

Partie I : Atomistique /

Chapitre II

Les liaisons chimiques

2020-2021

Dr. Asma Lehleh

Pourquoi des liaisons chimiques ?

Dans l'univers tous les corps tendent à acquérir un état de stabilité maximale. Les atomes n'en font pas exception : ils acquièrent cette stabilité par formation de liaisons chimiques avec d'autres atomes.

I. les différents types de liaisons chimiques :

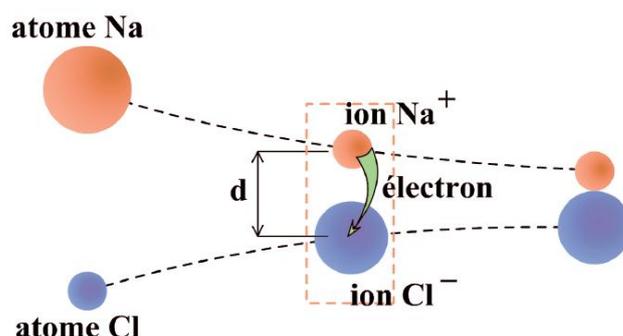
I.1 La liaison ionique (électrovalente) :

Dans le cadre de la règle de l'octet et de l'obtention d'une configuration de gaz rare, la liaison ionique ou électrovalente est sans doute la situation la plus facile à décrire. En effet:

- Si nous considérons le premier groupe, à l'exception de l'hydrogène, nous pouvons constater que ces éléments ont tous la structure du gaz rare qui les précède plus un électron c'est-à-dire $[GR]ns^1$. L'étude des éléments montre aussi que leur potentiel d'ionisation est particulièrement bas et par conséquent que la formation de l'ion positif est aisée.

- Si nous considérons le groupe VII, nous pouvons constater que ces éléments ont tous la structure du gaz rare qui les suit moins un électron c'est-à-dire $[GR]ns^2np^5$. L'étude des éléments montre aussi que leur potentiel d'ionisation est particulièrement élevé mais que par contre leur affinité électronique est grande et par conséquent que la formation de l'ion négatif est aisée.

Le transfert d'un électron d'un atome du groupe I vers un atome du groupe VII mène ainsi à une situation où les deux atomes retrouvent la structure du gaz rare le plus proche et trouvent chacun un octet d'électrons sur leur couche périphérique. Par exemple en considérant le sodium et le chlore, on aura :



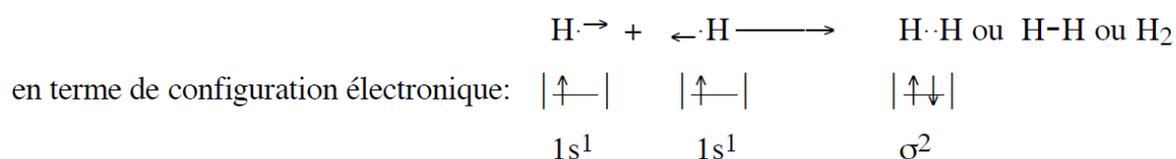
Ce transfert d'électron accompagné de la formation d'ions positif et négatif, mène à la formation de la "liaison ionique" par interaction électrostatique entre charges de signe opposé.

Pour que cette liaison puisse s'établir, il faut que les éléments correspondants perdent facilement des électrons pour les premiers et gagnent facilement des électrons pour les seconds. Ce qui ne sera le cas que pour les alcalins et alcalino-terreux d'une part et les halogènes et chalcogènes (la colonne VI) d'autre part. Ces composés sont également ceux qui présentent une différence d'électronégativité importante.

1.2 La liaison covalente :

1.2.1 La liaison covalente pure :

Le cas exemplaire de liaison covalente est celui que nous avons vu pour l'hydrogène. En effet, chaque atome d'hydrogène apporte un électron provenant de sa couche externe 1s. Le doublet électronique est ainsi formé et, comme ces deux atomes sont identiques, ils se partagent la paire électronique dans la formation de la molécule. Cette situation se voit symbolisée par le schéma suivant:



Pour la simplicité de la représentation, on représente une paire d'électrons appariés par un trait, l'électron non apparié étant représenté par un point. Un trait de liaison apparaît entre atomes liés.

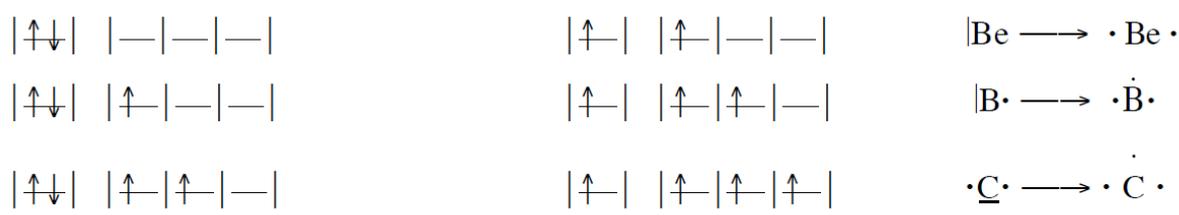
La situation décrite ci-dessus se rencontre chaque fois que des atomes de même nature se lient pour former une molécule, comme c'est le cas par exemple dans F₂, Cl₂....

1.2.2 La notion d'état de valence:

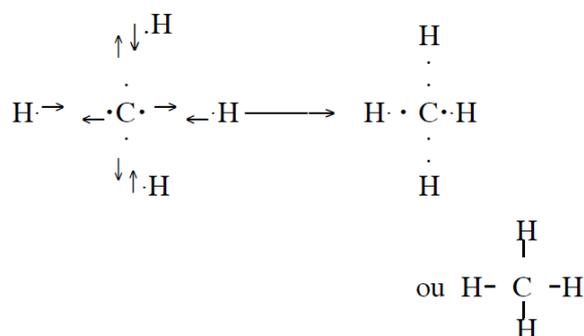
La description précédente ne permet pas de décrire toutes les situations rencontrées. Par exemple, cette présentation suggère l'existence d'une molécule telle que CH₂. Cette molécule existe, mais n'est pas très stable, par contre il existe une forme stable CH₄ suggérant la disponibilité de quatre électrons non appariés sur l'atome de carbone, lesquels mènent à la formation de quatre liaisons.

La description de l'atome dans les molécules est différente de celle de l'atome isolé. L'atome peut au sein d'une molécule passer dans un "**état de valence**" différent (passer dans un état atomique excité) pour autant que le bilan énergétique global soit favorable, c'est-à-dire que le coût en énergie lié à cette "**promotion**" soit compensé par le gain en énergie lié à la formation de la nouvelle liaison dans la molécule stable.

Qu'est-ce que cet état de valence? Lorsque la sous-couche p est vacante, on peut concevoir une promotion d'un des électrons 2s vers la sous-couche libre 2p. Ce sera le cas pour le béryllium, le bore et le carbone qui prennent les configurations suivantes:



Ces configurations possèdent respectivement deux, trois et quatre électrons non appariés, situation rencontrée dans de nombreuses molécules, parmi lesquelles CH₄. Dans ce cas:



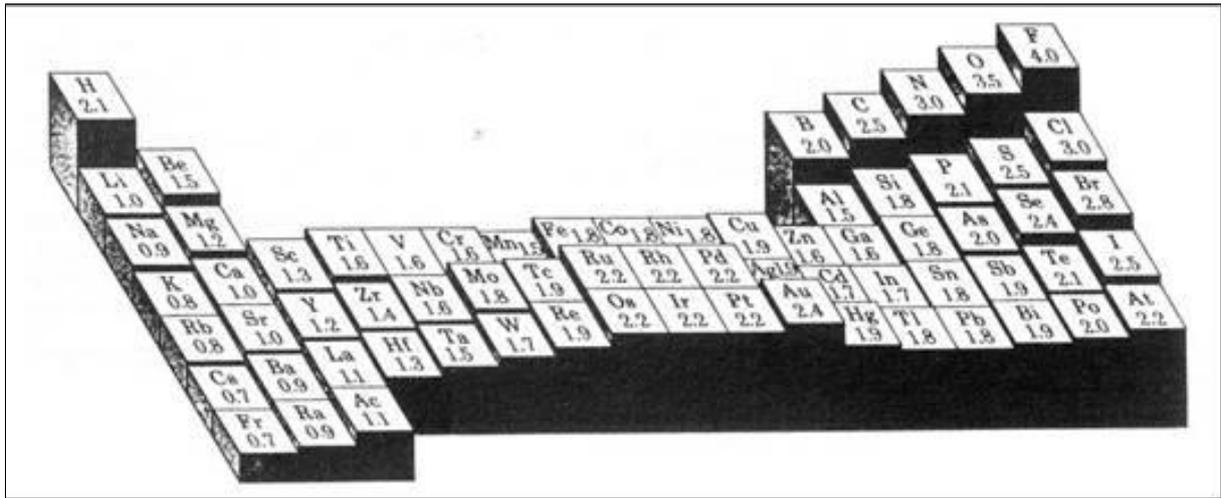
1.2.3 La liaison covalente polaire :

Les liaisons covalentes que nous venons de décrire se distinguent de la liaison covalente pure par le fait qu'elles unissent des atomes de nature différente. Or, comme nous l'avons vu, tous les atomes n'ont pas la même tendance à échanger des électrons. Certains perdent plus facilement un électron, alors que d'autres gagnent plus facilement un électron. L'électronégativité mesure cette tendance. En conséquence, les électrons partagés dans la liaison covalente, se verront attirés de manière préférentielle vers l'un des deux atomes, on dit que la liaison se polarise. Une manière d'estimer cette polarisation, due au déplacement préférentiel de la paire électronique de liaison vers un des deux atomes liés, a été discutée par Pauling.

« L'électronégativité selon Pauling mesure la tendance qu'a un atome dans une molécule à attirer vers lui le nuage électronique ».

1.2.4 La polarisation d'une liaison :

Dans son ouvrage *The Nature of the Chemical Bond* en 1939, Pauling a développé la notion d'électronégativité, grandeur sans dimension, qui traduit la tendance d'un atome à attirer à lui les électrons de la liaison dans laquelle il est engagé. L'échelle de Pauling, ci-dessous, reste la plus couramment utilisée actuellement.



La différence d'électronégativité entre deux atomes s'avère être la grandeur la plus pertinente pour prédire la **polarisation** d'une liaison. Pauling s'est intéressé à ceci.

- Dans la liaison **covalente pure (apolaire)**, les électrons sont mis en commun et équitablement répartis entre deux atomes ; cas où la différence d'électronégativité ($\Delta EN < 0.4$).
- Dans la liaison **covalente polaire**, L'atome le plus électronégatif d'une liaison polaire attire plutôt vers lui les électrons de la liaison covalente. cas où la différence d'électronégativité ($0.4 < \Delta EN < 1.7$).
- Dans la liaison **ionique**, les électrons sont transférés d'un atome à l'autre cas où la différence d'électronégativité ($\Delta EN > 1.7$).

Pauling a montré qu'entre ces deux cas « limites », la plupart des liaisons sont **covalentes polaires** (ou polarisées). Dans ce cas, l'atome le plus électronégatif attire les électrons de la liaison vers lui et porte alors une charge, dite partielle, négative notée δ^- . A l'inverse, l'autre atome de la liaison porte évidemment une charge partielle δ^+ .

II. La formule de Lewis :

II.1. Règles du duet et de l'octet :

Les gaz nobles (les gaz rares) possèdent tous une couche de valence (la couche externe) pleine :

- la couche de valence (couche K) des atomes d'hélium (He) contient un **doublet électronique**;
- la couche de valence de tous les autres gaz rares (Ne, Ar, ...) contient huit électrons. On dit qu'ils possèdent un **octet électronique** sur leur couche de valence.

Pour devenir stable, les éléments adoptent la structure du gaz noble le plus proche soit en perdant soit en gagnant un ou plusieurs électrons.

- Si le gaz noble le plus proche est l'Hélium, on applique **la règle du duet**.
- Si les gaz nobles les plus proches sont le Néon ou l'Argon, on applique **la règle de l'octet**.

Exemple :

Cl : Z = 17, 17 électrons sa configuration électronique est Cl : $[1s^2 2s^2 2p^6] \underline{3s^2 3p^5}$; **donc 7 électrons sur la couche externe.**

Cl⁻ : Z = 17 mais il y a 18 électrons donc la configuration électronique de cet ion est $[1s^2 2s^2 2p^6] \underline{3s^2 3p^6}$ et on a **8 électrons sur la couche externe (couche de valence pleine).**

On trouve des ions chlorure dans la nature mais pas de chlore sous forme atomique. Les ions chlorure sont donc des espèces stables et pas le chlore.

Comment les atomes respectent-ils ces règles ?

- soit en formant des ions monoatomiques ou polyatomiques ;
- soit en formant des molécules.

Une molécule résulte de l'association d'au moins deux atomes. Cette association permet à chacun des atomes de respecter la règle du duet ou de l'octet et donc de s'entourer de deux ou huit électrons.

Par conséquent :

Le nombre maximal de liaisons que peut former un atome est $x = 8 - N_v$, (où N_v est le nombre d'électrons de valence).

Ceci est valable pour la deuxième et la troisième période du tableau.

- Exception pour l'hydrogène : ($x = 2 - 1 = 1$ liaison maximum)
- Exception pour n supérieur à 4.

II.2. La méthode générale de l'écriture de la structure de Lewis :

On considère une molécule à atome central (relié à tous les autres atomes de la molécule), on va écrire la structure de Lewis pour la molécule COCl_2 .

Très généralement l'atome central est le moins électronégatif. Pour cet exemple l'atome de carbone sera l'atome central.

1) Première étape

On comptabilise tous les électrons disponibles.

$N_e = \sum_{\text{atomes}} N_v - z$, où z est le nombre (algébrique) de charges élémentaires portées par l'atome)

Exemple : A^{z_e} , avec $\begin{cases} z > 0 \text{ pour un cation} \\ z < 0 \text{ pour un anion} \end{cases}$

Pour COCl_2 : $N_e = 4 + 6 + 2 \times 7 - 0 = 24$.

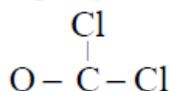
Nombre de doublets possibles :

$\frac{N_e}{2}$ si N_e est pair, $\frac{N_e - 1}{2}$ sinon.

Ici : 12 doublets.

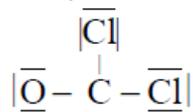
2) Deuxième étape

On réalise des liaisons de covalence simples entre l'atome central et les atomes périphériques.



3) Troisième étape

On réalise l'octet des atomes périphériques (en leur attribuant des doublets non liants)



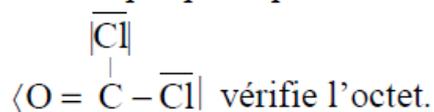
4) Quatrième étape

On attribue tout les doublets et électrons restants sur l'atome central et on regarde s'il vérifie l'octet. Sinon on passe à 5).

Ici, aucun changement ; C ne vérifie pas l'octet.

5) Cinquième étape

On recommence en envisageant des liaisons multiples entre l'atome central et les atomes périphériques.



6) Sixième étape

On attribue à chaque atome sa charge formelle :

On comptabilise pour chaque atome le nombre d'électrons qui lui appartiennent en propre.

$$N_a = \sum e^- \in DNL + \frac{1}{2} \sum e^- \in DL$$

($\frac{1}{2}$ parce que chaque électron d'un doublet liant appartient à deux atomes)

$$\text{Soit } N_a = 2\text{Nbre}_{DNL} + \text{Nbre}_{DL}$$

Définition :

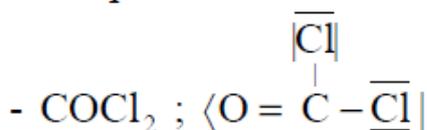
C_F : Charge formelle

$$= e \times (N_v - N_a)$$

(e est la charge élémentaire)

$$\text{Soit } C_F = N_v - N_a$$

Exemples :



Avec cette configuration :

$$\begin{aligned} & \bullet \text{C} : \left. \begin{array}{l} N_a = 4 \times 1 = 4 \\ N_v = 4 \end{array} \right\} C_F = 0 & \bullet \text{O} : \left. \begin{array}{l} N_a = 2 \times 2 + 2 = 6 \\ N_v = 6 \end{array} \right\} C_F = 0 \\ & \bullet \text{Cl} : \left. \begin{array}{l} N_a = 1 + 3 \times 2 = 7 \\ N_v = 7 \end{array} \right\} C_F = 0 \end{aligned}$$

Méthode de détermination de la formule de Lewis correcte :

On calcule $\sum_{\text{atomes}} |C_F|$. La bonne configuration est celle où $\sum_{\text{atomes}} |C_F|$ est minimale.

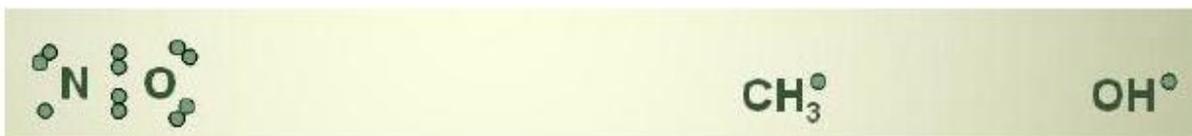
Exemple :



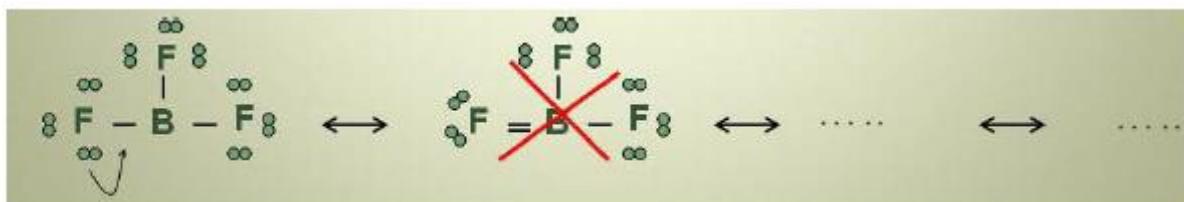
(Dans la première configuration, + aura tendance à attirer – ce qui va neutraliser C)
La deuxième configuration est donc meilleure.

Remarque :

- a) **Molécule à nombre impair d'électron :** La règle de l'octet ne peut être satisfaite, il y a un électron célibataire. Ces espèces, notamment les radicaux libres ont une courte durée de vie ils sont très réactifs.



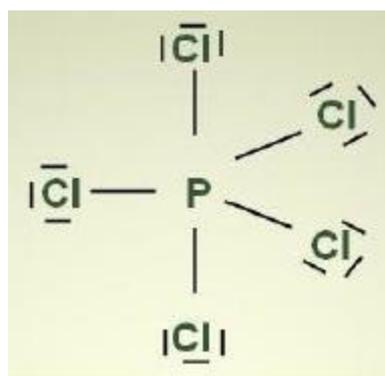
b) Octet incomplet : Il existe des composés dans lesquels certains atomes, surtout les éléments à gauche du bloc p possède un octet incomplet.



On remarque que c'est la première structure, où le bore a un octet incomplet qui est la plus stable.

c) Les octets étendus : Les éléments les plus courants du tableau ne possèdent que des orbitales 2s et 2p pour former des liaisons. Leurs couches de valence ont besoin de couche 8 électrons.

Les éléments de la troisième période possèdent des orbitales 3d inoccupées, ces orbitales peuvent accueillir des électrons supplémentaires.



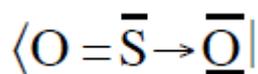
La molécule est entourée de 10 électrons et occupe les orbitales 3s. Elle présente un octet étendu.

La taille de l'atome centrale joue un rôle important, il faut que l'atome central soit assez volumineux pour s'entourer de 5 atomes de chlore.

II.4. Les limites du modèle de Lewis :

Le modèle de Lewis est intéressant par sa simplicité, il permet d'interpréter de manière satisfaisante les mécanismes fondamentaux de formation et de rupture des liaisons, base de toute analyse de la réactivité chimique. A son désavantage, citons que:

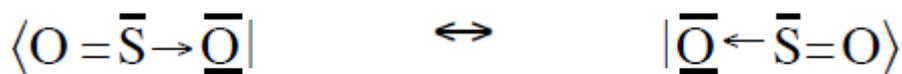
- Dans certains cas, il ne permet pas de trouver une formule unique. Ainsi par exemple dans le cas de SO₂ on est amené à proposer la formule:



qui singularise sans raison un des oxygènes par rapport à l'autre.

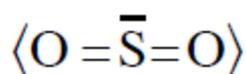
II.4.1 La notion de résonance (mésomérie) :

Alors que dans un grand nombre de molécules, la formule de structure que l'on peut proposer sur base du modèle de Lewis rend compte de manière très satisfaisante des propriétés du composé, dans un certain nombre de molécules, il n'est pas possible de proposer une structure unique. Ainsi par exemple dans le cas de SO₂ évoqué dans le paragraphe précédent, on est obligé de proposer deux formules différentes, bien que symétriques:



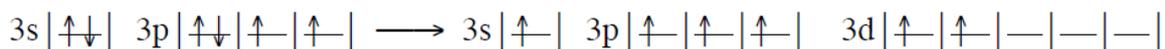
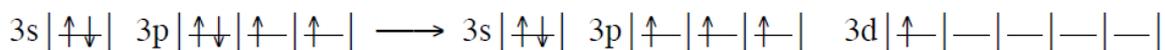
La mécanique ondulatoire interprète ce fait en disant que la molécule n'est représentée de manière adéquate par aucune des formules de Lewis proposées. Ces structures sont des formules limites. La structure réelle est intermédiaire entre toutes les structures que l'on peut proposer, on dit que la structure réelle est une superposition pondérée de toutes ces structures, que la molécule résonne entre toutes ses structures. On définit ainsi le concept de résonance. Les structures limites, ou formules de résonance, principales sont reproduites et reliées entre elles par la double flèche > qui signifie qu'il s'agit de plusieurs représentations de la même molécule.

On peut tenter de représenter cette superposition pondérée en une seule formule qui serait :



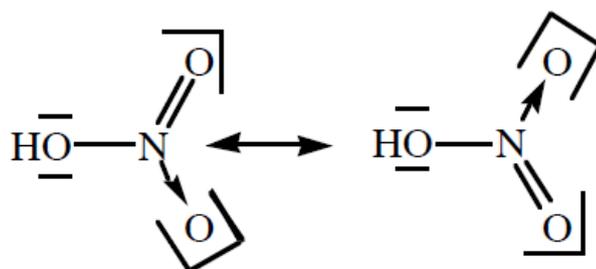
Dans ce cas, la structure le Lewis n'est pas respectée, mais, le soufre faisant partie de la troisième période, on peut invoquer une promotion comparable à celle présentée pour le phosphore ci-dessus.

Celle-ci peut mener à une configuration tétravalente, voire hexavalente pour le soufre

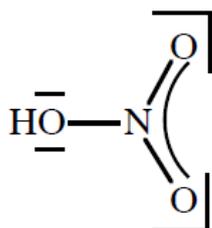


Le recours à des formules de résonance se fait pour décrire la structure de nombreux composés tels que:

- L'acide HNO₃ :



que l'on écrit souvent sous une forme unique associant ces deux représentations:



III. Théorie VSEPR (Répulsion Électronique des Paires de Valence):

III.1 Principe :

-Les paires électroniques (ou doublets) de valence (liantes et non liantes) d'un atome subissent des répulsions électrostatiques.

-*Gillepsie* suppose qu'elles se disposent à la surface d'une sphère.

-Le centre est occupé par l'atome.

-L'énergie de répulsion doit être la plus faible possible.

Ce principe impose la géométrie de la molécule. Quelques règles qui permettent d'estimer qualitativement les angles de liaisons.

III.2 Règle de GILLESPIE :

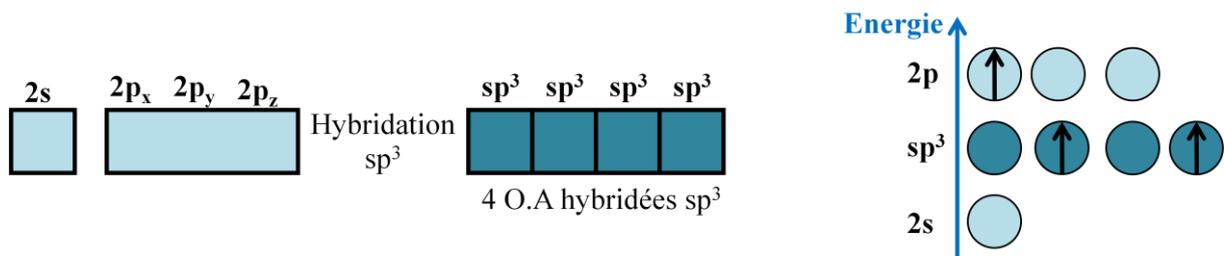
Une molécule : AX_mE_n

A : Atome central.

X : Atomes ou molécules liés à l'atome A par liaison de covalence et **m** leur nombre.

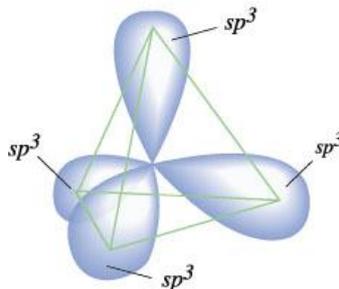
E : doublets libres ou les électrons célibataires et **n** leur nombre sur la couche de valence de l'atome A.

Arrangement	Type de molécule	Géométrie	Exemple
Linéaire	AX_2	linéaire	BeH_2
Triangulaire	AX_3	Triangle équilatéral	BF_3
	AX_2E	Forme en V (angle < 120°)	SO_2
Tétraèdre	AX_4	Tétraèdre	CH_4
	AX_3E	Pyramide trigonale (angle < $109^\circ 28'$)	NH_3
	AX_2E_2	Forme en V (angle < $109^\circ 28'$)	H_2O
Bipyramide Trigonale	AX_5	Bipyramide trigonale	PCl_5
	AX_4E	Tétraèdre irrégulier	SF_4
	AX_3E_2	molécule en T	ClF_3
	AX_2E_3	linéaire	XeF_4
Octaèdre	AX_6	Octaèdre	SF_6
	AX_5E	Pyramide à base carrée	IF_5
	AX_4E_2	Plan carré	XeF_4

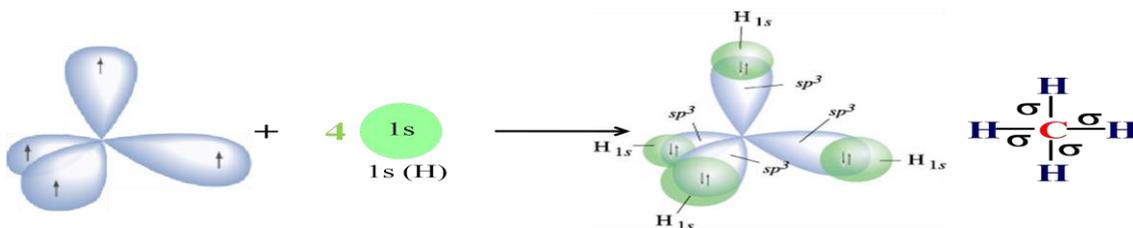


Chaque O.A. hybridée sp^3 présente 25% du caractère **s** et 75% du caractère **p**

Les 4 O.A. hybridées sp^3 sont équivalents et sont dirigées du centre au sommet d'un **tétraèdre régulier** et elles sont équivalentes.

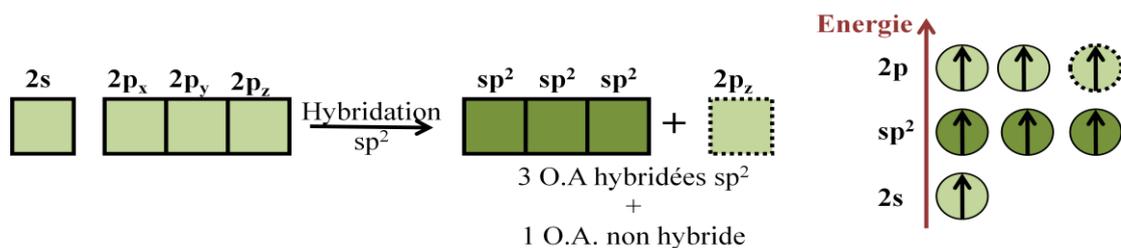


Une orbitale hybridée sp^3 peut se combiner avec une autre orbitale (recouvrement axial) pour donner une **liaison σ** .

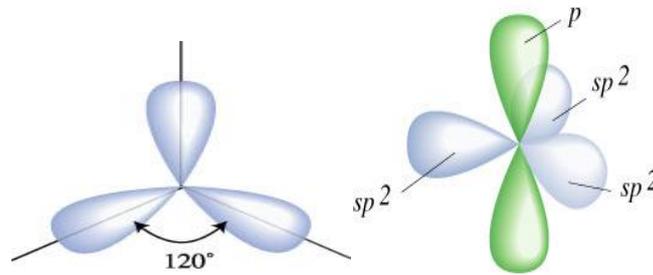


IV.2 L'hybridation sp^2 :

Cette hybridation est un recouvrement entre une O.A. s et 2 O.A. p donnant lieu à trois orbitales identiques hybridées sp^2 , la 3^{ème} O.A. reste non hybridé. Chaque O.A. hybridée sp^2 présente 1/3 du caractère s et 2/3 du caractère p.

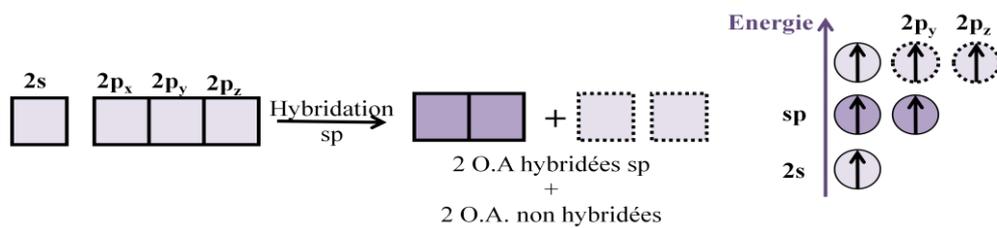


Les trois O.A. hybridées sp^2 sont encore appelées O.A. trigonales ont une configuration plane formant un angle de 120° .



IV.3 L'hybridation sp^1 :

Cette hybridation est un recouvrement entre une O.A. s et une O.A. p donnant lieu à deux orbitales identiques *hybridées sp* .



Les O.A. hybridées sp sont encore appelées O.A. diagonales. Chaque O.A. hybridée sp présente 50% de caractère s et 50% de caractère p et l'angle entre les orbitales hybridées est de 180° .

