

Chapitre V

Liaisons chimiques

V.1. Introduction




Les atomes atteignent leur stabilité maximale lorsque leur configuration électronique de valence est identique à celle du gaz noble le plus proche dans le tableau périodique. Le plus souvent, les atomes s'associent entre eux pour former des molécules, mais on rencontre très rarement des molécules à l'état isolé (gaz rares). Le passage spontané de l'état atomique à l'état de corps composés, entraîne un réarrangement de la structure électronique.

En général, tout système évolue vers l'état qui minimise son énergie globale c'est-à-dire que l'énergie de la molécule formée est inférieure à la somme des énergies des atomes isolés. Les molécules sont donc des assemblages d'atomes unis par des liaisons chimiques, ce sont les électrons les plus externes (électrons de valence) qui sont responsables de la formation des liaisons. Les électrons de cœur sont très fortement attirés par le noyau, ils ne contribuent donc pas à l'établissement des liaisons chimiques. Les liaisons formées entre les atomes d'une molécule sont des **liaisons fortes** dites intramoléculaires ;

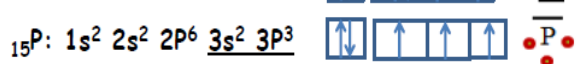
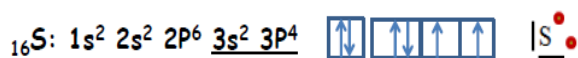
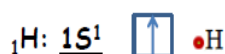
V.2. Représentation de la liaison chimique : Modèle de Lewis

V.2.1. Représentation de Lewis pour les atomes

La représentation de Lewis consiste à écrire le symbole de l'élément entouré de ses électrons de valence :

- Soit sous forme d'un point représentant un électron célibataire A •
- Soit sous forme d'un trait ou de deux points représentant soit :
 -  une paire d'électrons partagés (doublet liant) A — B
 -  ou une paire d'électrons qui n'est pas impliquée dans une liaison covalente (doublet non liant ou doublet libre) | A
- Une case quantique vide est indiquée par un carré  A

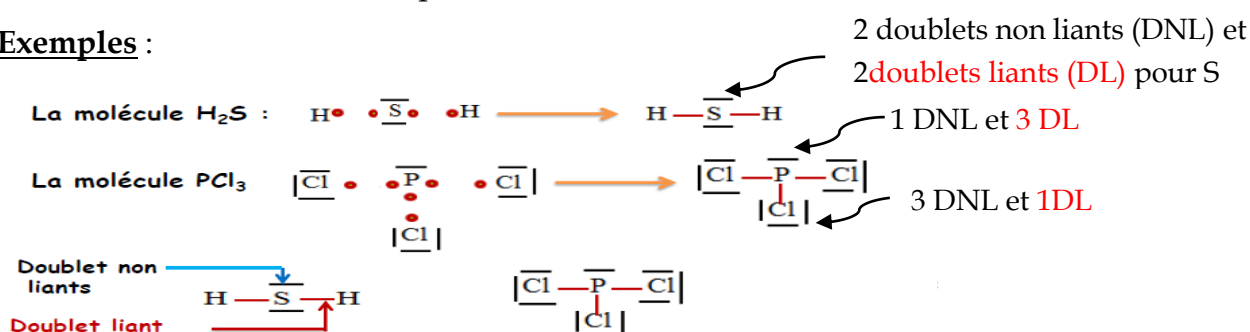
Exemples :



V.II.2. Représentation de Lewis pour les molécules

Pour représenter les molécules selon le modèle de Lewis, chaque atome fournit un électron de sa couche externe pour former une liaison.

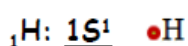
Exemples :



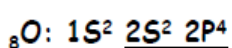
V.2.3. Valence d'un atome

On appelle valence, le nombre de liaisons qu'un élément peut former. Théoriquement la valence est égale au nombre d'électrons célibataires de l'atome

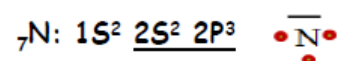
Exemples:



L'hydrogène possède 1 électron célibataire :
il est monovalent (1 seule liaison)



L'oxygène possède 2 électrons célibataires :
il est divalent (2 liaisons)

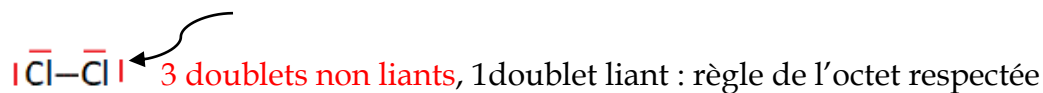


L'azote possède 3 électrons célibataires :
il est trivalent (3 liaisons)

V.2.4. Règle de l'octet

Dans une molécule, les atomes de la 2^{ème} et 3^{ème} période s'associent de façon à ce que chacun d'entre eux soit entouré d'un octet d'électrons (8é). La stabilité maximale de la molécule est obtenue lorsque l'octet est atteint. A l'exception de l'hydrogène qui obéit à la règle du duet en s'entourant de 2 électrons pour avoir la configuration de l'hélium (${}_2\text{He}$)

Exemple :



V.II.4.1. Exception à la règle de l'octet

a-Octet incomplet

Il concerne quelques éléments de la deuxième période (B, Be ...)

Exemple:

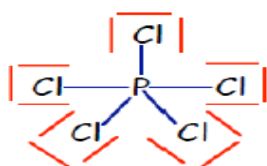


Be est entouré de 4 électrons donc il est impossible de combler son octet malgré cela la molécule est stable.

b- Extension de l'octet

Certains éléments à partir de la 3ème période (S, P, Cl) et au delà peuvent s'entourer de plus de 8 électrons (utilisation des O.A. d). En dépassant 8 électrons, ils n'obéissent pas à la règle de l'octet. On dit qu'ils sont en **hypervalence**.

Exemple:



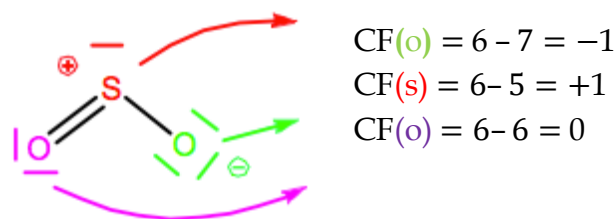
P est entouré de 5 doublets liants (10 électrons) > 8 électrons
La règle de l'octet n'est pas vérifiée (composé hypervalent)

V.2.5. Charges formelles

C'est un concept défini pour faciliter la détermination de la structure de Lewis la plus appropriée et donc la plus stable. Lorsque plusieurs structures de Lewis sont possibles pour une molécule ou un ion polyatomique, la structure qui a la charge formelle la plus faible est la plus stable. Les charges formelles ne sont pas réelles. Pour compléter un diagramme de Lewis, on calcule les charges formelles (CF) de chaque atome. La somme des charges formelles est toujours égale à la charge globale de la molécule ou de l'ion polyatomique.

CF d'un atome = nombre d'électrons de valence – nombre d'électrons de l'atome seul (nombre d'électrons non partagés)

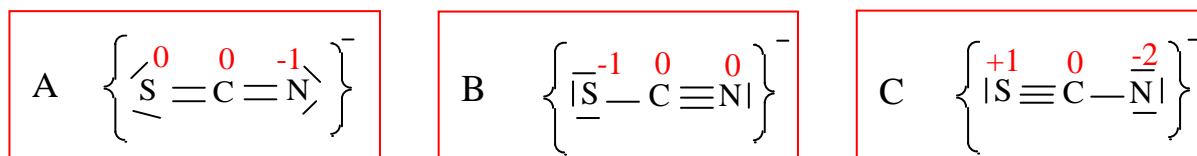
Exemple:



Les structures chimiques les plus stables sont celles qui possèdent des charges formelles les plus faibles (voisines de 0) et présentent des charges négatives sur les atomes les plus électronégatifs.

Exemple :

Ion thiocyanate SCN^- ; $\chi_N = 3,04$; $\chi_S = 2,58$; $\chi_C = 2,55$



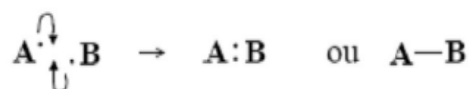
Le composé C présente des charges formelles plus élevées que les composés A et B. Les structures de Lewis de A et B sont plus stables que C. On préfère même la structure A sur la structure B car la charge -1 se trouve sur l'atome le plus électronégatif, c'est à dire l'azote.

V.3. Différents types de liaisons

La nature de la liaison dépend de la différence d'électronégativité entre les atomes qui la forment.

V.3.1. Liaison covalente

La liaison covalente correspond à la mise en commun de deux électrons de valence.



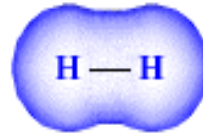
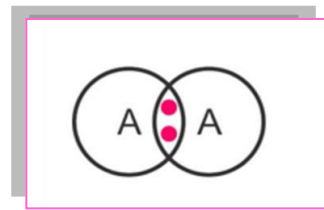
Il existe deux types de liaisons covalentes :

A. Liaison covalente pure (non polaire ou apolaire)

Les deux atomes qui forment la liaison sont identiques de même électronégativité et la répartition du nuage électronique entre les deux est homogène, c'est le cas de toutes les molécules diatomiques homonucléaires (A-A).

Exemple: La molécule A_2 : H_2

$$\Delta\chi = 0$$

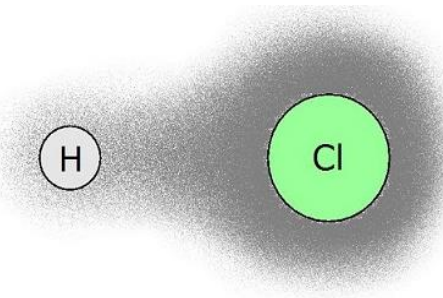
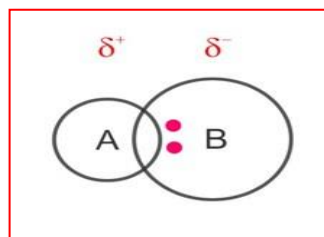


B. Liaison covalente polarisée

Les deux atomes qui forment la liaison ont des électronégativités différentes ($\chi_A - \chi_B \leq 1,7$) : molécules diatomiques hétéronucléaires A-B. Ce type de liaison se forme en général entre des éléments d'un même bloc. La répartition du nuage électronique est dissymétrique, car l'un des deux atomes est plus électronégatif que l'autre et attirera d'avantage le nuage formé par les deux électrons de la liaison vers lui.

Exemple : La molécule AB : HCl

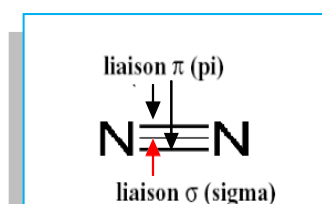
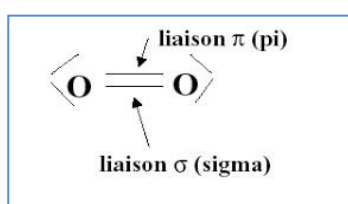
$$\chi_B > \chi_A$$



C. Liaisons covalentes multiples

Lorsqu'un atome possède plusieurs électrons célibataires, il lui est possible de former plusieurs liaisons covalentes avec des atomes de même nature ou de natures différentes. La première liaison qui se forme est dite liaison σ (covalente simple) viennent ensuite s'ajouter les liaisons double et triple π qui sont plus faibles que la liaison σ . (Liaison **double** = 1 σ + 1 π ; Liaison **triple** = 1 σ + 2 π).

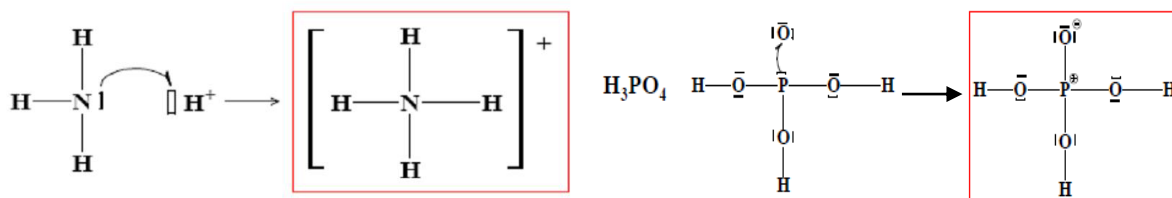
Exemples :



V.3.2. Liaison dative ou de coordination

C'est une mise en commun d'électrons entre un atome B qui possède un doublet libre (non liant) et un autre atome A qui comporte une lacune électronique (case vide)

Exemples :



N donneur ; H accepteur

P donneur ; O réarrangé pour libérer une case

V.3.3. Liaison ionique

Si les deux atomes qui composent la liaison covalente ont des électronégativités différentes ($\Delta\chi > 2$), il y a un transfert total d'un électron de l'élément le moins électronégatif vers l'élément le plus électronégatif entraînant la formation de deux ions.

Exemple:

$\chi(\text{Na}) = 0,9$; $\chi(\text{Cl}) = 3,1$

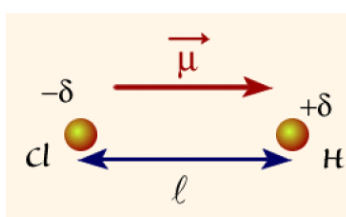


V.4. Moment dipolaire

A. Molécules diatomiques

La molécule diatomique homonucléaire (A_2) grâce à sa symétrie est toujours non polaire. Au contraire, la molécule diatomique hétéronucléaire (AB) est toujours polaire compte tenu de la différence d'électronégativité de ses deux atomes. Le doublet mis en commun est déplacé vers l'atome le plus électronégatif qui portera une charge partielle (δ^-), l'autre atome portera une charge (δ^+). La liaison est assimilée à un **dipôle électrique** caractérisé par son moment dipolaire μ . Par convention, le vecteur $\vec{\mu}$ est orienté de la charge négative vers la charge positive.

Exemple :



Il peut être calculé par la relation :

$$\mu = q \cdot d$$

μ en C.m dans le système international(SI) charge en Coulomb (C) longueur de la liaison (m)

L'unité la plus communément utilisée est le **Debye (D)** avec :

$$1D = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$$

Le moment dipolaire d'une molécule diatomique homonucléaire est donc nul puisqu'elle ne présente pas un dipôle.

B. Molécules polyatomiques

Le moment dipolaire d'une molécule polyatomique est la somme vectorielle des moments dipolaires de toutes les liaisons.

Exemple 1: H₂O (polaire)

$$\vec{\mu} = \sum \vec{\mu}_i$$

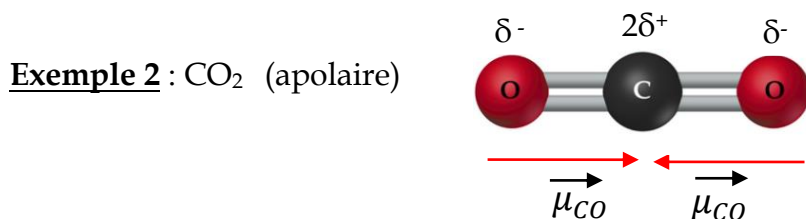
$$\vec{\mu}_{\text{H}_2\text{O}} = 2\vec{\mu}_{\text{OH}} = \vec{\mu}$$

$$\cos 52,25^\circ = \frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{2\mu_{\text{OH}}}$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 2\mu_{\text{OH}} \cos 52,25^\circ$$

Remarque :

La présence de liaison polarisée n'implique pas l'existence d'un moment dipolaire global de la molécule. Les moments dipolaires des liaisons peuvent s'annuler pour des raisons géométriques comme c'est le cas des molécules linéaires symétriques.



$$\sum \vec{\mu}_i = 0; \quad \vec{\mu}_{\text{CO}_2} = \vec{\mu}_{\text{CO}} + \vec{\mu}_{\text{CO}} = 2\vec{\mu}_{\text{CO}}; \quad \mu_{\text{CO}_2} = \mu_{\text{CO}} - \mu_{\text{CO}} = 0$$

V.5. Caractère ionique partiel d'une liaison (CI)

Le pourcentage de caractère ionique partiel (% CI) mesure le taux d'ionité d'une liaison chimique, il est calculé selon la relation suivante :

$$\% \text{ CI ionique} = \frac{\mu_{\text{réel}}}{\mu_{\text{théorique}}} \times 100$$

$\mu_{\text{réel}}$: moment dipolaire expérimental (moment mesuré)

$\mu_{\text{théorique}}$: moment dipolaire de la liaison supposée totalement ionique ($\mu_{th} = e d$)

avec $e = 1,6.10^{-19}\text{C}$ (charge de l'électron)

V.6. Géométrie des molécules : Théorie de Gillespie (méthode VSEPR)

V.6.1. Introduction

Le modèle de Lewis ne permet pas de prévoir la forme géométrique des molécules. Or, l'expérience montre que les molécules ont une forme bien déterminée.

Cette méthode mise au point par Gillespie permet de prévoir la forme géométrique des molécules à partir de leur schéma de Lewis. Le sigle V.S.E.P.R signifie en anglais "Valence Shell Electronic Pairs Repulsion" et en français "Répulsion des Paires Electroniques de la Couche de Valence".

V.6.2. Principe

- ✚ Autour de l'atome central, les doublets d'électrons de la couche externe de valence (doublets liants et non liants) se repoussent entre eux puisque chargés négativement.
- ✚ Dans ce modèle, pour minimiser la répulsion entre ces doublets d'électrons autour d'un atome central, les doublets liants et non liants vont s'éloigner au maximum les uns des autres et prendre la géométrie la plus stable possible.

V.6.3. Méthode VSEPR

- ✚ À partir de la structure de Lewis, on détermine le **type** de la molécule donné par :



A : L'atome central (l'atome le plus électropositif sauf l'hydrogène)

X : Atomes liés à l'atome central

m : nombre d'atomes liés à l'atome central

E : doublets libres (DNL) porté par l'atome central

n : nombre de doublets libres porté par l'atome central

Il y a donc (**m+n**) paires d'électrons à éloigner le plus possible, (**m+n**) est appelé **nombre stérique (NS)**

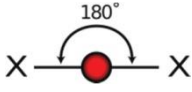
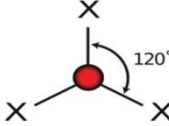
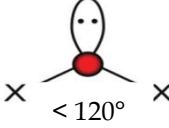
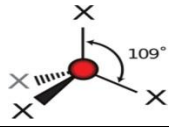
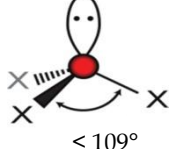
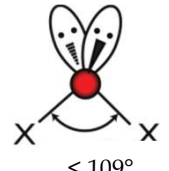
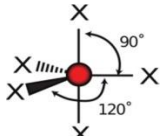
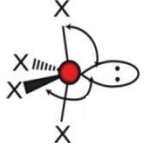
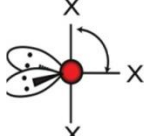
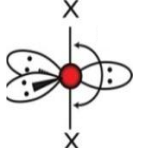
- L'arrangement dans l'espace des doublets liants et non liants donne **la figure de répulsion**.
- L'arrangement dans l'espace des doublets liants donne la **forme** ou la **géométrie** de la molécule.

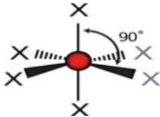


Dans le cas où la molécule ne met en jeu que des doublets liants, la géométrie de la molécule est alors confondue avec la figure de répulsion. Par contre, s'il y a un ou plusieurs doublets non liants, la géométrie de la molécule, ne correspond plus à la figure de répulsion.

- ✚ Déterminer la figure de répulsion de la molécule à partir du nombre stérique (**m + n**)

NS (m + n)	Figure de répulsion
2	Linéaire
3	Triangulaire plane (triangle équilatéral)
4	Tétraédrique
5	Bipyramide trigonale (bipyramide à base triangulaire)
6	Octaédrique (Bipyramide à base carrée)

- ✚ Pour chaque type moléculaire **AX_mE_n**, il correspondra une géométrie propre comme le désigne le tableau ci-dessous.

Nombre stérique ($m+n$)	Type de molécule	Figure de répulsion	Géométrie de la molécule	Représentation	Exemple
2	AX_2	Linéaire	Linéaire		BeH_2 CO_2
3	AX_3	Triangle équilatéral (trigonale plane)	Triangle équilatéral		BF_3
	AX_2E		Coudée en V		SiH_2
4	AX_4	Tétraédrique	Tétraédrique		CH_4
	AX_3E		Pyramide à base triangulaire		NH_3
	AX_2E_2		Coudée en forme de V		H_2O
5	AX_5	Bipyramide trigonale (bipyramide à base triangulaire)	Bipyramide trigonale		PCl_5
	AX_4E		Bipyramide à base triangulaire déformée		SiF_4
	AX_3E_2		Forme en T		ClF_3
	AX_2E_3		Linéaire		XeF_2

6	AX_6	Octaédrique	Octaédrique		SF_6
	AX_5E		Pyramide à base carrée		IF_5
	AX_4E_2		Plane carrée		XeF_4

Remarque:

La présence de doublet non-liant, entraîne une diminution des angles. Plus le nombre de doublets non liants augmentes, plus la répulsion entre eux augmente, ce qui entraîne la diminution des angles de la forme géométrique considérée, donc il s'ensuit une déformation de la structure.

V.7. Théorie de l'hybridation des orbitales atomiques

L'hybridation des orbitales atomiques (OA) est le mélange d'orbitales atomiques d'un même atome de manière à former de nouvelles orbitales **déformées** ou **hybrides** qui permettent de mieux décrire les liaisons entre atomes. Les orbitales hybrides résultantes sont très utiles pour expliquer la géométrie des molécules. Ces orbitales hybrides ne sont pas des pures orbitales atomiques s ou p (ou d) comme dans le cas des atomes isolés, mais elles sont obtenues par recombinaisons entre orbitales s et p (ou s, p et d) par excitation de l'atome.

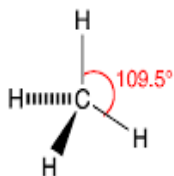
V.7.1. Types d'hybridation

a. Hybridation sp^3

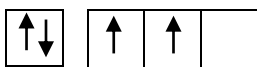
Elle met en jeu le mélange d'une OA s pure et de trois OA p pures. La combinaison de ces 4 OA donne lieu à quatre OA hybrides sp^3 de même énergie.

L'hybridation type sp^3 est utilisée pour décrire les liaisons covalentes des molécules tétraédriques de formule générale type AX_4 .

Exemple: Méthane CH_4

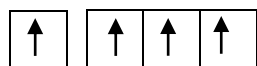


${}_6\text{C}: 1s^2 2s^2 2p^2$



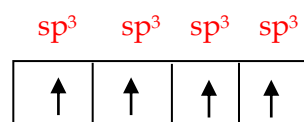
Etat fondamental (E F)

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



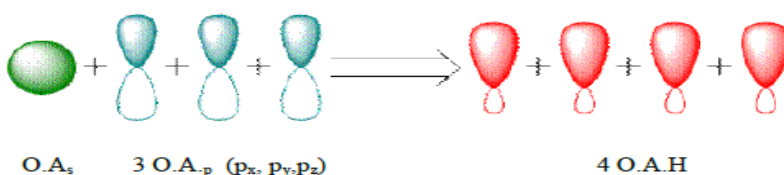
C excité

1OA s + 3OA p



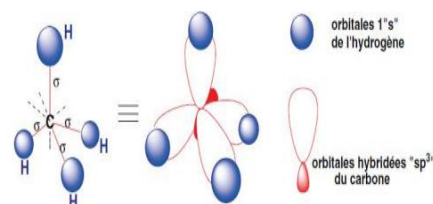
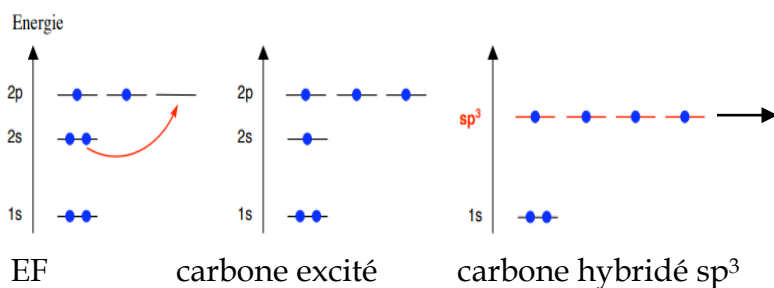
C hybridé

4OA hybrides équivalentes sp^3



La présence de deux électrons célibataires dans la sous-couche 2p ne permet pas de comprendre la tétravalence du carbone dans le méthane.

Etant donné que les OA 2s et 2p du carbone sont très proches en énergie on va les mélanger, afin de créer de nouvelles OA hybrides: $1s^2 2s^1 2p^3$. Les 4 liaisons C-H sont identiques, et font un angle de $109^\circ 28'$. Elles sont de type σ et s'effectuent donc par recouvrement axial. Le carbone occupe le centre d'un tétraèdre et les 4 atomes d'hydrogène occupent les 4 sommets.



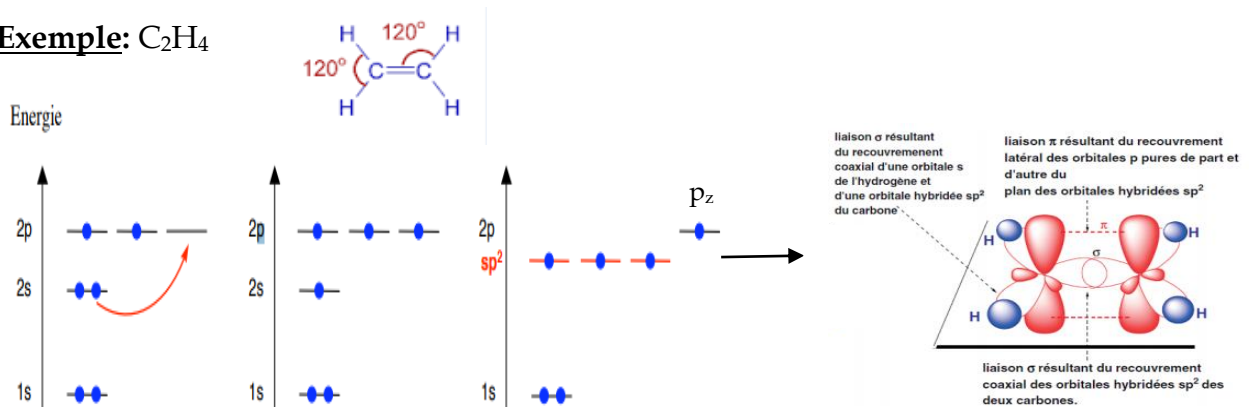
b. Hybridation sp^2

L'hybridation sp^2 permet de décrire les liaisons au sein des molécules de géométrie triangulaire plane et de formule générale de type AX_3 .

Elle fait intervenir le mélange d'une OA s pure et de deux OA p pures (p_x et p_y), l'orbitale p_z pure (non hybridée) est inchangée et sera à l'origine de la formation de la

liaison π (recouvrement latéral). La combinaison de ces trois OA donne lieu à trois OA hybrides sp^2 orientées à 120° l'une de l'autre en formant un triangle équilatéral.

Exemple: C_2H_4

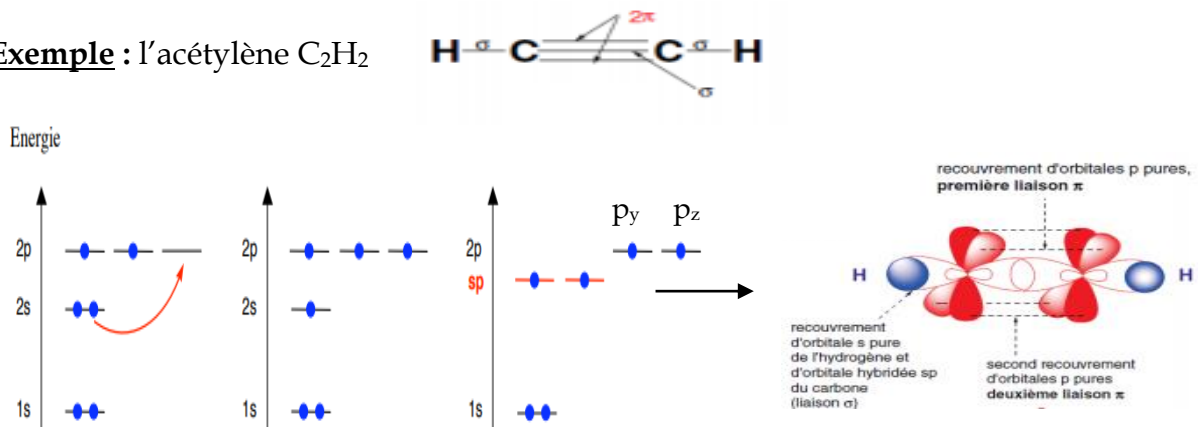


La molécule d'éthylène résulte de l'hybridation de trois OA sp^2 (une OA s avec deux OA p) qui forment pour chaque atome de carbone, 3 liaisons de type σ alors que l'orbitale p_z pure formera une liaison double de type π .

c. Hybridation sp

L'hybridation sp met en jeu le mélange d'une OA s et d'une OA p_x . La combinaison de ces deux OA donne lieu à deux OA hybrides sp orientées à 180° l'une de l'autre. L'hybridation sp intervient dans les molécules de type AX_2 , dont la figure de répulsion est linéaire. Les orbitales p_y et p_z restent pures et donnent des recouvrements latéraux π

Exemple : l'acétylène C_2H_2



Remarque :

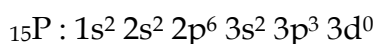
- Une liaison π , contrairement à une liaison σ ne permet pas de rotation autour de la liaison.

- Une liaison π est moins forte qu'une liaison σ .

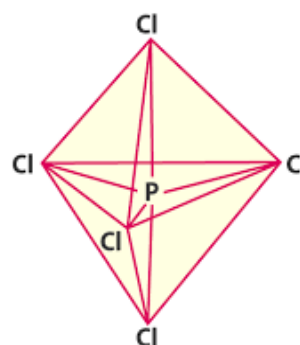
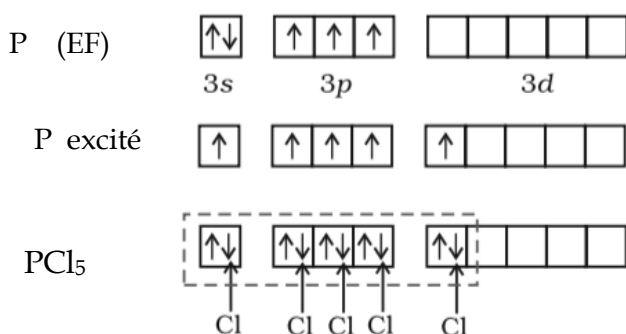
d. Hybridation sp^3d

A partir de la 3^{ème} période, les configurations électroniques des atomes font intervenir des électrons sur les orbitales d. Les électrons de valence ont à leur plus variées quant à leur forme. On peut alors faire apparaître des hybridations plus complexes mettant en jeu les orbitales s, p et d de valence. Ce type de description orbitalaire permet de décrire les atomes qui peuvent former 5 ou 6 liaisons chimiques.

Exemple: Dans la molécule PCl_5 par exemple, les 5 OA hybrides qui décrivent les 5 liaisons P–Cl s'arrangent suivant les directions d'une bipyramide trigonale



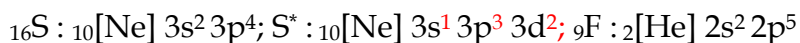
Pour faire 5 liaisons, le phosphore doit s'hybrider en sp^3d (combinaison d'une orbitale s, 3 orbitales p et 1 orbitale d), soit 5 orbitales hybrides sp^3d de la manière suivante :

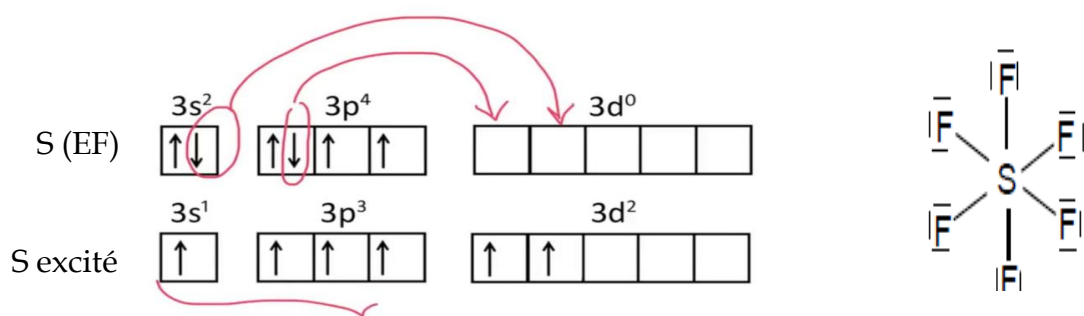


e. Hybridation sp^3d^2

Cette hybridation permet d'expliquer la géométrie des molécules octaédriques de formule générale AX_6 . C'est la combinaison d'une orbitale s, de 3 orbitales p et de 2 orbitales d: 6 orbitales équivalentes hybrides sp^3d^2 qui pointent vers les sommets d'un octaèdre.

Exemple: SF_6





V.7.2. Détermination du type d'hybridation d'un atome dans une molécule

Le type d'hybridation d'un atome donné est déterminé à partir du nombre stérique NS (m+n) de cet atome.

m : nombre de liaisons σ (ou le nombre d'atomes liés à l'atome considéré)

n : nombre de doublets libres (doublets non liants) autour de l'atome considéré.

Remarque :

Le type d'hybridation est égal à la somme des exposants

Si NS = 4 donc il s'agit d'une hybridation sp^3 car ici les exposants sont s^1p^3 (**$1+3=4$**)

Si NS = 2 donc il s'agit d'une hybridation sp car ici les exposants sont s^1p^1 (**$1+1=2$**)

Nombre stérique (NS)	Type d'hybridation	Figure de répulsion
2	sp	Linéaire
3	sp^2	Triangulaire plane (triangle équilatéral)
4	sp^3	Tétraédrique
5	sp^3d	Bipyramide trigonale (bipyramide à base triangulaire)
6	sp^3d^2	Octaédrique (bipyramide à base carrée)

Exemples :

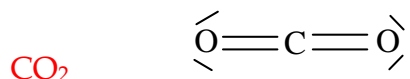
Essayons de déterminer le type d'hybridation de l'atome central dans chacune des molécules suivantes :



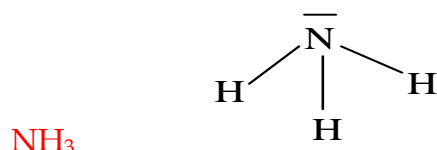
Le carbone est lié à 2 atomes (2 liaisons σ)

Le nombre de DNL sur le carbone = 0

$\text{NS}(\text{C}) = 2 + 0 = 2 \Rightarrow \text{C hybridé sp (linéaire, } 180^\circ)$

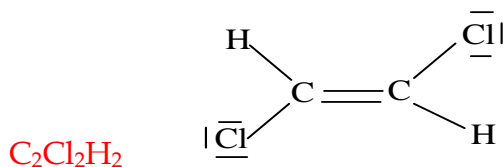


$\text{NS}(\text{C}) = 2 + 0 = 2 \Rightarrow \text{C hybridé sp (linéaire)}$

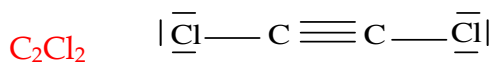


$\text{NS}(\text{N}) = 3 + 1 = 4 \Rightarrow \text{N hybridé sp}^3$ (pyramide à base triangulaire, $107^\circ < 109^\circ$)

vu la présence du DNL de l'atome d'azote



$\text{NS}(\text{C}) = 3 + 0 = 3 \Rightarrow \text{C hybridé sp}^2$ (trigonale plane, 120°)



$\text{NS}(\text{C}) = 2 + 0 = 2 \Rightarrow \text{C hybridé sp (linéaire, } 180^\circ)$



$\text{NS}(\text{O}) = 2 + 2 = 4 \Rightarrow \text{O hybridé sp}^3$ (coudée en V, 104° vu la présence des 2 DNL de l'atome d'oxygène)