

CHAPITRE II : LIAISONS CHIMIQUES

1. Liaisons chimiques.

1.1. Schéma de Lewis.

- Schéma de Lewis d'un atome.

Chaque atome est entouré d'un nombre de points égal au nombre d'électrons de valence. Ex: $\text{H}\cdot$; $\cdot\ddot{\text{Cl}}\cdot$

- Schéma de Lewis d'une molécule.

Les atomes s'unissent en mettant chacun en commun un ou plusieurs électrons appartenant à leur couche de valence. Ex: $\text{H}\bullet\text{---}\bullet\text{H}$

1.2. Règle de l'octet.

- Gaz rares \Rightarrow Configuration stable \Rightarrow **Huit électrons sur la couche externe**
(sauf pour He : 2 électrons) \Rightarrow **OCTET**
- Chaque atome engagé dans une liaison cherche à acquérir la configuration électronique du gaz rare qui le suit dans la classification périodique :

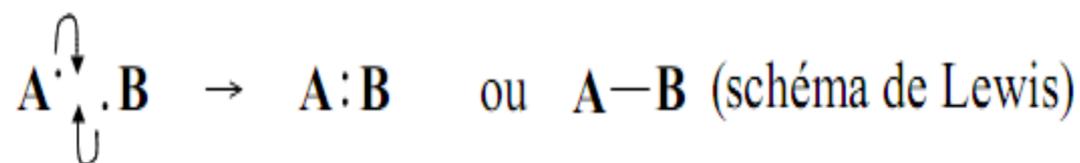
 \Rightarrow **OCTET**

1.3. Types de liaisons.

1) Liaison covalente : ΔEN faible < 2 (EN = électronégativité).

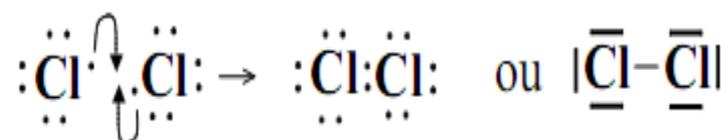
C'est une mise en commun d'un ou de plusieurs doublets d'électrons entre deux atomes identiques ou ayant des électronégativités voisines.

Chacun des deux atomes fournit un ou plusieurs électrons de sa couche externe.

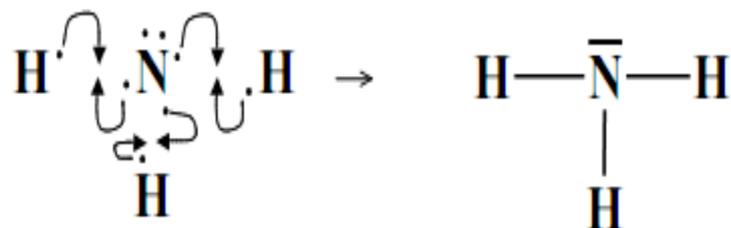


Exemples.

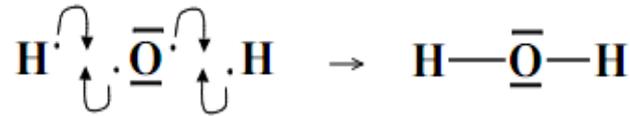
- Formation de la molécule de dichlore Cl_2 : $_{17}\text{Cl} : \dots / 3s^2 3p^5 \Rightarrow 7 \text{ électrons de valence}$



- Formation de la molécule d'ammoniac NH_3 : $_7\text{N} : \dots / 2s^2 2p^3 \Rightarrow 5 \text{ électrons de valence}$



${}_8\text{O} : \dots / 2s^2 2p^4 \Rightarrow 6 \text{ électrons de valence}$



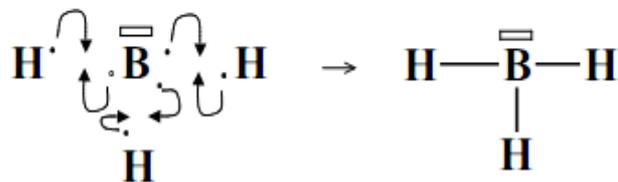
Les doublets assurant des liaisons \Rightarrow **doublets liants**.

Les doublets n'assurant pas de liaison \Rightarrow **doublets non liants** ou **doublets libres**.

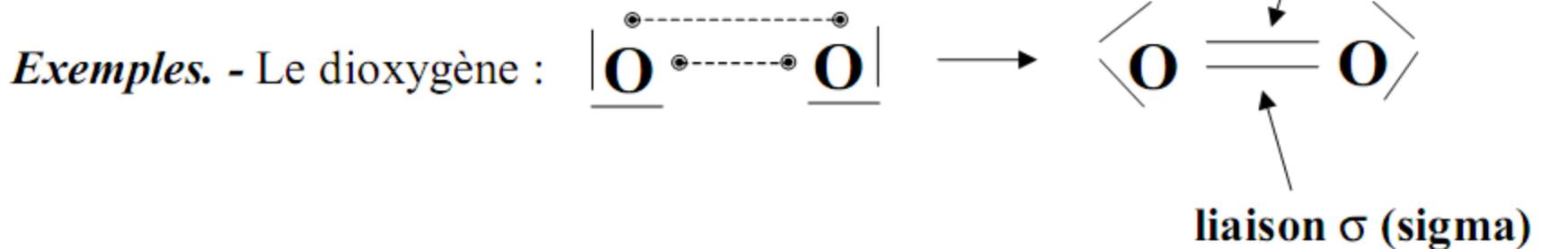
- La formation de liaisons ne conduit pas nécessairement à la saturation de la couche externe par huit électrons (configuration de gaz rare).

- Il peut subsister dans la molécule des cases vides (orbitales) sur certains atomes.

Exemple. Dans l'hydrure de bore BH_3 , le bore possède une orbitale restée vide : c'est une lacune électronique.

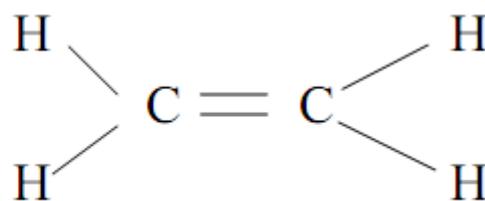
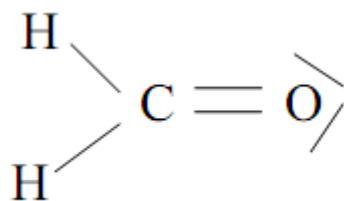
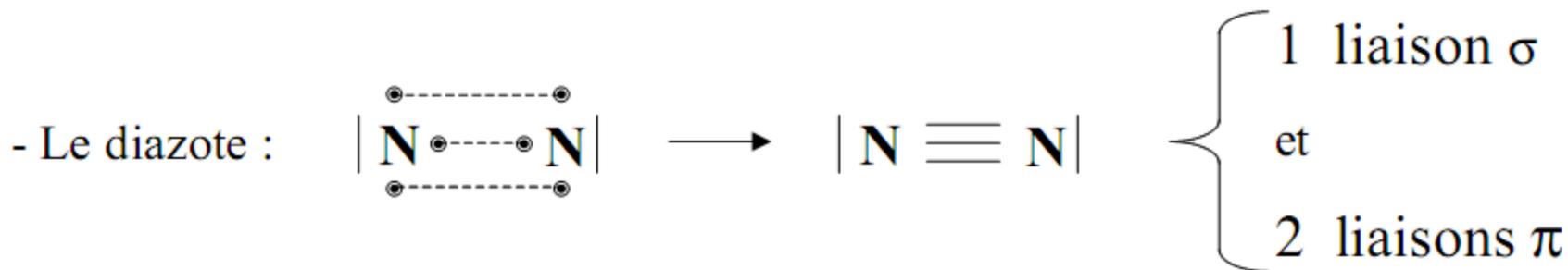


• **Liaisons covalentes multiples**



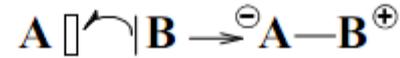
Les deux liaisons σ et π ne sont pas de même nature.

Elles ont des énergies différentes.



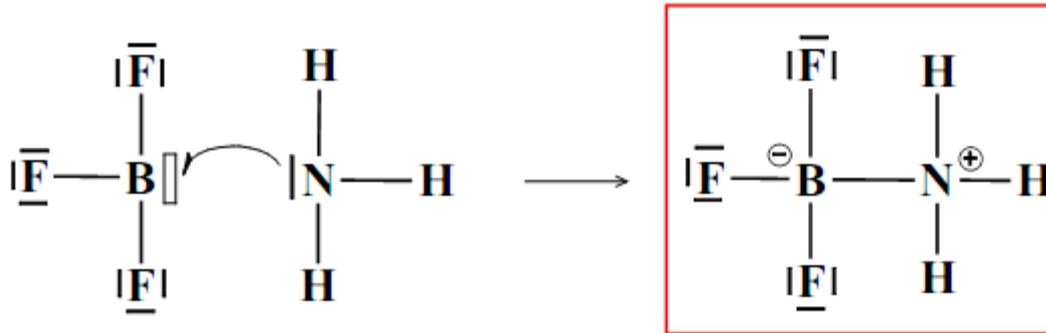
2) Liaison covalente dative.

C'est une mise en commun d'électrons entre un atome B qui possède un doublet libre (non liant) et un autre atome A qui comporte une lacune électronique :

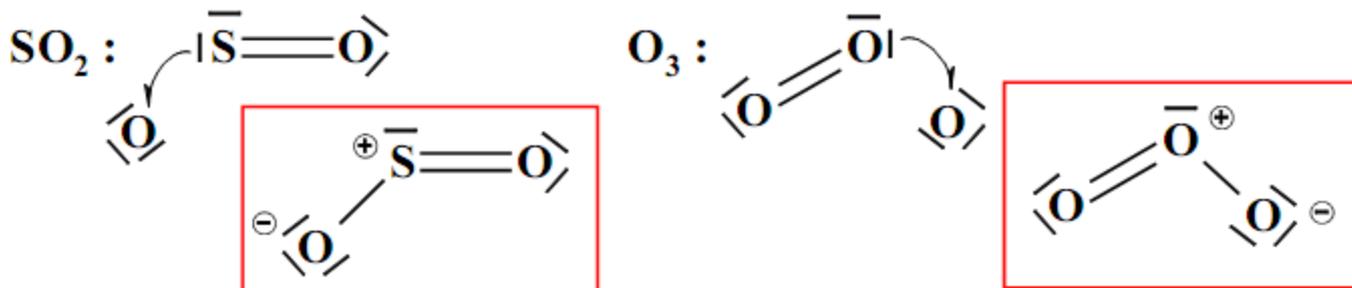


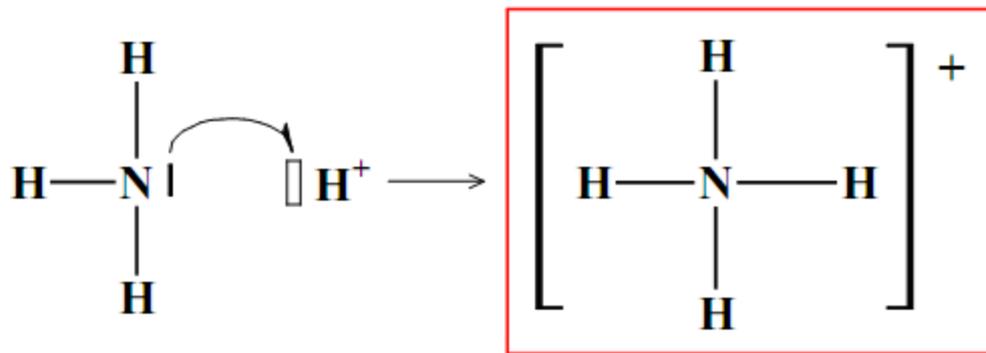
Symbole : Flèche du donneur vers l'accepteur OU tiret avec des charges formelles. L'usage actuel est d'utiliser le symbolisme : ${}^{\ominus}A-B^{\oplus}$

Exemples : le trifluorure de bore BF_3 et l'ammoniac NH_3 forment un composé d'addition.



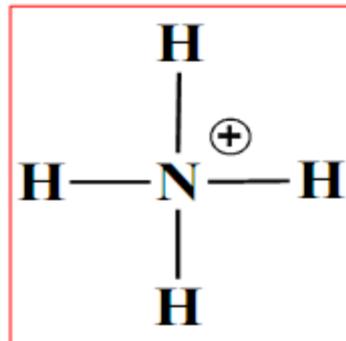
${}_{16}S : \dots / 3s^2 3p^4 \Rightarrow 6$ électrons de valence





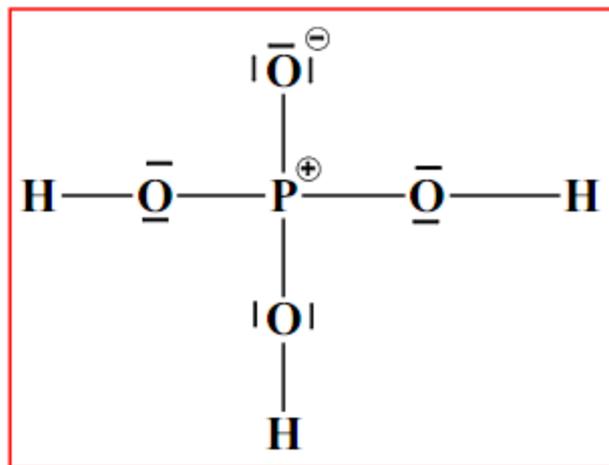
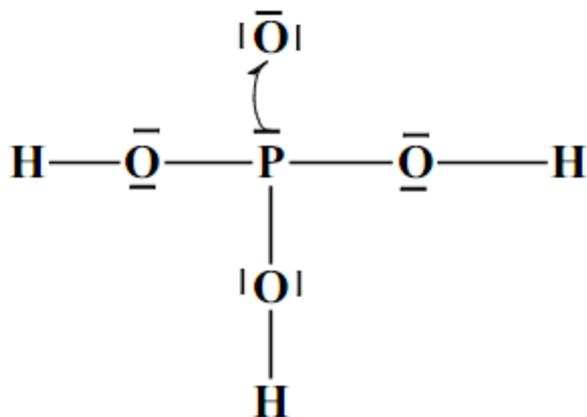
Les quatre liaisons N–H sont identiques

Autre représentation :



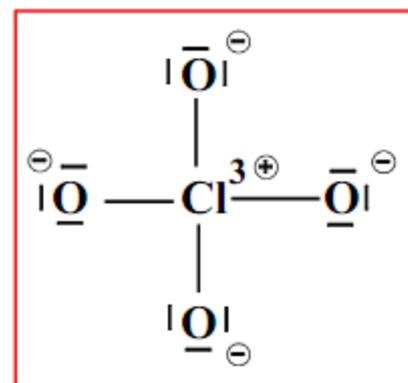
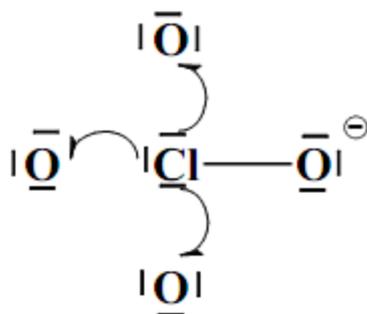
L'azote a en effet fonctionné comme donneur et a perdu un électron.

• H_3PO_4



$_{15}\text{P} : \dots / 3s^2 3p^3 \Rightarrow 5$ électrons de valence

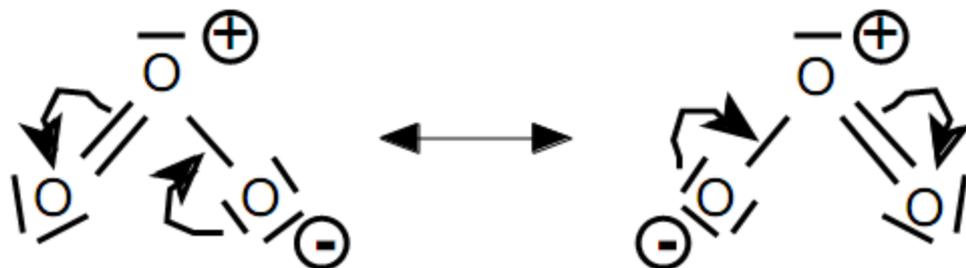
• ClO_4^-



$_{17}\text{Cl} : \dots / 3s^2 3p^5 \Rightarrow 7$ électrons de valence

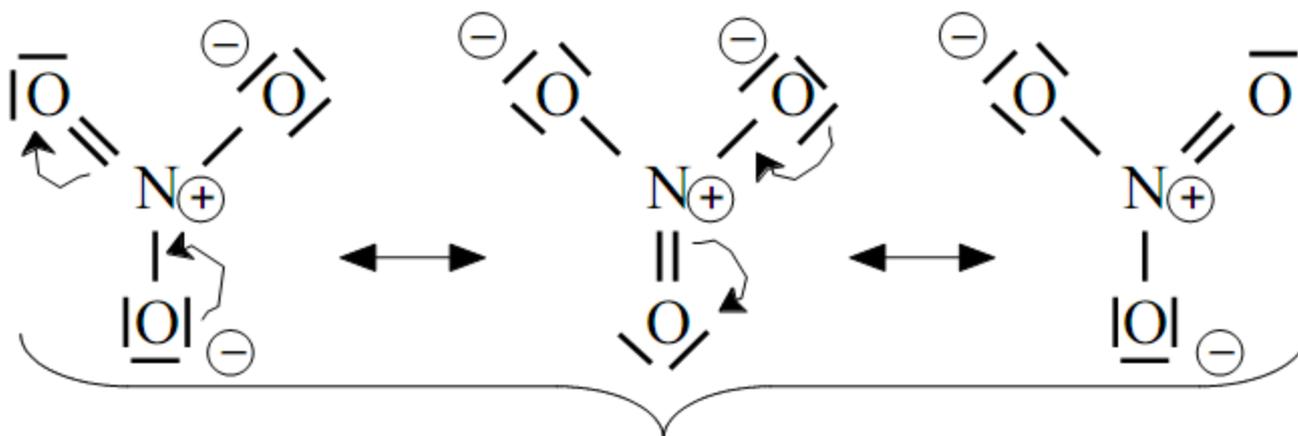
• **Mésomérie**

- **O₃**



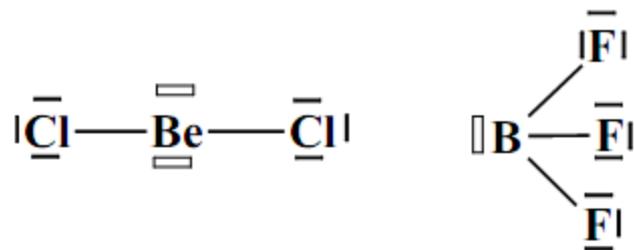
Les liaisons O–O ne sont ni simples, ni doubles \Rightarrow longueur et énergie sont intermédiaires (indice de liaison moyen : $N_l = \frac{1+2}{2} = 1,5$)

- **NO₃⁻**

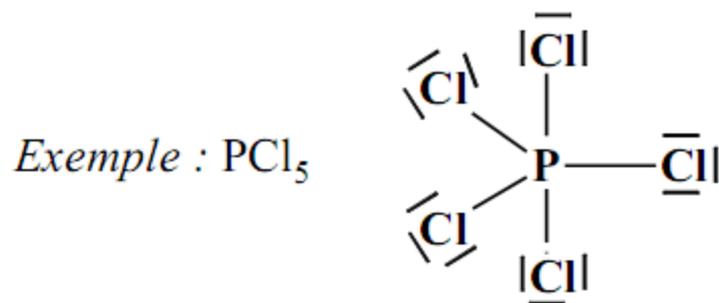


formes mésomères ou limites

- **Octet étendu et hypervalence : non respect de la règle de l'octet.**
 - Pour les éléments de la deuxième période \Rightarrow la règle de l'octet est respectée.
Exceptions : le béryllium Be dans BeCl_2 ou le bore B dans BF_3 .



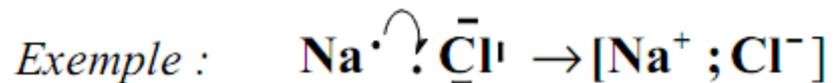
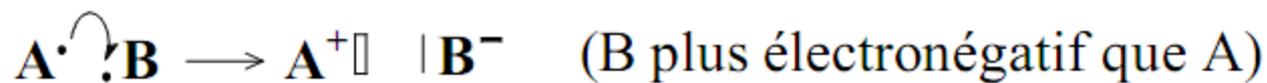
- Pour les autres éléments de la classification périodique : la règle de l'octet n'est pas toujours respectée : extension de l'octet \Rightarrow Hypervalence.



3) Liaison ionique : ΔEN grand > 2 (EN = électronégativité).

Condition : une très forte différence d'électronégativité entre les deux atomes.

Il y a un transfert total d'un ou de plusieurs électrons de l'élément le moins électronégatif vers l'élément le plus électronégatif \Rightarrow formation de deux ions :



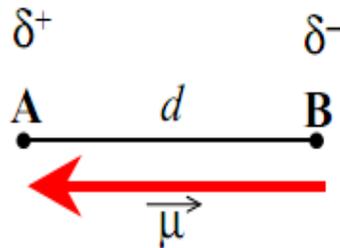
$$\text{EN} (\text{Cl}) = 3,1 ; \text{EN} (\text{Na}) = 0,9$$

4) Liaison covalente polaire dans un composé A-B.

A et B ont des électronégativités différentes :

⇒ déplacement du nuage électronique vers l'élément le plus électronégatif (*par exemple B*);

⇒ apparition de charges partielles δ^+ sur A et δ^- sur B.



Par convention, le vecteur $\vec{\mu}$ est orienté de la charge **négative vers la charge positive**.

⇒ apparition de moment dipolaire réel : $\|\vec{\mu}\| = |\text{charge}| \cdot \text{distance}$

$$\|\vec{\mu}\| = |e \cdot \delta| \cdot d$$

dans une **liaison covalente polaire**

Si la liaison est purement IONIQUE : $\Rightarrow \delta = 1 ; [A^+ ; B^-] \Rightarrow \mu_i = |e| \cdot d$ (en C.m)

$$\Rightarrow \mu_{\text{ionique}} \text{ (en C.m)} = \mu_i = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot d_{(\text{m})} = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot d_{(\text{\AA})} \cdot 10^{-10} = 1,6 \cdot 10^{-29} \cdot d_{(\text{\AA})}$$

or $1 \text{ Debye} = \frac{1}{3} \cdot 10^{-29} \text{ C.m} \Rightarrow \mu_i \text{ (en Debye)} = 1,6 \times 3 \cdot d_{(\text{\AA})} = 4,8 \cdot d_{(\text{\AA})}$

- **Détermination du pourcentage de caractère ionique (% i) d'une liaison covalente A-B polaire (A et B sont des éléments monovalents).**

Le pourcentage de caractère ionique (% i) d'une liaison A-B est lié à la valeur de δ :

- si $\delta = 0$: la liaison est covalente à 100 % \Rightarrow (% i) = 100 $\delta = 0$ %
- si $\delta = 1$: la liaison est ionique à 100 % \Rightarrow (% i) = 100 $\delta = 100$ %

Comme : $\mu_{\text{réel}} = |\delta \cdot e| \cdot d$ on en déduit : $\delta = \frac{\mu_{\text{réel}}}{|e| \cdot d} = \frac{\mu_{\text{réel}}}{\mu_i}$

$$(\% \text{ i}) = 100 \delta = \frac{\mu_{\text{réel}}}{\mu_i} \times 100$$

avec : $\mu_{\text{réel}} = \frac{(\% \text{ i})}{100} \cdot \mu_i$

Exemple : H-F

$$\mu_{\text{réel}} = 1,98 \text{ D} = 6,60 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$$

$$\mu_i = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot d_{(\text{m})} = 14,72 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$$

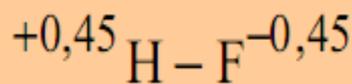
$$d = 0,92 \text{ \AA} = 0,92 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\mu_i = 4,8 \cdot d_{(\text{\AA})} = 4,42 \text{ D}$$

$$(\% i) = \frac{\mu_{\text{réel}}}{\mu_i} \times 100 = \frac{1,98}{4,42} \times 100 = 45 \%$$

$$\delta = 0,45$$

\Rightarrow



1.4. Limites et insuffisances du modèle de Lewis.

Le modèle de Lewis :

- permet d'interpréter d'une façon satisfaisante les mécanismes fondamentaux de formation et de rupture des liaisons.
- n'explique pas les propriétés magnétiques des molécules ou des ions moléculaires.
- n'apporte pas d'éléments sur l'orientation géométrique des liaisons, la différence de comportement entre les liaisons σ et les liaisons π .

2. Géométrie des édifices covalents. Règles de GILLESPIE.

Ce n'est pas une nouvelle théorie de la liaison, mais un procédé de raisonnement (simple et efficace) qui permet de prévoir de **façon qualitative** la géométrie des petites molécules covalentes. Ce modèle est basé sur **la répulsion des paires électroniques de la couche de valence**.

V. S. E. P. R.

(**V**alence **S**hell **E**lectron **P**air **R**epulsion)



A : atome central

X : atome lié à A

m : nombre d'atomes X liés à A

E : doublet libre autour de A

n : nombre de doublets libres autour de A

Règles de Gillespie

- 1) Tous les doublets (liants et libres) de la couche de valence de l'atome central A sont placés à la surface d'une sphère centrée sur le noyau.
- 2) Les doublets d'électrons se positionnent de telle sorte que les répulsions électroniques soient minimales (les doublets sont situés aussi loin que possible les uns des autres).

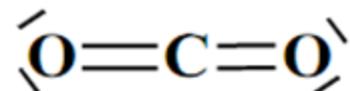
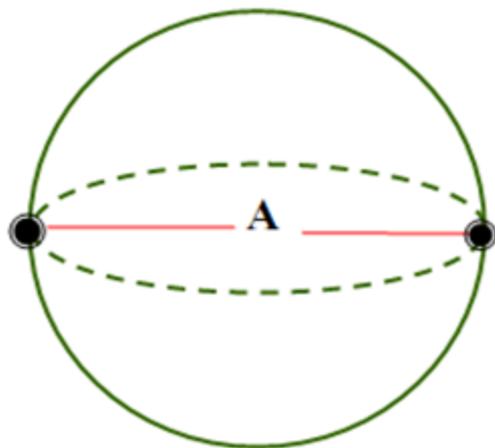


$m + n$	Géométries de base
2	linéaire
3	triangulaire plane
4	tétraédrique
5	bipyramide trigonale
6	octaédrique



Géométrie de base linéaire

Hybridation : sp



La géométrie adoptée est celle qui éloigne au maximum les deux doublets

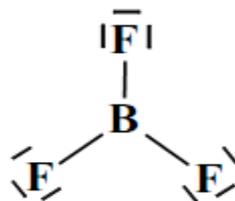
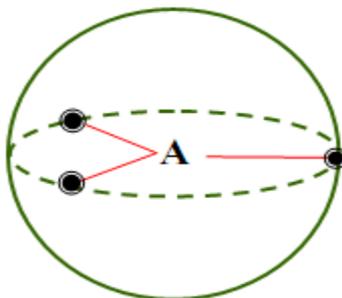
$$\Rightarrow \alpha = 180^\circ$$

Molécule linéaire



Géométrie de base triangulaire plane

Hybridation : sp^2



$$\alpha = 120^\circ$$

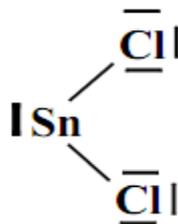
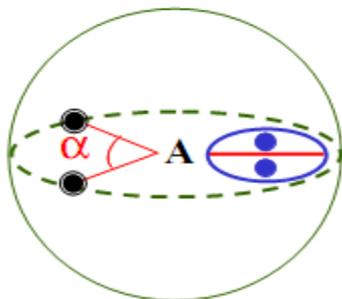
Molécule triangulaire plane

Exemple : BF_3



Hybridation : sp^2

$$\alpha < 120^\circ$$



Molécule coudée ou angulaire

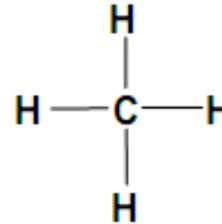
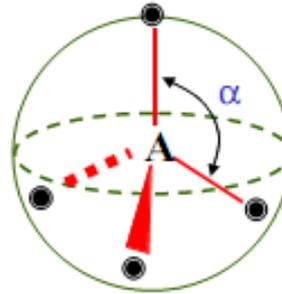
Exemple : $SnCl_2$

Un doublet libre E occupe un volume supérieur à celui d'un doublet liant au voisinage de l'atome central $\Rightarrow \alpha \searrow$; $\alpha < 120^\circ$

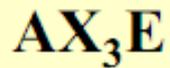
Géométrie de base tétraédrique



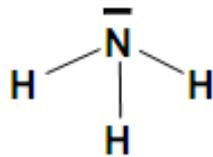
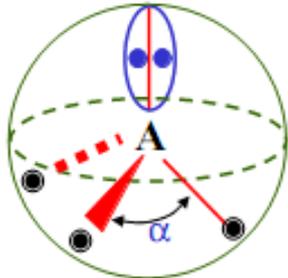
Hybridation : sp³



Exemple : **CH₄**
 $\alpha = 109^{\circ}28'$



Hybridation : sp³



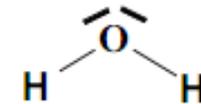
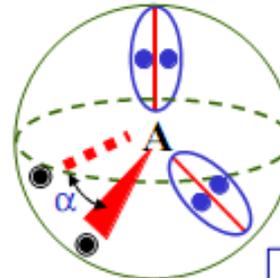
Pyramide
trigonale

$\alpha < 109^{\circ}28'$

Exemple : **NH₃**
 $\alpha = 107^{\circ}$



Hybridation : sp³



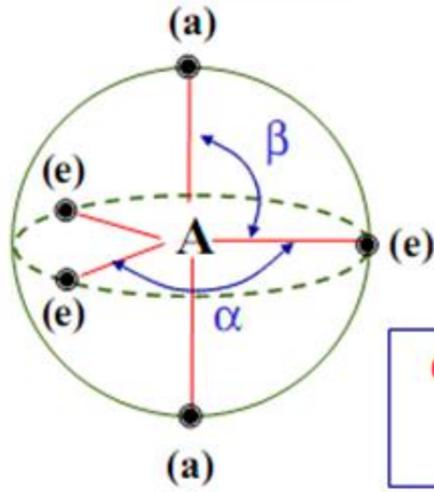
Molécule
coudée en forme de V
ou angulaire

$\alpha \ll 109^{\circ}28'$

Exemple : **H₂O**
 $\alpha = 104^{\circ}$

AX₅

Hybridation : sp^3d

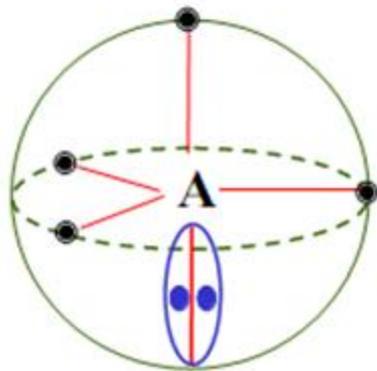


PF₅

Géométrie de base :
Bipyramide trigonale

$\alpha = 120^\circ$
 $\beta = 90^\circ$

(a) : axial
(e) : équatorial



AX₄E

Hybridation : sp^3d

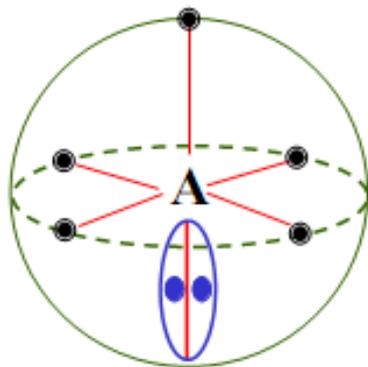
Exemple : **SF₄**

AX_6

Géométrie de base octaédrique (ex : SF_6)

AX_5E

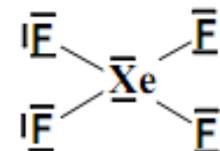
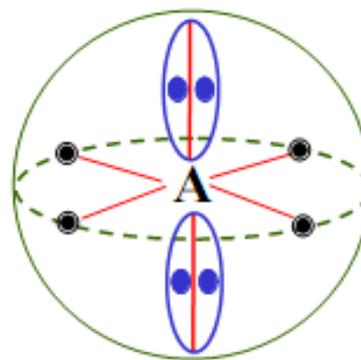
Hybridation : sp^3d^2



Pyramide à base carrée

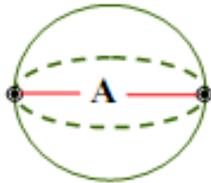
Exemple : BrF_5

AX_4E_2

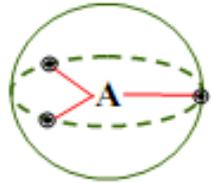


Molécule plane carrée

Exemple : XeF_4



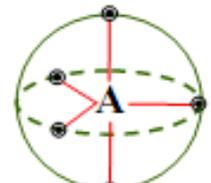
2 doublets AX_2
linéaire : $\alpha = 180^\circ$



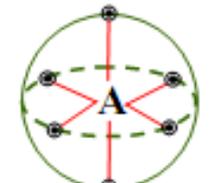
3 doublets AX_3
triangle plan : $\alpha = 120^\circ$, mais aussi AX_2E_1
 $\Rightarrow \alpha < 120^\circ$



4 doublets AX_4
tétraèdre : $\alpha = 109^\circ 28'$, mais aussi AX_3E_1 et
 $AX_2E_2 \Rightarrow \alpha < 109^\circ 28'$



5 doublets AX_5
 $\alpha = 120^\circ$, $\beta = 90^\circ$
bipyramide à base triangulaire, mais aussi :
 AX_4E_1 , AX_3E_2 et AX_2E_3



6 doublets AX_6
octaèdre : $\alpha = 90^\circ$,
mais aussi : AX_5E_1 , AX_4E_2 , AX_3E_3 et
 AX_2E_4

3. Théorie des orbitales moléculaires.

Méthode : C.L.O.A. : Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques.

3.1. Règles générales.

Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires.

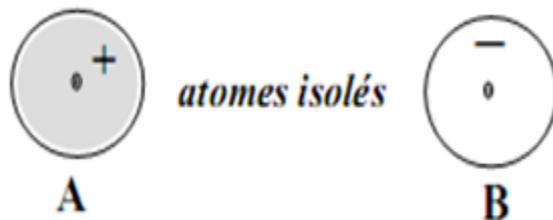
La répartition des électrons de la molécule dans les orbitales moléculaires suit les règles données pour les orbitales atomiques :

- remplissage prioritaire des niveaux d'énergie les plus bas (remplissage par énergie croissante);
- sur un même niveau : remplissage du plus grand nombre possible d'orbitales avec des spins parallèles (Règle de Hund).

- 1) Les orbitales moléculaires sont obtenues par **combinaison linéaire d'orbitales atomiques** :
 - d'énergies voisines ($\Delta E < 12 \text{ eV}$)
 - de symétries compatibles (**recouvrement non nul**)
- 2) Le nombre des orbitales moléculaires (O.M.) est égal au nombre des orbitales atomiques (O.A.) utilisées dans la combinaison linéaire.
- 3) Types d' O.M. :
 - O.M. liantes**
 - O.M. antiliantes**
 - O.M. non liantes**
- 4) Le nombre des électrons dans les O.M. est égal au nombre des électrons dans les O.A.

Combinaison des orbitales 1s dans H₂.

L'orbitale s est de symétrie sphérique



$1s(H_A) + 1s(H_B) \rightarrow \sigma_s$: recouvrement axial (σ) LIANT (fusion des lobes)

$1s(H_A) - 1s(H_B) \rightarrow \sigma_s^*$: recouvrement axial (σ^*) ANTILIAN (pas de fusion des lobes)

Combinaison des orbitales 1s dans H₂.

L'orbitale s est de symétrie sphérique.

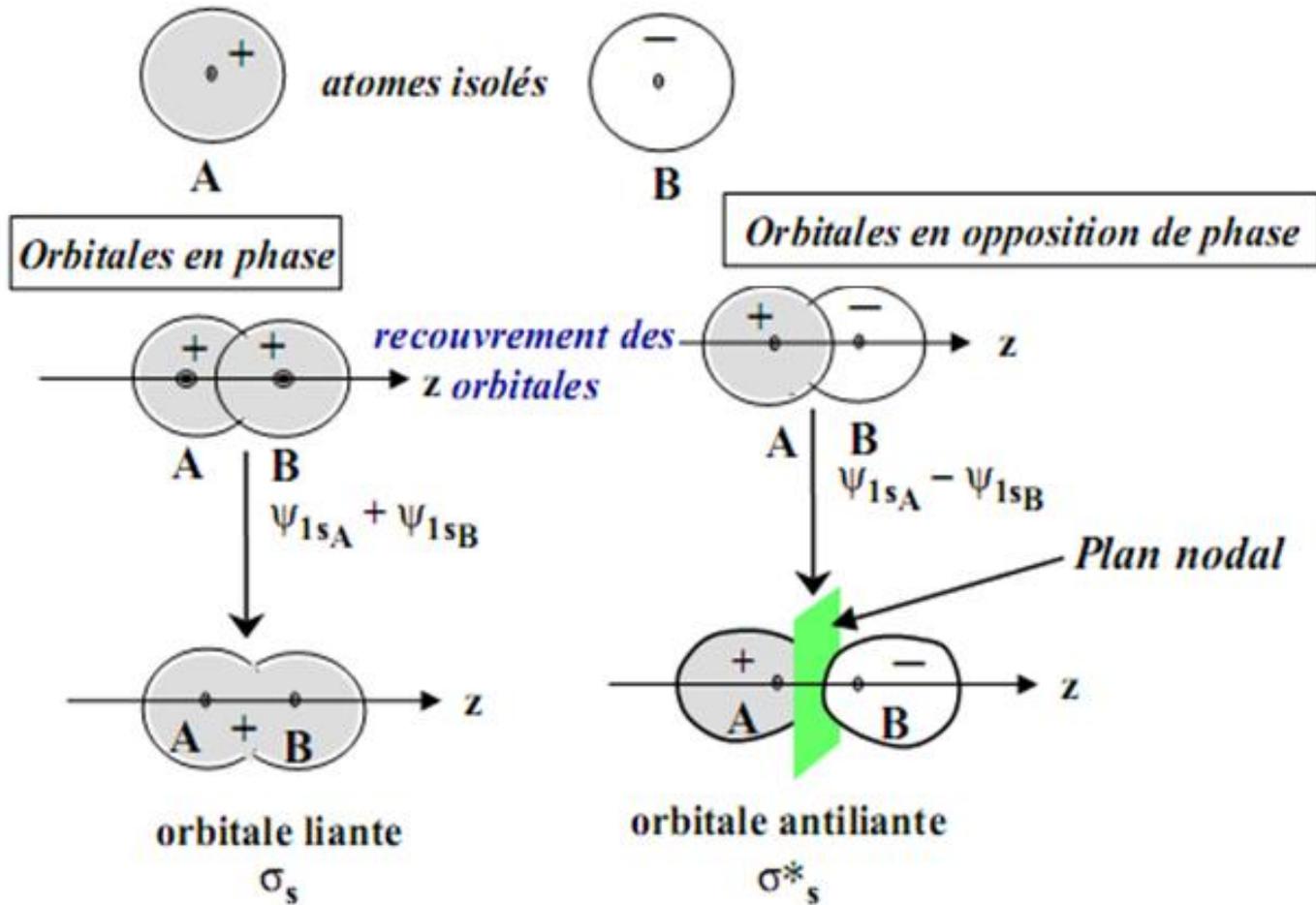
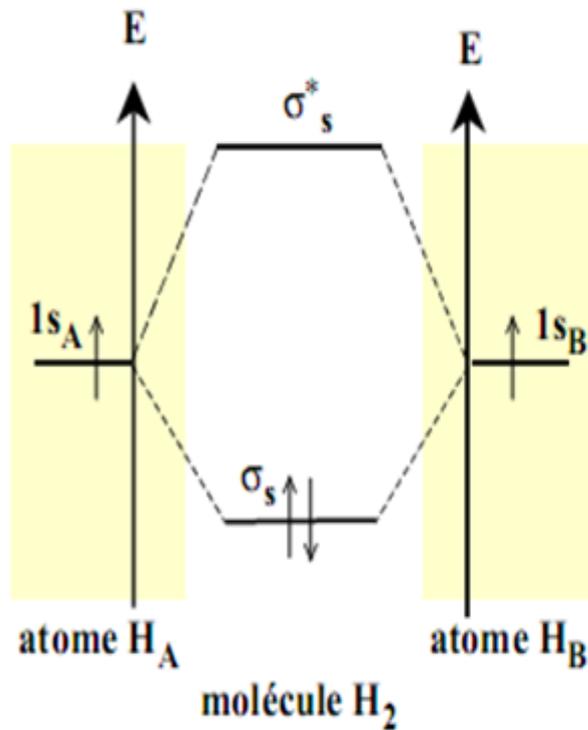


Diagramme des orbitales moléculaires de H₂.

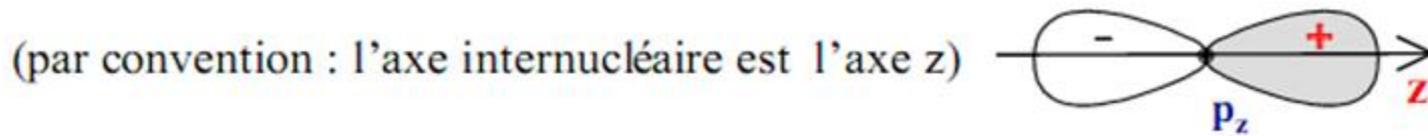


σ_s : orbitale moléculaire liante
 σ_s^* : orbitale moléculaire antiliante

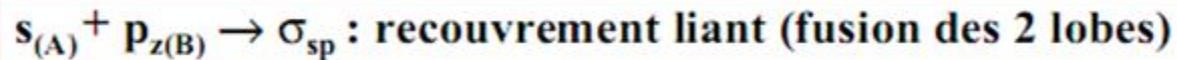
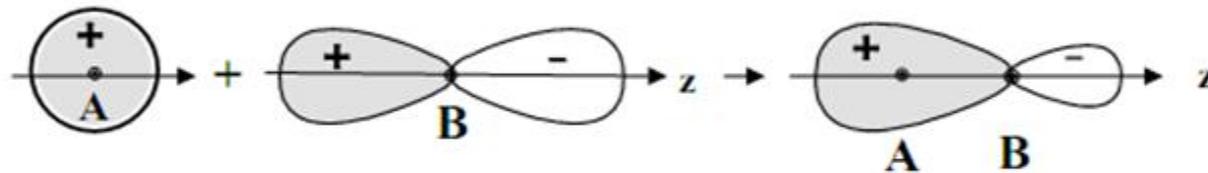
- Configuration électronique de H₂ : $\sigma_s^2, \sigma_s^{*0}$
- Indice de liaison N_l
 $N_l = 1/2 (\text{nb } e^- \text{ OM liantes} - \text{nb } e^- \text{ OM antiliantes})$
 $N_l = 1/2 (n - n^*) = 1/2 (2 - 0) = 1$

Combinaison des orbitales s et p .

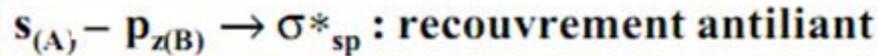
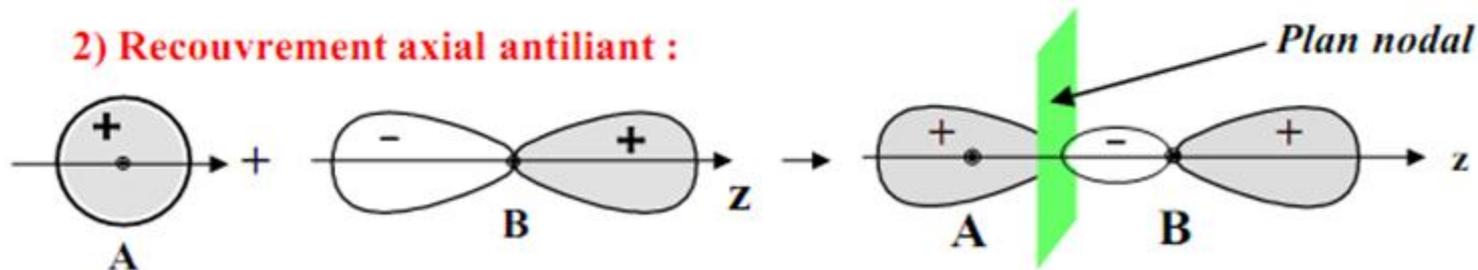
Recouvrement axial d'une orbitale s d'un atome A et d'une orbitale p_z d'un atome B.



1) Recouvrement axial liant :



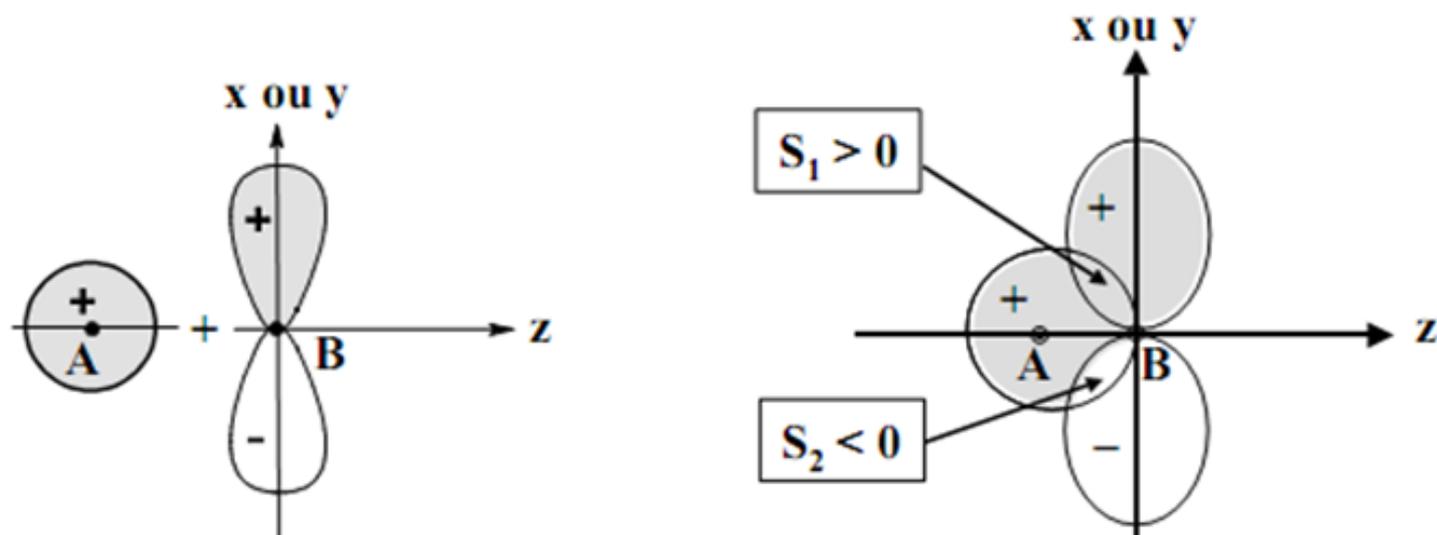
2) Recouvrement axial antiliant :



Recouvrement entre une orbitale s et une orbitale p_x ou p_y .

$s(A) + p_{x,y}(B) \rightarrow$ rien (pas de recouvrement)

(les symétries des O.A. ne sont pas compatibles)



L'intégrale de recouvrement : $S = S_1 + S_2 = 0$
 \Rightarrow recouvrement NUL (non liant)

Application : cas du fluorure d'hydrogène HF.

1) Données : $E_{1s}(\text{H}) = -13,6 \text{ eV}$; $E_{2s}(\text{F}) = -43 \text{ eV}$; $E_{2p}(\text{F}) = -20 \text{ eV}$

2) Combinaisons linéaires des O.A. :

- pas de combinaison linéaire entre $1s(\text{H})$ et $2s(\text{F})$, car $\Delta E > 12 \text{ eV}$
- pas de combinaison entre $1s(\text{H})$ et $2p_x$ ou $2p_y(\text{F})$, car le recouvrement est nul
- combinaison linéaire entre $1s(\text{H})$ et $2p_z(\text{F})$
 - $\Delta E = 6,4 \text{ eV}$
 - recouvrement axial non nul (recouvrement possible)

3) Le nombre des O.M. = le nombre des O.A. = 2

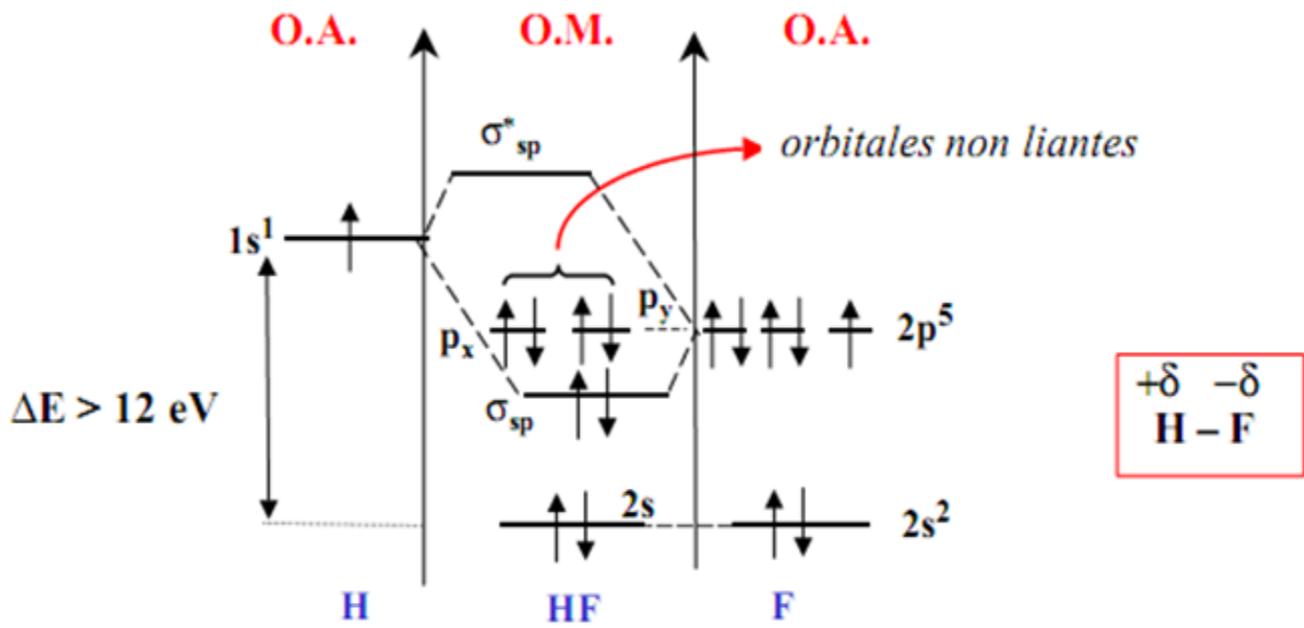
$1s(\text{H}) + 2p_z(\text{F}) \rightarrow \sigma_{sp}$: recouvrement liant

$1s(\text{H}) - 2p_z(\text{F}) \rightarrow \sigma_{sp}^*$: recouvrement antiliant

Diagramme d'énergie des O.M. de HF.

Données en eV :
 $E_{1s}(H) = -13,6$; $E_{2s}(F) = -43$; $E_{2p}(F) = -20$

\Rightarrow Pas de combinaison linéaire entre $1s(H)$ et $2s(F)$, car $\Delta E > 12$ eV



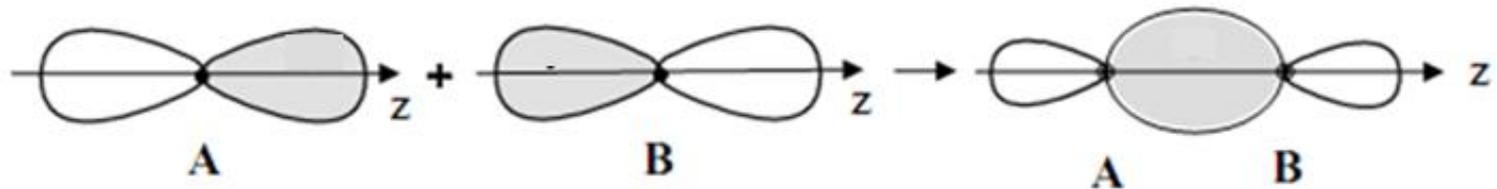
Configuration électronique : ... / $2s^2, \sigma_{sp}^2, (p_x^2, p_y^2), \sigma_{sp}^{*0}$

Indice de liaison $N_l = \frac{2-0}{2} = 1$

Combinaison des orbitales p_x , p_y , p_z

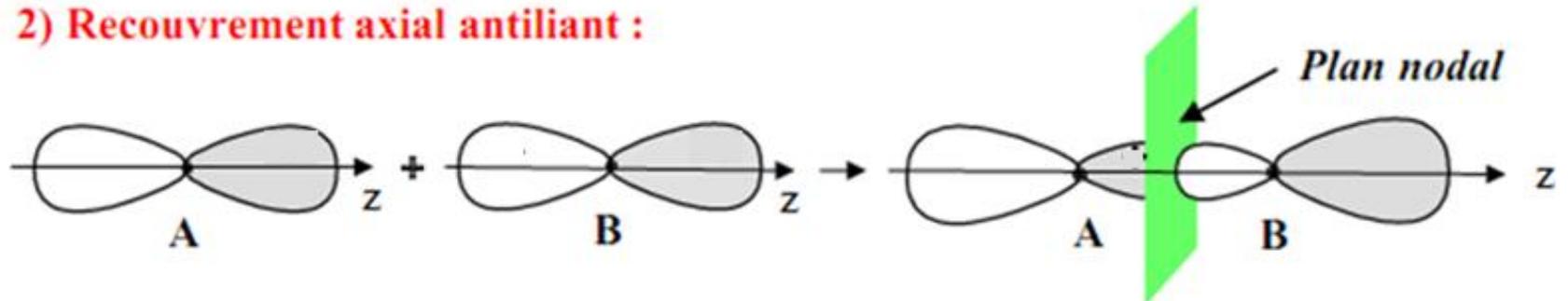
Recouvrement axial de deux orbitales p_z appartenant à 2 atomes A et B.

1) Recouvrement axial liant :



$p_z(A) + p_z(B) \rightarrow \sigma_z$: recouvrement axial LIANT (fusion de 2 lobes)

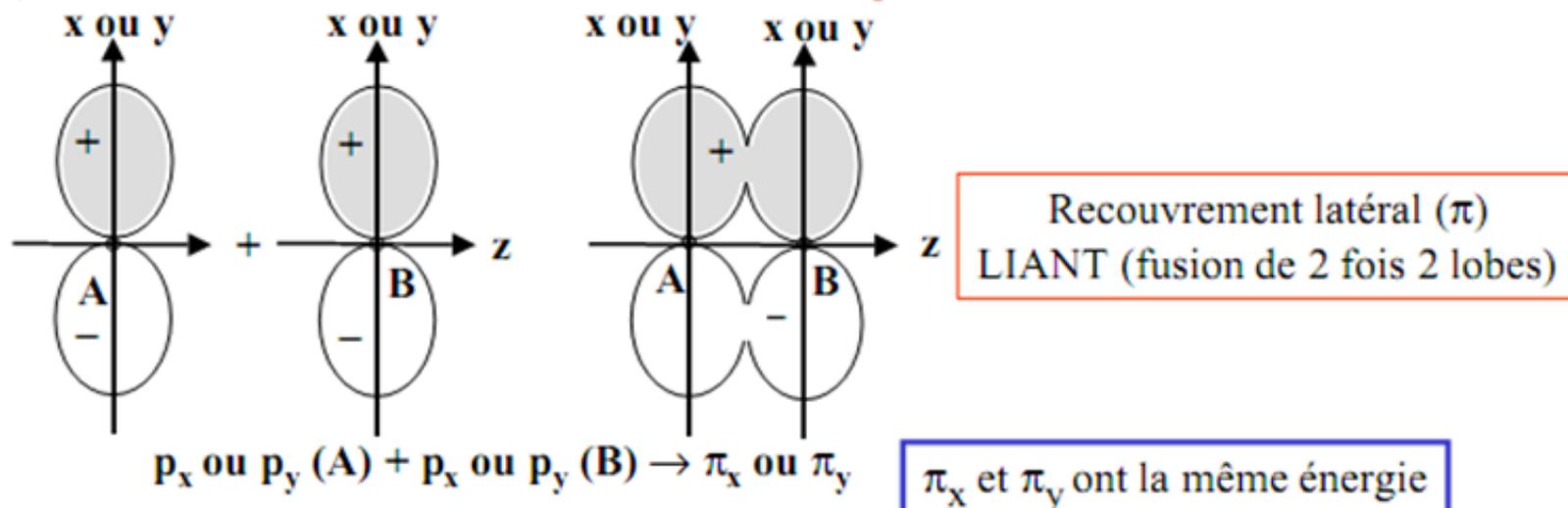
2) Recouvrement axial antiliant :



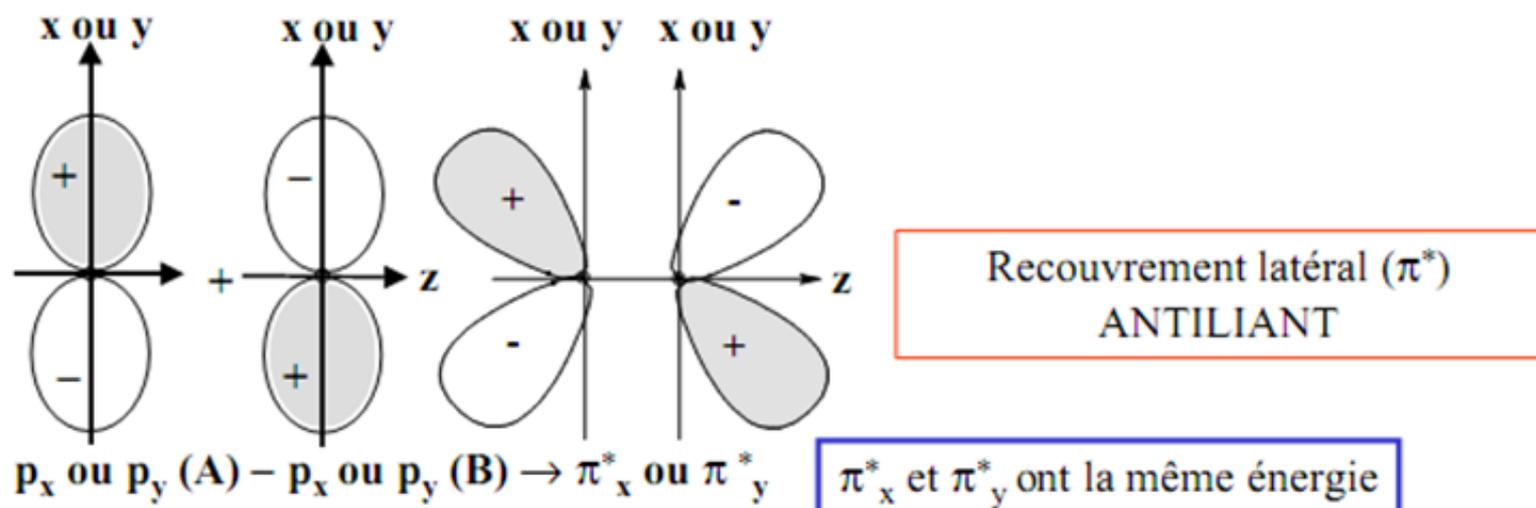
$p_z(A) - p_z(B) \rightarrow \sigma_z^*$: recouvrement axial ANTILIANT (pas de fusion de lobes)

Recouvrement latéral de deux orbitales p_x ou p_y appartenant à 2 atomes A et B.

1) Recouvrement latéral liant entre 2 orbitales parallèles.



2) Recouvrement latéral antiliant entre 2 orbitales parallèles.



Applications.

Dioxygène : O_2

1) On s'intéresse uniquement aux O.A. de valence des deux atomes O_A et O_B (2s et 2p).

2) Données : $E_{2s}(O) = -34 \text{ eV}$; $E_{2p}(O) = -17 \text{ eV}$

3) Le nombre des O.M. = le nombre des O.A. = 8

• $2s(O_A) \pm 2s(O_B) \rightarrow \sigma_s \text{ et } \sigma_s^*$ (Recouvrement axial liant et antiliant)

• $2p_x(O_A) \pm 2p_x(O_B) \rightarrow \pi_x \text{ et } \pi_x^*$
(Recouvrement latéral liant et antiliant)

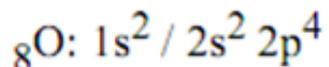
• $2p_y(O_A) \pm 2p_y(O_B) \rightarrow \pi_y \text{ et } \pi_y^*$

• $2p_z(O_A) \pm 2p_z(O_B) \rightarrow \sigma_z \text{ et } \sigma_z^*$ (Recouvrement axial liant et antiliant)

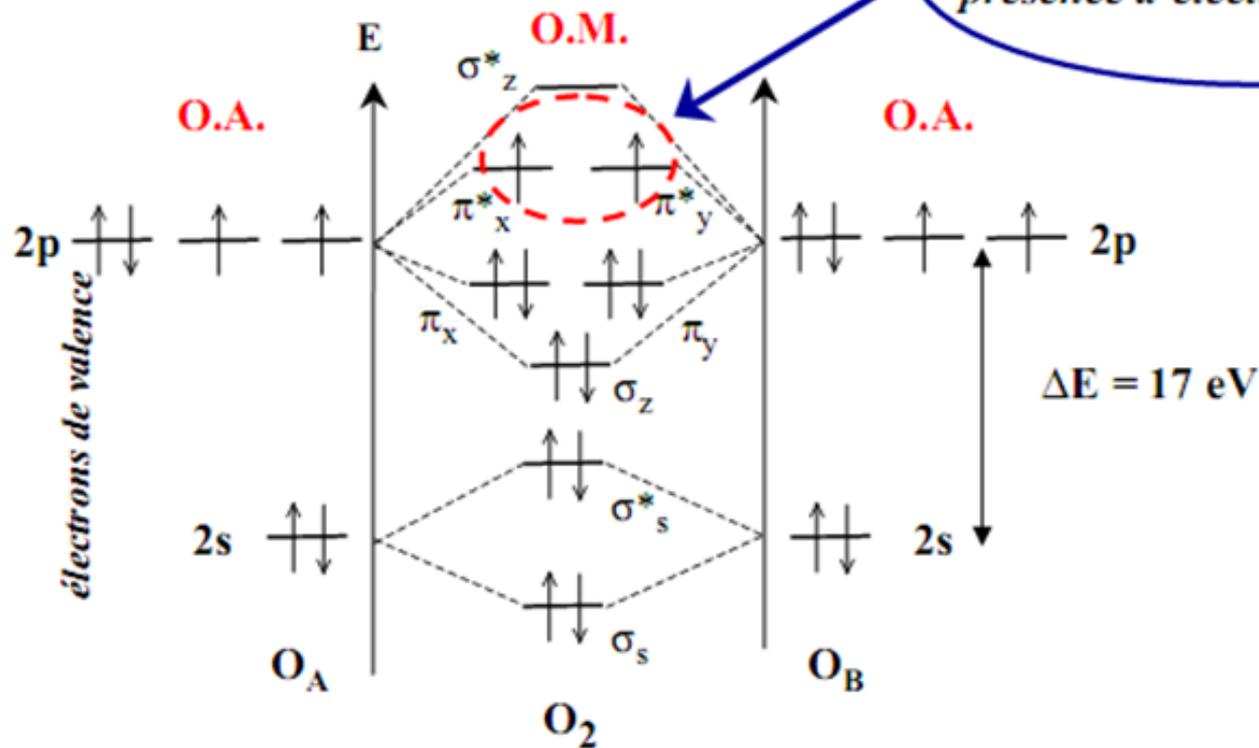
4) Ordre énergétique :

$$\sigma_s < \sigma_s^* < \sigma_z < \pi_x = \pi_y < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^*$$

Diagramme d'énergie des O.M. de O₂ :



*Molécule paramagnétique :
présence d'électrons célibataires*



Configuration électronique de la molécule O₂ :
 $\sigma_s^2, \sigma_s^{*2}, \sigma_z^2, (\pi_x^2, \pi_y^2), (\pi_x^{*1}, \pi_y^{*1}), \sigma_z^{*0}$

Indice (ou ordre) de liaison :

$$N_l = \frac{\text{nb électrons O.M. liantes} - \text{nb électrons O.M. antiliantes}}{2}$$

Dans O_2 l'indice de liaison est : $N_l = \frac{8 - 4}{2} = 2$

Lorsque l'indice de liaison N_l augmente :

- ⇒ 1 - l'énergie de dissociation E_{diss} de la liaison augmente
- ⇒ 2 - la distance interatomique (longueur de liaison) diminue

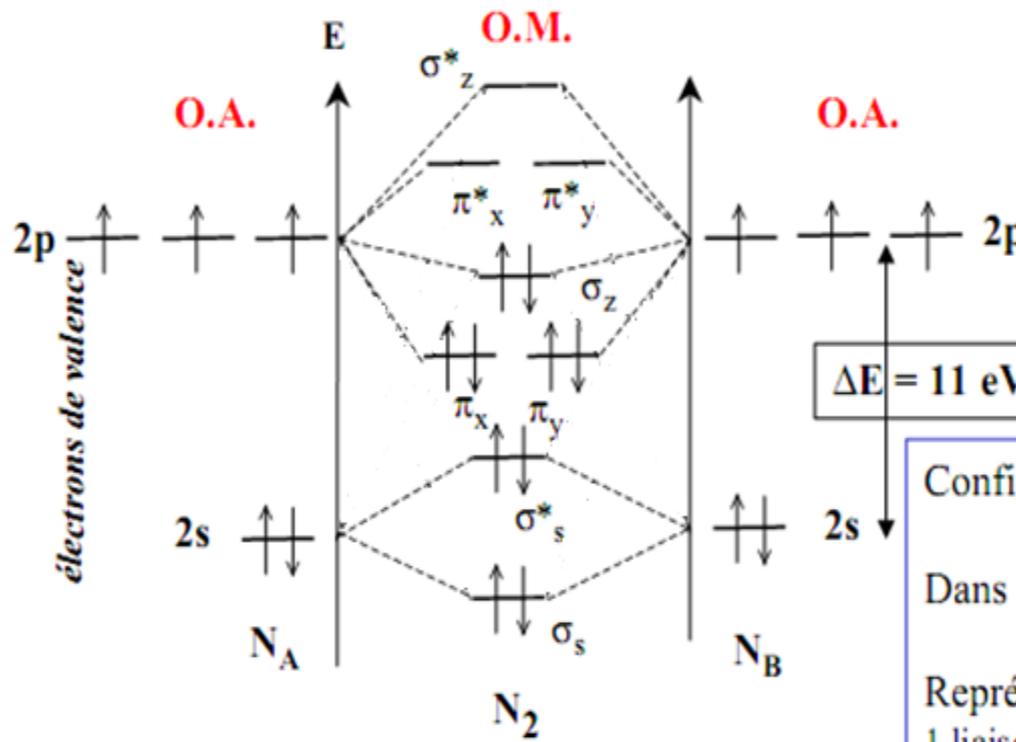
Molécule	N_l	E_{diss} (kJ.mol ⁻¹)	Longueur de liaison (Å)
F ₂	1	153	1,41
O ₂	2	494	1,21
O ₂ ⁺	2,5	652	1,12
N ₂ ⁺	2,5	853	1,12
N ₂	3	945	1,10

Diagramme d'énergie des O.M. de N₂.

Azote : Z = 7 : 1s² / 2s² 2p³

Données :

$$E_{2s}(\text{N}) = -26 \text{ eV} ; E_{2p}(\text{N}) = -15 \text{ eV}$$



$$\Delta E_{(2p/2s)} = 11 \text{ eV}$$

recouvrement entre 2s et 2p_z

$$E(\pi_x, \pi_y) < E(\sigma_z)$$

$$\Delta E = 11 \text{ eV}$$

Configuration : $\sigma_s^2, \sigma_s^{*2}, (\pi_x^2, \pi_y^2), \sigma_z^2$

Dans N₂ : indice de liaison : $N_l = \frac{8-2}{2} = 3$

Représentation de Lewis : $|\text{N} \equiv \text{N}|$
1 liaison σ_z axiale, 2 liaisons π latérales

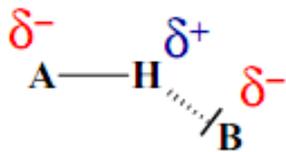
N₂: molécule Diamagnétique

Energie (eV)
des orbitales atomiques de valence
de quelques éléments

	2s	2p	3s	3p
N	-26	-15	-	-
O	-34	-17	-	-
F	-43	-20	-	-
P	-	-	-19	-11
S	-	-	-24	-12
Cl	-	-	-29	-14

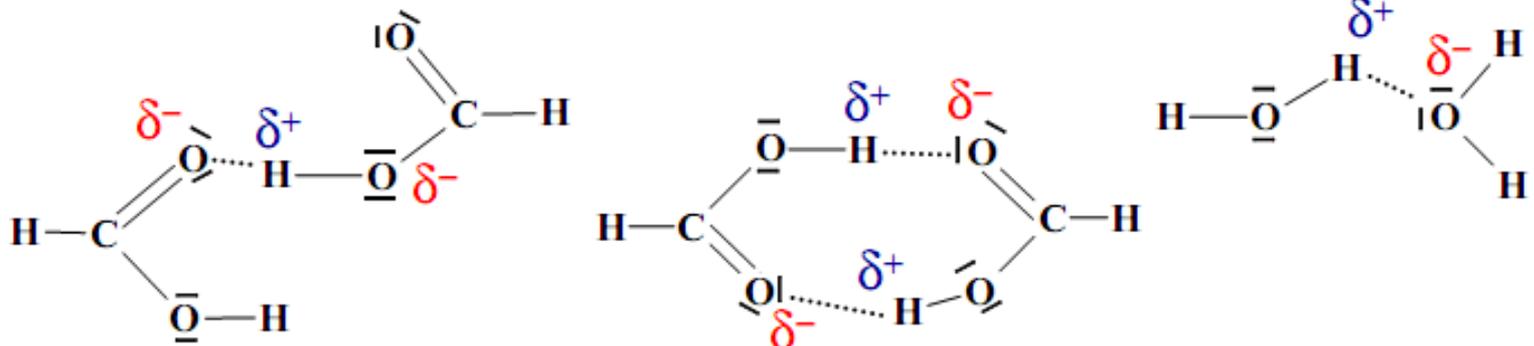
4. Interactions faibles.

4.1. Liaison Hydrogène : $E \sim 10 \text{ à } 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$

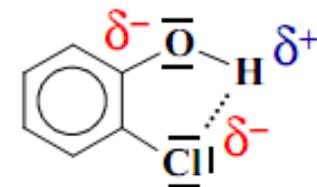


A : élément plus électronégatif que H
B : élément électronégatif avec un doublet libre
(halogènes ; O ; N ; etc...)

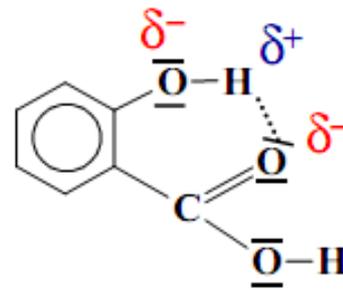
• Liaisons Hydrogène **inter**moléculaires :



• Liaisons Hydrogène **intra**moléculaires :



*ortho*chlorophénol



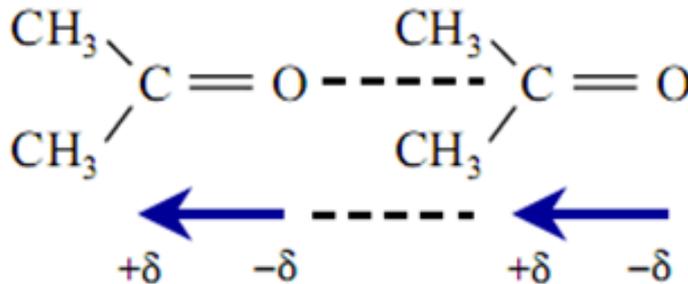
*acide ortho*hydroxybenzoïque

Interactions de Van der Waals : $E \sim 0$ à 20 kJ.mol^{-1} .

Trois types :

a) Interactions de Keesom (entre dipôles permanents).

- Entre deux molécules ayant un moment dipolaire permanent.



T° ébullition acétone = 56°C

T° C_4H_{10} (butane) = $-0,5^\circ\text{C}$

(le butane et la propanone ont des masses molaires voisines)

b) Interactions de Debye (entre un dipôle permanent et un dipôle induit).

c) Interactions de London (entre un dipôle instantané et un dipôle induit).

