

Chapitre V

Liaison chimique

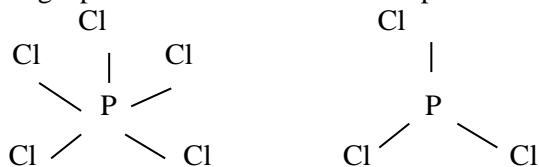
I -Théorie de la liaison chimique

Plusieurs atomes peuvent s'unir par des liaisons inter atomiques et former des molécules. Ces molécules se lient à leur tour entre elles par des liaisons intermoléculaires. Les électrons qui participent aux liaisons sont les électrons des couches externes c'est à dire les électrons de valence. La règle générale est que chaque atome qui entre en réaction cherche à se stabiliser.

1- Règle de l'octet

Cette règle, énonce que les atomes qui rentrent dans la formation d'un édifice moléculaire ont tendances à acquérir la configuration la plus stable qui est celle du gaz rare le plus proche (ns^2np^6). L'hydrogène fait exception à cette règle évolue dans le sens à acquérir la structure électronique de l'hélium 2 électrons.

Cette règle présente de nombreuses exceptions : Exemple les molécules de, PCl_3 , PCl_5 ...



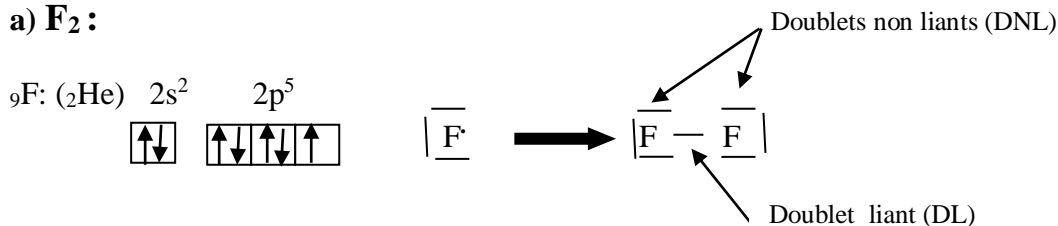
10 e- autour du phosphore 6 e- autour du phosphore

2- Représentation de la liaison chimique

Modèle ou diagramme de Lewis : Ce modèle est commode pour représenter simplement les liaisons dans une molécule, il ne considère que les électrons qui participent aux liaisons. La liaison est représentée par un tiret (—), les électrons non liants (ou doublets non liants) par des tirets et l'électron célibataire par un point. **Ex :**

Exemples:

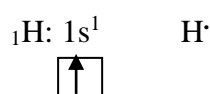
a) F₂ :

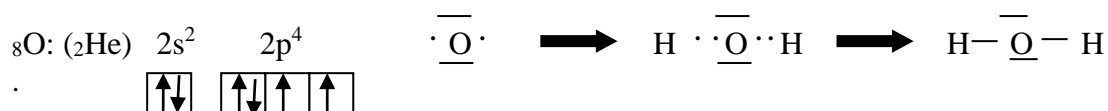


Nombre total de doublets autour de F = 4 doublets (1 liant et 3 non liants) donc 8 électrons

⇒ la règle de l'octet est vérifiée.

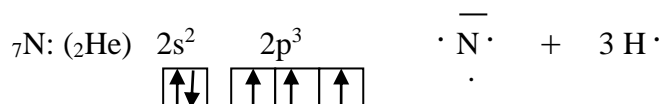
b) H₂O:



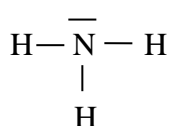


Nombre de doublets autour de O = 4 doublets (2 liants et 2 non liants) donc 8 électrons \Rightarrow la règle de l'octet est vérifiée.

c) NH₃:



Nombre total de doublets autour de N = 4 (3 doublets liants et 1 doublet non liant) donc 8 électrons \Rightarrow la règle de l'octet est vérifiée.



II- Types de liaisons

Généralement on distingue les liaisons fortes et les liaisons faibles. Parmi les liaisons fortes, on trouve les liaisons ioniques, covalentes et métalliques. Les liaisons faibles sont principalement les liaisons intermoléculaires (liaison : dipôle-dipôle, hydrogène et ion-dipôle).

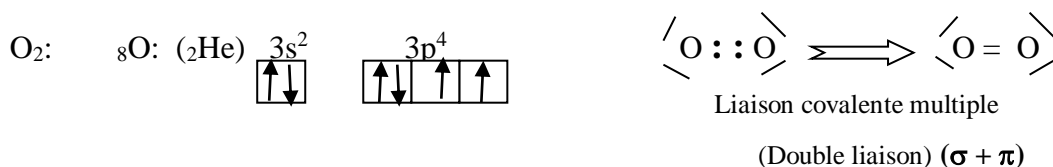
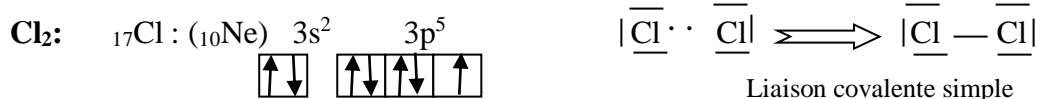
1- Liaison covalente : Cette liaison résulte de la mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons.

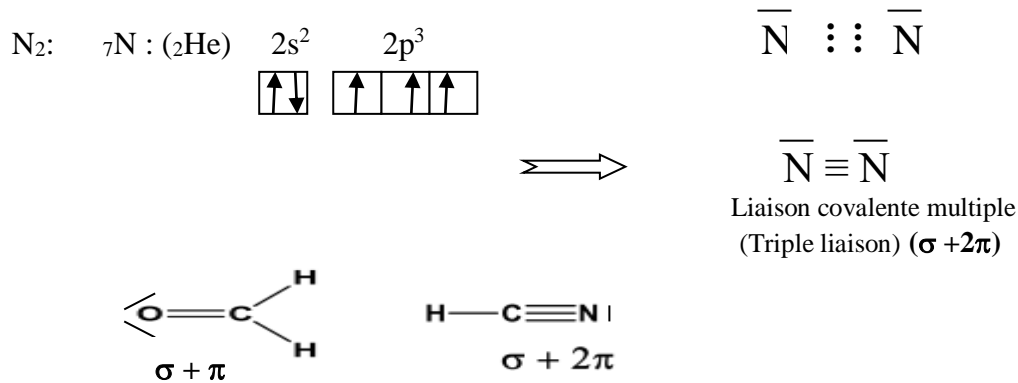
a) Liaison covalente simple: Une paire d'électrons est mise en commun, chaque atome participe par un électron à la liaison.

b) Liaison covalente multiple : Si deux paires d'électrons sont mises en commun, on aura la double liaison (=).

Si trois paires d'électrons sont mises en commun, on aura la triple liaison (\equiv).

Exemples:

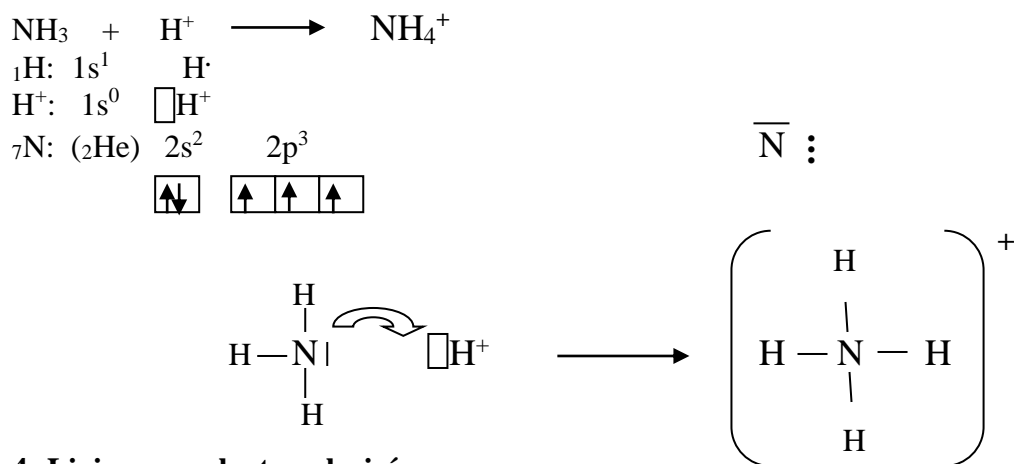




3- Liaison dative ou de coordinence

C'est une liaison ou un atome donneur fournit son doublet électronique de covalence à un atome accepteur qui possède une lacune électronique. Une fois formée ; on ne distingue pas la liaison dative de la covalente.

Exemple : NH_4^+



4- Liaison covalente polarisée

C'est une liaison covalente entre deux atomes qui ont des électronégativités différentes, le doublet mis en commun est déplacé vers l'atome le plus électronégatif qui portera une charge partielle ($-\delta$), l'autre atome portera une charge ($+\delta$). On aura donc un dipôle électrique dont le moment dipolaire μ est :

$$\vec{\mu} = \delta \vec{d}$$

$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{d}$: distance internucléaire = la longueur de la liaison
 $\mathbf{\delta}$: charge partielle et $\delta < e$

Exemple :

Molécule $H - Cl$ $En(Cl) > En(H)$ donc : ${}^{+\delta}H \quad \bullet\bullet \quad Cl^{-\delta}$ On a un dipôle électrique
 $H \longleftarrow Cl$ Le moment dipolaire s'oriente du pôle (-) vers le pôle (+).

- L'unité du moment dipolaire est le Debye : **1 Debye = 0.33 10⁻²⁹ coulombs- mètres**
- Le vecteur moment dipolaire s'oriente du pôle (-) vers le pôle (+).
- La charge partielle δ est nulle pour les corps simples.

On définit le caractère ionique partiel d'une liaison noté (% C I):

$$\% \text{ C I} = \frac{\mu \text{ expérimental}}{\mu \text{ théorique}} \times 100$$

$\mu \text{ exp}$: moment dipolaire expérimentale : $\mu \text{ exp} = \delta d$

$\mu \text{ théo}$: moment dipolaire théorique ; la molécule est considérée totalement polarisée donc

$$\mu \text{ théo} = e d$$

Généralement, toute molécule qui possède un moment dipolaire est polaire.

Exercice n° 14 :

Calculer le caractère ionique de la liaison dans la molécule HF.

Données : $\mu \text{ exp} = 1,99$ Debye ; $d_{\text{HF}} = 0,92$ %.

Solution :

$$\% \text{ C I} = \frac{1,99 \times 0,33 \cdot 10^{-29}}{1,6 \cdot 10^{-19} \times 0,92 \cdot 10^{-10}} \times 100$$

$\% \text{ CI} = 45\% \implies$ Donc 45% de la liaison H-F est ionique le reste (100-45 = 55%), elle est covalente polarisée.

5- Liaison ionique

C'est une liaison entre deux atomes ayant une très forte différence d'électronégativité. Il y a un transfert total d'un ou de plusieurs électrons de l'élément le moins électronégatif vers l'élément le plus électronégatif. Il se formera alors deux ions. La stabilité de la liaison est assurée par l'interaction électrostatique entre le cation et l'anion.

Exemple : Le chlorure de sodium NaCl: $\text{Na} \cdot \curvearrowright \cdot \text{Cl} \longrightarrow (\text{Na}^+, \text{Cl}^-)$

$\text{Na} \longrightarrow \text{Na}^+ + 1 e^-$ $\text{Na}^+ : [_{10}\text{Ne}]$ ion stable

$\text{Cl} + 1 e^- \longrightarrow \text{Cl}^-$ $\text{Cl}^- : [_{18}\text{Ar}]$ ion stable

$\text{Na}^+ \text{---} \text{Cl}^-$ attraction électrostatique.

Remarque : la liaison ionique est un cas limite de la liaison covalente polarisée.

III Orbitales moléculaires σ et π (O.M σ et π)

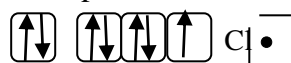
La mise en commun de deux électrons pour réaliser la liaison se fait par combinaison de deux orbitales atomiques (OA) de la couche de valence, ce qui donne naissance à deux orbitales dites orbitales moléculaires (OM) (liaisons σ et π).

1- Liaison σ

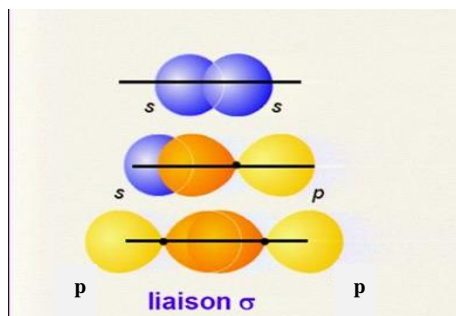
Elle se forme à partir de recouvrement axial de deux orbitales atomiques : s-s, s-p ou p-p (liaison simple). **Ex** : H₂ Cl₂ HCl

${}^1\text{H}$: $1s^1$ H• l'électron qui fait la liaison est dans la s/c s

${}^{17}\text{Cl}$: (${}_{10}\text{Ne}$) $3s^2 3p^5$



l'électron qui fait la liaison est dans la s/c p

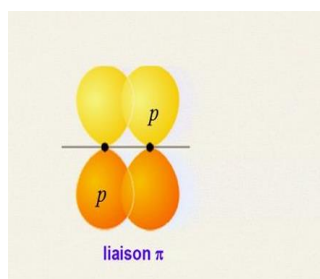


H₂: H - H liaison σ s-s

Cl₂: Cl - Cl liaison σ p-p

HCl: H - Cl liaison σ s-p

2- La liaison π : Elle se forme à partir d'un recouvrement latéral (parallèle) de deux OA de type P.



Remarque : - la liaison σ est plus forte que la liaison π .

-La double liaison (=) est formée **d'une liaison σ et d'une liaison π ($\sigma + \pi$)**.

-La triple liaison (\equiv) est formée **d'une liaison σ et de deux liaisons π ($\sigma + 2\pi$)**.

IV- Géométrie des molécules

La description de la forme géométrique des molécules, c'est-à-dire la disposition des atomes les uns aux autres dans l'espace, peut être abordée par deux théories :

Théorie V.S.E.P.R ou modèle de Gillespie.

Théorie de l'hybridation des orbitales atomiques (OA).

IV-1 Théorie V.S.E.P.R (Théorie de Gillespie)

[Répulsion des Paires Electroniques de la couche de Valence]

La méthode de Gillespie est basée sur la répulsion des paires électroniques de la couche de valence.

Pour l'appliquer on procède comme suit :



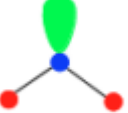

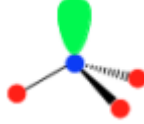

1) Après avoir établi le diagramme de Lewis de la molécule, on compte les paires liantes (notées X) et les paires non liantes (notées E) qui entourent l'atome central A. On obtient ainsi une formule du type:



2) Pour chaque formule **AX_mE_n** il correspondra une géométrie propre comme le désigne le tableau 1.

3) Une double liaison (=) ou triple liaison (≡) sera considérée comme une liaison covalente simple.

Tableau 1 :

Molécule	Paires liantes	Paire non liantes	Angle	Géométrie	Exemples
AX ₂	2		180°	Linéaire α 	BeCl ₂ , CO ₂ , HCN
AX ₃	3		120°	Triangle plan 	BCl ₃ , BF ₃ , NO ₃ ⁻ , SOCl ₂
AX ₂ E	2	1	< 120°	Molécule en V 	GeCl ₂ , SO ₂ , NO ₂ ⁻
AX ₄	4		109°28'	Tétraèdre 	CH ₄ , NH ₄ ⁺
AX ₃ E ₁	3	1	< 109°28'	Pyramide trigonale 	NH ₃ , PCl ₃
AX ₂ E ₂	2	2	< 109°28'	Dérivé Tétraèdre en V 	H ₂ O, H ₂ S



: Doublet non liant

Exercice n°15 : Donner le schéma de Lewis des molécules suivantes et indiquer leur géométrie selon Gillespie. NH_3 , CH_4 , CO_2

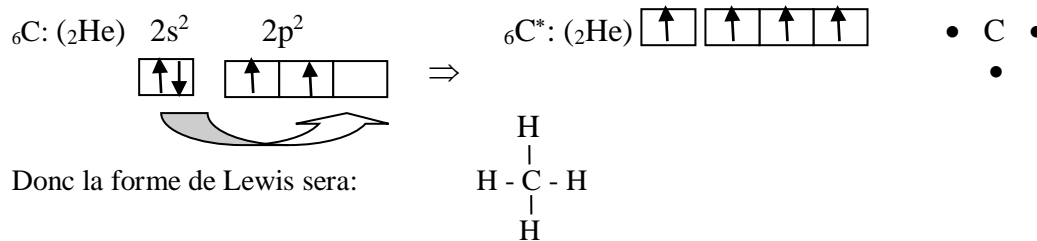
Solution

NH_3 : le schéma de Lewis est $\begin{array}{c} \text{H} - \overline{\text{N}} - \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$

On a nombre de liaisons (de paires liantes) 3 et un doublet non liant donc la molécule est AX_3E_1 la géométrie est pyramide, l'angle est $< 109^\circ 28'$.

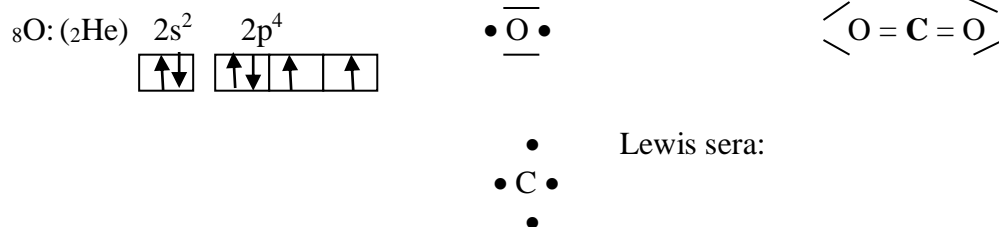
CH_4 : Le carbone fait 4 liaisons donc il doit préparer 4 e- célibataires, il sera sous la forme excitée.

$1\text{H} : 1s^1 \text{H}\bullet$



4 liaisons donc : AX_4 , géométrie tétraèdre, angle $109^\circ 28'$.

CO_2 : Le carbone fait deux liaisons avec deux oxygène.



Donc la molécule est: AX_2 géométrie linéaire, angle 180° .