

Chapitre V- Liaisons Chimiques

V.1. Introduction

Dans la nature, les atomes n'existent pas à l'état libre. Les seuls éléments que l'on trouve sous forme d'atomes libres isolés sont les gaz inertes ou gaz rares (la famille VIII_A), qui sont très stables. Cette stabilité est due à leur couche externe totalement remplie car elle contient 8 électrons ($ns^2 \dots np^6$). La seule exception est l'hélium qui a une seule couche remplie avec 2 électrons. Tous les autres atomes restants du tableau périodique s'associent pour former des molécules, des composés ioniques ou des métaux, qui sont plus stables que les atomes isolés.

Un atome, dont la couche externe **n'est pas complète, n'est pas stable**, cherche toujours à acquérir la configuration électronique la plus stable qui est celle du gaz rare le plus proche dans la classification périodique : c'est la **règle de l'octet**. Pour qu'il atteigne cet état de stabilité, il va se lier à d'autres atomes :

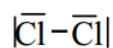
- soit pour donner ses électrons externes aux autres atomes,
- soit pour prendre les électrons de ces autres atomes,
- soit pour partager les électrons de ces autres atomes.

La stabilité maximale est obtenue quand la couche externe est remplie, comme dans les gaz rares (8 e⁻ sur la dernière couche). Avec les liaisons ioniques comme avec les liaisons covalentes, les atomes ont tendance à acquérir une configuration électronique stable

➤ Règle de l'Octet :

Elle est basée sur l'hypothèse que les atomes qui s'associent pour former des molécules doivent être entourés d'un **octet** d'électrons au maximum : 8 électrons ou 4 doublets d'électrons, pour atteindre une stabilité maximale. Un atome cherche à acquérir la structure électronique du gaz rare ($ns^2 np^6$) le plus proche de lui dans la classification périodique. Cette règle permet de prévoir facilement l'ion le plus stable des éléments des blocs s et p. Pour les éléments trop éloignés de la structure des gaz rares (blocs d et f et colonne 14), cette règle ne s'applique pas aussi simplement.

Exemple : pour la molécule Cl₂, la règle de l'octet est vérifiée car chaque atome de chlore est entouré de 4 doublets d'électron :



➤ Règle du Duet:

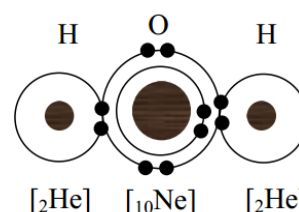
Un atome ou ion est stable si la couche (K) correspond à la couche externe et comporte deux électrons. Seuls les premiers éléments de la classification périodique sont concernés par cette règle notamment l'hydrogène, l'hélium ou le lithium. Au cours de ses transformations chimiques, le lithium peut former l'ion Li⁺ de manière à saturer sa couche électronique (s) en cédant un électron.

V.2. Liaison chimique

La liaison chimique est causée par une force électrostatique d'attraction qui retient un groupe d'atomes pour former une molécule ou une substance chimique. Cette liaison se forme entre les électrons de valence des atomes qui se lient dans le but de donner à chaque atome lié une structure stable (tout en respectant la règle de l'octet).

Exemple:

Formation de la molécule d'eau (H₂O).

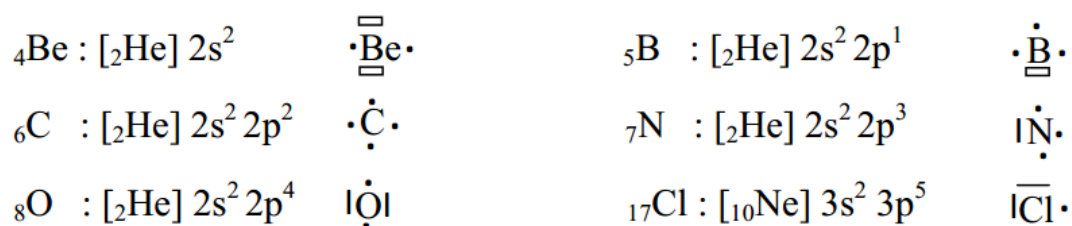


V.2.1. Représentation de la liaison chimique : Modèle ou diagramme de Lewis

Le premier vrai modèle de la liaison chimique a été proposé par le chimiste Gilbert Lewis (1916). Ce modèle permet de donner une représentation simplifiée de la répartition des électrons de valence entre les atomes d'une molécule. Pour construire le modèle de Lewis nous allons procéder par étapes

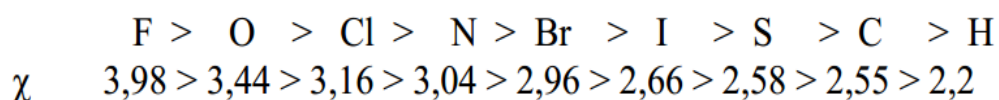
1. On écrit la configuration électronique de chaque atome constituant la molécule.
2. On représente les électrons de valence de chaque atome avec un maximum d'électrons célibataire (état excité) où le doublet est schématisé par un trait et l'électron célibataire par un point. Lorsqu'il y a absence d'électron, on trouve une case vide symbolisée par un petit carré. Une méthode simple permet d'aboutir à cette schématisation des atomes. On distribue les électrons de valence un par un sur les quatre coins de l'atome et si le nombre dépasse 4 on commence à doubler et former ainsi des paires d'électrons.

Exemple :



3. L'atome central est l'électron le moins électronégatif (sauf l'hydrogène).

Sachant que les éléments les plus électronégatifs sont :

**Exemple**

On souligne l'atome central dans les entités suivantes :

H2O, H2SO4, HNO3, SO2, CH4, SO4²⁻, NH3, BeCl2, AlCl3, NH4⁺, HClO2,...

V.2. Types des liaisons chimiques :

La nature de la liaison chimique dépend de la différence d'électronégativité entre les atomes qui la forme. Généralement, il existe des liaisons fortes et des liaisons faibles. Parmi les premières, on trouve les liaisons covalentes, ioniques et métalliques. Les liaisons faibles sont principalement les liaisons par forces de Van der Waals et les liaisons hydrogène.

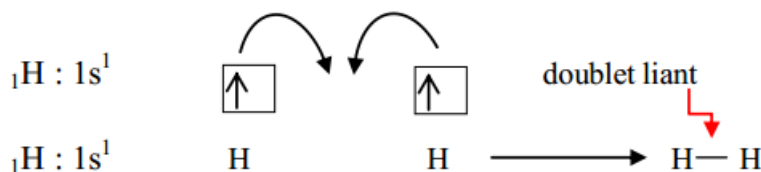
V.2.1. Liaison covalente : (Modèle de Lewis)

Une liaison covalente est la mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons (doublet d'électron) par deux atomes. Ces derniers ont une électronégativité χ voisines.

Le doublet d'électrons mis en commun ou **doublet liant** est à l'origine de la liaison covalente établie ces deux atomes. On représente une liaison covalente par un tiret entre les deux atomes concernés.

Exemple : La molécule H₂

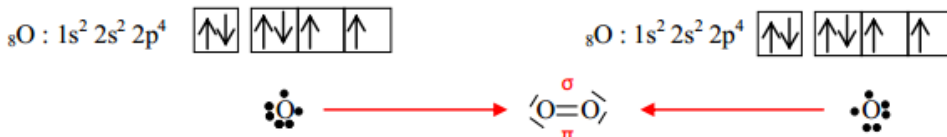
Chaque atome d'hydrogène a un électron H^{\cdot} , 2 atomes ont tendance à s'unir pour donner un ensemble très stable ($H^{\cdot} \cdot H$) qu'on représente par H-H.



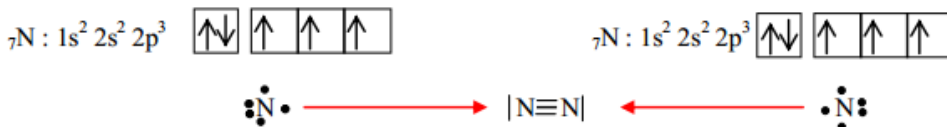
Exemple : La molécule Cl_2



La molécule O_2 : formation d'une liaison covalente simple σ et une liaison π



La molécule N_2 : formation d'une liaison covalente simple σ et deux liaisons π

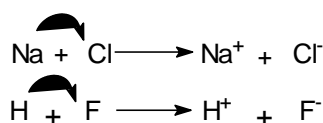


Quand 2 atomes se trouvent en contact ils peuvent mettre en commun leurs électrons de valence et former une molécule.

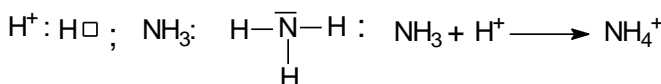
I.2. Liaison ionique :

Lorsque les 2 atomes A et B de la molécule A-B ont des électronégativités très différentes, l'élément le plus électronégatif (par exemple B) accapare (prend) un électron de l'autre élément le moins électronégatif. La molécule est constituée de deux ions A^+ et B^- . Il n'y a plus une mise en commun d'électrons entre les deux atomes qui forment la liaison, mais transfert d'électron d'un atome à un autre. C'est la liaison ionique.

Exemple :

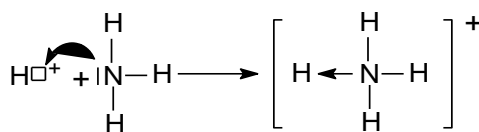


I.3. Liaison de coordinence :



Exemple : NH_4^+

L'atome d'azote donne son doublet libre ou proton et crée la 4^{ème} liaisons (N-H) représentée ci-dessous par une flèche.



La liaison de coordinence est formé lorsque un atome donne un doublet à un autre atome qui l'accepte.

Dans le diagramme de LEWIS, liaisons covalentes et liaisons de coordinence ne seront pas différenciées :

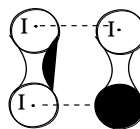
I.4. Liaison entre les molécules (intermoléculaire) :

a- Liaison de VAN DER WAALS :

Liaisons de VAN DER WALLS sont de nature électrostatique, elles sont faibles comparées au liaisons intramoléculaires ioniques ou covalentes.

Exemple :

- Attraction de VAN DER WALLS entre 2 molécules d'iode
- Monoxyde de carbone CO :

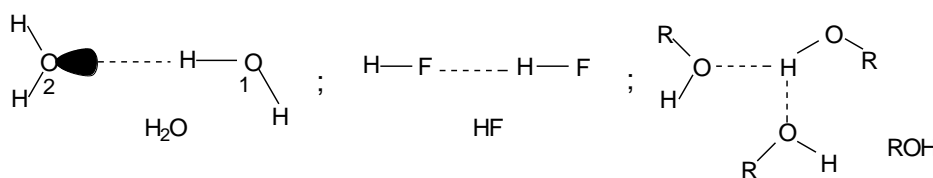


L'énergie des liaisons de V- D-W augmente avec la polarisabilité des molécules.

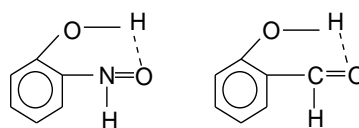
b- Liaison Hydrogène :

Ce type de liaison très important associe des molécules contenant des liaisons telles que F-H, O-H, N-H à des molécules possédant un atome électronégatif porteur d'un doublet d'électrons non liants (O, N, F).

Exemple : liaison hydrogène entre 2 molécules d'eau.



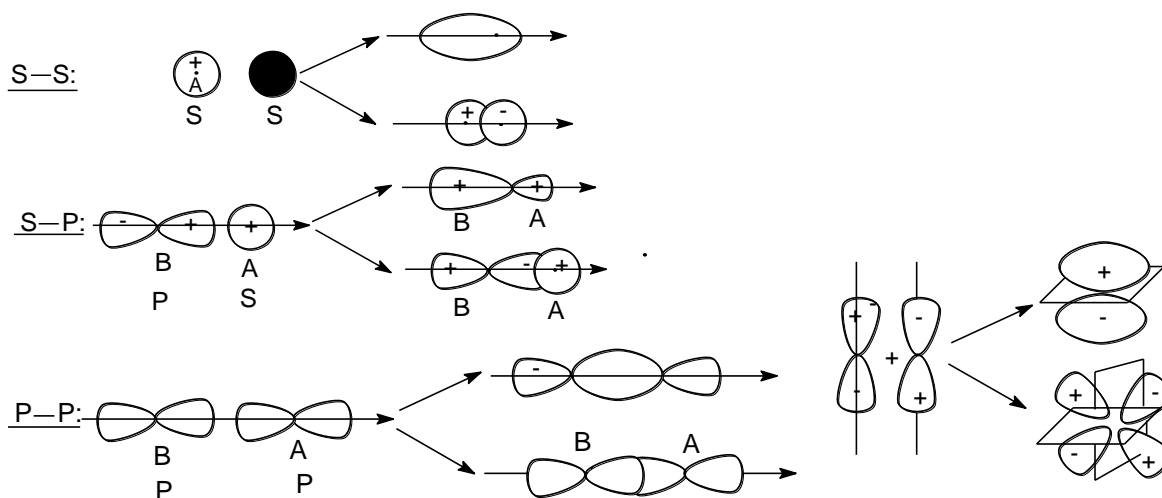
Il existe des liaisons H intramoléculaire dans les dérivées Ortho:



Orbitale moléculaires σ et π :

Les orbitales P ou d, comme les orbitales S, sont susceptibles de former des orbitales moléculaires.

Les orbitales σ : Elle s'obtient par recouvrement axial de 2 orbitales atomiques.



Les orbitales π : Obtiennent par recouvrement latéral. Elles possèdent un plan nodal qui contient l'axe de la molécule.

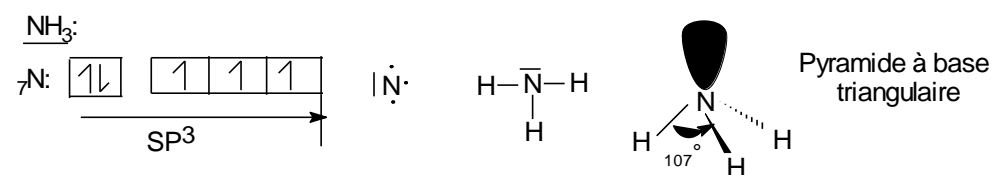
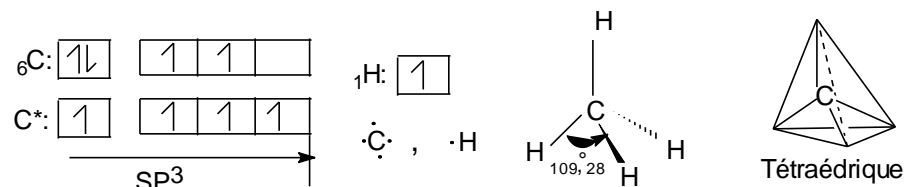
II. Hybridation des orbitales atomiques

Lors de la formation d'une molécule, les nuages électronique S, P et d des atomes se mélangent pour donner des nuages électroniques hybridés.

II.1. Hybridation SP^3 (Tétraгонаle) :

Elles résultent de la combinaison d'une orbitale S et 3 orbitales P. La forme de ces orbitales est différente de celle d'une orbitale « S » ou d'une orbitale « P », l'hybridation est tétraédrique ou Tétraгонаle.

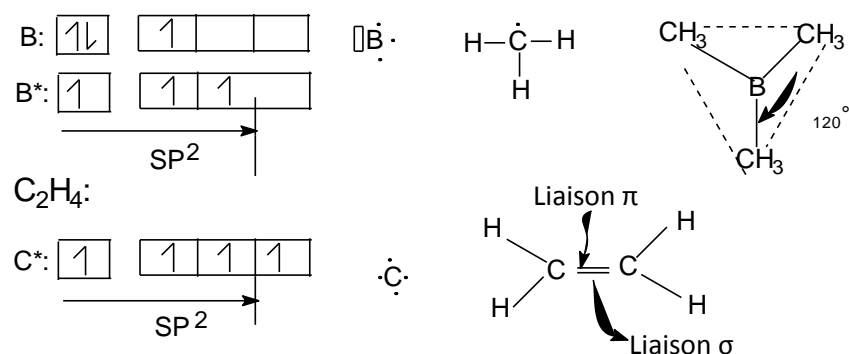
Exemple : CH_4 , H_2O .



II.2. Hybridation (trigonale) SP^2 :

Combinaison linéaire d'une orbitale S et 2 orbitales P (triangle).

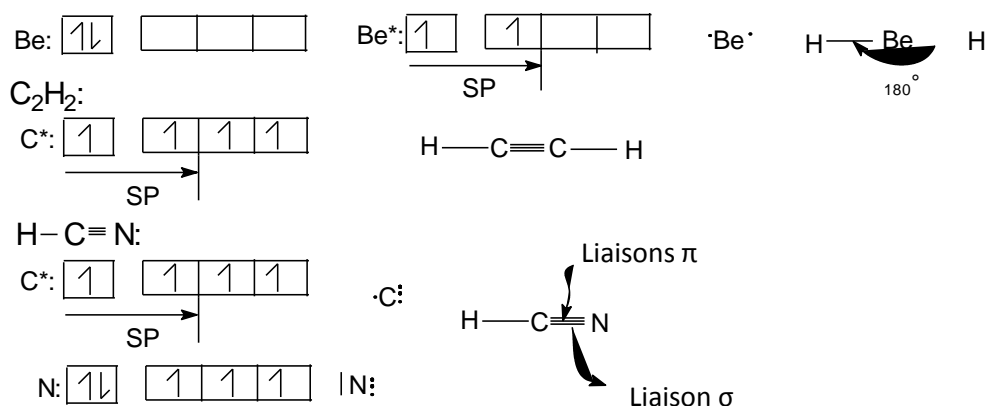
Exemple : $B(CH_3)_3$, ${}_5B : 1S^22S^22P^1$



II.3. Hybridation SP :

Combinaison linéaire d'une orbitale S et d'une orbitale P. Les molécules sont linéaires.

Exemple : H_2Be , ${}_4Be : 1S^22S^2$.



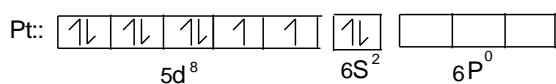
II.4 Hybridation des orbitales d : (dans les molécules ou ions complexes).

Ce tableau, indique les principales hybridations des orbitales d :

Indice de coordination	Hybridation	Géométrie du complexe	Exemples
4	dSP ²	Carré	[PtCl ₄] ²⁻
6	d ² SP ³	Octaèdre	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻
5	SP ³ d	Bipyramide Triangulaire	PCl ₅
7	SP ³ d ³	Bipyramide Pentagonale	IF ₇
8	d ⁴ SP ³	Dodécaèdre	[Zr(C ₂ O ₄) ₄] ⁴⁻ (C ₂ O ₄ ²⁻)
9	d ⁵ SP ³	Prisme trigonale	ReH ₉ ²⁻

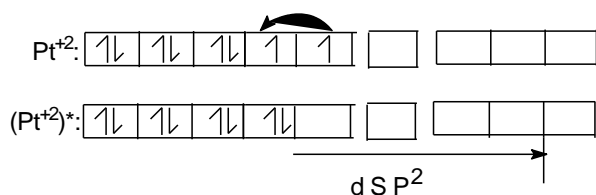
II.5. Hybridation dSP²: Exemple [PtCl₄]⁻²

⁷⁸Pt : 1S²..... 6S²5f¹⁴5d⁸6P⁰



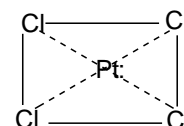
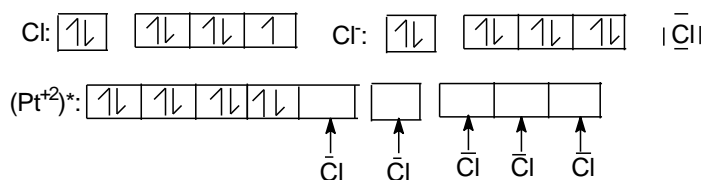
La charge de complexe = -2

La charge de Pt (nombre d'oxydation) : x + [4(-1)] = -2 → x = +2



Pt : l'ion centrale

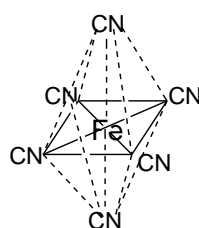
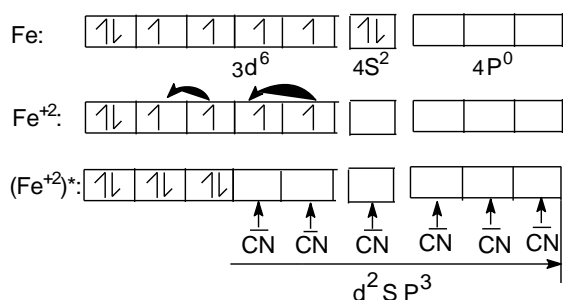
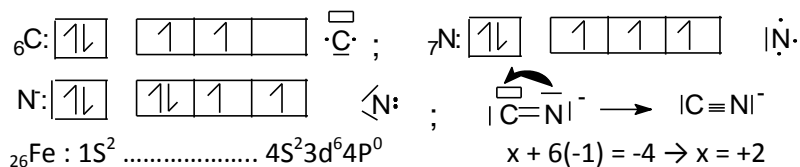
Cl⁻ : coordinats ou ligands



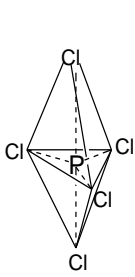
Carré

Il forme 4 liaisons → indice de coordination = 4.

II.6. Hybridation d²SP³: Exemple : [Fe(CN)₆]⁴⁻ les coordinats :CN⁻ x_N>x_C →

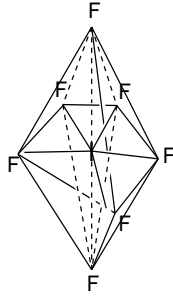


Octaédrique



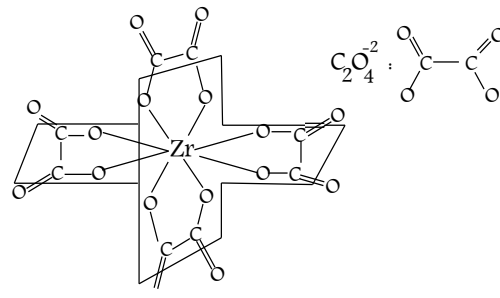
PCl_5

(bipyramide triangulaire)



IF_7

(bipyramide pentagonale)



$[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-} : \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

III. Géométrie des molécules : théorie de VSEPR : (valence Shell Electron Pair Répulsion)

Cette théorie offre l'avantage de permettre de prévoir la géométrie des molécules de façon très simple. La géométrie d'une molécule est déterminée par le nombre des doublets d'électrons (doublets de liaison σ et doublets libres).

Une molécule $\text{A X}_m \text{E}_n$: A : atome centrale

X : doublet de liaison entre A et X (A-X) E : un doublet non liant

m : le nombre de doublets de liaison σ n : le nombre de doublets non liant.

➤ **Différentes géométries des molécules (VSEPR) :**

$m + n$	Type $\text{AX}_m \text{E}_n$	Géométrie de $\text{AX}_m \text{E}_n$ ou AX_m	Exemple
2 linéaire	AX_2		BeCl_2
3 triangulaire	AX_3 et $\text{AX}_2 \text{E}$		$\text{BF}_3, \text{NO}_3^-$ $\text{SnCl}_2, \text{SO}_2$
4 tétraédrique	AX_4 $\text{AX}_3 \text{E}$ $\text{AX}_2 \text{E}_2$		$\text{CH}_4, \text{NH}_4^+$ $\text{NH}_3, \text{PF}_3, \text{SO}_3^{2-}$ $\text{H}_2\text{O}, \text{SCl}_2$
5 bipyramide trigonale	AX_5 $\text{AX}_4 \text{E}$ $\text{AX}_3 \text{E}_2$ $\text{AX}_2 \text{E}_3$		PCl_5 $\text{XeO}_2\text{F}_2, \text{SF}_4$ $\text{ClF}_3, \text{ICl}_3$
6 octaédrique	AX_6 $\text{AX}_5 \text{E}$ $\text{AX}_4 \text{E}_2$		SF_6 $\text{IF}_5, \text{SF}_5^-$ XeF_4