

Chapitre IV

Liaison chimique

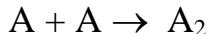
I-Liaison chimique

La liaison chimique désigne les interactions qui interviennent pour maintenir l'ensemble des atomes au sein d'une même molécule. L'étude de la liaison chimique apporte des réponses aux questions suivantes.

- 1- Dans la nature, et dans les conditions normales, certains atomes s'unissent pour former des molécules ex : $(H+H \rightarrow H_2)$, alors que d'autres ne le peuvent pas ex : $(H_2 + H_2 \rightarrow (H_e)_2)$.
- 2- Certaines molécules adoptent des formes géométriques déterminées ex : dioxyde de Carbone $\langle O=C=O \rangle$.la molécule d'eau

II-Règles interviennent lors de la formation de liaison chimique

Les e^- intervenant dans une liaison, sont les e^- de valence. La liaison chimique satisfait la tendance de tout système à atteindre l'état d'énergie le plus bas



$$\Delta H_{(A-A)} < 2E_A.$$

- La formation d'une liaison dégage de l'énergie.
- A quelques exceptions près, dans une liaison chaque atome tend à s'entourer de 8 électrons (règle de l'octet).

La nature de la liaison chimique

Covalente- ionique – métallique –hydrogène- Van Der Waals.

II-1-Liaison Covalente

Théorie de Lewis

Cette théorie permet d'aborder la liaison chimique d'une façon simple. Elle associe des schémas représentatifs aux édifices chimiques.

Ex: la molécule CO_2 $\langle O=C=O \rangle$

Définition de la liaison covalente

La liaison covalente entre deux atomes est obtenue par mise en commun de deux électrons de valence

Ex : H_2 H. .H

Les 2 électrons assurant la liaison appartiennent au même titre aux deux atomes.

a- liaison covalente simple

Un seul doublet liant. $H-H$; $Cl-Cl$

b- Liaison covalente multiple :

< $O=C=O$ >

La méthode de Lewis ne donne aucun renseignement sur la géométrie de la molécule.

C- Liaison covalente triple :

La molécule d'azote $|N\equiv N|$

Le carbone (C) à l'état fondamental $C : 1S^2 2S^2 2P^2$ le carbone est tétravalent (valence =4) .le carbone forme 4 liaisons.

d-Promotion de valence

C'est le passage d'un niveau d'énergie bas à un niveau d'énergie supérieur.

Ex : L'atome de carbone (Z=6).

A L'état stable : l'atome de carbone possède la valence Z ne peut former que deux liaisons.

En général l'atome de carbone est tétravalent

A l'état excité : $\uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow$

Ex : CH_4

Liaison covalente en mécanique ondulatoire

La molécule H_2 d'après lewis $H-H$

Dans la mécanique ondulatoire $H_{\psi^+} + H_{\psi^-} \rightarrow H_2$

La fusion des deux orbitales atomiques des deux atomes d'hydrogène forme une orbite moléculaire.

Les deux orbitales atomiques des deux atomes d'hydrogène forment une orbite moléculaire ϕ .

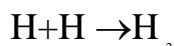
Les deux électrons de la molécule se partagent la même orbite moléculaire

$$\phi = C_1\psi_{(1s)} + C_2\psi_{(1s)}$$

ϕ est obtenue par combinaison linéaire de orbitales atomiques, c'est la méthode C.L.O.A (combinaison linéaire de orbitales atomiques).

Entre les deux noyaux d'hydrogène, on a une forte densité de probabilité de présence des deux électrons.

2^{ème} cas :



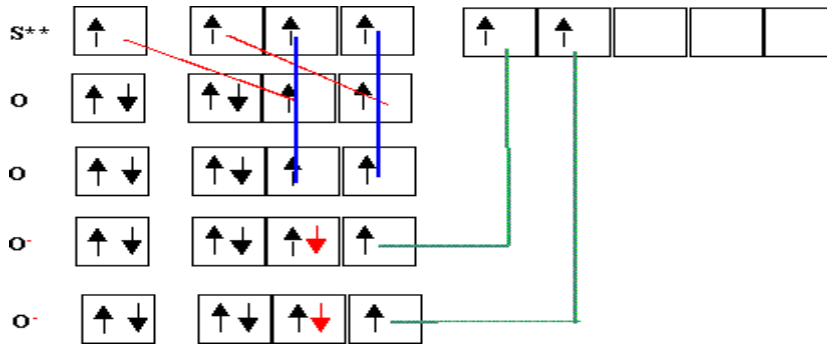
Plan nodale (densité de présence nul)

Donc on a une orbite moléculaire antiliante. Cet état de non liaison est moins stable que les deux atomes d'hydrogène pris séparément.

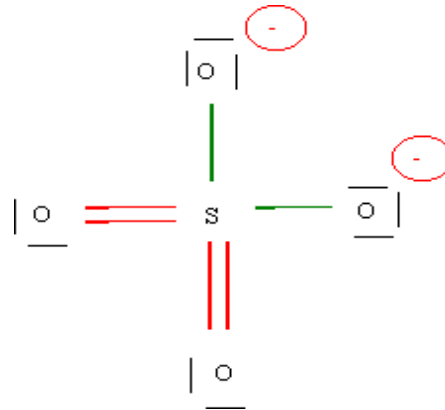
III-Techniques de construction des digrammes moléculaires de Lewis

- 1) Représenter les électrons de valence de chaque atome dans des cases quantiques puis sous forme de schéma de Lewis atomique.
- 2) Identifier l'atome central par :
 - il est généralement précisé ou/et souligné. Dans le cas contraire on prendrait celui qui représente le centre de la molécule.
 - Si on ne peut pas l'identifier, on prendra celui qui possède le plus grand nombre d'électron célibataire.
 - Si deux atomes possèdent le même nombre d'électron de valence, l'atome central sera le moins électronégatif.
- 3) Attribuer la charge que porte la molécule, dans le cas des ions moléculaires, à l'atome le plus électropositif si la charge est positive, si elle est négative elle sera attribuée à l'atome le plus électronégatif.
- 4) Exploiter la totalité ou le maximum des électrons de valence de l'atome central pour établir des liaisons avec les atomes latéraux.
- 5) Construire le schéma de Lewis avec les diverses liaisons unissant l'atome central aux autres atomes.
- 6) Dénombrer les électrons appartenant à l'atome central et ceux aux atomes latéraux pour vérifier la règle de l'octet.

Exemple : Construction du diagramme moléculaire de Lewis de SO_4^{2-}



Un réarrangement dans la distribution des électrons de valence de l'atome S, permet d'obtenir $3s^1 3p^3 3d^2$.



IV-Insuffisances de la règle de l'octet

- Certains éléments du groupe 13 de la classification périodique (B, Al, Ga) disposent de trois électrons externes. Un réarrangement de $(ns^2 np^1)$ permet d'obtenir $(ns^1 np^2)$ et la formation de trois liaisons de covalence avec trois atomes monovalents.

Exemple : BF_3 , AlCl_3 .

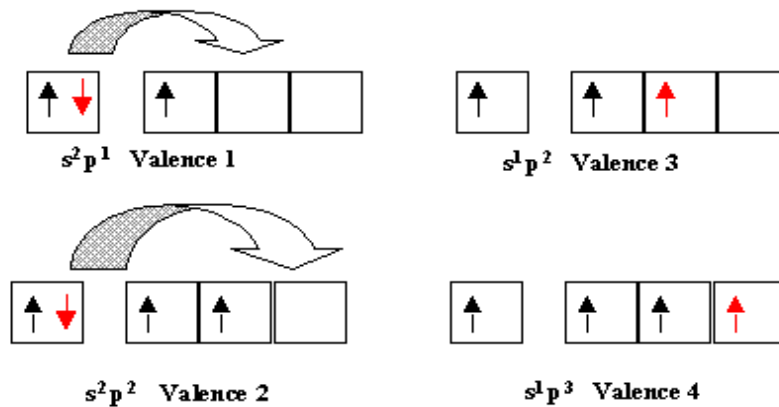


Tableau récapitulatif : Structure des molécules et des ions selon la méthode VSEPR :

p	n	m	type	Figure de répulsion	Géométrie	Angles	Exemples
2	2	0	AX ₂	Droite	Linéaire	180	<u>BeCl₂</u> , <u>CO₂</u> , <u>HCN</u>
2	1	1	AXE	Droite	Linéaire	180	
3	3	0	AX ₃	Triangle équilatéral	Triangle équilatéral	120	<u>BF₃</u> , <u>AlCl₃</u>
3	2	1	AX ₂ E	Triangle équilatéral	Coudée Forme de V	120	<u>SO₂</u> , <u>SnCl₂</u> , O ₃
3	1	2	AXE ₂	Triangle équilatéral	Linéaire	180	
4	4	0	AX ₄	Tétraèdre	Tétraèdre	109,5	<u>CH₄</u> , <u>NH₄⁺</u> , <u>SO₄²⁻</u>
4	3	1	AX ₃ E	Tétraèdre	Pyramide déformée	109,5	<u>NH₃</u> , <u>H₃O⁺</u>
4	2	2	AX ₂ E ₂	Tétraèdre	Coudée Forme de V	109,5	<u>H₂O</u> , <u>H₂S</u>
4	1	3	AXE ₃	Tétraèdre	Linéaire	180	
5	5	0	AX ₅	Bi-pyramide triangle	Bi-pyramide triangle	120 et 90	<u>PCl₅</u>
5	4	1	AX ₄ E	Bi-pyramide triangle	Pyramide déformée	120 et 90	<u>SF₄</u> , <u>TeCl₄</u>
5	3	2	AX ₃ E ₂	Bi-pyramide triangle	Forme de T	90	<u>ICl₃</u> , <u>ClF₃</u>
5	2	3	AX ₂ E ₃	Bi-pyramide triangle	Linéaire (3 atomes)	180	<u>I₃⁻</u> , <u>XeF₂</u> , <u>ICl₂⁻</u>
5	1	4	AXE ₄	Bi-pyramide triangle	Linéaire (2 atomes)	180	
6	6	0	AX ₆	Octaèdre	Octaèdre	90	<u>SF₆</u>
6	5	1	AX ₅ E	Octaèdre	Pyramide carrée	90	<u>BrF₅</u> , <u>IF₅</u>
6	4	2	AX ₄ E ₂	Octaèdre	Carrée (plane)	90	<u>XeF₄</u> , <u>BrF₄⁻</u>
6	3	3	AX ₃ E ₃	Octaèdre	Forme de T	90	
6	2	4	AX ₂ E ₄	Octaèdre	Linéaire	180	

IV-1-Diagramme énergétique des O.M. sans interaction s-p:

Dans ce cas la différence entre les niveaux d'énergie 2s et 2p, est grande. Le niveau d'énergie de l'O.M. σ_z (σ_p) se trouve plus bas que celui des deux O.M π_x et π_y .

- Seules les O.A. de valence interviennent dans la formation de la liaison chimique : $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$

Ce diagramme énergétique est valable pour les molécules de type A₂ dont Z_A > 7.

A partir de 8 O.A., on construit 8 O.M :

- 4 O.M liantes.
- 4 O.M antiliantes.

Comme les atomes, la structure électronique des molécules est écrite dans l'ordre énergétique croissant. Le remplissage des O.M. se fait en respectant les règles de stabilité, de Hund et de Pauli.

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_z < \pi_x \pi_y < \pi_x^* \pi_y^* < \sigma_z^*$$

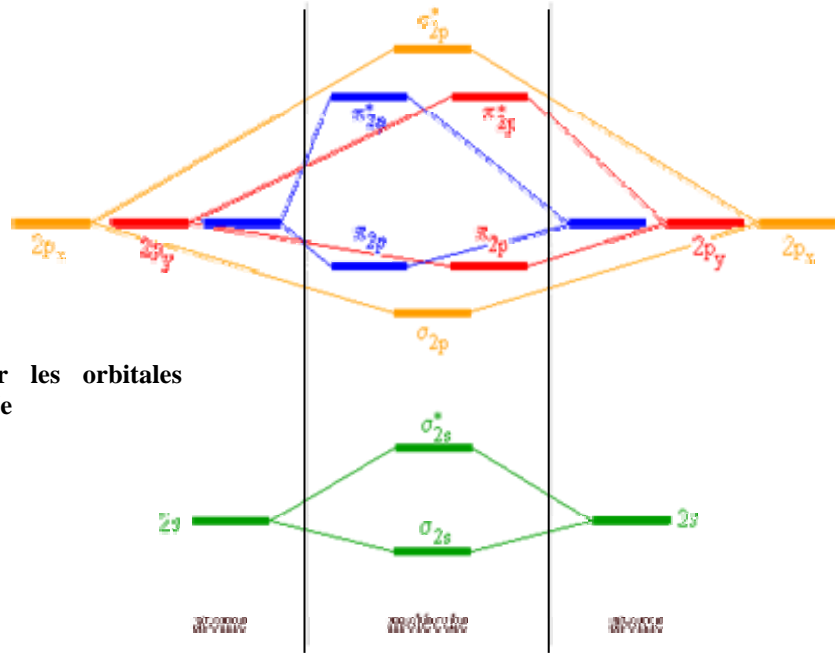
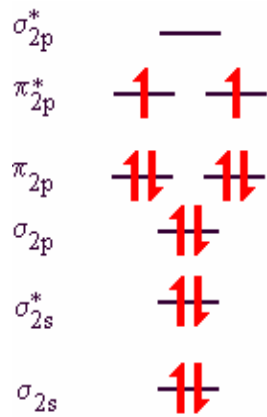


Diagramme énergétique utilisable pour les orbitales moléculaires formées à partir de O, F, et Ne

Exemple : Application à la molécule O₂

La configuration électronique de la molécule O₂ est : $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2p}^2 (\pi_x \pi_y)^4 (\pi_x^* \pi_y^*)^2$



O₂
O.L. = 2.0

La molécule possède 2 électrons célibataires, elle est paramagnétique. Cela est confirmé expérimentalement.

IV-Diagramme énergétique des O.M. avec interaction s-p

Dans ce cas la différence entre les niveaux d'énergie 2s et 2p, est faible, on assiste à un mélange de ces orbitales connus sous le nom d'interaction s-p. Le niveau d'énergie des deux O.M. π_x et π_y se trouve plus bas (plus stable) que celui de l'O.M. σ_z (σ_p).

Seules les O.A. de valence interviennent dans la formation de la liaison chimique : $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$.

Ce diagramme énergétique est valable pour les molécules de type A_2 dont $Z_A \leq 7$.
A partir de 8 O.A on construit 8 O.M :

- 4 O.M liantes.
- 4 O.M antiliantes.

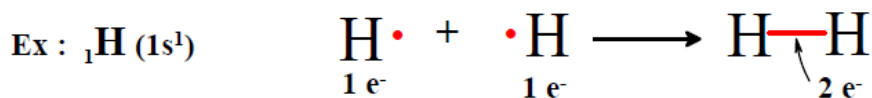
L'ordre énergétique croissant des O.M. est le suivant :

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_x \pi_y \text{ (ou } \pi_{2p} \pi_{2p}) < \sigma_{2p} < \pi_x^* \pi_y^* \text{ (ou } \pi_{2p}^* \pi_{2p}^*) < \sigma_{2p}$$

b) Liaison simple; règle de l'octet; théorie VSEPR

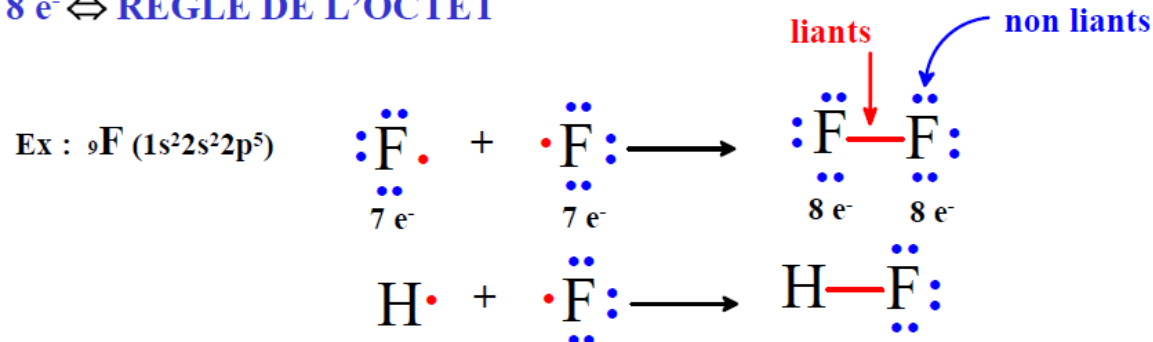
➤ *Pour H :*

atteint la configuration électronique de He ($1s^2$) \Leftrightarrow couche de valence saturée \Rightarrow 1 liaison covalente



➤ *Pour un élément de la 2^{ème} période (C,N,O,F) :*

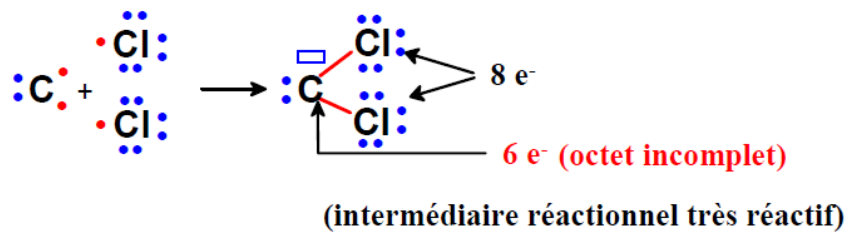
atteint la configuration électronique du Ne ($2s^2 2p^6$) \Leftrightarrow formation de liaisons covalentes de manière à saturer la couche de valence avec 8 e⁻ \Leftrightarrow **REGLE DE L'OCTET**



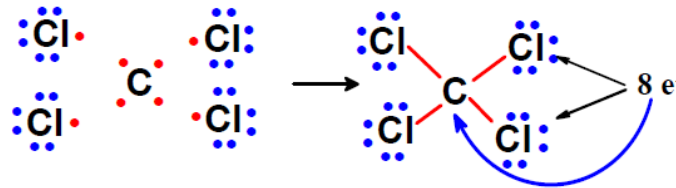
Ex de CCl_2


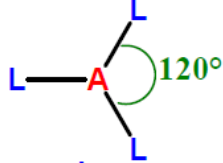
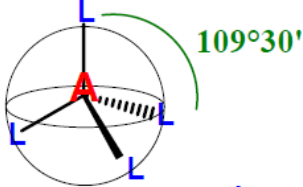
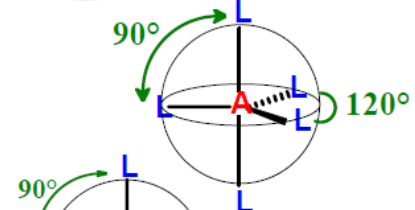
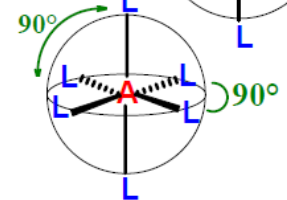
dichlorocarbène

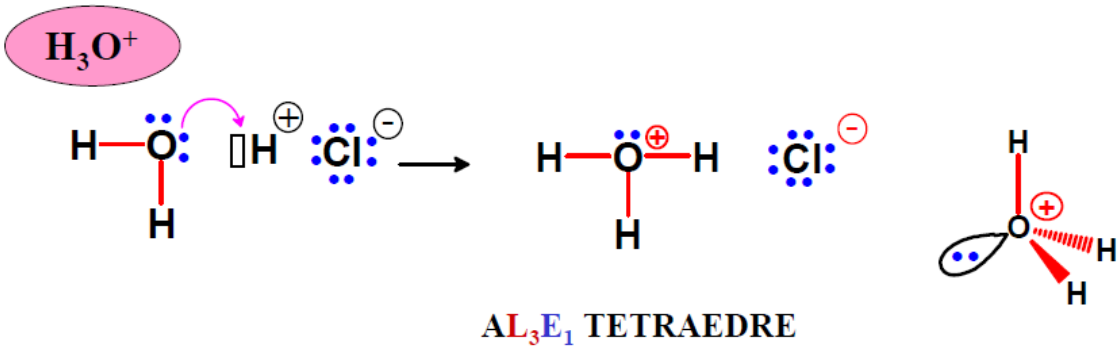
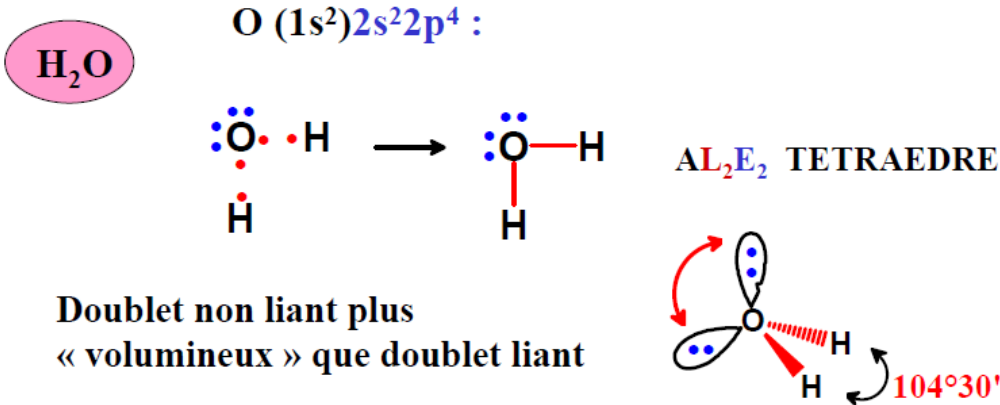
$\text{C} (1s^2 2s^2 2p^2)$; $\text{Cl} ([\text{Ne}] 3s^2 3p^5)$
 4 e^- de valence 7 e^- de valence

Ex de CCl_4

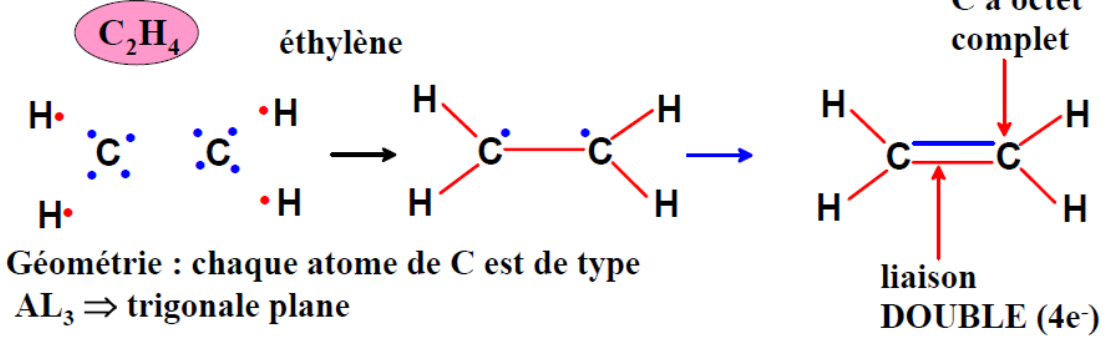
4 e^- de valence de C participent à la formation de 4 liaisons covalentes



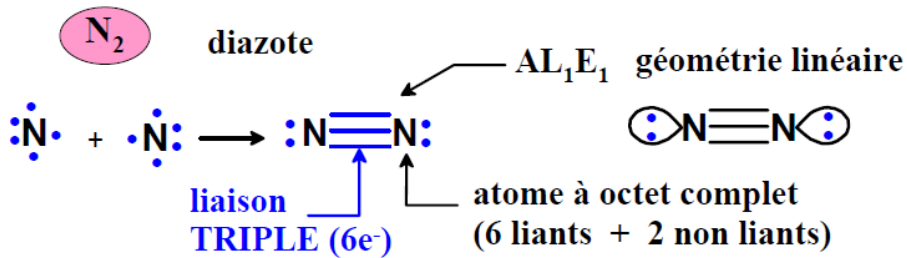
n + m	géométrie	
2	linéaire ex : BeH_2	
3	trigonale plane ex : BF_3	
4	tétraédrique ex : CCl_4	
5	bipyramide trigonale ex : PCl_5	
6	octaédrique ex : SF_6	

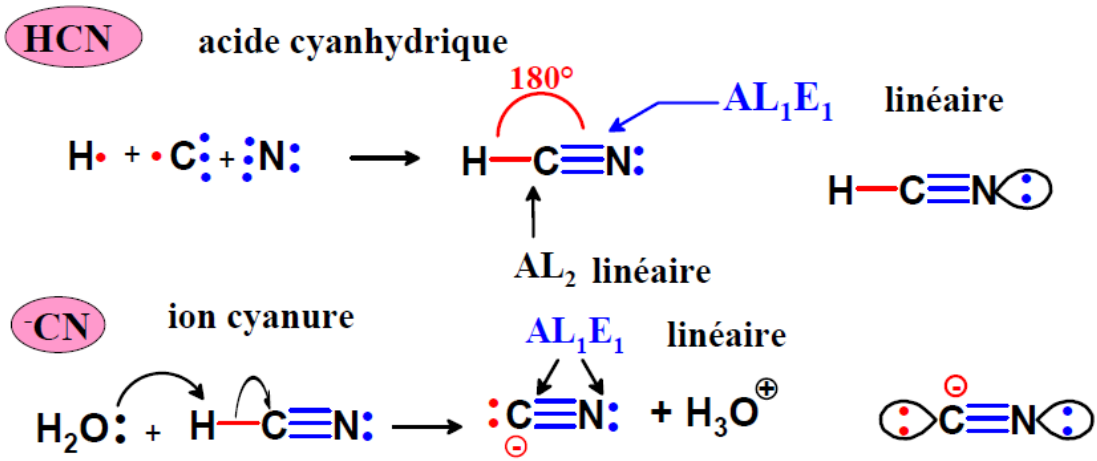


c) Liaison multiple



Rem : le 2^{ème} atome de C compte comme **1** atome voisin pour l'autre atome de C, **quelque soit la multiplicité de la liaison.**

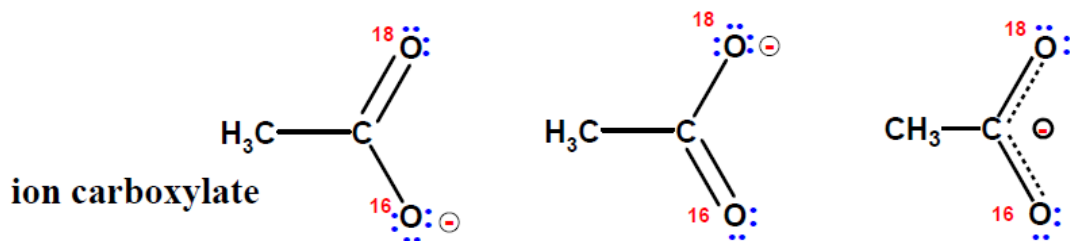




Rem : plus les liaisons sont multiples, plus elles sont solides et courtes

Ex :	C—C	C=C	C≡C
d (nm)	0,154	0,134	0,120
$\Delta_1\text{H}^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	- 347	- 615	- 811
		$\neq -2 \times 347$	$\neq -3 \times 347$

d) Liaison covalente délocalisée



Expérimentalement, les longueurs des deux liaisons CO sont identiques et comprises entre celle d'une liaison simple et celle d'une double. on ne peut pas localiser la double liaison!

⇒ L'écriture d'une seule forme de Lewis ne rend pas compte de la réalité moléculaire!

VI-Série d'exercice sans solution

Exercice 01 :

1- Déterminer parmi les liaisons suivantes celles qui sont ioniques et celles qui sont covalentes.

2- Indiquer dans chaque cas la direction dans laquelle la liaison est polarisée.

3- Classer –les d'après leur caractère ionique croissant.

N-H ; NaCl ; S-H ; CaO ; KCl ; Si-H ; C-C ; P-Cl et CN
On donne l'électronégativité des éléments en eV.

Eléments	H	C	O	Na	Si	P	S	Cl	K	Ca	N
Electronégativité	2,2	2,5	3,5	0,9	1,9	2,19	2,5	3,16	0,8	1,0	3,07

Exercice 02 :

a) Représenter selon « LEWIS » les molécules et les ions suivants :

BF₄⁻ ; CO₂ ; PCl₃ ; POCl₃ ; HClO₄ ; NNO ; AlBr₃ ; HNO₃
HSO₃⁻ ; CO₃²⁻ ; CH₃CN ; SO₄²⁻ ; BrICl⁻ ; BF₃ ; NCl₃ ; HClO₃ ;
NOBr ; PCl₅ ; H₂S ; BeCl₂ ; N₂ ; CH₃⁻ ; NH₂⁻ ; CN⁻ ; H₂CO₃
; HNO₃

1) Préciser l'état d'hybridation de l'atome central des molécules et des ions.

2) Donner la géométrie des molécules et des ions.

Données :

Eléments	H	C	O	Br	Si	P	S	Cl	Mg	Al	N
Numéro atomique	1	6	8	35	14	15	16	17	12	13	7

3) La molécule NCl₅ peut-elle exister ?

Exercice 03 :

Donner l'état d'hybridation des atomes soulignés dans les molécules suivantes :

AlCl₃ ; SiCl₄ ; CH₃-C≡N ; CH₂ CH-CHO ; OCCl₂ ; H₂SO₄
HNO₃ ; PCl₅

Exercice 04 :

Soient les éléments suivants : ₁H ; ₃Li ; ₁₇Cl

a) Attribuer à chacun d'entre eux l'électronégativité parmi les valeurs suivantes :
3,0 ; 2,1 ; 1,0.

b) Connaissant les valeurs expérimentales suivantes :

Molécules	Moment dipolaire (D)	Distance interatomique (Å)
H-li	5,9	1,61
H-Cl	1,0	1,28

Calculer la charge électrique portée par l'atome d'hydrogène, ainsi que le caractère ionique de chaque liaison des molécules ci-dessus. Le résultat est-il prévisible ?