

Chapitre V : Liaisons chimiques

Introduction

Les atomes ont tendance à acquérir la structure électronique la plus stable qui est celle du gaz rare le plus proche dans la classification périodique. Pour acquérir cette structure électronique, les atomes peuvent soit gagner ou perdre des électrons pour former des ions ou former des liaisons chimiques par la mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons, qui sont appelées doublets de liaisons, on les représente par un tiret entre les deux atomes.

Le modèle de l'atome que nous avons étudié représente l'atome isolé. Or, à part les gaz rares, très peu de corps sont formés d'atomes isolés. Dans la plupart des corps qui nous entourent, les atomes sont liés les uns aux autres pour former des molécules dont l'énergie est plus faible que celle des atomes qui les constituent. La molécule est le résultat d'un assemblage d'atomes (2 ou plusieurs), liés entre eux par des liaisons chimiques.

I. Liaison covalente dans la théorie de Lewis

I.1. Valence-Electrons de valence -Couche de valence

La valence d'un élément chimique est le nombre de liaisons chimiques qu'il peut former. Cette notion est directement liée à la configuration électronique des électrons de valence de l'élément chimique considéré, ce sont les électrons de la couche externe appelée couche de valence ou couche périphérique. Elle est égale au nombre d'électrons non appariés (célibataires).

L'existence dans cette couche de doublets d'électrons, d'électrons célibataires ou d'orbitaux atomiques vides (cases vides), détermine les propriétés chimiques d'un élément donné.

Exemple:

- Hydrogène: $1s^1$ valence = 1

- Oxygène: ${}_8\text{O } 1s^2 2s^2 2p^4$



La couche de valence de l'oxygène possède deux doublets et deux électrons célibataires, alors le nombre de valence égale à 2.

I.2. Règle de l'octet

L'idée originale de Lewis est d'expliquer la stabilité particulière des gaz rares par la présence de huit électrons (quatre paires) sur la couche de valence. Il généralise cette idée aux molécules et énonce la règle de l'octet sous la forme : les atomes se lient entre eux pour donner une molécule, saturer leur couche externe et à prendre la configuration électronique du gaz rare le plus proche. Une configuration électronique dont la couche externe renferme un octet d'électrons est particulièrement stable chimiquement.

Dès lors, Lewis admet que tout arrangement moléculaire tel que chaque atome de la molécule se voit entouré de huit électrons et acquiert la configuration électronique des gaz rares, exception : l'hydrogène adopte une configuration électronique analogue à celle de l'hélium, gaz rare de la première période.

- Exception à la règle de l'octet

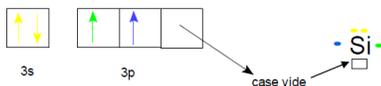
a. Octet incomplet : Il concerne quelques éléments de la deuxième période (**B, Be, ...**) par exemple, l'atome de bore est entouré de 6 électrons.

b. Extension de l'octet : Il concerne quelques éléments de la troisième période (**P, S, ...**). Par exemple, dans **PCl₅** l'atome de phosphore est entouré de 10 électrons.

I.3. Diagramme (ou formule) de Lewis

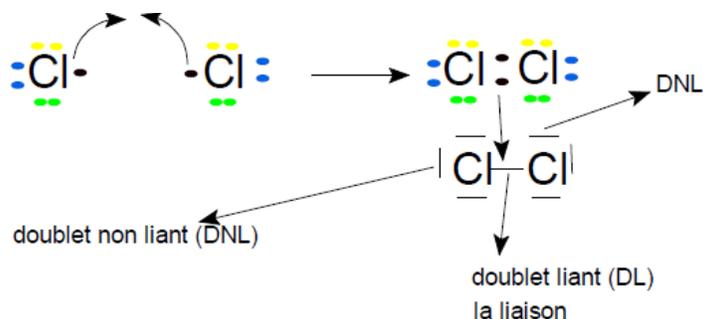
Les propriétés chimiques d'un atome dépendent de sa couche électronique externe (couche de valence). La formule de Lewis d'un atome représente cette couche, elle consiste à matérialiser les électrons de la couche de valence par des points disposés autour du symbole de l'élément et la case vide par un rectangle.

Exemple: ${}_{14}\text{Si}: 1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^2} \quad \underline{3p^2}$



Lewis a proposé en 1919, un modèle auquel il définit la liaison covalente comme étant le résultat d'un partage d'électrons entre deux atomes. Le schéma de Lewis permet de représenter la liaison, en visualisant la répartition des électrons de valence des atomes au sein des molécules neutres et les ions. Les paires d'électrons partagées (doublets liants) et les doublets non liants sont désignés par des tirets (—) ou par des points (:).

Exemple : **Cl₂**



I.4. Charge formelle

La charge formelle (CF) d'un atome dans une formule de Lewis est donnée par la relation suivante :

$$CF = n_V - (n_{DNL} + \frac{n_{DL}}{2})$$

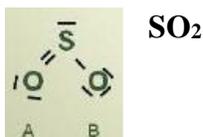
n_V : nombre d'électrons de valence de l'atome tout seul.

n_{DNL} : nombre d'électrons non liants de paires libres (DNL) après formation de la molécule.

n_{DL} : nombre d'électrons liants partagés.

Si l'atome possède plus d'électrons dans la molécule qu'à l'état libre alors il porte une charge formelle négative et vice versa.

Exemple :



$$CF(S) = 6 - 2 - \frac{1}{2} \times 6 = 1$$

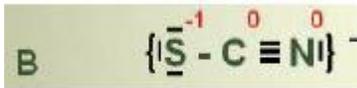
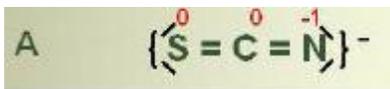
$$CF(O_A) = 6 - 4 - \frac{1}{2} \times 4 = 0$$

$$CF(O_B) = 6 - 6 - \frac{1}{2} \times 2 = -1$$

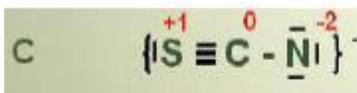
Les structures chimiques les plus stables sont celles qui présentent les charges formelles les plus voisines de 0 et présenteront les charges négatives sur les atomes les plus électronégatifs. Dans ces structures le réarrangement des électrons est le plus faible.

Une structure de Lewis est favorisée quand les charges formelles sont les plus petites.

Exemple : Ion thiocyanate SCN^- ; $\chi_N = 3,0$; $\chi_S = 2,5$



Les deux structures sont correctes



Les charges formelles sont plus élevées que les molécules A et B. Dans les structures de Lewis, le thiocyanate sera plus proche des structures A et B que la molécule C. On aura même une préférence pour la structure A car la charge -1 se trouve sur l'atome le plus électronégatif, c'est à dire l'azote.

II. Types de liaisons

Elles sont classées selon les électronégativités des atomes liés. La différence d'électronégativités entre les atomes de la liaison détermine sa nature.

II.1. Liaison covalente

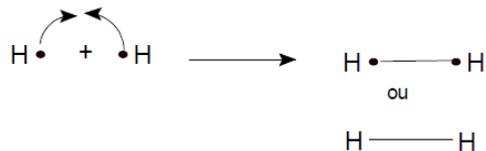
La liaison covalente est la mise en commun d'un doublet électronique de deux atomes en contact et d'électronégativités (χ) semblables. Les deux électrons qui forment la liaison se trouvent à mi-distance de chaque noyau atomique.

$\Delta\chi = \chi_A - \chi_B \leq 1$, dans ce cas, les deux éléments appartiennent au bloc p.



Si $\chi_A = \chi_B$, liaison covalente pure.

Exemple : Formation de la liaison covalente au sein de la molécule de dihydrogène H_2



II.2. Liaison polaire

Les atomes ayant des électronégativités différentes, la liaison covalente entre deux atomes différents est polarisée. Les électrons de la liaison sont attirés par l'élément plus électronégatif, dans ce cas la liaison est dite polaire.

Exemple : $\text{H}_3\text{C}^{\delta+} - \delta-\text{OH}$

II.3. Liaison ionique

Lorsque la différence d'électronégativité entre les atomes est très importante, ($\Delta\chi > 2$, dans ce cas, un des éléments appartient au bloc s), les électrons de la liaison se trouvent attirés par l'atome le plus électronégatif et la liaison est dite du type ionique.

Il y'a transfert de l'électron de l'élément le moins au plus électronégatif et formation de deux ions.

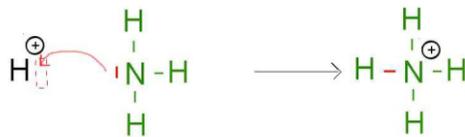
Exemple : Na^+Cl^- (électronégativité : $\text{Na} = 0,9$; $\text{Cl} = 3,0$).

II.4. Liaison dative

Si le doublet appartient initialement à un seul donneur, la liaison covalente est appelée liaison dative (ou coordination). Elle se forme entre une espèce chimique possédant une lacune électronique (ou case vide) et une espèce possédant un doublet électronique.

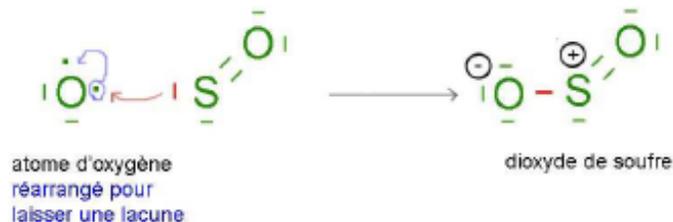
Exemples :

NH_3^+



N donneur ; **H** accepteur

SO_2



S donneur ; **O** accepteur

- Liaisons multiples

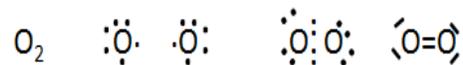
Liaison double ou triple, à la liaison σ viennent s'ajouter une ou deux liaisons π , plus faibles que les liaisons σ , mais encore dans la catégorie des liaisons fortes.

- Liaison covalente simple : résulte de la mise en commun entre deux atomes d'une seule paire d'électron. Chaque atome fournit un électron, elle est appelée « liaison σ ».

Exemple : H_2 $\text{H}-\text{H}$

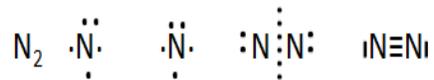
- Liaison covalente double : résulte de la mise en commun de deux paires d'électrons entre deux atomes. Chaque atome fournit 2 électrons.

Exemple :



- Liaison covalente triple : résulte de la mise en commun entre deux atomes de trois paires d'électrons. Chaque atome fournit 3 électrons.

Exemple :



Par ailleurs, entre les molécules, existent des liaisons plus faibles comme les liaisons de Van der Waals qui assurent la cohésion des liquides et des solides. Il existe un autre type de liaison appelé liaison hydrogène qui peut être intermoléculaire ou intramoléculaire.

III. Polarité de la liaison et moment dipolaire

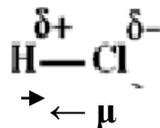
- Molécule diatomique homonucléaire A_2 : les électrons mis en commun sont symétriquement répartis dans la liaison : la molécule est dite apolaire ou n'admet pas de moment dipolaire.

- Molécule diatomique hétéronucléaire AB (B plus électronégatif que A) : les électrons mis en commun sont plus proches de B que de A : on dit que la molécule est polaire ou qu'elle possède un moment dipolaire (noté μ_{AB}).

→

Il est habituellement représenté par une flèche orientée conventionnellement du centre des charges négatives vers le centre des charges positives.

Exemple : HCl



$$\mu = q \times d$$

d : distance séparant les noyaux (internucléaire) = la longueur de la liaison.

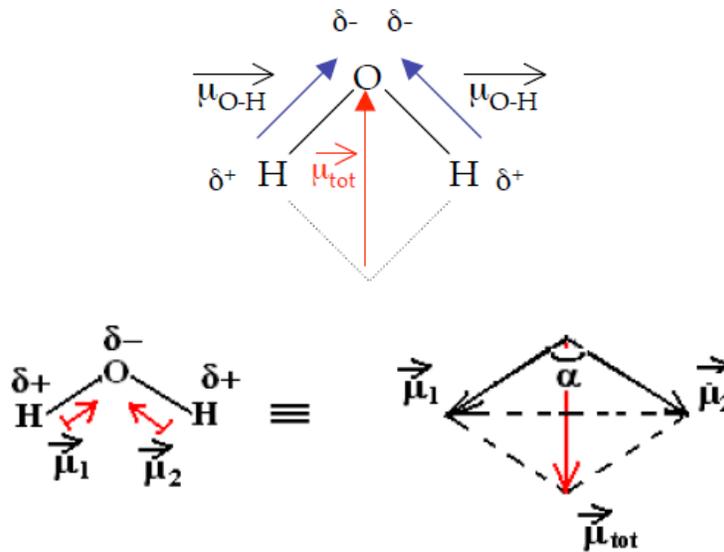
L'unité du moment dipolaire dans le système international (SI) est le Coulomb. Mètre (en abrégé **C.m**), est mal adapté, pour cela on utilise plus le **Debye** (en abrégé **D**), défini par

$$1D = 3,34.10^{-30} \text{ C.m}$$

- Molécules polyatomiques : Le moment dipolaire permanent d'une molécule polyatomique est la somme vectorielle des différents moments dipolaires de toutes les liaisons.

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

Exemple : **H₂O**



$$\vec{\mu}_1 = \vec{\mu}_2 = \vec{\mu}_{\text{O-H}}$$

En cas de centre de symétrie : $\sum \vec{\mu} = \mathbf{0}$

Exemple: **CO₂** **O=C=O** ; $\mu = \mathbf{0}$.

III.1. Caractère ionique partiel (CI)

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

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

Où : $\mu_{\text{réelle}}$ est celui mesuré et $\mu_{\text{théorique}}$ celui calculé théoriquement ($\mu_{\text{théorique}} = q \times d$)

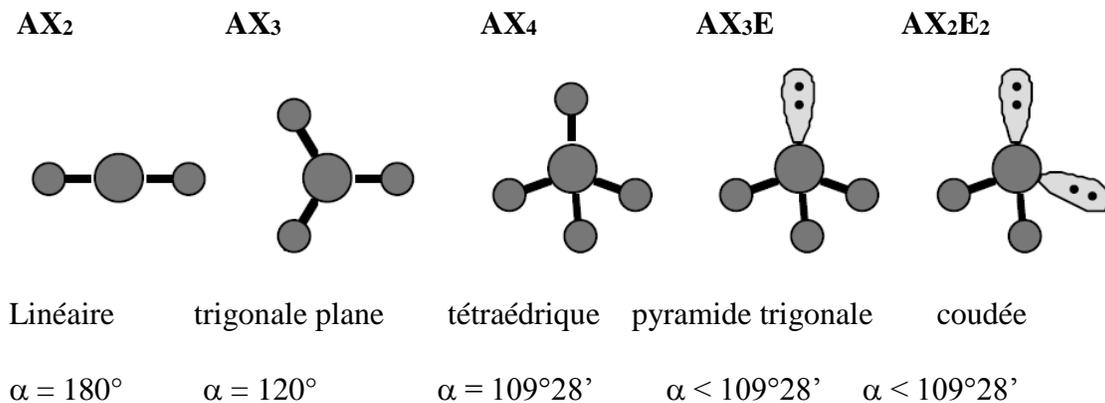
IV. Géométrie des molécules

La géométrie d'une molécule est déterminée par la définition de la position relative de la molécule dans l'espace, ces positions relatives dépendent de deux paramètres : les longueurs des liaisons et les angles entre atomes formant la molécule. Le diagramme de Lewis permet d'expliquer la formation d'une simple, double ou triple liaison mais il ne peut pas, nous renseigner sur le type de liaison ni sur la géométrie de la molécule. L'introduction des théories **VSEPR** (Valence Shell Electrons Pairs Répulsion : répulsion des paires électroniques de valence autour de l'atome central) et de l'hybridation permet après analyse du schéma de Lewis, de prévoir la géométrie des molécules ou ions simples du type **AX_nE_p** où **A** est l'atome central lié à **n** atomes **X** et possédant **p** paires d'électrons libres **E** (doublet non liant).

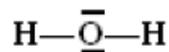
La somme (**n+p**) appelé nombre total de doublets renseigne sur la géométrie de base de la molécule.

IV.1. Théorie de Gillespie

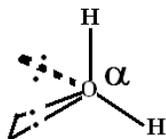
La théorie de Gillespie ou **VSEPR** exprime que les doublets liants et non liants autour de l'atome central se disposent de telle façon que leurs répulsions mutuelles soient minimales (donc distances maximales), donc les doublets électroniques sont les plus éloignés possibles et ainsi diminuer l'énergie d'interaction et conférer à la molécule plus de stabilité.



Exemple : Le schéma de Lewis pour **H₂O** donnerait :



Soit 4 doublets (2 non partagés) autour de **O**, qui vont subir des répulsions mutuelles et donner à la molécule une configuration spatiale ($\alpha > 90^\circ$), ce qui donnera une forme tétraédrique :



IV.2. Liaison chimique dans le modèle quantique : Hybridation des orbitales atomiques (OA)

L'utilisation des orbitales atomiques normales ne permet pas d'expliquer les formes géométriques différentes de molécules faisant intervenir des orbitales atomiques identiques. Pour cela, on fait appel à la notion d'hybridation des orbitales atomiques. L'hybridation est la formation d'orbitales hybrides équivalentes par combinaison linéaire d'orbitales atomiques (**s** et **p**) ou (**s**, **p** et **d**) d'un même atome, on peut avoir ce phénomène après excitation de l'électron. Elle consiste en le mélange d'orbitales d'un atome de manière à former de nouvelles orbitales hybrides qui permettent de mieux décrire qualitativement les liaisons entre atomes. Les orbitales hybrides résultantes sont très utiles pour expliquer la forme des orbitales moléculaires des molécules. La théorie d'hybridation permet d'expliquer la géométrie de certaines molécules. Elle donne aussi les valeurs des angles que font entre elles les directions des liaisons dans une molécule polyatomique.

IV.2.1. Hybridation des orbitales s et p

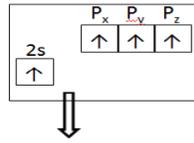
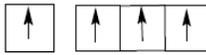
Ce type d'hybridation intéresse les éléments de la deuxième période du tableau périodique. Il existe trois types d'hybridation : sp^3 , sp^2 et sp .

a. Hybridation sp^3 : C'est la formation de quatre orbitales hybrides sp^3 à partir d'une orbitale **s** et de trois orbitales **p** (p_x , p_y et p_z). Ces orbitales hybrides sont orientées vers les quatre sommets d'un tétraèdre.

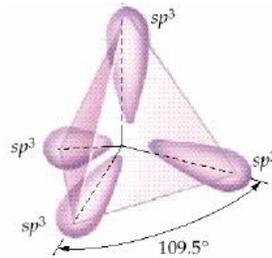
La configuration électronique de la couche de valence du carbone à l'état fondamental est $2s^2 2p^2$ dans cette configuration les quatre électrons externes ne sont pas tous situés dans le même type d'orbitale atomique, ce qui ne permet pas d'expliquer la tétravalence de carbone, le carbone doit désappairier un électron de **2s** et le promouvoir dans l'orbitale vide de **2p**.

${}^6\text{C } 1s^2 2s^2 2p^2$ état fondamental

${}^6\text{C}^* \quad 1s^2 \quad 2s^1 \quad 2p^3 \quad \text{état excité}$



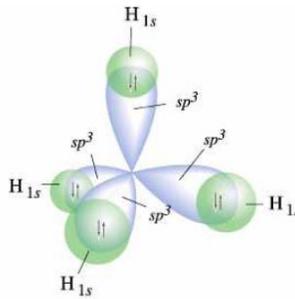
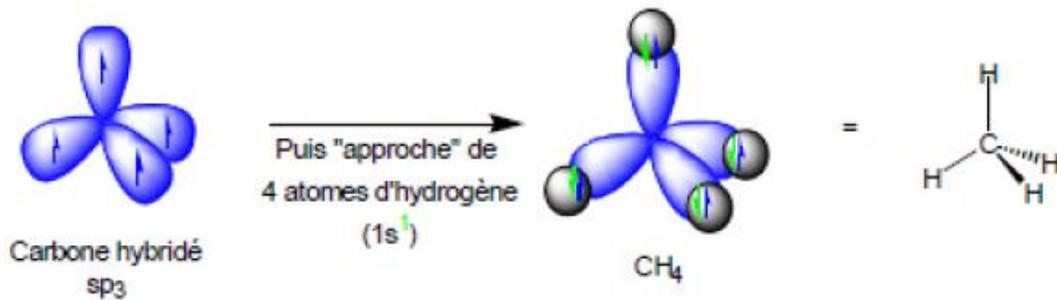
Quatre orbitales hybrides sp^3



Les orbitales s étant sphériques et les orbitales p pointant selon les trois axes cartésiens, on ne peut simplement expliquer l'obtention d'une molécule tétraédrique.

L'OA $2s$ et les 3 OA $2p$ de l'atome de C sont « mélangées » pour former 4 OA hybridées sp^3 .

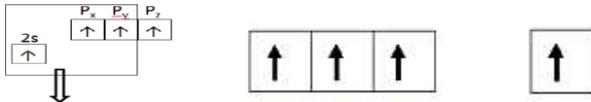
L'hybridation sp^3 permet d'expliquer la configuration spatiale des molécules telles que CH_4 schéma suivant :



Dans la molécule **CH₄**, Les quatre liaisons **C-H** sont identiques. Elles font un angle de 109°28'. Une structure tétraédrique régulière a été adoptée avec le carbone au centre de polyèdre et les atomes d'hydrogène aux sommets. Les liaisons s'effectuent par recouvrement axial (liaison σ).

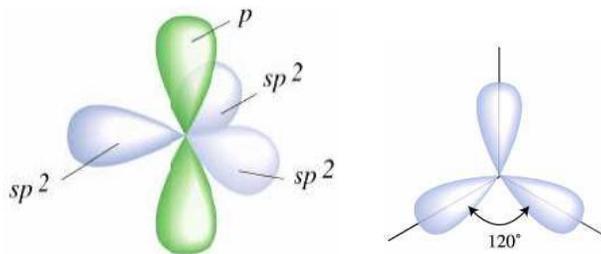
b. Hybridation sp^2 : C'est la formation de trois orbitales hybrides: sp^2 à partir d'une orbitale **s** et de deux orbitales **p** (**p_x** et **p_y** par exemple). L'orbitale **p_z** reste inchangée.

C'est une combinaison entre une orbitale **s** et deux orbitales **p** (**p_x** et **p_y** par exemple). L'orbitale **p_z** reste inchangée, on obtient donc 3 orbitales hybridées sp^2 équivalentes et une orbitale **p** pure ou libre forme une liaison par recouvrement latérale (liaison π).



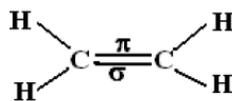
3 orbitales hybrides sp^2 et orbitale **p**

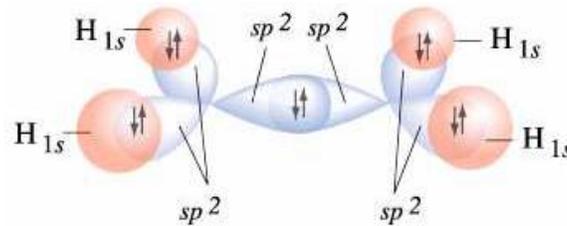
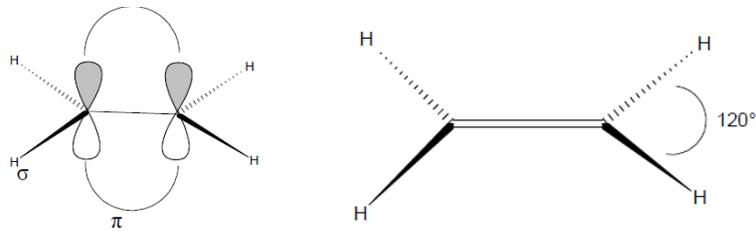
Trois orbitales identiques sp^2 trigonal (angle de 120°) plan et il reste l'orbitale **p** inchangée.



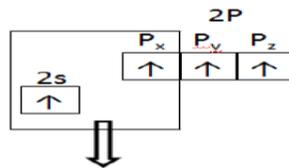
L'hybridation sp^2 permet d'expliquer la configuration spatiale des molécules telles que **C₂H₄**.

Un carbone de ce type permet par recouvrement axial à la formation de trois liaisons σ avec trois atomes, Exemple : deux hydrogènes et un carbone cas d'éthylène ; elles sont coplanaires à 120°, l'une de l'autres, perpendiculairement à ce plan subsiste une orbitale atomique **2p** qui n'a pas participé à l'hybridation laquelle donne naissance par recouvrement latéral avec une autre orbitale **P**, celle d'un autre carbone sp^2 à une liaison π , il en résulte donc la formation de double liaison.

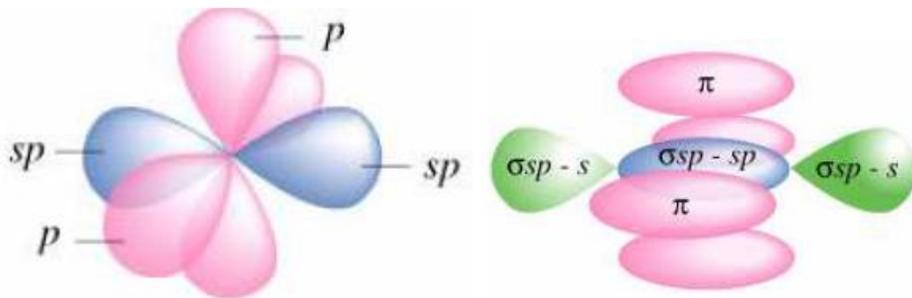




c. Hybridation sp : Elles sont obtenues par combinaison linéaire d'une orbitale s avec une orbitales p (p_x par exemple). Les orbitales p_y et p_z restent inchangées donnent des recouvrements π , soit une configuration linéaire avec $\alpha = 180^\circ$. On a donc une triple liaison.

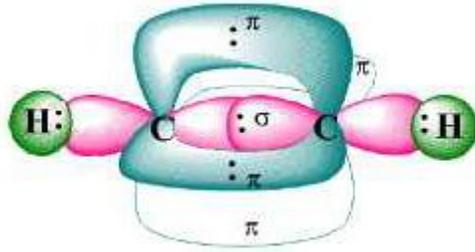


2 orbitales hybrides sp et 2 orbitales p



Exemple : l'acétylène C_2H_2 ($H-C\equiv C-H$).

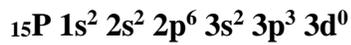
La molécule est linéaire. Les deux liaisons $C-H$ sont identiques et font un angle de 180° entre elles.



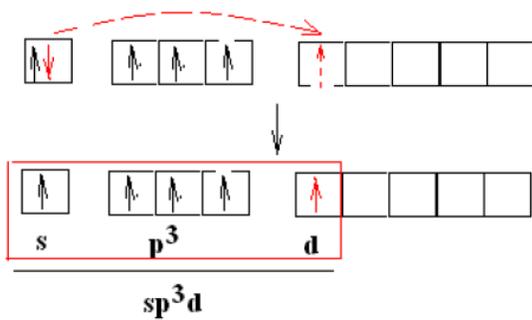
IV.2.2. Hybridation des orbitales s, p et d

C'est la formation d'orbitales hybrides équivalent par combinaison linéaire d'orbitales **s**, **p** et **d** d'un même atome. Elles sont de types sp^3d^x et d^xsp^y .

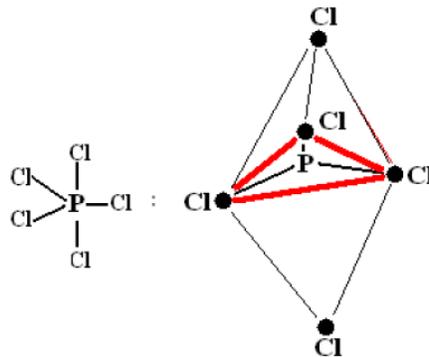
Exemple hybridation sp^3d : Cas de PCl_5 (5 liaisons autour de phosphore)



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 :



Soit une géométrie en pyramide à base triangulaire



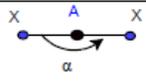
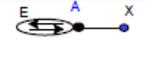
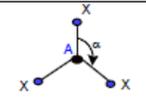
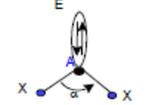
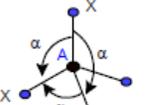
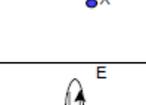
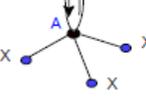
Les cas les plus fréquents d'hybridation des orbitales atomiques correspondent aux formes géométriques déjà décrites dans la Méthode VSEPR.

Correspondance entre hybridation et VSEPR

VSEPR AX_mE_n	Hybridation	Géométrie
AX_2	sp	linéaire
AX_3	sp^2	trigonale plan
AX_4	sp^3	Tétraèdre
AX_5	sp^3d	Bipyramide trigonale
AX_6	sp^3d^2	octaèdre

Récapitulatif

n	n'	p	Type	Géométrie	Forme	Hybridation
2	0	2	AX_2	linéaire	linéaire	sp
3	0	3	AX_3	triangle équilatéral	triangle équilatéral	sp^2
2	1	3	AX_2E_1	triangle équilatéral	forme en V	sp^2
4	0	4	AX_4	tétraèdre	tétraèdre	sp^3
3	1	4	AX_3E_1	tétraèdre	pyramide trigonale	sp^3
2	2	4	AX_2E_2	tétraèdre	forme en V	sp^3
5	0	5	AX_5	bipyramide trigonale	bipyramide trigonale	sp^3d
4	1	5	AX_4E_1	bipyramide trigonale	chevalet	sp^3d
3	2	5	AX_3E_2	bipyramide trigonale	forme en T	sp^3d
2	3	5	AX_2E_3	bipyramide trigonale	linéaire	sp^3d
6	0	6	AX_6	octaèdre	octaèdre	sp^3d^2
5	1	6	AX_5E_1	octaèdre	pyramide à base carrée	sp^3d^2
4	2	6	AX_4E_2	octaèdre	carré	sp^3d^2

Nombre total de doublets (n+m)	Hybridation	Valeurs des angles entre doublets (α)	Arrangement spatial (figure de répulsion)	Type (forme des molécules)		Nombre de liaison (n)	Géométrie des molécules	Représentation
2	sp	180°	Droite	AX ₂	HCN CO ₂	2	Linéaire	
		Pas d'angle		AXE	N ₂ CO	1		
3	sp ²	120°	Triangle équilatéral	AX ₃	BF ₃ CO ₂	3	Triangle équilatéral	
				AX ₂ E	O ₃	2	En V	
4	sp ³	109,48°	Tétraèdre	AX ₄	CH ₄	4	Tétraèdre	
				AX ₃ E	NH ₃	3	Pyramide à base triangulaire	
				AX ₂ E ₂	H ₂ O	2	En V	
5	sp ³ d Ou dsp ³	120° dans le plan équatorial	Bipyramide trigonal	AX ₅	PCl ₅	5	Bipyramide à base triangulaire	