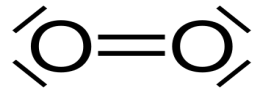
Exception à la règle de l'octet :

Exp1 : BH_3

Exp2 : BeCl_2

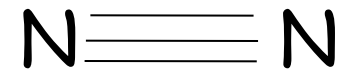
b- Liaisons à covalence multiples: Plusieurs liaisons de covalence peuvent s'établir entre deux atomes

Exp : O_2 , N_2



1 Liaison δ

1 Liaison π



1 Liaison δ

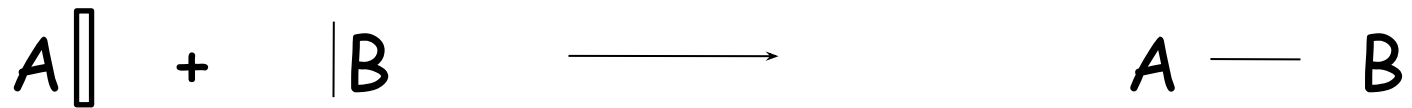
2 Liaisons π

Liaison δ : recouvrement axial

Liaison π : recouvrement latéral

C- Liaison dative

Un atome fournit un doublet d' e^- et l'autre atome fournit une lacune électronique (case vide), le plus électronégatif fournit la case vide car il est récepteur d' e^- . La liaison dative est indiscernable de la liaison covalente.

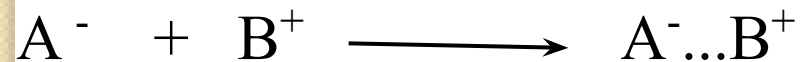


Exp1: SO_2

Exp2: NH_4^+

2- La liaison ionique:

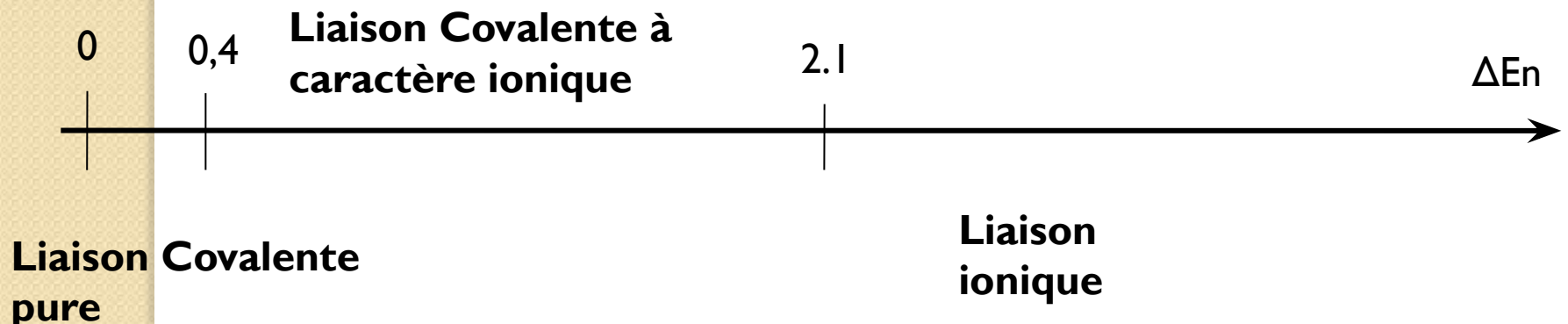
Cette liaison résulte de l'attraction entre une espèce positive (cation) et une espèce négative (anion). La stabilité de la liaison est assurée par l'interaction électrostatique.



Ces liaisons s'établissent généralement entre les alcalins, alcalino-terreux (groupes I_A et II_A , électropositifs) avec les halogènes et oxygène.

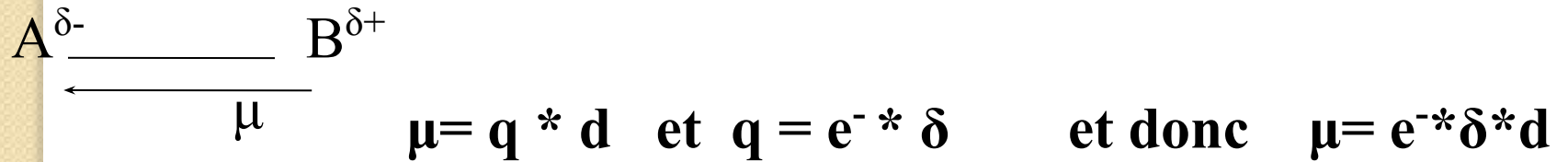
EXP: NaCl, CaO

D'une manière générale :



III- Le moment dipolaire : liaison polarisée

Soit la liaison A-B si A et B ont des électronégativités différentes ceci implique un déplacement du nuage électronique vers l'élément le plus électronégatif \longrightarrow apparition de charge partielles sur A et B d'où apparition d'un moment dipolaire qui est orienté du + vers le -



d = distance entre les atomes A et B

q : charge partielle

si la liaison est purement ionique $\delta = 1$

1 debye = $3.33 \cdot 10^{-30}$ C.m

Le caractère ionique partiel

% CI = $\mu(\text{expérimental}) / \mu(\text{théorique}) * 100 = \delta(\%)$

$\mu(\text{théorique}) = e^- * d$

Exp : HF $\mu_{\text{réel}} = 1.82\text{D} = 6.06 \cdot 10^{-30}$ C.m, $d = 0.92\text{\AA}$ $\delta = ?$

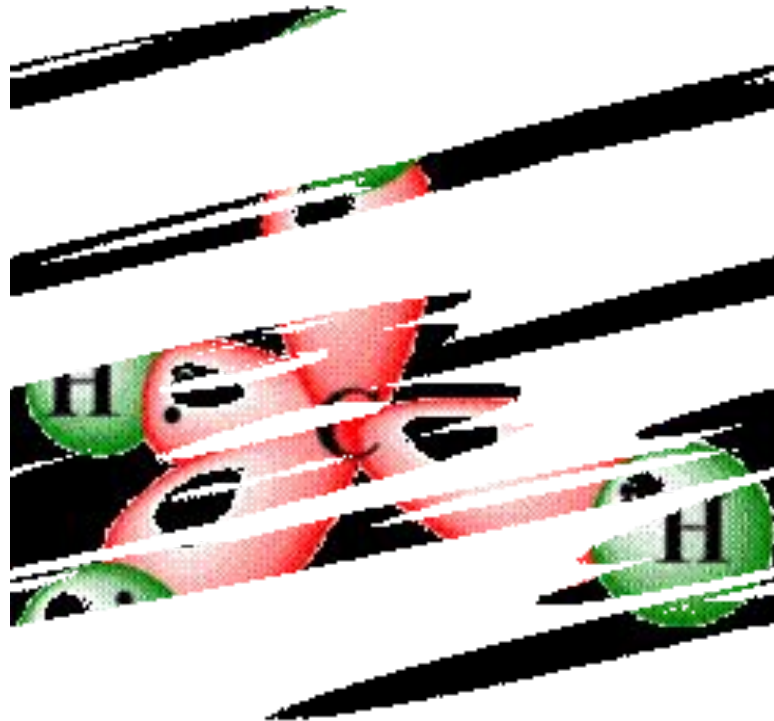
$\delta = 41\% = 0.41$

IV- L'hybridation moléculaire :

L'hybridation est un réarrangement ou recombinaison des orbitales vides et pleines de la couche de valence des orbitales atomiques afin de pouvoir construire de façon identique des liaisons sigma

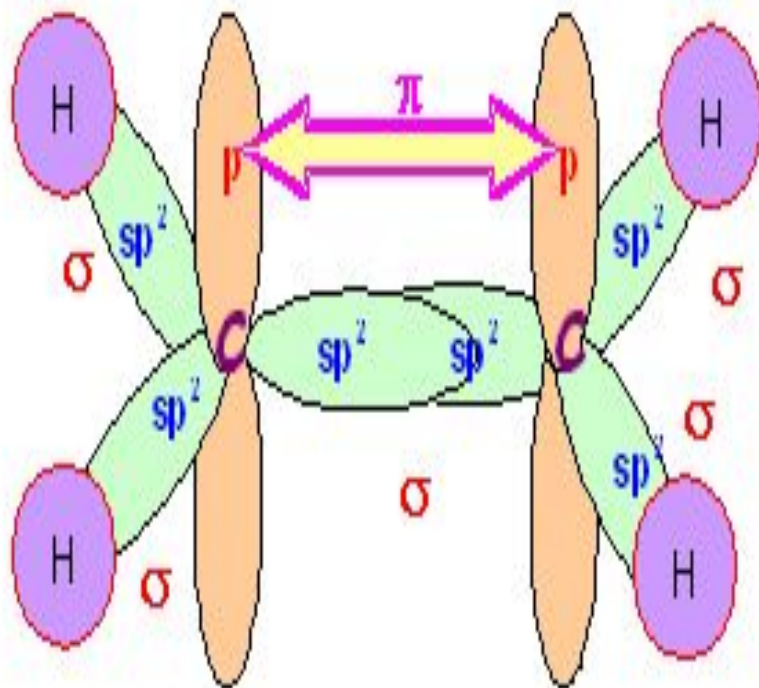
1- Hybridation sp^3

Exp: CH_4

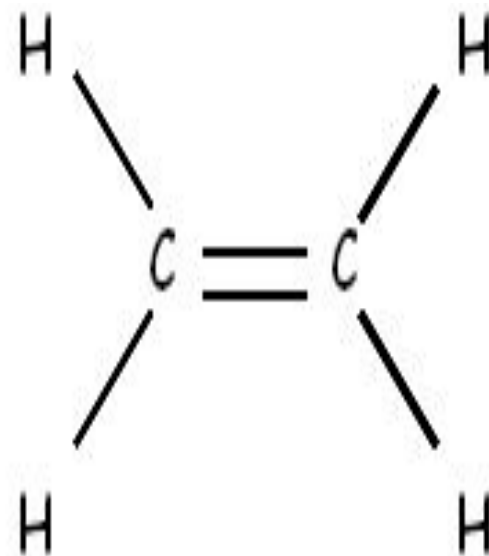


2- Hybridation sp^2

exp: C_2H_4



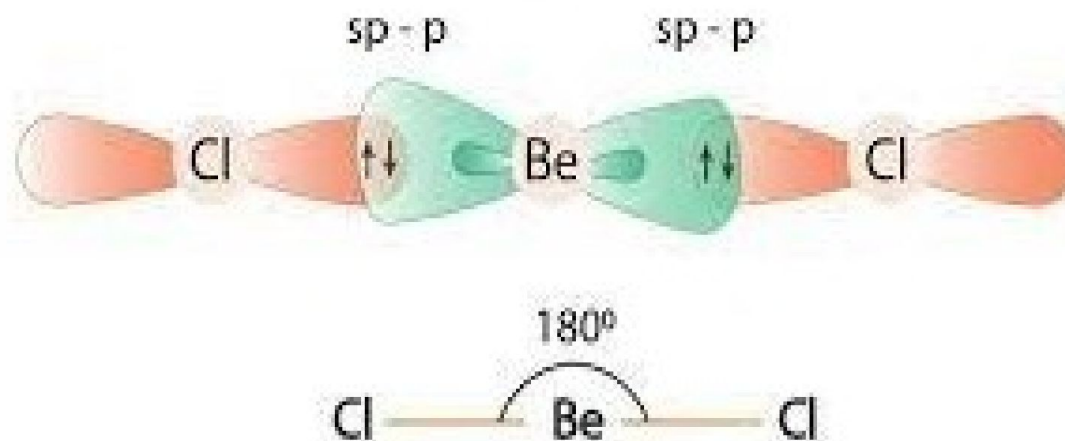
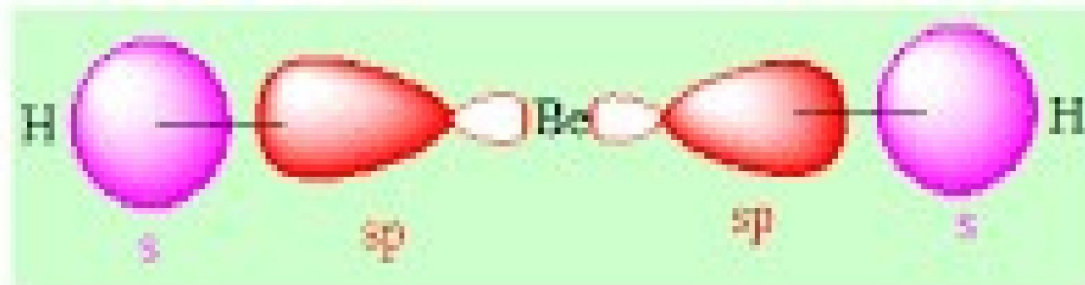
Formation des 5 liaisons σ et de la liaison π



C_2H_4 : molécule plane : AX_3

3- Hybridation sp

Exp: BeH_2 et BeCl_2



L'état d'hybridation d'un atome

$$W = \text{DL}(\delta) + \text{DNL}$$

Doublet liant

Doublet non liant

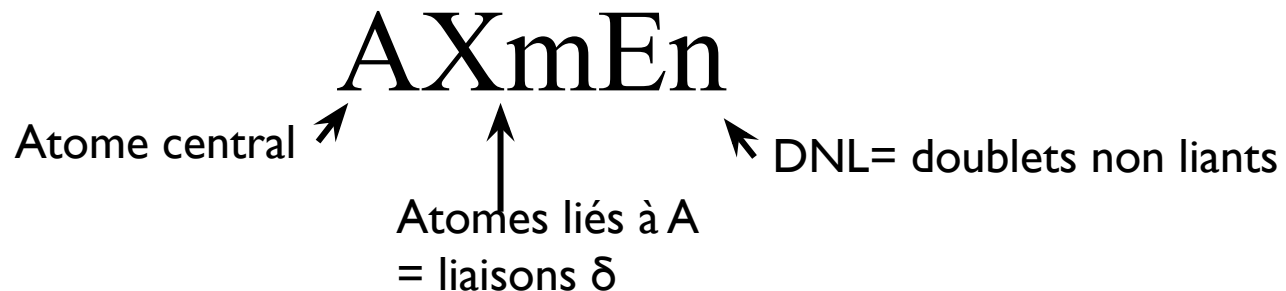


V- Géométrie des édifices covalents : Règles de GILLESPIE

Les règles de Gillespie permettent de prévoir de façon qualitative la **géométrie des petites molécules**. Ce modèle est basé sur la répulsion des paires électroniques de la couche de valence.

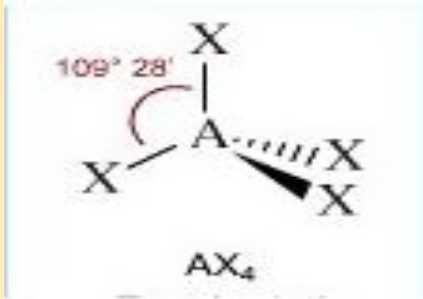

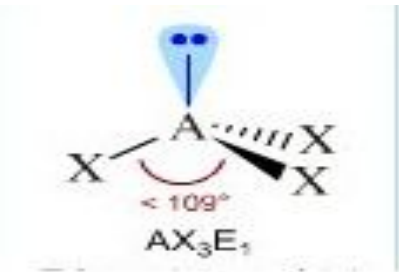



V.	S.	E.	P.	R
Valence	shell	electron	pair	repulsion

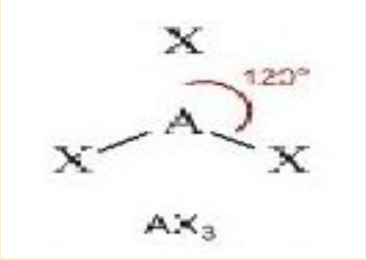
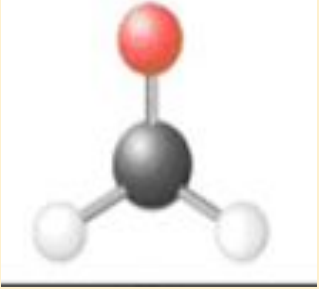


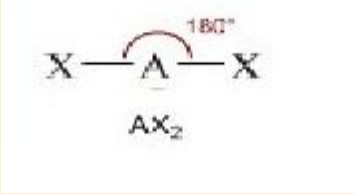

Chaque molécule pourra s'écrire sous la forme



Caractéristiques de l'atome central

- 1- l'indice le plus faible
- 2- valence la plus élevée
- 3- le moins électronégatif

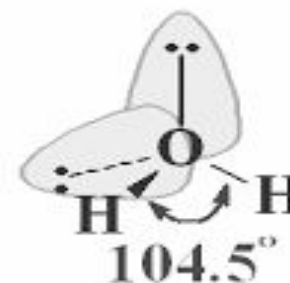
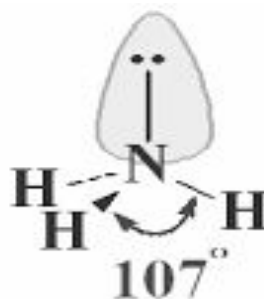
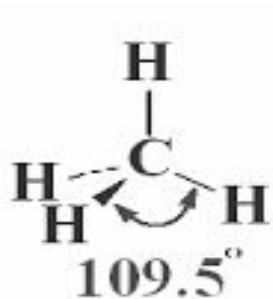
$W=m+n$	hybridation	AX_mE_n	Arrangement spatial	géométrie
$4=4+0$	sp^3	AX_4	Tétraédrique	Tétraèdre ($109^\circ 28'$)
				
$4=3+1$	sp^3	AX_3E	Tétraédrique	Pyramidal à base trigonal (107°)
				
$4=2+2$	sp^3	AX_2E_2	Tétraédrique	Angulaire 105° (en V)
				

$W=m+n$	hybridation	AX_mE_n	Arrangement spatial	géométrie
3=3+0	sp^2	AX_3	Trigonal plan	ou Triangle plan (120°)
				
3=2+1	sp^2	AX_2E	Triangle plan	Angulaire (en V)
				
2=2+0	sp	AX_2	linéaire	linéaire
				

Interaction entre doublets liants et non liants

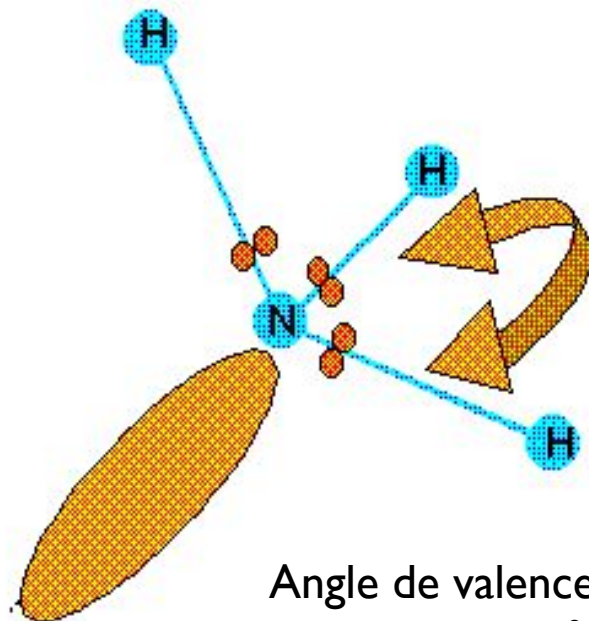
Les interactions entre DL et DNL peuvent affecter l'angle de liaison dans les petites molécules

EXP: CH_4 , NH_3 et H_2O

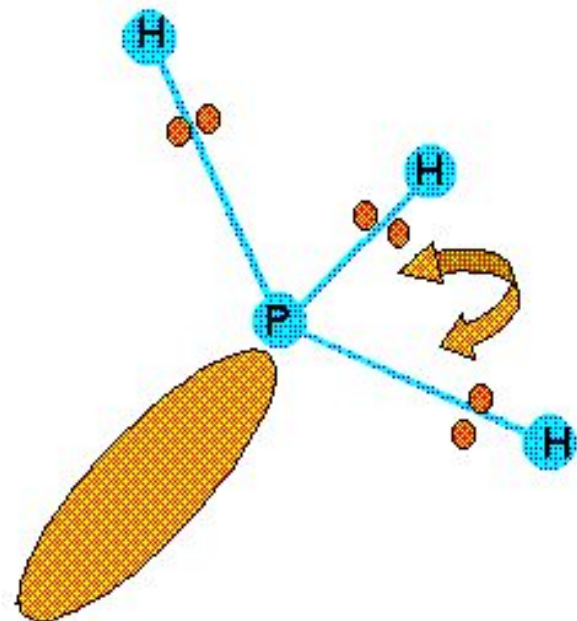


Force de répulsion : $\text{DL-DL} < \text{DNL-DL} < \text{DNL-DNL}$

Rem: L'angle de valence est d'autant plus grand que l'électronégativité de l'atome central est grande.

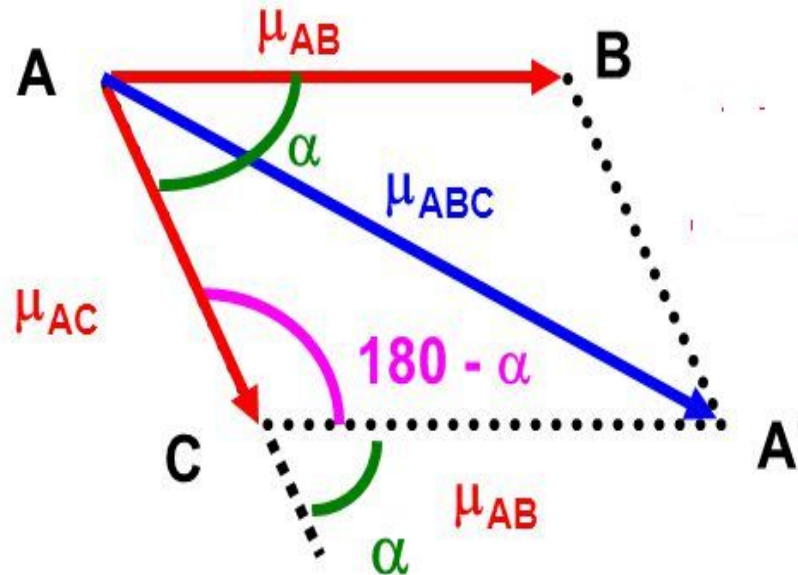


Angle de valence
NH₃ 107,3 °
PH₃ 93,3 °
AsH₃ 91,8 °



Moment dipolaire moléculaire

Le moment dipolaire d'une molécule est la somme vectorielle de tous les moments dipolaires des liaisons qui la constituent et donc il faut tenir compte des angles de liaisons effectifs.



Théorème de Pythagore généralisé dans le triangle ACA'

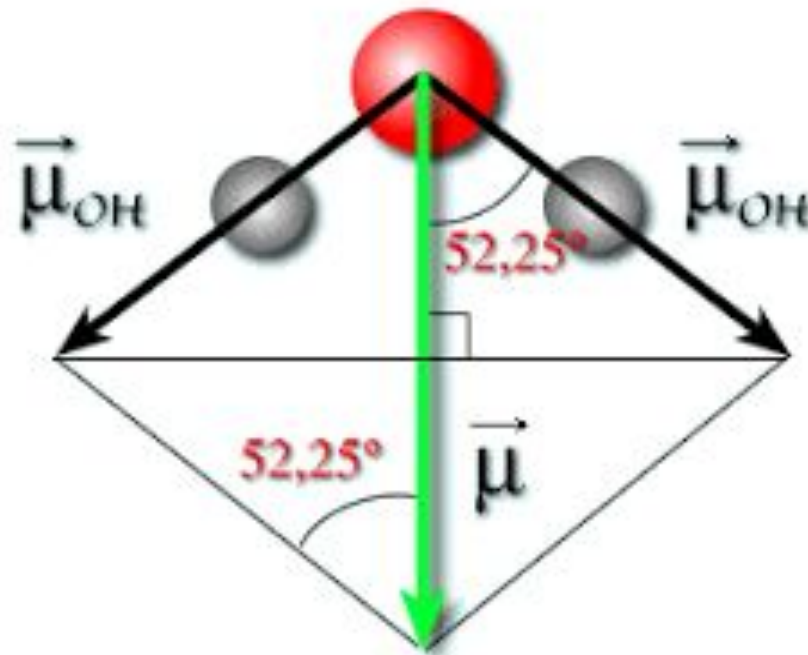
$$\mu_{ABC}^2 = \mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 + 2 \mu_{AB} \mu_{AC} \cos \alpha$$

$$\mu_g^2 = 2\mu^2 (1 + \cos \alpha)$$

(Si 2 liaisons identiques)

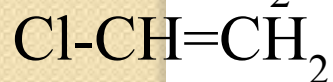
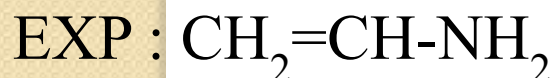
Exp : H₂O

$$\mu(\text{H}_2\text{O}) = 2\cos(\alpha/2) * \mu(\text{O-H})$$



Liaison délocalisée:

Si dans une molécule on rencontre des doublets d'é (π ou DNL) alternés par une liaison δ alors ces électrons peuvent être délocalisés. La délocalisation est un facteur de stabilisation des molécules, et permet de prévoir le site actif de la molécule lors d'une réaction chimique.



Atomes coplanaires:

Les atomes hybridés sp^2 ou sp liés entre eux et les atomes qui leurs sont directement liés sont contenus dans un même plan; ils sont coplanaires

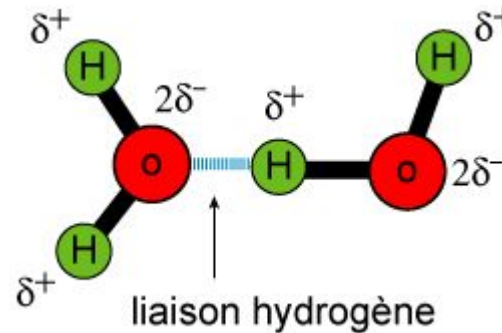
B- les liaisons intermoléculaires

1- Les liaisons hydrogène : cette liaison s'établit entre 1 H lié à un atome électronégatif et un atome de petit rayon et très électronégatif (N, O, F) elle peut se faire soit entre deux molécules soit entre atomes de la même molécule si la géométrie le permet.

IX-H.....YI

Liaison H intermoléculaire

Exp : H_2O , $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$



Liaison H intramoléculaire : le cycle fait par cette liaison hydrogène doit être à 5 ou 6 liaisons maximum sinon la liaison est faible et ne s'établit pas.

Exp : $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$

2- Liaisons de Van der Walls : elles sont de nature électrostatiques et sont très faibles. Les molécules peuvent être apolaires ou polaires

a- Interactions de Keesom: entre deux molécule ayant un moment dipolaire permanent

Exp: CH_3COCH_3

b- Interactions de Debye: entre une molécule A ayant un moment dipolaire permanent et une autre B qui n'en a pas. La molécule B sera déformée par A apparition d'un moment dipolaire induit sur B

c- Interactions de London: ou énergie de dispersion, elles interviennent dans toutes les espèces polaires ou apolaires avec l'apparition de dipôle instantané