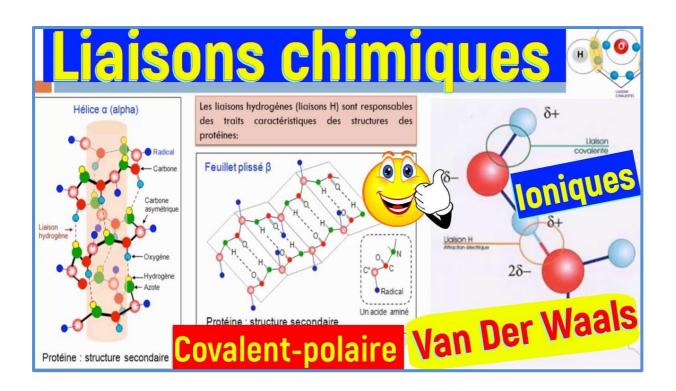


Chapitre V: La liaison chimique

- 1.5. Liaison chimique:
 - 1.5.1. Introduction: liaisons fortes et liaisons faibles
 - 1.5.2. Représentation de la liaison chimique : Diagramme de Lewis
 - 1.5.3. Différent types de liaisons fortes (liaison covalente, liaison ionique, liaison métallique)
 - 1.5.4. Caractère ionique d'une liaison covalent
 - 1.5.5. Géométrie des molécules : Théorie V.S.E.P.R (Règle de Gillespie)



Dr: ZAABAT. N

Année universitaire: 2024-2025

Chapitre V: La liaison chimique



Partie I : Type de Liaisons (fortes, faibles) et représentation de Lewiss 1-Introduction

Les atomes sont rares à l'état libre dans la nature, ils s'associent (se combinent) entre eux pour former ce qu'on appelle les molécules (former des liaisons chimiques par la mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons,).

Exemple : La molécule H2O est constituée de 2 atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène.

Pourquoi la molècule He2 n'existe pas

Le but de la formation des liaisons chimiques entre les atomes c'est d'acquérir la structure électronique la plus stable qui est celle du gaz rare le plus proche dans la classification périodique.

Les liaisons sont classées en fonction de l'énergie qu'il faut mettre en œuvre pour les rompre, ce qui conduit à distinguer les liaisons fortes et les liaisons faibles.

Les liaisons formées entre les atomes dans une molécules sont des **liaisons fortes intramoléculaires** (liaison covalente, liaison ionique, liaison métalliques).

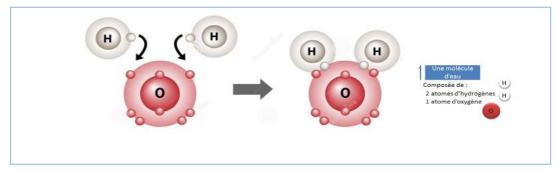
Des liaisons faibles intermoléculaires existent entre les molécules (liaisons hydrogène).

2 -Définition d'une liaison chimique:

La liaison chimique est le phénomène physique qui lie les atomes entre eux en échangeant ou partageant un ou plusieurs électrons.

Les électrons de valence sont les responsables de la formation d'une liaison chimique dans le but de donner à chaque atome lié une structure stable pour respecter la règle de l'octet (8 électrons dans la couche externe).

Exemple: H2O



3-Les liaisons fortes : (liaisons intramoléculaires ou interatomiques)

Les liaisons intramoléculaires se calassent en différents types :

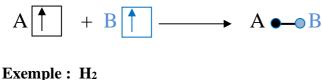
- -Liaison covalente simple et multiple
- -Liaison covalente pure
- -Liaison covalente polarisée
- -Liaison dative
- -Liaison ionique
- -Liaisons métallique

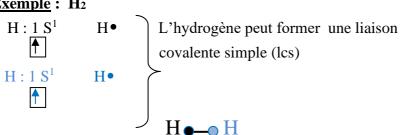
3-1-La liaison covalente:

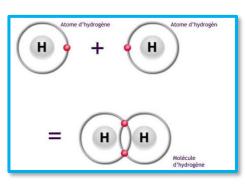
Une liaison covalente est une liaison dans laquelle deux électrons de valence ou plus sont partagés entre deux atomes A et B.. Les liaisons covalentes(externes) sont stable car les atomes lié en partageant des électrons adoptent une structure périphérique identique à celle des gaz rares : ns² np⁶.

3-1-a-<u>Liaison covalente simple</u>:

Une liaison dont deux atomes A et B partagent deux électrons de leur couche externe (chaque atome apporte un électron). En générale, les deux atomes A et B apportent chacun un électron célibataire à la liaison chimique.







Exemple:

L'oxygène 8O : 1S²2S²2P⁴ 8O : [He] 2S²2P⁴

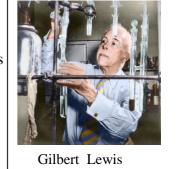
Six électrons sur la couche électronique externe. Il lui faut donc deux électrons pour la compléter. L'oxygène peut établir 2 liaisons covalentes simples.

<u>La représentation ou diagramme de Lewis</u> (Schéma de Lewis)

Ce schéma constitue une description symbolique de la structure électronique externe des atomes composants la molécule (la localisation des électrons sur ou entre les atomes de la molécule).

Selon la proposition de Gilbert N. Lewis :

- ♣ Un électron célibataire est représenté par un point : (A•)
- ♣ La liaison entre deux atomes ou doublet liant (L) (les deux électrons célibataires partagés entre deux atomes pour former une liaison) , est représenté par un tiret ou par un trait : (A— B)
- Le doublet non liant (NL :) ou doublet libre (est un doublet d'électrons de valence qui n'est pas impliqué dans une liaison covalente) est représenté par un trait : (A)

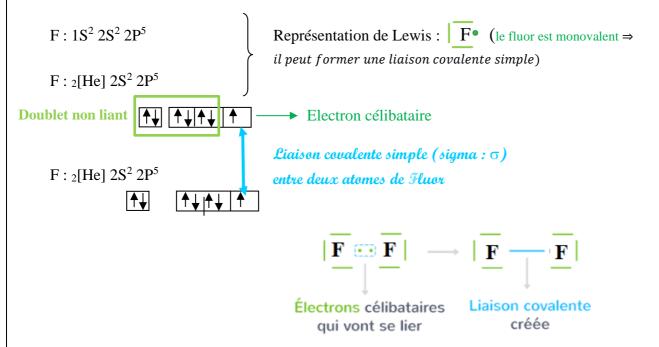


• Représentation de Lewis d'un élément ou d'un atome (diagramme de Lewis)

Le diagramme de Lewis est la représentation d'un élément par son symbole entouré par les électrons de de la couche externe (Electrons de valence)

Exemple:

Exemple: Représentation de la molècule **F**₂



• Représentation de Lewis d'une molécule polyatomiques (diagramme de Lewis)

Le diagramme de Lewis également connu sous le nom de structure de Lewis , est un schema qui représente la structure électronique d'une molecule en montrant comment les atomes sont liés les uns aux autres par des liaisons covalentes et comment les électrons sont répartis autour des en utilisant les symboles (atome central entouré par les autres atomes liés par une liaison covalente).

Méthode permettant d'établir la représentation de Lewis d'une molécule :

Etape

· Ecrire le cortège et la configuration de chaque atome

Etape 2 Déterminer le nombre d'électrons de valence (Nv) pour chaque atome et les représenter par les cases quantiques en déduire le nombre des doublets liants dl (les liaisons que chaque atome peut former).

Etape

·Representer chaque atome selon Lewis (distribuer les doublets non liants et les électrons célibataires autour de chaque atome)

Etape

·Identifier l'atome central,

Etape 5 ·Construire le diagramme de Lewis avec les diverses liaisons unissant l'atome central aux autres atomes (placer les atomes autour de l'atome central en respectant la formule de la molécule et le nombre de liaisons covalentes et les doublets non liants de chaque atome en respectant la régle de l'octet).

Remarque concernant l'étape 4

Choix de l'atome central A : le choix de l'atome central repose sur trois conditions à savoir :

- 1-On choisit l'atome dont le coefficient stœchiométrique est le plus petit. Sinon on passe à la deuxième condition.
- 2- On choisit l'atome dont le nombre d'électrons célibataires dans la couche de valence est le plus élevé sinon on passe à la troisième condition.
- 3- On choisit l'atome dont le numéro atomique Z est le plus élevé.

Remarque

Si deux atomes possèdent le même nombre d'électron de valence, l'atome central sera le moins électronégatif (sauf l'hydrogène).

Les éléments suivants sont classés selon l'électronégativité.

$$F > O > Cl > N > Br > I > S > C > H$$

 $\chi = 3.98 > 3.44 > 3.16 > 3.04 > 2.96 > 2.66 > 2.58 > 2.55 > 2.2$

Exemple

Représenter le modèle de Lewis de la molécule de l'amoniaque NH₃, en utilisant la méthode précédente :

Etape1: écrire le cortège el (un doublet non liant NL)

configuration de l'azote et de l'hydrogène

 $_{7}$ N: $1s^{2}$ $2s^{2}$ $2p^{3}$

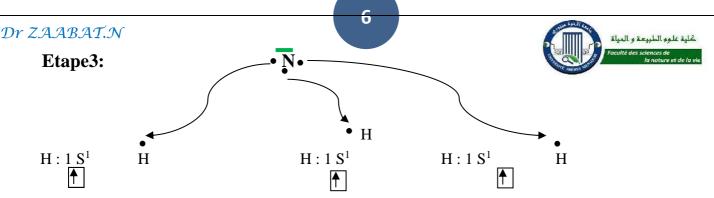
 $_{7}$ N : $_{2}$ [He] $2s^{2}$ $2p^{3}$

Etape2: 5 électrons de valence

3 èlectrons célibataires

N : l'Azote est trivalent

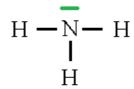
(trois liaisons covalentes simples)



1 électron de valence x3H= 3 liaison covalente simple avec 3 atomes d'hydrogène

Etape4 : L'atome central est l'Azote puisqu'il possède le plus grand nombre d'électron célibataire (3 électrons)

<u>Etape 5 : représentation de Lewis de la molécule (</u>Le respect de la règle du duet est assuré pour l'atome d'hydrogène par la présence du doublet liant, alors que l'azote respecte la règle de l'octet)



• La règle de l'octet :

Le mot octet signifie 8. Les atomes avec un nombre atomique $Z \ge 6$ tendent à se combiner de façon à avoir 8 électrons dans leur couche de valence pour ressembler à un gaz rare et ainsi acquérir une grande stabilité.



 $C1: 1s^2 2s^2 2p^5$

Cl: [He] 2s² 2p⁵



Cl (Chlore) possède 5 électrons sur la dernière couche électronique donc il lui faut 1 électron pour la compléter à 8 \Rightarrow Cl établit une liaison chimique de manière à acquérir un "octet" (8 e-) sur sa couche externe



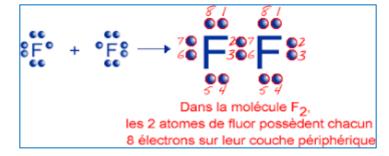
Chaque atome de Cl est entouré par 8 électrons)

Exemple : la molécule F₂

 $F: 1S 2S^2 2P^5$

 $F: {}_{2}[He] 2S^{2} 2P^{5}$

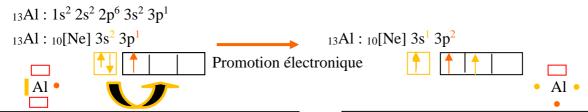
 $F \bullet$ (le fluor est monovalent \Rightarrow il peut former une liaison covalente simple)





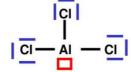
Les exceptions de la régle de l'octet :

Dans certaines molécules, il peut y avoir un atome qui ne respecte pas la règle de l'octet comme le Phosphore (P), l'Aluminium (Al) et le Souffre (S).



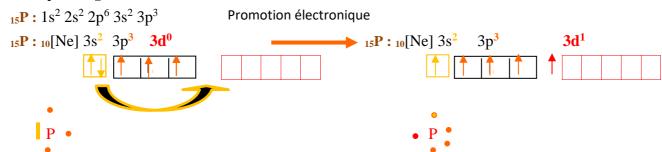
Al possède 3 électrons de valence (un doublet non liant et un électrons célibataire) mais dans la molécule AlCl₃ l'Aluminium doit former **trois liaisons covalentes simples** avec trois atomes monovalents.

Après une promotion électronique Al possède 3 électrons célibataires donc il peut établir **trois liaisons covalentes simples** avec trois atomes de Cl monovalents.



Al est entouré par 6électrons

Exemple PCl₅

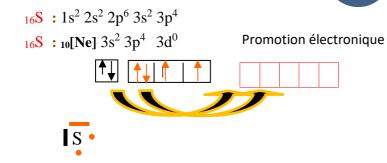


Le phosphore (P) possède 5 électrons de valence (un doublet non liant et trois électrons célibataire) mais dans la molécule PCl₅, le phosphore doit former cinque liaisons covalentes simples avec cinque atomes monovalents.

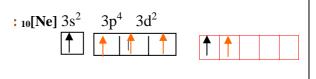
Après une promotion électronique le phosphore (P) possède 5 électrons célibataires et peut établir cinque liaisons covalentes simples avec cinque atomes de Cl monovalents.



P est entouré par 10 électrons

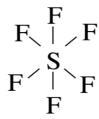


Le souffre (S) possède 5 électrons de valence (un doublet non liant et trois électrons célibataire) mais dans la molécule SF₆, le phosphore doit former six liaisons covalentes simples avec six atomes monovalents (F).





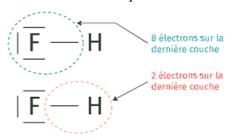
Après une promotion éléctronique le souffre (S) possède 6 électrons célibataires donc le souffre établit six liaisons covalentes simples avec les six atomes de fluor (F).



S est entouré par 12 électrons

Remarque

L'hydrogène cherche à s'entourer de 2 électrons et on parle ici d'un duet au lieu d'octet

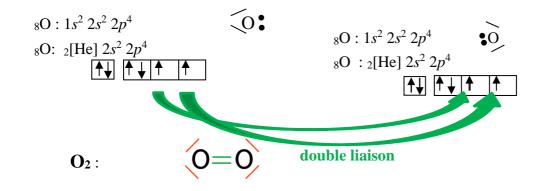


3-1-b- <u>La liaison covalente multiple</u>:

C'est le partage de plusieurs électrons entre deux atomes (c'est-à- dire chaque atome apporte plus d'un électron (deux ou trois) pour former une **double** ou une **triple** liaison.

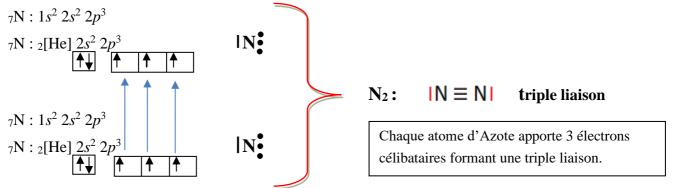
Exemple: molecule dioxygène (O_2)

Le premier atome d'oxygène apporte deux éléctrons et le deuxième atome d'oxygène apporte deux électrons pour former une double liaison.



Exemple: la molecule diazote (N_2)

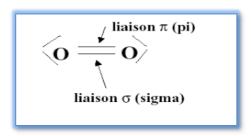




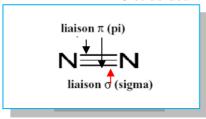
Remarque:

 \bullet Une liaison covalente simple est une liaison de type σ exemple : H-H (la liaison entre H et H est une liaison σ (sigma)

• Une double liaison est constituée d'une liaison σ et d'une liaison π (pi)



• Une triple liaison est constituée d'une liaison σ et de deux liaisons π (σ +2 π)



 \clubsuit La liaison σ est plus forte que la liaison π.

3-2-La liaison dative ou liaison semi-polaire:

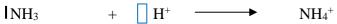
C'est une liaison entre deux atomes A et B où un atome A (donneur) apporte un doublet électronique de sa couche de valence et un autre atome B(accepteur) qui possède une case vide de sa couche externe.

Exemple : NH₄⁺ (l'ion Amunium)



$$_{7}N: 1s^{2} 2s^{2} 2p^{3}$$
 $_{7}N: _{2}[He] 2s^{2} 2p^{3}$
 $_{1}N$
 $_{1}$
 $_{2}H^{+}: 1s^{0}$
 $_{1}N^{+}$

La couche externe de l'ion hydrogène est vide, il peut accepter deux électrons sur sa dernière couche. Selon Lewis l'ion H⁺ est représenté par une lacune électronique. En revanche, l'atome d'azote de la molécule possède un doublet électronique sur sa dernière couche



Liaison dative

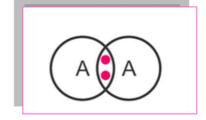
3-3-La liaison covalente pure et la liaison covalente polarisée

3-3-1-La liaison covalente pure : $\Delta \chi = 0$

La liaison covalente pure est formée entre deux atomes identiques A_2 ou B_2 (A=B) (même électronégativité, $\chi A=\chi B$). Les électrons de la liaison appartiennent autant à l'un qu'à l'autre atome (les deux électrons qui forment la liaison (doublet liant) se trouvent à mi-distance de chaque noyau atomique)

Exemple: H₂, F₂, Cl₂

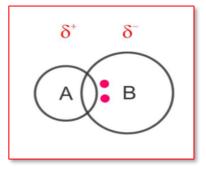
la répartition du nuage électronique entre les deux atomes est homogène.



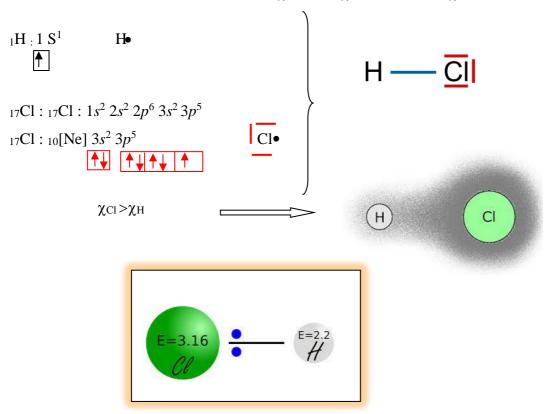
3-3-2-La liaison covalente polarisée ($\Delta \chi < 1,7$)

Résulte de la mise en commun de 2 électrons célibataires entre 2 atomes non-métaux A et B de faible différence d'électronégativité ($\Delta \chi < 1,7$). Les électrons de la liaison appartiennent plus à l'atome le plus électronégatif B (la densité électronique sera déplacée vers l'atome le plus électronégatif) qu'à l'autre atome A de faible électronégativité. Ceci a pour conséquence de faire apparaître une charge partielle δ sur chaque atome.

L'atome B porte une charge negative partielle $(-\delta)$, alors que l'atome A porte une charge positive partielle $(+\delta)$ (dipôle électrique).



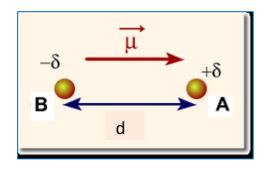
Exemple: Chlorure d'hydrogène HCl $(\chi_{H}=2,2;\chi_{Cl}=3,16) \Rightarrow \Delta\chi=0.96$ <1.7



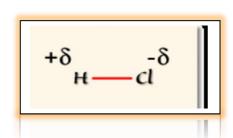
3-3-3 Le moment dipolaire de la liaison covalente polarisée

Le moment dipolaire associé à une liaison covalente polarisée A-B est une grandeur vectorielle noté µ et orienté de la charge partielle négative vers la charge partielle positive.

Sa valeur s'exprime en Debye (symbole D), elle est proportionnelle à la valeur des charges partielles ainsi qu'à la distance qui les séparant.



$$\mu = q \cdot d_{A-B} = \delta$$
 .e. dA-B



 μ : moment dipolaire électrique. Il s'exprime en C.m (Coulomb. mètre) et souvent en Debye (D) avec $1D = 3,33.10^{-30}$ C.m.

q : la charge partielle portée par l'atome (unité : Coulomb).

0 < q < e e : la charge de l'électron $e = 1,6.10^{-19}$ C.

dA-B: la longueur de la liaison en (m) (1 A⁰ (Angström)= 10⁻¹⁰ m (métre)).

 δ : la charge partielle ($0 < \delta < 1$).

Remarque

Le moment dipolaire totale μ total d'une molécule polyatomique est la somme vectorielle des moments dipolaires des liaisons constituant la molécule c'est à dire c'est la résultante des vecteurs des moments dipolaires de chacune des liaisons qui est représenté par la relation suivante

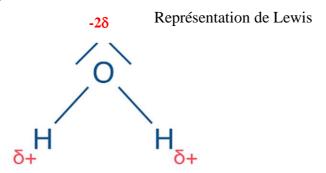
$$\mu_{\text{total}} = \mu_{\text{i x Cos}} \frac{\alpha}{2}$$

Exercice

Le moment dipolaire expérimentale de la molècule d'eau H_2O est 1,84D la longueur de la liaison est de $1A^{\circ}$ et l'angle α de la liaison est de 105° .

- 1- Donner la représentation de Lewis de cette molécule
- 2- Calculer le moment dipolaire de la liaison $OH(\mu_{OH})$
- 3- Quelle est la nature de la liaison O-H.

Correction:

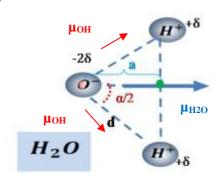


2- Les moments dipolaires des liaisons s'ajoutent vectoriellement, leur résultante est le **moment dipolaire total** des deux liaisons.

$$\mu_{H2O} = \mu_{OH1} + \mu_{OH2}$$

Pour en déterminer le module, on décompose chaque vecteur μ OH en ces deux composantes sur les axes x et y: Le moment dipolaire de la molécule est donc la résultante des deux composantes sur l'axe x. Son module est:

$$\mu_{\text{molécule d'eau}} = 2\mu_{OH}\cos(105^{\circ}/2)$$



Les composantes sur l'axe horizontale y, qui son de même module $\mu_{OH}sin(105^{\circ}/2)$ mais de sens opposés, s'annulent. Le moment dipolaire de la molécule est donc la résultante des deux composantes sur l'axe x

 $\mu_{\text{H2O}} = 2 \, \mu_{\text{OH}} \, \text{Cos} \, \frac{\alpha}{2}$ cette expression permet le calcul de μ_{OH}

$$\mu_{\text{OH}} = \frac{\mu \text{H2O}}{2 \cos \frac{\alpha}{2}} = 1,52D = 1,52D$$

Pour déterminer la nature de la liaison, il faut calculer la charge portée par chaque atome et d'en déduire le pourcentage ionique

$$\mu_{\text{H2O}} = \delta.\text{e.d} \implies \delta = \frac{\mu_{\text{H2O}}}{e.d} = \frac{1,52 \times 3,33 \times 10 - 30}{1,6.10^{-19} \times 10^{-10}} = 0,31 \implies \mathbf{0} < \mathbf{\delta} < \mathbf{1}$$
 la liaison est de nature covalente polarisée (partiellement ionique)

$$CI\% = \delta.100 = 31\%$$

La liaison est partiellement ionique à 31%

3-3-4 Le caractère ionique d'une liaison : noté CI%

Le caractère ionique d'une liaison « CI » est représenté par le pourcentage de caractère ionique partiel (% CI) qui mesure le pourcentage d'ionicité d'une liaison (à quel pourcentage cette liaison est ionique). C'est le rapport entre le moment dipolaire expérimental de la liaison et le moment dipolaire théorique de la liaison correspondante (dans le moment dipolaire théorique, la liaison est purement ionique (δ =1)).

$$CI\% = \frac{\mu r \acute{e}el}{\mu t \acute{h}\acute{e}o} \times 100$$

 $\mu_{\text{r\'eel}} = \mu_{\text{exp}}$: le moment dipolaire expérimental ou réel = δ .e.d_{A-B}

 $\mu_{\text{th\'eo}} = \mu_{\text{ionique}}$: le moment dipolaire théorique ou ionique = e.d_{A-B}

d_{A-B}: la longueur de la liaison A-B

CI%=
$$\frac{\mu \exp}{\mu t h\acute{e}o} \times 100 = \frac{\delta \cdot e \cdot d}{e \cdot d} \cdot 100 = \delta \cdot 100 \Rightarrow CI\% = \delta \cdot 100$$

Exemple:

On considère le bromure d'hydrogène HBr. Le moment dipolaire expérimentale de cette molécule est de 0,79 D et sa longueur de liaison est de 1,42A°.

- 1-Quel est le sens de polarisation dans cette molécule ? Justifier
- 2-Calculer le caractère ionique de la liaison HBr.
- 3- S'agit-il d'une liaison covalente apolaire, covalente polaire ou ionique

Correction

1-Le sens de dipôle : pôle négatif (Br) vers le pôle positif (H) puisque χ Br> χ H

2- CI%=
$$\frac{\mu exp}{\mu th\acute{e}o}$$
 x $100=\frac{\mu r\acute{e}el}{e.d}$ x $100=\frac{0.79\times3,33.10^{-30}}{1,6.10^{-19}\times1,42.10^{-10}}$ x $100=11\%$

3- CI% = $\delta \times 100 \Longrightarrow \delta = \frac{CI\%}{100} = 0$, 11 $0 > \delta > 1 \implies$ la liaison entre H et Br est covalente polarisée



3-4-La liaison ionique:

Une liaison ionique est un type de liaison chimique qui peut être formé entre deux atomes A(atome métallique) et B (atome non métallique)possédant une grande différence d'électronégativité (χ_B - $\chi_{A=}$ $\Delta\chi$ >1,7).

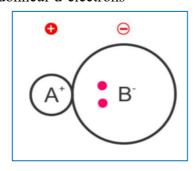
Il ya un transfert total d'un électron de l'atome le moins électronégatif A (qui devient un cation) vers l'atome le plus électronégatif B (qui devient un anion) ($\chi_{B}>\chi_{A}$).

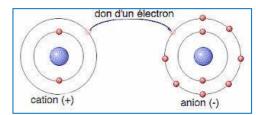
Δχ: la différence d'électronégativité entre l'atome A et l'atome B

 $\chi_{B\,et}\,\chi_{A\,:}\,l$ 'électronégativité de l'atome B et l'atome A respectivement .

L'atome B est un accepteur d'électrons

L'atome A est un donneur d'électrons





$$\chi_{\text{Cl}} > \chi_{\text{Na}}$$
 , $\chi_{\text{Cl}=3,16 \text{ et}}$ $\chi_{\text{Na}=0,93} \Longrightarrow \Delta \chi = 3,16-0,93 = \frac{2,23}{2} > 1,7$

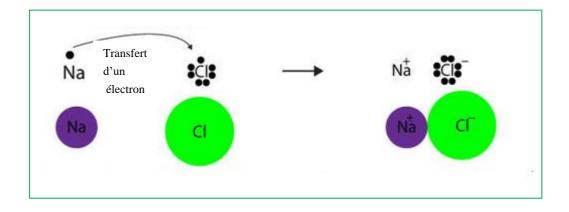
Exemple: NaCl

$$_{11}$$
Na : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ \longrightarrow_{11} Na⁺: $_{10}$ [Ne] $3s^0 = _{10}$ [Ne] =La structure électronique du gaz rare $_{11}$ Na: $_{10}$ [Ne] $3s^1$

17Cl:
$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$$

17Cl : $10[Ne] 3s^2 3p^6 = 18[Ar]$ =La structure électronique du gaz rare

17Cl : $10[Ne] 3s^2 3p^5$
17Cl • $10[Ne] 3s^2 3p^5$



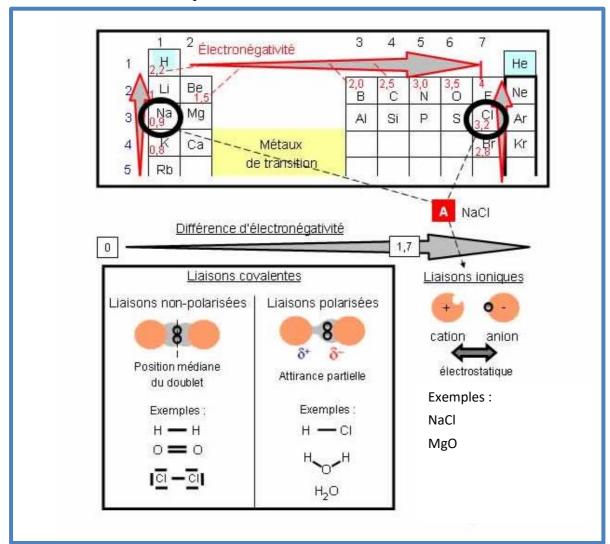
Remarque:

La liaison est purement covalente : $\delta=0$

La liaison covalente est polarisée : $0 < \delta < 1$

La liaison covalente est ionique : $\delta=1$



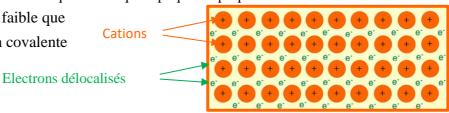


3-5 La liaison métallique

C'est un type particulier de liaison chimique qui se forme entre des atomes (d'un métal) d'électronégativités faibles et possédant peu d'électrons sur leur couche externe, mais elle ne peut se former que s'il y a un grand nombre de tels atomes. Ces derniers ont la tendance de rendre la liberté à leurs électrons de valence (perdent leurs électrons de valence) même s'il n'y a pas un autre atome pour les recueillir et devenir des cations .

Par exemple le fer est un métal , un grand nombre d'atomes de fer vont laisser un ou plusieurs électrons partir , ils deviennent des ions Fe²⁺ ou Fe+ , les électrons libérés sont délocalisés , ils forment une mer d'électrons dans laquelle beignent les cations Fe+ et Fe2+c'est cette structure constitué de cations métalliques entourés des électrons délocalisés qui constitue la liaison métallique et ceci qui explique les propriétés des métaux.

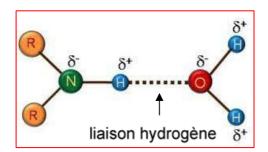
La liaison métallique est plus faible que la liaison ionique et la liaison covalente

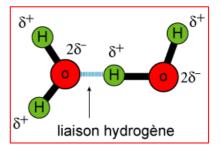


4-La liaison intermolèculaire

4-1 La liaison hydrogène

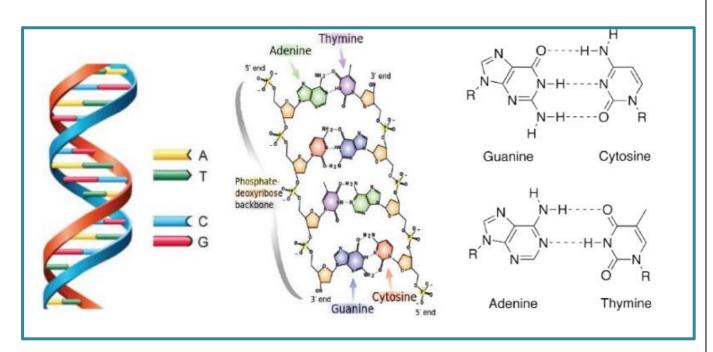
La liaison hydrogène (pont hydrogène) s'établit entre un atome d'hydrogène lié à un atome fortement électronégatif (comme O, F, N et Cl : un donneur) de la première molécule et un autre atome fortement électronégatif X et/ou porteur de doublets libres (accepteur)engagé dans une deuxième molécule.





Le nuage électronique de l'hydrogène est attiré par cet atome et une charge partielle positive apparaît sur l'hydrogène. L'atome électronégatif de la deuxième molécule porteur d'une charge partielle négative attire l'atome d'hydrogène. Il ne s'agit pas d'une liaison à proprement parler, c'est pourquoi on la désigne aussi par pont Hydrogène.

Les liaisons hydrogène régulent la structure et le fonctionnement de certaines des macromolécules biologiques les plus importantes, y compris les protéines transmembranaires α -hélicoïdales et les brins à double hélice de l'acide désoxyribonucléique (ADN). Les liaisons hydrogène sont représentées par de fines lignes pointillées. Il y a deux liaisons hydrogène entre les paires de bases complémentaires thymine (T) et adénine (A) et trois liaisons hydrogène entre les paires de bases complémentaire cytosine (C) et guanine (G).





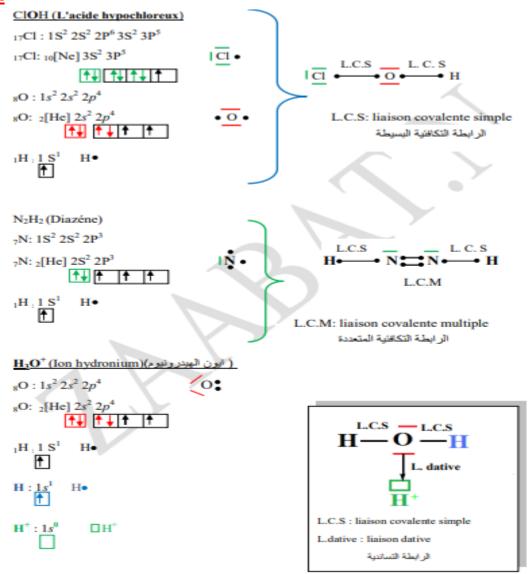
Exercice:

1. Pour chacune des espèces suivantes donner la représentation de Lewis (l'atome central est indiqué en gras) :

ClOH, N_2H_2 , H_3O^+

- 2- Ces espèces respectent-elles la règle de l'octet
- 3-Donner les types de liaisons de chaque espèce

Solution



Toutes les espèces respectent la règle de l'octet (les atomes sont entourés par 8 électrons) sauf l'hydrogène qui respecte la règle de duet (H est entouré par 2 électrons).