

Chapitre III- Liaisons Chimiques

Introduction

Dans la nature, les seuls éléments que l'on trouve sous forme d'atomes libres isolés sont les gaz inertes ou gaz rares (la famille VIIIA), qui sont très stables. Cette stabilité est due à leur couche externe totalement remplie car elle contient 8 électrons. 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**. Pour qu'il atteigne cet état de stabilité, il va se lier à d'autres atomes :

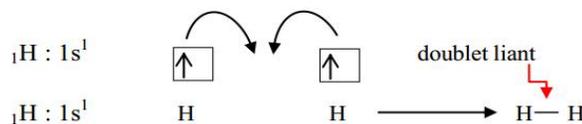
- soit pour donner ses électrons externes aux autres atomes,
- soit pour prendre les électrons de ces autres atomes,
- soit pour partager les électrons de ces autres atomes.

I. Les types des liaisons chimiques :

I.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.

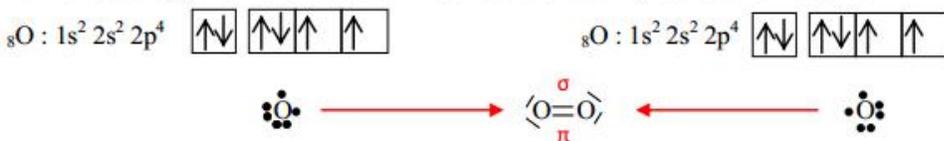
Exemple : Chaque atome d'hydrogène a un électron H[•], 2 atomes ont tendance à s'unir pour donner un ensemble très stable (H[•] · H) qu'on représente par H-H.



Exemple : La molécule Cl₂



La molécule O₂ : formation d'une liaison covalente simple σ et une liaison π



La molécule N₂ : formation d'une liaison covalente simple σ et deux liaisons π

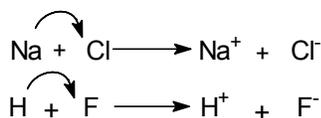


Quand 2 atomes se trouvent en contact ils peuvent mettre en commun leurs électrons de valence et former une molécule.

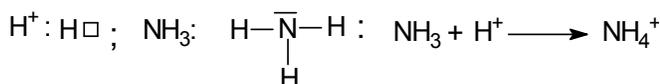
I.2. Liaison ionique :

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 :

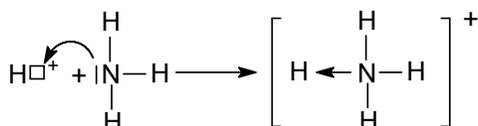


I.3. Liaison de coordination :



Exemple : NH₄⁺

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



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

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

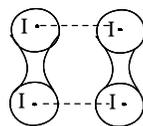
I.4. Liaison entre les molécules (intermoléculaire) :

a- Liaison de VAN DER WAALS :

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

Exemple :

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

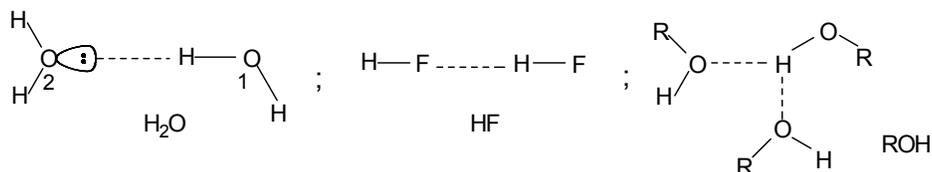


L'énergie des liaisons de V- D-W augmente avec la polarisabilité des molécules.

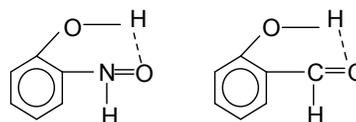
b- Liaison Hydrogène :

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.



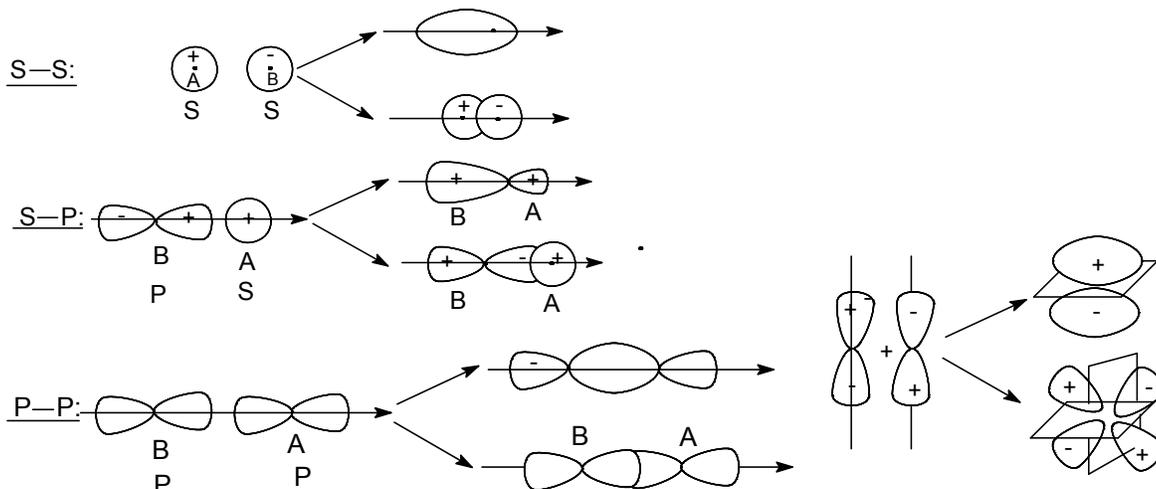
Il existe des liaisons H intramoléculaire dans les dérivées Ortho:



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.

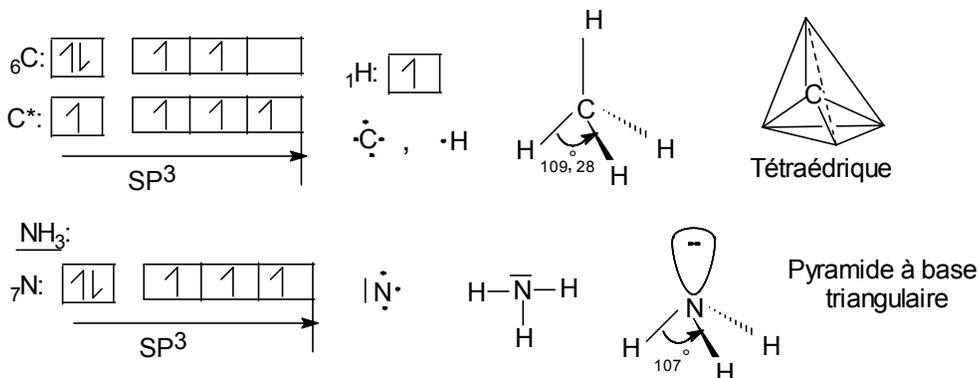
II. Hybridation des orbitales atomiques

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.

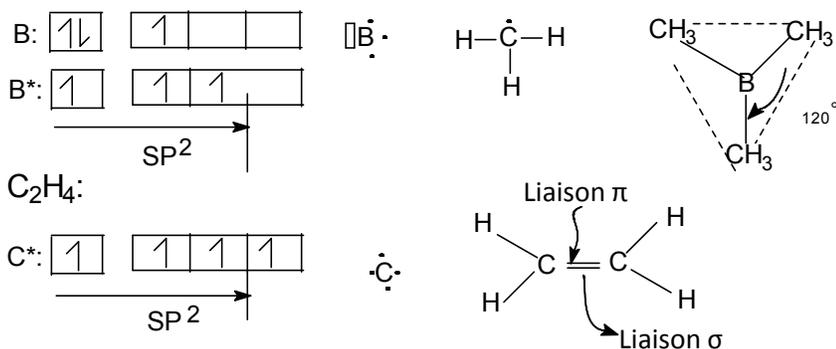
Exemple : CH_4 , H_2O .



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

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

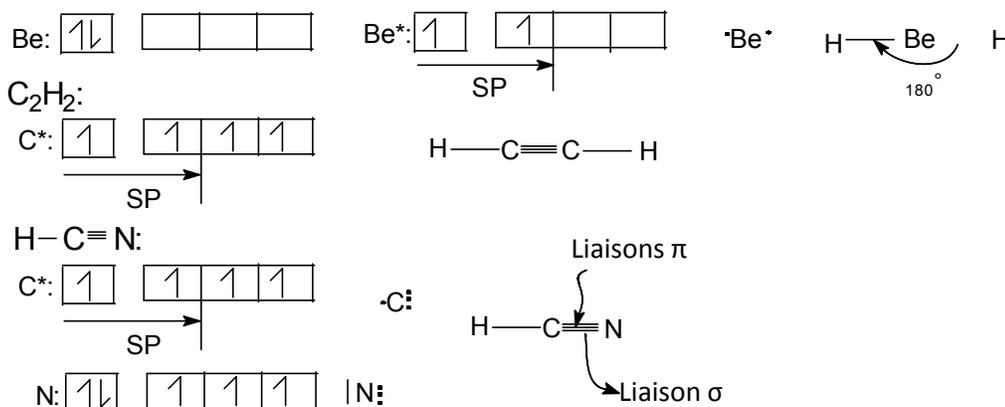
Exemple: $B(CH_3)_3$, ${}_5B : 1S^2 2S^2 2P^1$



II.3. Hybridation SP :

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

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



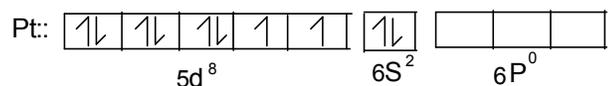
II.4 Hybridation des orbitales d : (dans les molécules ou ions complexes).

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^2SP^3	Octaèdre	$[Fe(CN)_6]^{4-}$
5	SP^3d	Bipyramide Triangulaire	PCl_5
7	SP^3d^3	Bipyramide Pentagonale	IF_7
8	d^4SP^3	Dodécaèdre	$[Zr(C_2O_4)_4]^{4-}(C_2O_4^{2-})$
9	d^5SP^3	Prisme trigonale	ReH_9^{2-}

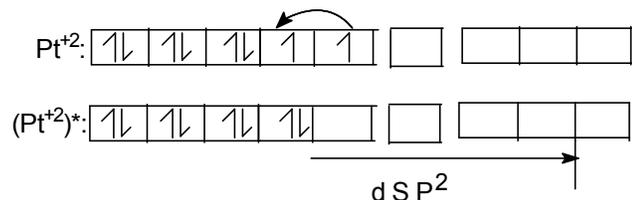
II.5. Hybridation dSP²: Exemple [PtCl₄]⁻²

⁷⁸Pt : 1S² 6S²5f¹⁴5d⁸6P⁰



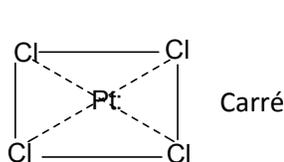
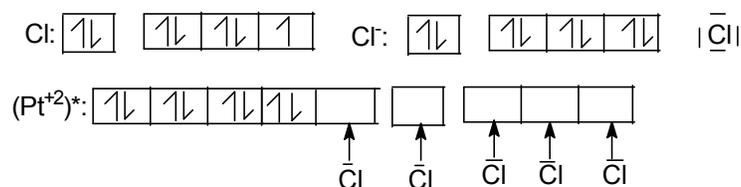
La charge de complexe = -2

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



Pt : l'ion centrale

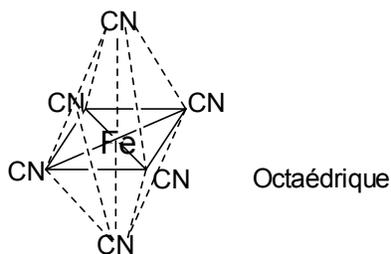
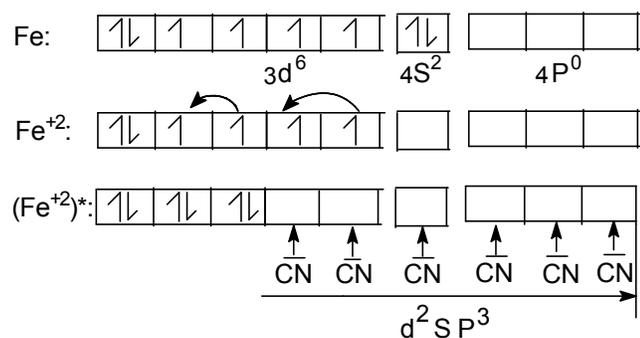
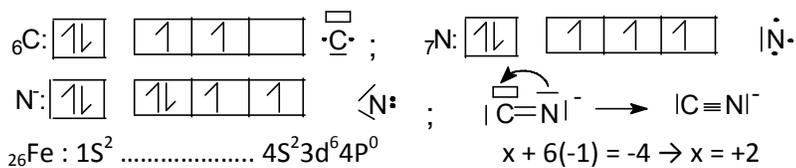
Cl⁻ : coordinats ou ligands

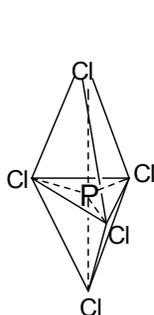


Il forme 4 liaisons → indice de coordination = 4.

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

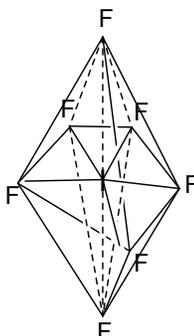
x_N > x_C →





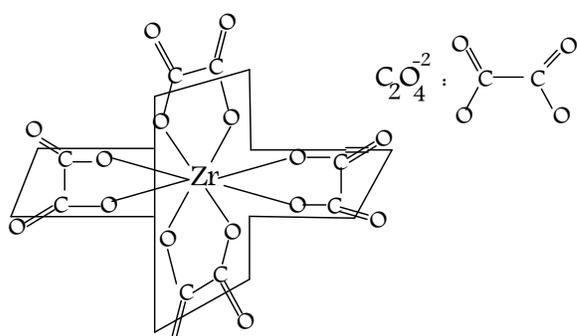
PCl₅

(bipyramide triangulaire)



IF₇

(bipyramide pentagonale)



[Zr(C₂O₄)₄]⁴⁻ : C₂O₄²⁻

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.

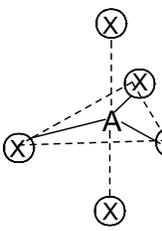
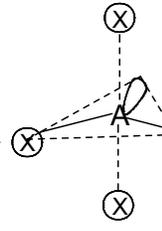
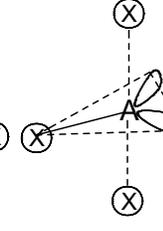
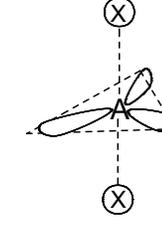
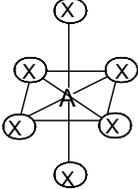
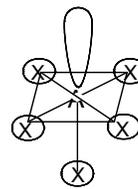
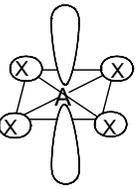
La géométrie d'une molécule est déterminée par le nombre des doublets d'électrons (doublets de liaison σ et doublets libres).

Une molécule A X_m 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 AX _m E _n	Géométrie de AX _m E _n ou AX _m	Exemple
2 linéaire	AX ₂		BeCl ₂
3 triangulaire	AX ₃ et AX ₂ E		BF ₃ , NO ₃ ⁻ SnCl ₂ , SO ₂
4 tétraédrique	AX ₄ AX ₃ E AX ₂ E ₂		CH ₄ , NH ₄ ⁺ NH ₃ , PF ₃ , SO ₃ ²⁻ H ₂ O , SCl ₂

5 bipyramide trigonale	AX_5		PCl_5
	AX_4E		XeO_2F_2, SF_4
	AX_3E_2		ClF_3, ICl_3
	AX_2E_3		XeF_2
6 octaédrique	AX_6		SF_6
	AX_5E		IF_5, SF_5^-
	AX_4E_2		XeF_4

L'état cristallin

Etat solide :

les trois états de la matière sont : l'état solide (amorphe ou cristallisé), liquide et gazeux. Il y a trois espèces des cristaux (solide cristallisé) :

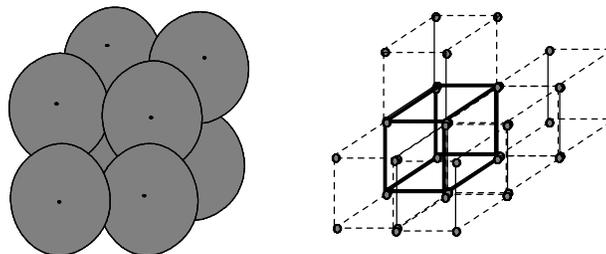
-covalents (diamant, SiS_2 , graphite....). –métalliques, -ioniques : NaCl.

L'état cristallin :

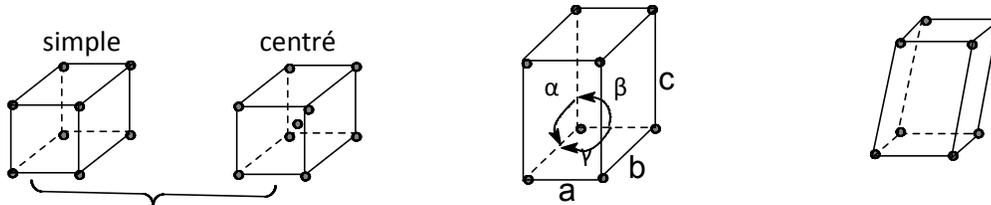
La structure microscopique d'un cristal est répétitive, ou périodique : il est formé par la répétition, dans les trois dimensions de l'espace, d'une cellule de base appelée la **maille**.

Le cas le plus simple est celui de la maille cubique. Le motif qui se répète est constitué par 8 particules (atomes ou ions) situées aux sommets d'un cube.

Il y a une particule à chacun des sommets d'un cube élémentaire, c-à-d à chaque nœud du réseau cristallin. Une particule appartient donc à plusieurs mailles, chaque nœud est commun à huit mailles cubiques.



Les mailles des cristaux ne sont pas toujours simples que celles du réseau cubique, mais il existe quatorze types : cubique, quadratique, monoclinique..... .



(cubique : $a=b=c$ et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) (quadratique $a=b\neq c$ et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) (monoclinique $a\neq b\neq c$ et $\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$)

Chlorure de Sodium (NaCl) :

Le rapport des rayons ioniques : $r_{Na^+}/r_{Cl^-} = 0.095nm / 0.181nm = 0.525$

l'indice de coordination de Na^+ égale à celui de Cl^- puisqu'il y a autant de cations que d'anions = 6. Na^+ situé au centre de la maille sa disposition est octaédrique.

Les ions Cl^- et Na^+ forment deux réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'une demi-maille.

