

# Liaison chimique

## 1. Introduction

À part les gaz inertes (dernière colonne de la classification périodique), qui sont monoatomiques, tous les atomes sont engagés dans des liaisons chimiques, formant des molécules et/ou des solides ou des liquides. D'ailleurs, même les « gaz » inertes finissent par se condenser à très basse température (ou sous pression élevée). Pour classer les liaisons, les deux notions indispensables sont les énergies de liaison (ou leurs opposées : les énergies de dissociation) et les électronégativités des atomes lié, il existe deux types de liaisons, Les liaisons fortes (liaison covalente, ionique et métallique) et les liaisons faibles (a liaison d'hydrogène et Van Der Waals).

## 2. la liaison covalente: *Modèle de Lewis*

D'une façon générale, toute liaison qui s'obtient par mise en commun d'électrons est une liaison covalente. Selon Lewis, on peut ignorer les électrons appartenant aux couches profondes de l'atome (électron de coeur), seuls les électrons périphériques (électron de valence) d'un atome peuvent être impliqués dans la formation des liaisons.

### 2.1. Représentation de Lewis des atomes

La représentation de Lewis schématise la structure électronique externe, ou couche de valence.

On représente par :

Des tirets — les électrons appariés ou doublet libre.

Des points • les électrons célibataires.

Case quantique vide par un rectangle.

#### Valence d'un atome :

Le nombre d'électrons célibataires donne la valence de l'atome, c.à.d **le nombre de liaison que peut former un atome.**

- L'hydrogène  $\overset{\cdot}{\text{H}}$  possède 1 électron célibataire : il est monovalent.

- L'oxygène  $\overset{\cdot}{\text{O}}$  possède 2 électrons célibataires : il est divalent.

-L'azote  $\overset{\cdot}{\text{N}}$  possède 3 électrons célibataires : il est trivalent.

- L'atome de carbone  $\overset{\cdot}{\text{C}}$  possède 4 électrons célibataires : il est tétravalent.

### 2.2. Représentation de Lewis des molécules.

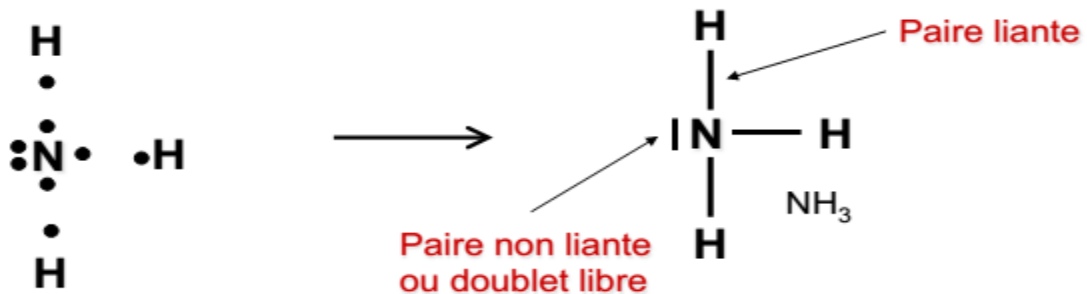
- **Liaison covalente simple :**

Chaque atome fourni un e- de sa couche externe pour former la liaison :

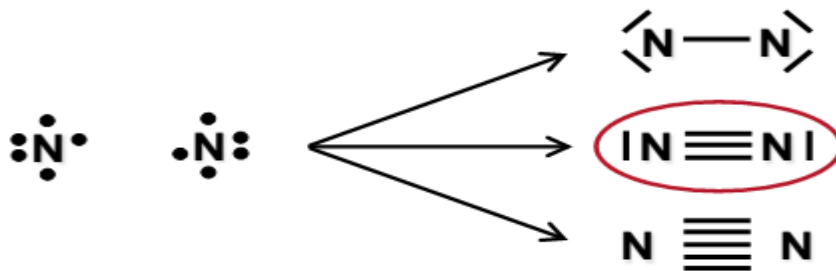




Le schéma de Lewis représente l'ensemble des paires liantes et non liantes d'une molécule (également e<sup>-</sup> célibataires) mais ne donne aucune indication sur la géométrie spatiale de la molécule.



La détermination du schéma de Lewis n'est pas toujours facile ; ainsi, pour le diazote, N<sub>2</sub>, il y a trois possibilités



Quel est le bon schéma de Lewis ?

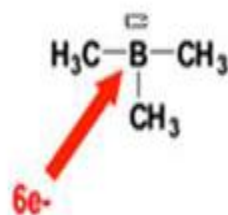
### Règle de l'octet

Dans une molécule ou un ion, les atomes (2ème et 3ème ligne de la classification) s'associent de façon à ce que chacun d'entre eux soit entouré d'un octet d'électrons (8e<sup>-</sup>) (quatre doublets, liants ou non liants) au maximum.

### Remarque :

Cette règle présente de nombreuses exceptions :

✓ Il existe des molécules stables dans lesquelles des atomes s'entourent de moins ou plus de quatre paires d'électrons.



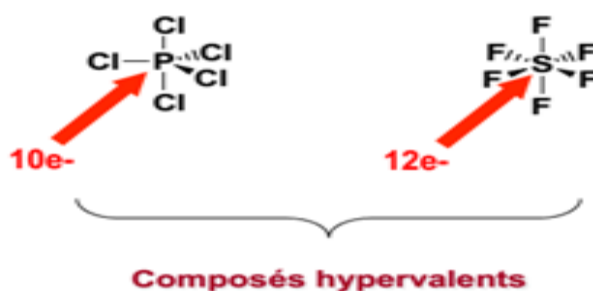
Composé hypovalent



Le défaut d'électron est symbolisé par une case vide

## Extension de la règle de l'octet

A partir de la troisième période de la classification, on observe jusqu'à 6 liaisons autour d'un atome. La présence d'orbitales atomiques 3d permet à ces atomes d'avoir plus de 8 électrons sur la couche de valence. La règle de l'octet n'est plus satisfaite (composés hypervalents).



## Charges formelles

Au cours de la formation d'une liaison, il peut y avoir mise en commun d'un e<sup>-</sup> par chaque atome, ou bien un des deux atomes "apporte" les 2e<sup>-</sup> de la liaison.



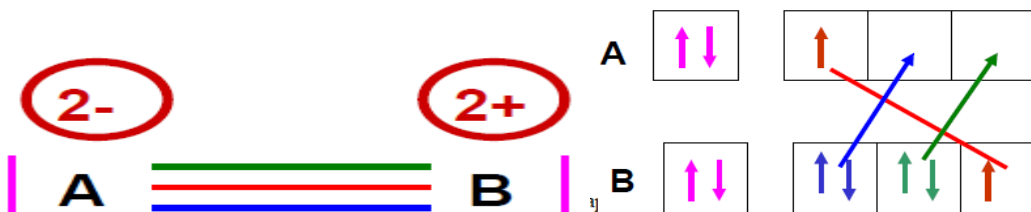
Dans le second cas, on fait apparaître des charges formelles pour indiquer qu'il y a eu "perte" d'un e<sup>-</sup> pour A et "gain" d'un électron pour B.

La somme des charges formelles est égale à la charge réelle portée par la molécule.

## Exemples de détermination des charges formelles :

L'atome A a reçu deux électrons  $\Rightarrow A^{2-}$

L'atome B en a perdu 2  $\Rightarrow B^{2+}$



## Démarche simple pour la construction du schéma de Lewis :

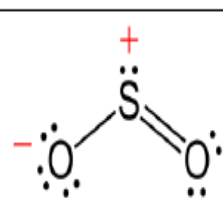
- 1- Écrire la structure électronique de chaque atome.
- 2- Trouver le nombre Ne d'électrons externes de chaque atome. (Électrons de valence).
- 3- Trouver le nombre NI de liaisons covalentes que doit établir l'atome pour acquérir une structure en octet  $NI = (8 - Ne)$ . (Exception pour H,  $NI = 2-1$ ).
- 4- Calculer le nombre Nnl de doublets non liants de chaque atome :

$$\text{Nnl} = (\text{Ne} - \text{Nl})/2$$

On peut alors dessiner la représentation de Lewis :

- ✓ Placer le(s) doublet(s) liant(s) entre les atomes de la molécule (liaisons covalentes).
- ✓ Placer le(s) doublet(s) non liant(s) autour des atomes qui en possèdent.
- ✓ Vérifier que chacun des atomes de la molécule satisfait à la règle de l'octet en étant entouré de 4 doublets.

**Exemples :**

Molécule	SO <sub>2</sub>	
Atomes	S	O
Structure électronique	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>
Nombre d'électrons externes Ne	6	6
Nombre de liaisons covalentes Nl	8-6 = 2	8-6 = 2
Nombre de doublets non liants Nnl	(6-2)/2 = 2	(6-2)/2 = 2
Représentation de LEWIS		
L'atome vérifie-t-il la règle de l'octet (ou du duet) ?	Oui : 4 doublets = 8 e <sup>-</sup>	Oui : 4 doublets = 8 e <sup>-</sup>

Dans cette molécule **SO<sub>2</sub>** l'expérience montre que l'ordre de liaison est intermédiaire entre une simple et une double liaison, cette molécule existe sous forme de mésomère.



L'expérience montre que les deux longueurs de liaison S-O sont égales.

Comment l'expliquer ?



Délocalisation par mésomérie

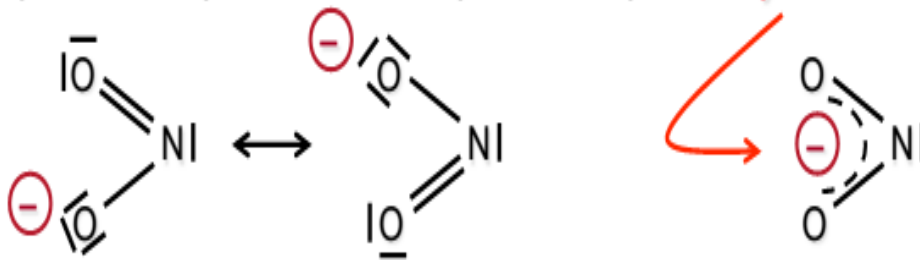


## Mésomérie

Lorsque plusieurs formules de Lewis peuvent être écrites pour une espèce chimique et que celles-ci ne diffèrent que par la répartition des électrons, alors l'espèce chimique n'est pas représentée correctement par une seule formule de Lewis.

La mésomérie consiste alors à décrire l'espèce chimique par l'ensemble de ces formules de Lewis. Ces formules s'appellent formes mésomères ou formes limites et n'ont pas d'existence physique. On dit qu'il y a **résonance** entre ces formes limites.

- L'espèce chimique est mieux représentée par un **hybride de résonance**.



Formes mésomères

## Insuffisance du modèle de Lewis

Le modèle de Lewis est basé sur un ensemble d'observations et de constatations, mais ne repose sur aucune loi physique. Ce modèle est incapable :

- ✓ d'interpréter en détail la structure électronique des molécules.
- ✓ de donner des informations sur la géométrie des molécules

### 3. Théorie de la répulsion des paires électroniques des couches de valence (V.S.E.P.R.) (*valence shell electron pair repulsion*)

« Autour de chaque atome, les paires d'électrons de valence (libres ou de liaison) s'éloignent le plus possible les unes des autres afin de minimiser leur répulsion électrique. »

Dans cette théorie la molécule est représentée par :  **$AX_nE_m$**

**A**: atome central.

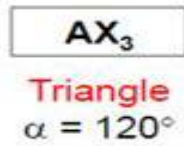
**X**: atomes liés à A et **n** leur nombre.

**E**: paires libres sur A et **m** leur nombre.

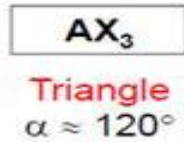
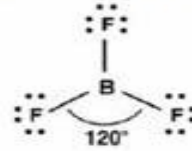
Sachant que les doublets électroniques de la couche de valence se repoussent entre eux, la géométrie de la molécule sera celle pour laquelle les répulsions sont minimales, soit, les doublets électroniques sont les plus éloignés possibles. Ainsi, dans cette théorie la géométrie de la molécule est déterminée à partir des valeurs  **$p = m+n$** .

Exemple :

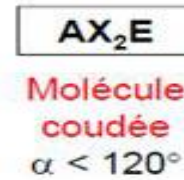
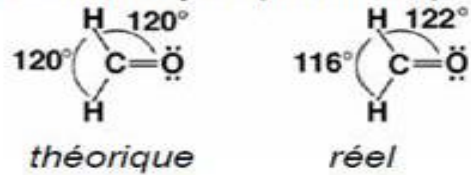
p = 3



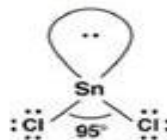
Fluorure de bore



Formaldéhyde (méthanal)

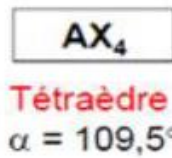


Chlorure d'étain

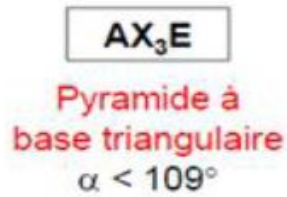
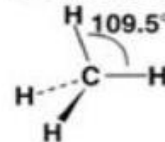


P = 4

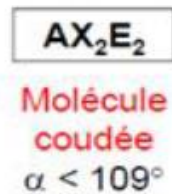
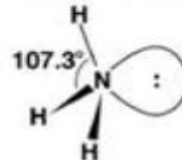
Tétraèdre



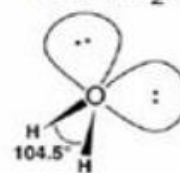
Méthane : CH<sub>4</sub>



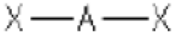
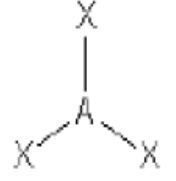

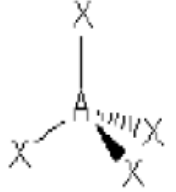
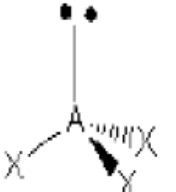

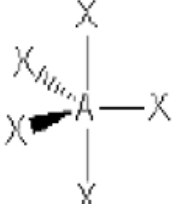

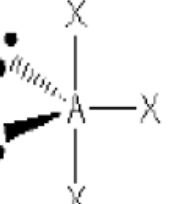






Ammoniac : NH<sub>3</sub>



Eau : H<sub>2</sub>O



**Tableaux récapitulatif :**

n+m	Figure de répulsion (0 paire libre)	géométrie 1 paire libre	géométrie 2 paires libres	géométrie 3 paires libres	géométrie 4 paires libres
2	 linéaire				
3	 trigonale	 coudée			
4	 tétraédrique	 pyramidale	 coudée		
5	 bipyramide à base trigonale	 « papillon »	 en T	 linéaire	
6	 octaédrique	 pyramide à base carrée	 plan carré	 en T	 linéaire



p	n	m	type	Figure de répulsion	Géométrie	Angles	Exemples
2	2	0	AX <sub>2</sub>	Droite	Linéaire	180	<u>Be</u> Cl <sub>2</sub> , <u>CO</u> <sub>2</sub> , <u>HCN</u>
2	1	1	AXE	Droite	Linéaire	180	
3	3	0	AX <sub>3</sub>	Triangle équilatéral	Triangle équilatéral	120	<u>BF</u> <sub>3</sub> , <u>Al</u> Cl <sub>3</sub>
3	2	1	AX <sub>2</sub> E	Triangle équilatéral	Coudée Forme de V	120	<u>SO</u> <sub>2</sub> , <u>Sn</u> Cl <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>
3	1	2	AXE <sub>2</sub>	Triangle équilatéral	Linéaire	180	
4	4	0	AX <sub>4</sub>	Tétraèdre	Tétraèdre	109,5	<u>CH</u> <sub>4</sub> , <u>NH</u> <sub>4</sub> <sup>+</sup> , <u>SO</u> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
4	3	1	AX <sub>3</sub> E	Tétraèdre	Pyramide déformée	109,5	<u>NH</u> <sub>3</sub> , <u>H</u> <sub>3<u>O</u><sup>+</sup></sub>
4	2	2	AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	Tétraèdre	Coudée Forme de V	109,5	<u>H</u> <sub>2<u>O</u>, <u>H</u><sub>2<u>S</u></sub></sub>
4	1	3	AXE <sub>3</sub>	Tétraèdre	Linéaire	180	
5	5	0	AX <sub>5</sub>	Bi-pyramide triangle	Bi-pyramide triangle	120 et 90	<u>PCl</u> <sub>5</sub>
5	4	1	AX <sub>4</sub> E	Bi-pyramide triangle	Pyramide déformée	120 et 90	<u>SF</u> <sub>4</sub> , <u>Te</u> Cl <sub>4</sub>
5	3	2	AX <sub>3</sub> E <sub>2</sub>	Bi-pyramide triangle	Forme de T	90	<u>ICl</u> <sub>3</sub> , <u>ClF</u> <sub>3</sub>
5	2	3	AX <sub>2</sub> E <sub>3</sub>	Bi-pyramide triangle	Linéaire (3 atomes)	180	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> , <u>Xe</u> F <sub>2</sub> , <u>ICl</u> <sub>2</sub> <sup>-</sup>
5	1	4	AXE <sub>4</sub>	Bi-pyramide triangle	Linéaire (2 atomes)	180	
6	6	0	AX <sub>6</sub>	Octaèdre	Octaèdre	90	<u>SF</u> <sub>6</sub>
6	5	1	AX <sub>5</sub> E	Octaèdre	Pyramide carrée	90	<u>BrF</u> <sub>5</sub> , <u>IF</u> <sub>5</sub>
6	4	2	AX <sub>4</sub> E <sub>2</sub>	Octaèdre	Carrée (plane)	90	<u>Xe</u> F <sub>4</sub> , <u>BrF</u> <sub>4</sub> <sup>-</sup>
6	3	3	AX <sub>3</sub> E <sub>3</sub>	Octaèdre	Forme de T	90	
6	2	4	AX <sub>2</sub> E <sub>4</sub>	Octaèdre	Linéaire	180	

### 3.1. Exemple d'application :

Prenons les molécules :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{I}_3^-$ ,  $\text{O}_3$

Pour déterminer la géométrie des molécules il faut :

- déterminer le nombre d'atome liés à l'atome central
- puis déterminer la charge formelle sur l'atome central et le nombre de doublet non liant (DNL) :

Essayons de déterminer la charge de l'atome central dans la molécule  $\text{N}_3^-$  et  $\text{O}_3$

$$\text{Charge formelle} = n_V - (n_{\text{DNL}} + n_{\text{DL}}/2)$$

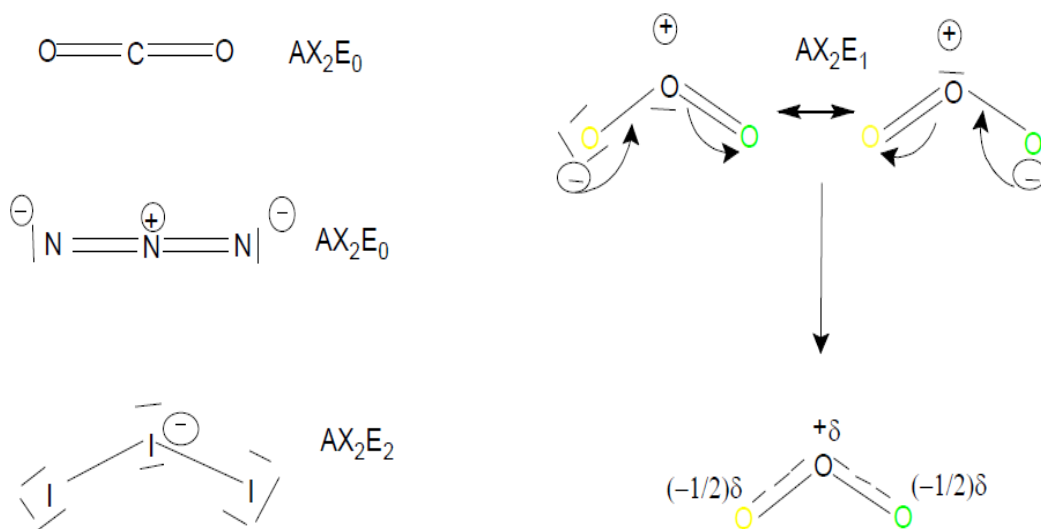
$n_V$  : nombre d'électrons de valence de l'atome tout seul

$n_{\text{DNL}}$  : nombre d'électrons de paires libres (DNL) après formation de la molécule

$n_{\text{DL}}$  : nombre d'électrons liants partagés

Charge formelle sur l'azote (atome centrale) dans la molécule  $\text{N}_3^- = 5 - (0 + 8/2) = +1$

Charge formelle sur l'oxygène (atome centrale) dans la molécule  $\text{O}_3 = 6 - (2 + 6/2) = +1$



### 3.2. Modifications des angles valenciels :

#### 3.2.1. Influence du nombre n de paires libres.

Dans la série  $\text{AX}_4$  ;  $\text{AX}_3\text{E}_1$  ;  $\text{AX}_2\text{E}_2$ , on constate une diminution de l'angle XAX en passant de  $n = 0$  à  $n = 2$ .

$\text{CH}_4$  :  $\text{HCH} = 109,5^\circ$

$\text{NH}_3$  :  $\text{HNH} = 107,3^\circ$

$\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{HOH} = 104,5^\circ$

Cette diminution régulière est due aux répulsions des paires libres qui occupent autour de l'atome A un volume plus important que les paires liées essentiellement bloquées entre A et X.

### 3.2.2. Influence de l'électronégativité de l'atome central.

Dans la série AX<sub>3</sub>E<sub>1</sub> : NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub> ; SbH<sub>3</sub>, on détermine expérimentalement : HNH = 107,3° ; HPH = 93,3° ; HAsH = 91,8° , HSbH = 91,3°

Dans le groupe VA, l'électronégativité décroît de l'azote à l'antimoine, les paires liées sont plus attirées vers l'atome d'azote dans NH<sub>3</sub> que vers l'atome d'antimoine dans SbH<sub>3</sub>, donc leur répulsion est plus forte et l'angle valenciel plus élevé.

### 3.2.3. Influence de l'électronégativité de X.

Lorsque l'électronégativité  $\chi$  de l'atome X augmente, A restant le même, les paires liées sont plus attirées vers X et l'angle valenciel diminue :

Type AX <sub>3</sub> E	PCl <sub>3</sub>	PBr <sub>3</sub>	PI <sub>3</sub>
$\chi(X)$	3,3	3,0	2,8
Angle AXA	100,3°	101,5°	102°
Type AX <sub>2</sub> E	F-N=O	Cl-N=O	Br-N=O
$\chi(X)$	4,1	3,3	3,0
Angle XNO	110°	113°	117°

La méthode VSPER apporte rapidement des renseignements sur la géométrie spatiale des molécules, confirmés par les analyses de structure aux rayons X.

## 4. Moment dipolaire

Deux charges égales en valeur absolue mais de signe opposé, +q et -q, séparées par une distance r, constituent un dipôle. On le caractérise un vecteur de module égal au produit q×r, orienté, par convention, de la charge négative à la charge positive (**du - vers le +**). Par exemple, dans une molécule diatomique polaire, chaque atome porte une charge partielle  $\delta$  ou  $-\delta$ , où  $0 < \delta < |Q_e|$ :



Le moment dipolaire est alors un vecteur qui se dirige vers l'atome le moins électronégatif:



Soit q la charge positive. Si d est la distance qui sépare les deux barycentres, le moment dipolaire électrique est un vecteur dont le module est, par définition :

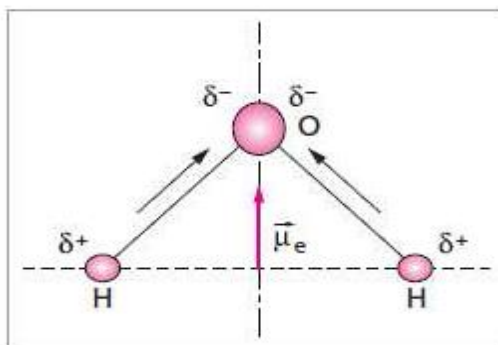
$$\mu = q \cdot d$$

L'unité est le Coulomb. Mètre (C.m) .Mais on utilise habituellement le debye, basé sur l'ancienne unité de charge ues (signifiant « unité électrostatique ») :

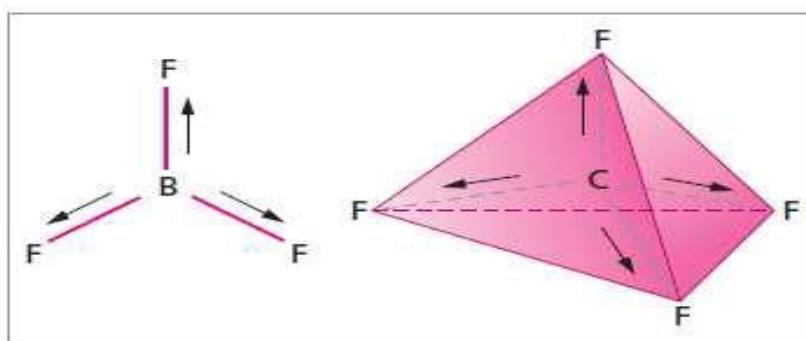
1 debye (D) =  $10^{-18}$  ues·cm =  $3,3 \times 10^{-30}$  C·m.

$$1 \text{ D} = 3.33564 \times 10^{-30} \text{ C.m}$$

### Exemples



La molécule H<sub>2</sub>O. Les deux flèches le long des liaisons sont les deux composantes du moment dipolaire électrique.



Composantes du moment dipolaire des molécules BF<sub>3</sub> et CF<sub>4</sub>.

composé	μ (D)
HF	1.826
HCl	1.109
HBr	0.827
HI	0.448

composé	μ (D)
H <sub>2</sub> O	1.855
H <sub>2</sub> S	0.978
NH <sub>3</sub>	1.472

## 5. La liaison chimique dans le modèle quantique :

### 5.1- Théorie des orbitales moléculaires (méthode LCAO) :

Cette méthode appelée : Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO) proposée par Mulliken en 1932, consiste à admettre pour une molécule diatomique que l'orbitale moléculaire  $\psi$ , fonction d'onde décrivent les (é) de la liaison dans la molécule AB, peut être présentée sous forme d'une combinaison linéaire des deux fonctions d'onde atomique  $\psi_{RA}$  et  $\psi_{RB}$  mises en commun par les deux atomes A et B. donc lors de la formation de liaison entre l'atome A et B on a une fusion (recouvrement) des deux orbitales atomiques (O.A) en orbitales moléculaire (O.M). Selon cette méthode les O.M ont la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques  $\psi_{Ri}$

$$\psi = \sum C_i \psi_{iR} \quad \text{Dans le cas d'une molécule : A-B} \quad \psi = CA\psi_A + CB\psi_B$$

La combinaison de N orbitales atomiques donne N orbitales moléculaires, la moitié N/2 sont des O.M liantes : c'est des combinaisons linéaires d'O.A de même signe dans la région de recouvrement, c'est un recouvrement positif.

Le reste N/2 des O.M est antiliantes c'est des O.M relatives à des O.A de signe opposé soit un recouvrement négatif. Les O.M Antiliante sont représentées par une étoile \*

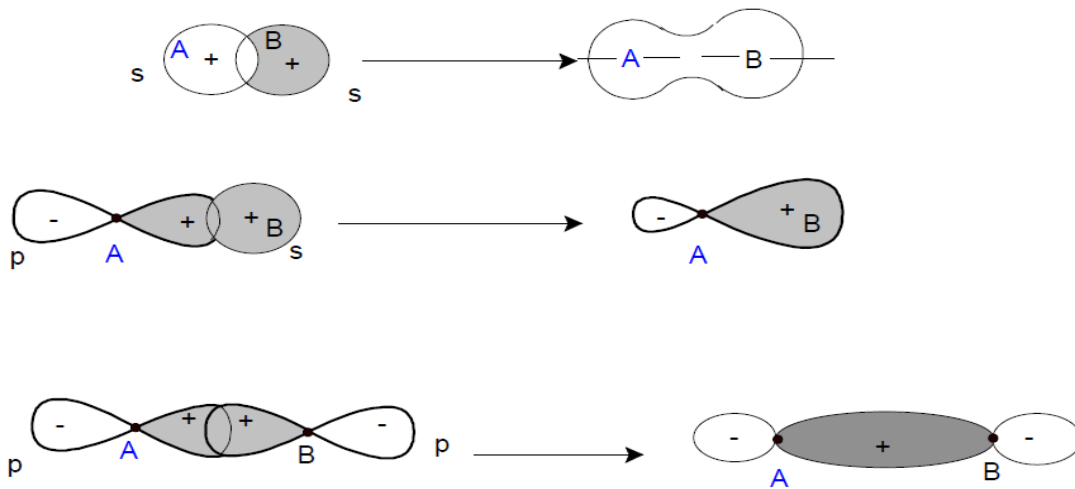
#### Remarque :

Une orbitale est un volume dans l'espace où la probabilité de trouver un électron est de 95%.

#### a- Formation et nature des liaisons :

##### - recouvrement axial : liaison $\sigma$

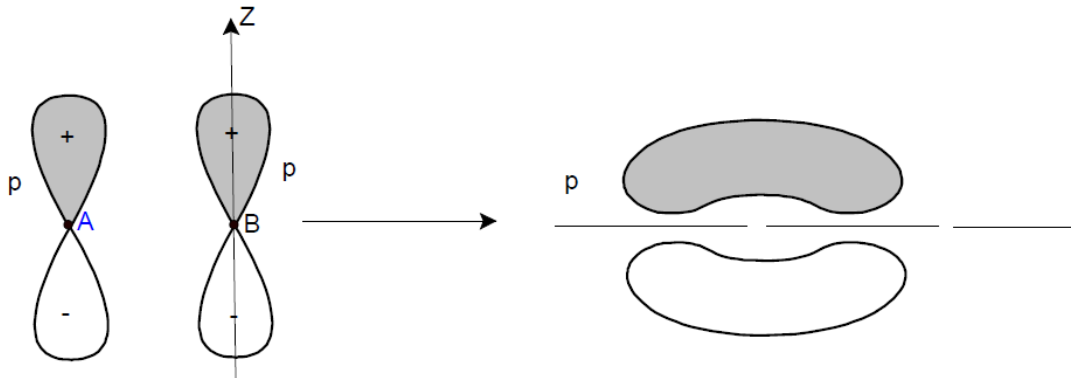
C'est un recouvrement de deux orbitales s, ou d'une orbitale s et d'une orbitale p, ou encore de deux orbitales p coaxiales, les O.M ainsi formées sont appelées orbitales  $\sigma$ , le recouvrement axial donne naissance de deux O.M sigma ( $\sigma$ ,  $\sigma^*$ ) il y a une libre rotation autour de la liaison  $\sigma$ .



Recouvrement Axial formation de la liaison  $\sigma$

### - Recouvrement Latéral : liaison $\pi$

Il concerne les orbitales p dont les axes sont parallèles, ce recouvrement conduit à une orbitales  $\pi$ . les liaisons correspondantes sont plus faibles que les liaisons  $\sigma$ , en l'absence de symétrie axiale des O.M, les liaisons  $\pi$  ne permettent pas la rotation autour de la liaison  $\pi$ .

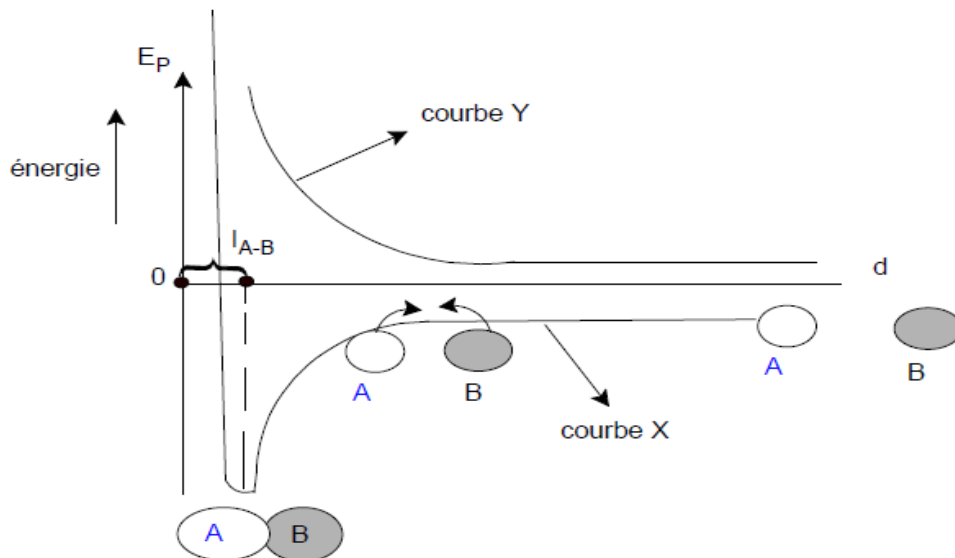


Recouvrement Latéral formation de la liaison  $\pi$

### b- Aspect énergétique

Lorsque les atomes A et B sont loin (sans interaction) l'énergie est nulle, par convention on dit que les atomes sont à l'infini l'un de l'autre. Par contre lorsque les atomes A et B sont rapprochés ils entrent en interaction, l'énergie d'interaction à ce moment sera égale à la somme de :

- l'énergie d'attraction : noyau de A (ou B) avec les électrons de l'atome A (ou B)
- l'énergie de répulsions : noyau A-noyau B et électrons A-électron B



**Énergie du système constitué de deux atomes A et B en fonction de la distance d' internucléaire**

En effet les courbes de variation de l'énergie des orbitales d'un système formé par deux atomes en fonction de leur distance, confirment ainsi le caractère liant ou antiliant des deux O.M.

Si le doublet d'é commun entre les deux atomes A et B de la liaison A-B occupe l'orbitale moléculaire liante ou O.M :  $\sigma$  la molécule est plus stable c'est le cas de la courbe (X), par contre la courbe Y correspond à l'énergie de l'orbitale moléculaire  $\sigma^*$ , plus les deux atomes sont proches plus l'énergie est grande, mais elle n'existe pas de position d'équilibre stable, la molécule serait moins stable que les deux atomes séparés.

**Exemple :**

Molécule de H<sub>2</sub>

