



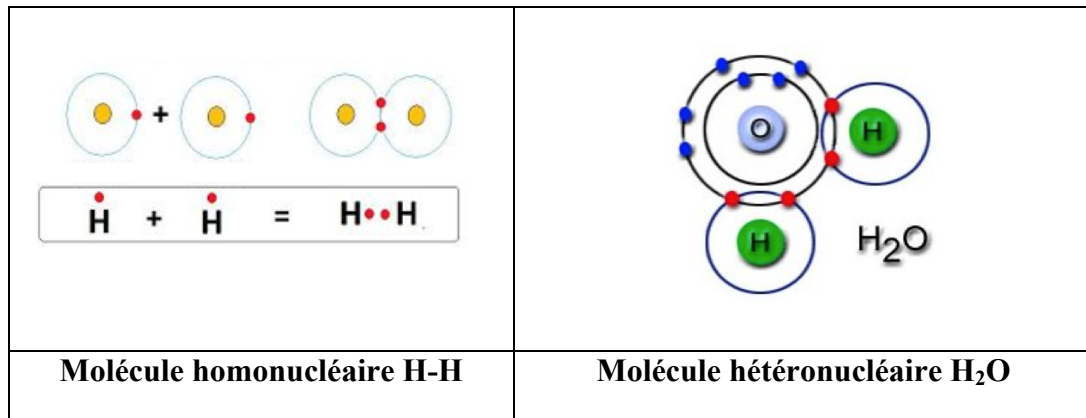
# Chapitre 2 : La Liaison Chimique

## TABLE DES MATIERES

<b>1 Définitions</b> .....	<b>2</b>
1.1 La liaison covalente .....	2
1.2 La liaison de coordination ou liaison dative ou donneur- accepteur .....	2
1.3 La liaison ionique .....	3
1.4 La liaison métallique .....	3
<b>2 Etude de la liaison</b> .....	<b>4</b>
2.1 Liaison covalente selon LEWIS (Forte énergie) .....	4
2.1.1 Notion de Valence .....	4
2.1.2 Excitation d'un atome.....	5
2.2 Le schéma de Lewis Moléculaire.....	5
2.2.1 Construction du schéma de Lewis moléculaire .....	5
2.2.2 Notion de charges formelles .....	7
<b>3 Théorie de Gillespie</b> .....	<b>8</b>
<b>4 Théorie de l'hybridation</b> .....	<b>9</b>
4.1 Hybridation $sp^3$ .....	9
4.2 Hybridation $sp^2$ .....	9
4.3 Hybridation $sp$ .....	10
<b>5 Le moment dipolaire d'une molécule</b> .....	<b>11</b>
<b>6 Références &amp; Bibliographie conseillée</b> .....	<b>12</b>

## 1 Définitions

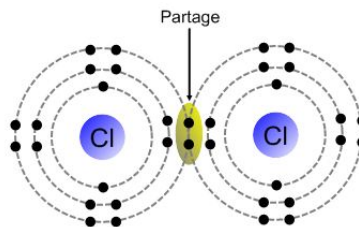
- Une molécule est l'assemblage de deux ou plusieurs atomes.
- Une molécule homonucléaire est formée de noyaux identiques,  $H_2$ ;  $O_3$  ;  $S_6$ .
- Une molécule hétéronucléaire est formée de noyaux différents,  $H_2O$ ,  $H_3PO_4$  .



### 1.1 La liaison covalente

La liaison covalente entre 2 atomes A et B non métalliques est la mise en commun de deux électrons. Chaque atome fournit un électron de valence.

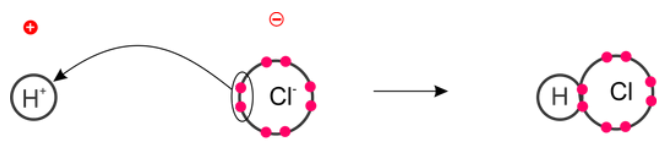
**Exemple: le Cl<sub>2</sub>**



### 1.2 La liaison de coordination ou liaison dative ou donneur- accepteur

C'est la mise en commun de deux électrons entre deux atomes A et B. Un des atomes fournit les deux électrons.

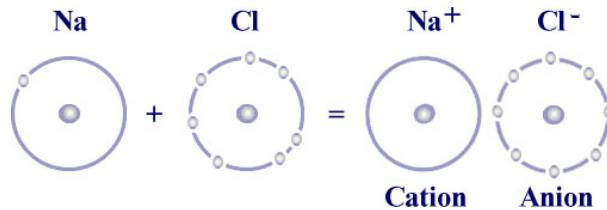
**Exemple: le HCl**



### 1.3 La liaison ionique

Il n'y a pas de mise en commun d'électrons. Un atome (généralement un alcalin) cède son électron  $s^1$  à l'autre atome.

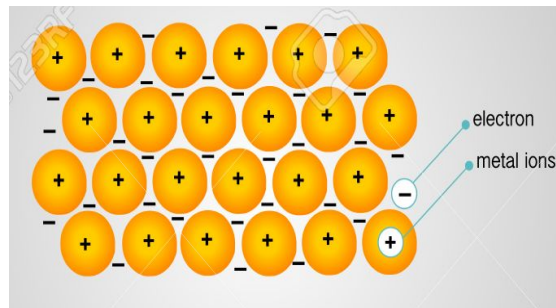
**Exemple:** le sel de cuisine NaCl



Le sodium a cédé son électron  $3s^1$  au chlore. Il devient  $\text{Na}^+$  et possède la configuration  $2s^2 2p^6$  (octet). Quand au chlore, sa configuration électronique était  $3s^2 3p^5$ , en acceptant l'électron de Na, il devient  $\text{Cl}^-$  et acquiert la configuration  $3s^2 3p^6$  (octet). Ce sont les forces coulombiennes qui assurent la cohésion du cristal.

### 1.4 La liaison métallique

C'est la mise en commun dans le métal de tous les électrons de valence. On obtient alors une bande de conduction. C'est la raison pour laquelle, un métal est capable de transporter de l'énergie électrique.



#### Les différents types de liaisons chimiques

On peut avoir 3 types de liaisons chimiques identifiables selon la valeur de  $\Delta\chi$  entre les atomes.

Valeur de $\Delta\chi$	Type de liaison chimique	Description de la liaison
$\Delta\chi < 0,5$	Liaison covalente normale parfaite	Mise en commun des électrons
$0,5 < \Delta\chi < 1,9$	Liaison covalente normale polarisée	Mise en commun non équilibrée d'électrons (charges partielles)
$\Delta\chi > 1,9$	Liaison ionique	Formations d'ions et liens électrostatique



## 2 Etude de la liaison

Les liaisons sont classées en deux catégories : Liaison de forte énergie et liaison de faible énergie. Les liaisons (covalente, coordination, métallique et ionique) sont de fortes énergies. Les liaisons (London, Van der Waals, Debye, **hydrogène** etc..) sont de faibles énergies. Le squelette d'une molécule est assuré par des liaisons de fortes énergies.

### 2.1 Liaison covalente selon LEWIS (Forte énergie)

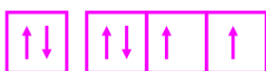
LEWIS considère que les atomes cherchent à acquérir la configuration électronique  $ns^2 np^6$  (octet). Il manque au Fluor un électron pour l'obtention de la configuration, alors le fluor établira une liaison covalente. Il manque 2 électrons à l'oxygène pour avoir la configuration  $ns^2 np^6$ , l'oxygène établira deux liaisons covalentes. En faisant le même raisonnement pour l'azote et le carbone, on trouve qu'ils établiront respectivement 3 et 4 liaisons covalentes.

**Classification périodique réduite**

	→ colonnes	1	2	13	14	15	16	17	18
↓ périodes		1	2	3	4	5	6	7	8
<b>K</b>	1	H							He
<b>L</b>	2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
<b>M</b>	3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
<b>N</b>	4	K	Ca						

#### 2.1.1 Notion de Valence

C'est le nombre de liaisons que fait un atome dans une molécule, Elle correspond en général au nombre d'électrons célibataires de l'atome considéré.



**Valence 2**



**Valence 3**

### 2.1.2 Excitation d'un atome

La valence d'un atome peut être augmentée ou diminuée par excitation de l'atome:

- Si le nombre d'électrons célibataires augmente la valence augmente.
- Si le nombre d'électrons célibataires diminue la valence diminue.

Exemple d'augmentation de Valence	Exemple de Diminution de Valence

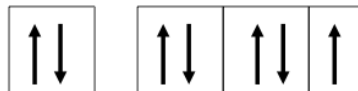
### Remarque:

L'excitation d'un atome pour augmenter sa valence n'est possible que si celui-ci possède simultanément des doublets électroniques et des cases quantiques vides accessibles sur sa couche de valence. Les éléments de la deuxième période ne possédant pas de sous niveaux d.

### Exemple :

#### ATOME DE FLUOR (F)

$$Z = 9 : 1s^2 2s^2 2p^5$$



Pas d'excitations possibles : pas de sous niveaux d

## 2.2 Le schéma de Lewis Moléculaire

Ce schéma constitue une description symbolique de la molécule faisant apparaître la manière dont les atomes s'unissent entre eux.

### 2.2.1 Construction du schéma de Lewis moléculaire

On considère une molécule à atome central (relié à tout les autres)

#### Exemple : COCl<sub>2</sub>

- Première étape



On comptabilise tous les électrons disponibles  $N_e$ , et le nombre de doublets possibles :  
 $N_d = N_e / 2$ .

$$N_e = \sum_{\text{atomes}} N_v - z$$

$z$  : le nombre de charges élémentaires portées par l'atome

$$N_d = N_e / 2$$

**Exemple :**

$A^z$ , avec  $z > 0$  pour un cation

$z < 0$  pour un anion

Pour  $\text{COCl}_2$  :  $N_e = 4 + 6 + 2 \times 7 - 0 = 24$

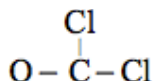
Nombre de doublets possibles :  $N_d = N_e / 2$

Si  $N_e$  est pair,  $(N_e - 1) / 2$  (présence d'un électron célibataire).

Ici :  $N_d = 12$  doublets.

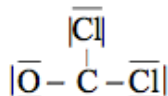
- **Deuxième étape**

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



- **Troisième étape**

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



- **Quatrième étape**

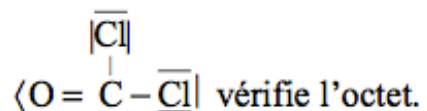
On attribue tout les doublets et électrons restants sur l'atome central et on regarde s'il vérifie l'octet. (Sinon on passe à 5)

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



- **Cinquième étape**

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



- **Sixième étape**

On attribue à chaque atome sa charge formelle :

### 2.2.2 Notion de charges formelles

Pour compléter un diagramme de Lewis, on calcule les charges formelles ( $C_f$ ) de chaque atome. La somme des charges formelles est toujours égale à la charge globale ( $q$ ) de l'édifice.

Une règle simple permet leur calcul à priori:

$$C_f = N_v - N_l - 2 \times D_l$$

$N_v$  = nombre d'électrons de la couche de valence de l'atome considéré dans son état fondamental isolé.

$N_l$  = nombre de liaisons formées par l'atome considéré dans la molécule étudiée.

$D_l$  = nombre de doublets libres pour l'atome considéré dans la molécule étudiée.

**Exemples :**

	<p><b>S:</b> <math>1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4</math> ; 6 électrons de valence ;  <math>C_f = 6 - 3 - 2 \times 1 = +1</math></p> <p><b>O:</b> <math>1s^2 2s^2 2p^4</math> ; 6 électrons de valence ;  <math>C_f = 6 - 1 - 2 \times 3 = -1</math></p> <p><b>O:</b> <math>1s^2 2s^2 2p^4</math> ; 6 électrons de valence ;  <math>C_f = 6 - 2 - 2 \times 2 = 0</math></p>
--	--

**Règle :**

**La somme des charges formelles est toujours égale à la charge globale de l'édifice.**



### 3 Théorie de Gillespie





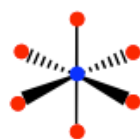
Théorie de la répulsion des paires électroniques de la couche de valence

(Méthode V.S.E.P.R. Valence Shell Electron Pair Repulsion)

**Principe:** Les paires ou doublets électroniques de la couche externe de valence d'un atome central **A** se repoussent.

**Méthode:** À partir de la structure de Lewis d'une molécule, on détermine:

- Le nombre **m** de paires liantes entre l'atome central (**A**) et les atomes liés (**X**).
- Le nombre **n** de paires non liantes (**E**) de l'atome central.
- La formule du composé est donc  $AX_mE_n$  et sa géométrie va dépendre des (**m+n**) paires électroniques

<b>m + n</b>	<b>Géométries de base</b>	
2	Linéaire	
3	Triangulaire plane	
4	Tétraédrique	
5	Bipyramide trigonale	
6	Octaédrique	

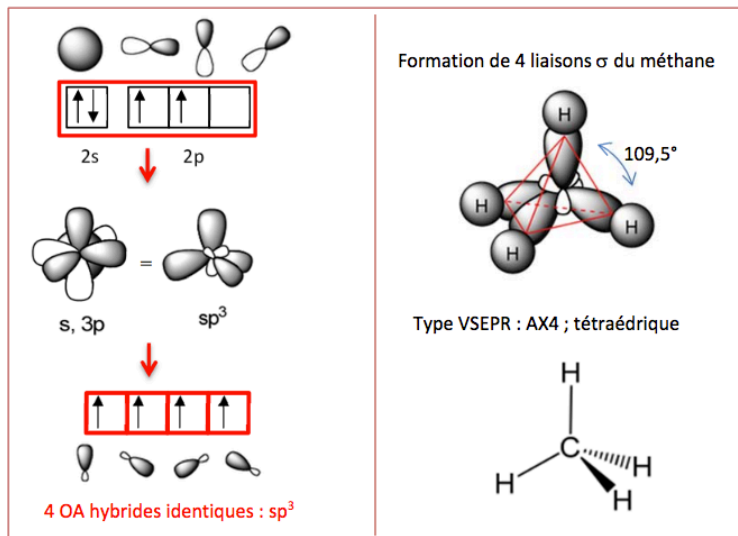
## 4 Théorie de l'hybridation

### 4.1 Hybridation $sp^3$

L'atome de carbone est le centre de la molécule de  $CH_4$ . L'atome de carbone possède 4 orbitales de valence (2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> et la 2p<sub>z</sub>).

Avant d'engager des liaisons avec les atomes d'hydrogène, l'atome de carbone va hybrider ses orbitales de valence. Il vous est demandé d'être imaginaire. Imaginer (vue de l'esprit) que vous mettez dans un « mixer particulier » les orbitales de valence du carbone (2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> et la 2p<sub>z</sub>), puis, vous appuyer sur le bouton « marche ». Après 5 minutes de marche, l'orbitale 2s s'est mélangée avec les 3 orbitales 2p. Etant donné qu'on a mis au départ 4 orbitales atomiques, il en sortira 4 nouvelles orbitales hybrides  $sp^3$ . Les orbitales  $sp^3$  forment un tétraèdre régulier.

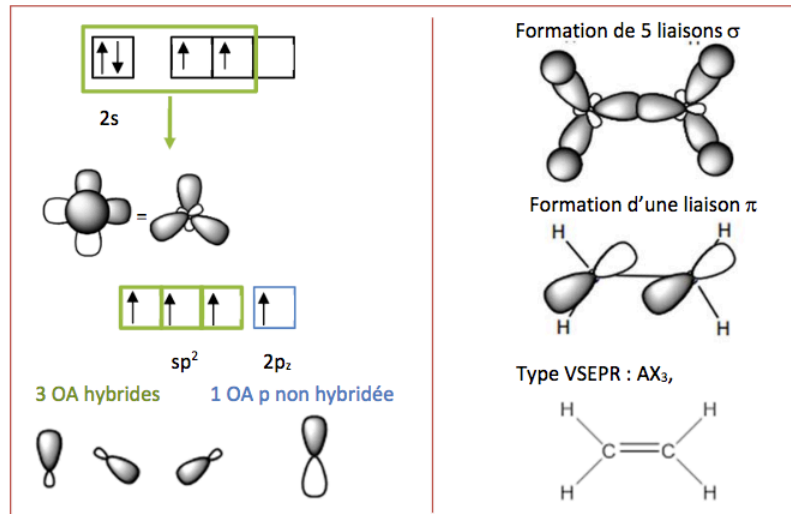
**Exemple :** la molécule de méthane  $CH_4$



### 4.2 Hybridation $sp^2$

Elle résulte de la combinaison linéaire d'une orbitale **s** avec 2 orbitales **p** d'un même atome. Pour décrire une molécule trigonale telle que  $BH_3$  ; l'autre orbitale p est inchangée et sera à l'origine de la liaison  $\pi$  de l'éthylène.

**Exemple :** la molécule d'éthylène  $C_2H_4$

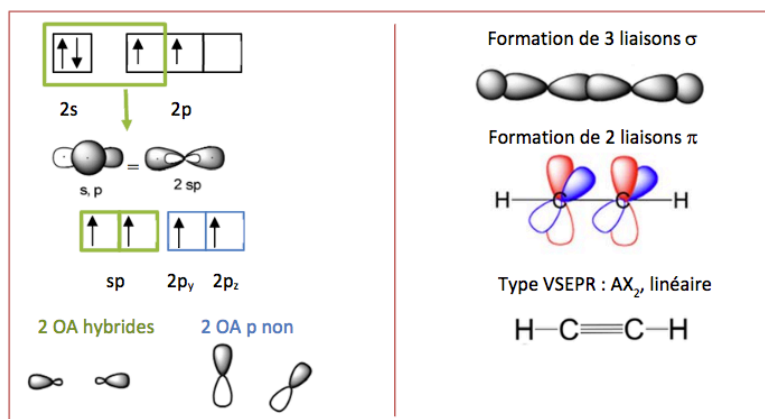


- Combinaison  $sp^2$  du C avec  $1s$  de H
- Combinaison  $sp^2$  du C avec  $1s$  de H
- Combinaison  $sp^2$  du C avec  $sp^2$  de l'autre carbone
- **L'orbitale  $2p_y$  de chaque carbone n'a pas participé à l'hybridation.**
- **Ces 2 orbitales vont se combiner pour former la liaison  $\pi$ .**

### 4.3 Hybridation $sp$

Lorsque le carbone est dans l'état d'hybridation  $sp$ , deux orbitales p pures sont accompagnées de deux orbitales hybridées  $sp$  équivalentes et formées à partir de l'orbitale s et de la troisième orbitale p de la couche 2 du carbone.

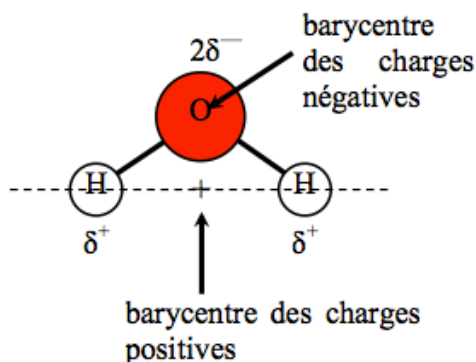
**Exemple:**  $C_2H_2$ .



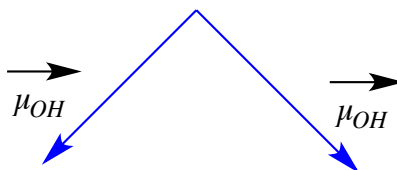
- Les axes des deux orbitales  $sp$  sont colinéaires.
- Les axes des deux orbitales  $p$  pures sont perpendiculaires entre eux et à l'axe commun des orbitales hybridées  $sp$ .

## 5 Le moment dipolaire d'une molécule

Pour qu'une molécule soit polaire, il faut qu'elle possède au moins une liaison polarisée et que le barycentre des charges négative ne coïncide pas avec le barycentre des charges positives.



Le moment dipolaire **d'une liaison** est orienté de la charge négative vers la charge positive (de l'atome le plus électronégatif vers l'atome le moins électronégatif).

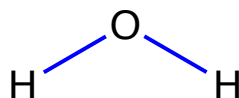


Sa **norme** vaut :  $\|\mu_{liaison}\| = |d \delta|$

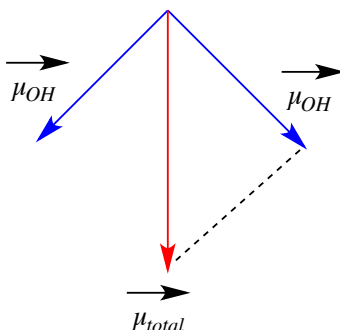
Avec :  $d$  la distance entre les atomes liés,  $\delta$  est la charge partielle d'un atome lié.

### Méthode pour travailler sur le moment dipolaire d'une molécule:

1. Représenter la géométrie de la molécule (on s'appuie sur la structure de Lewis puis la méthode VSEPR)



2. Sur un autre schéma on dessine le moment dipolaire de chaque liaison de la molécule.



4. On exprime ensuite la relation géométrique de construction du moment dipolaire total:

$$\|\vec{\mu}_{tot}\| = 2\|\vec{\mu}_{OH}\|\cos\left(\frac{\alpha}{2}\right).$$

On utilisera cette relation pour calculer l'élément inconnu ( $\mu_{liaison}$ ,  $\mu_{total}$  ou  $\alpha$ ).

## 6 Références & Bibliographie conseillée

- <http://chemphys.u-strasbg.fr/mpb/teach/liaison/liaison.pdf>
- [https://melusine.eu.org/syracuse/immae/mpsi/physique-chimie/structure\\_matiere/04.pdf](https://melusine.eu.org/syracuse/immae/mpsi/physique-chimie/structure_matiere/04.pdf)
- [https://eddirasa.com/wp-content/uploads/univ/maintenance-industrielle/msi\\_chimie-modele\\_lewis.pdf](https://eddirasa.com/wp-content/uploads/univ/maintenance-industrielle/msi_chimie-modele_lewis.pdf)
- [http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/fuster/1C001/Orbitales\\_Hybrides.pdf](http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/fuster/1C001/Orbitales_Hybrides.pdf)
- <http://mysite.science.uottawa.ca/astamant/course/vsepr.pdf>
- Chimie générale, Élisabeth Bardez, Dunod, Paris, 2009
- Chimie générale, René MILCENT, EDP Sciences, 2007
- Support de cours Chimie générale, Faculté de Médecine, Professeur Antoine GEDEON, Professeur Ariel de KOZAK. Université Pierre-et-Marie-Curie