



Chapitre 2 : La Liaison Chimique

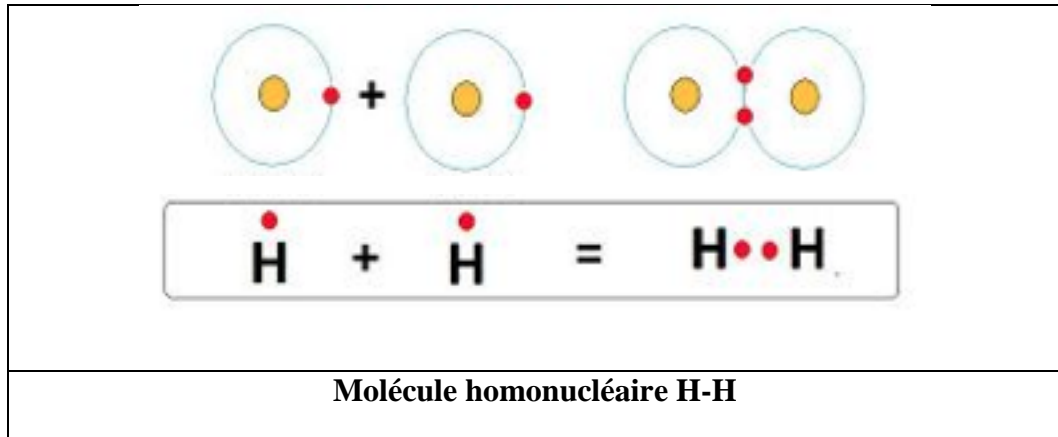
Avant propos: Ce cours de La Liaison Chimique est destiné aux étudiants de 1^{er} années des sciences vétérinaires. Cette présentation résulte de la lecture de nombreux ouvrages et documents dont la plupart ne sont pas cités dans la bibliographie.

1 Définitions	2
1.1 La liaison covalente	2
1.2 La liaison de coordination ou liaison dative ou donneur- accepteur	3
1.3 La liaison ionique	3
1.4 La liaison métallique	4
2 Etude de la liaison	4
2.1 Liaison covalente selon LEWIS (Forte énergie).....	5
2.1.1 Notion de Valence.....	6
2.1.2 Excitation d'un atome	6
2.2 Le schéma de Lewis Moléculaire.....	7
2.2.1 Construction du schéma de Lewis moléculaire.....	8
2.2.1.1 Règle de l'octet	8
2.2.1.2 Méthode générale d'écriture d'une formule de Lewis.....	8
2.2.1.3 Notion de charges formelles	9
2.3 Résonance (mésomérie)	11
3 Théorie de Gillespie	11
4 Théorie de l'hybridation	14
4.1 Hybridation sp^3	14
4.2 Hybridation sp^2	15
4.3 Hybridation sp	16
5 Références & Bibliographie conseillée	17

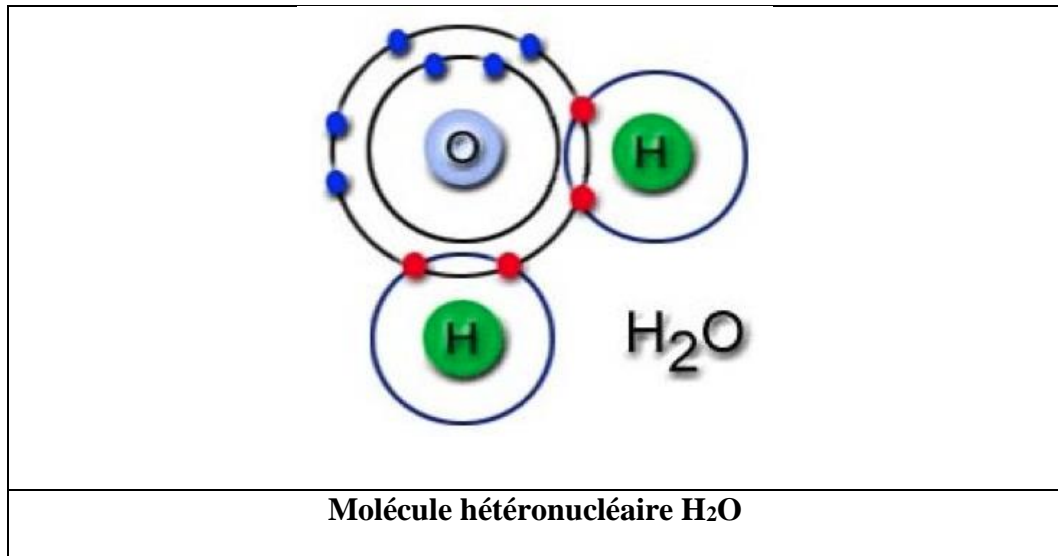


1 Définitions

- 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 . Il existe une quantité innombrable de molécules.

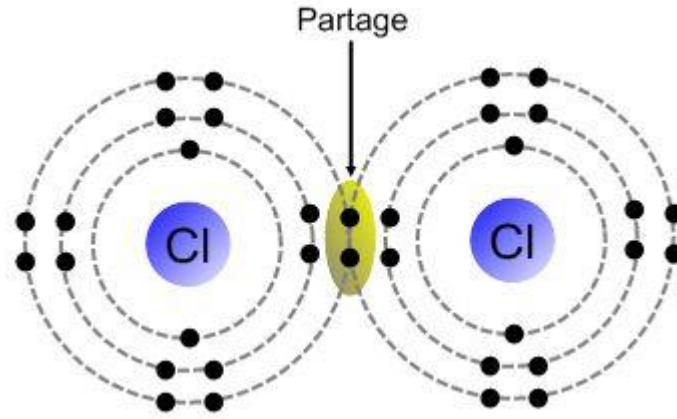


Différents types de liaisons peuvent unir deux noyaux:

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.

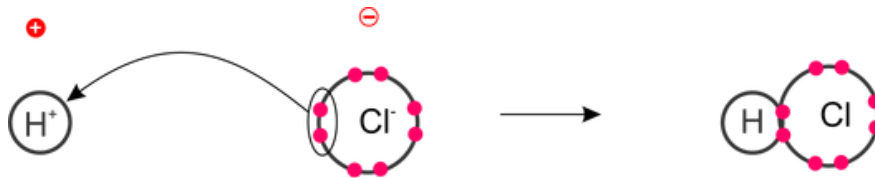
Exemple: le Cl_2



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.

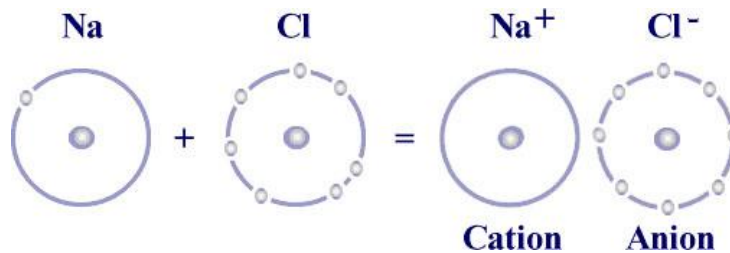
Exemple: le HCl



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

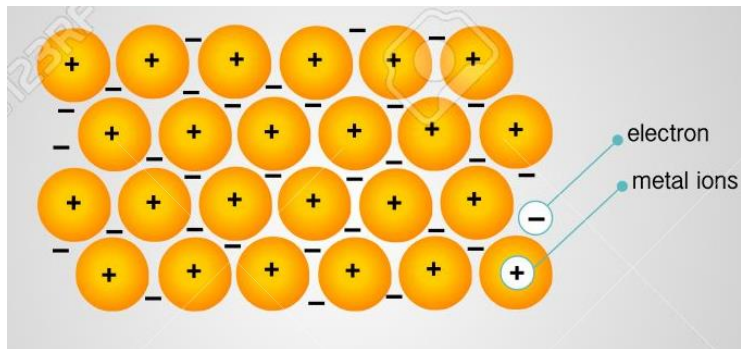


Le sodium a cédé son électron $3s^1$ au chlore. Il devient Na^+ et possède la configuration

$2s^2 2p^6$ (octet). Quand au chlore, sa configuration électronique était $3s^2 3p^5$, en acceptant l'électron de Na, il devient Cl^- et acquiert la configuration $3s^2 3p^6$ (octet). « Octet » (L'atome s'entoure de huit électrons de valence). 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 Walls, 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). Considérons les atomes de la ligne $n=2$ (Li, Be, B, C, N, O, F, Ne). Seul le néon Ne à la configuration requise.

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. Notons que la valence d'un atome est le nombre de liaisons que l'atome pourra former avec d'autres éléments, il sera fréquent de trouver dans la littérature que la valence des halogènes est 1, celle des oxygènes est 2, celle des azotées est 3 et enfin celle du carbone 4. Signalons que les atomes lourds peuvent réagir différemment.

Si on considère les premiers atomes (Li, Be, B), il sera facile de trouver que la valence du lithium est 1, celle du Béryllium est 2 et celle du Bore est 3.

Classification périodique réduite

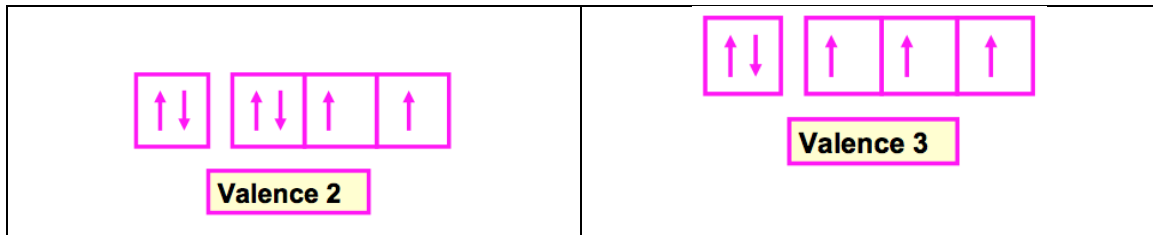
		→ colonnes							
		1	2	13	14	15	16	17	18
		↓ périodes							
		1	2	3	4	5	6	7	8
K	1	H							He
L	2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
M	3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
N	4	K	Ca						



Dans cette classification périodique simplifiée figure les écritures de LEWIS de certains atomes.

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. La valence normale d'un élément se déduit du schéma de Lewis atomique et donc de sa configuration électronique.

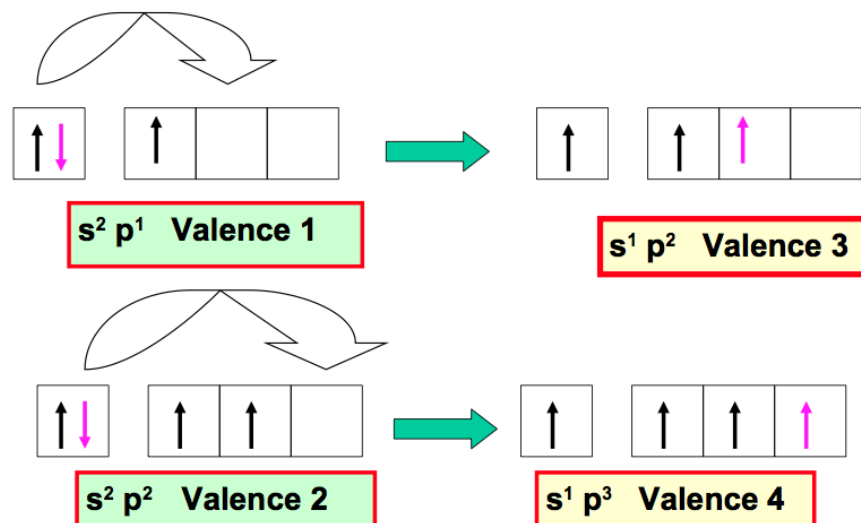


2.1.2 Excitation d'un atome

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

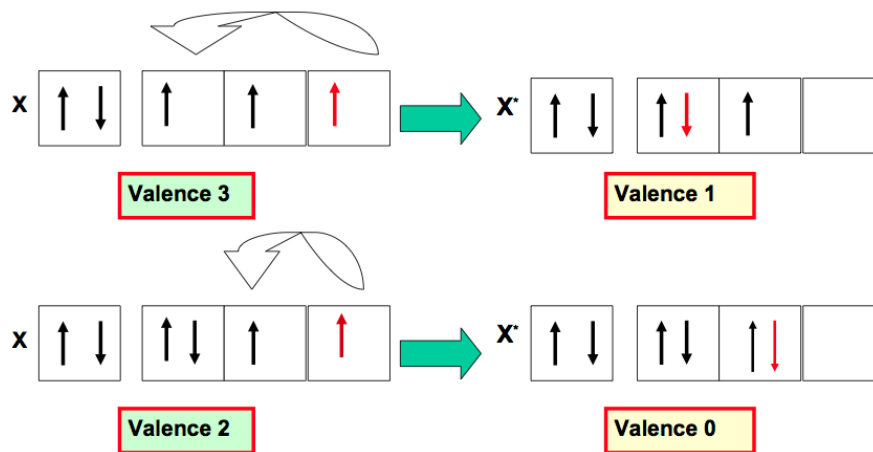
- Si le nombre d'électrons célibataires augmente la valence augmente.
- Si le nombre d'électrons célibataires diminue la valence diminue.

Exemples d'augmentation de Valence





Exemples 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. Cela n'est pas toujours le cas, et il ne sera donc pas toujours possible d'augmenter la valence d'un atome.

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.

Certaines molécules peuvent être décrites par plusieurs schémas différents on parle alors de formes mésomères.



2.2.1 Construction du schéma de Lewis moléculaire

2.2.1.1 Règle de l'octet

Les atomes d'une molécule échangent autant de doublets d'électrons que nécessaire pour réaliser leur octet (une configuration électronique en $ns^2 np^2$).

Le nombre maximal de liaisons que peut former un atome est $x = 8 - N_v$

N_v : 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)
- Exceptions pour $n \geq 4$.

2.2.1.2 Méthode générale d'écriture d'une formule de Lewis

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

Exemple : COCl₂

- **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 COCl₂ : $N_e = 4 + 6 + 2 \times 7 - 0 = 24$

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

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

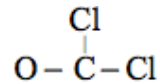
Ici : $N_d = 12$ doublets.

- **Deuxième étape**

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

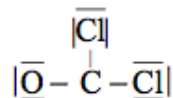


périphériques.



- **Troisième étape**

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



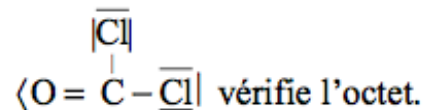
- **Quatrième étape**

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 :

2.2.1.3 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:



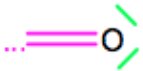
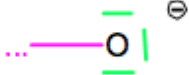
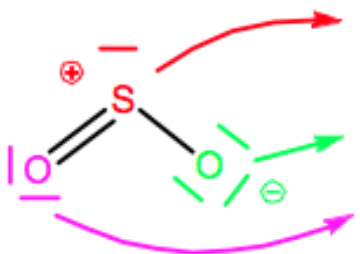
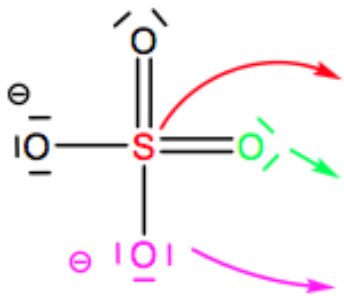
$$Cf = N_v - N_l - 2 \times D_l$$

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>O: $1s^2 2s^2 2p^4$; 6 électrons de valence ; $Cf = 6 - 2 - 2 \times 2 = 0$; Dans une molécule l'oxygène divalent est neutre.</p>
	<p>O: $1s^2 2s^2 2p^4$; 6 électrons de valence ; $Cf = 6 - 1 - 2 \times 3 = -1$; Dans une molécule l'oxygène monovalent porte une charge formelle -1.</p>
	<p>S: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$; 6 électrons de valence ; $Cf = 6 - 3 - 2 \times 1 = +1$ O: $1s^2 2s^2 2p^4$; 6 électrons de valence ; $Cf = 6 - 1 - 2 \times 3 = -1$ O: $1s^2 2s^2 2p^4$; 6 électrons de valence ; $Cf = 6 - 2 - 2 \times 2 = 0$</p>
	<p>S: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$; 6 électrons de valence ; $Cf = 6 - 6 - 2 \times 0 = 0$ O: $1s^2 2s^2 2p^4$; 6 électrons de valence ; $Cf = 6 - 2 - 2 \times 2 = 0$ O: $1s^2 2s^2 2p^4$; 6 électrons de valence ; $Cf = 6 - 1 - 2 \times 3 = -1$</p>

Règle :

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

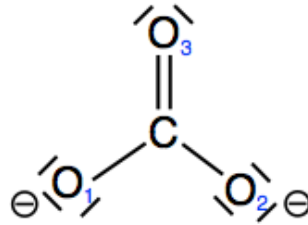


2.3 Résonance (mésomérie)

Dans certains cas, on obtient plusieurs formules de Lewis, toutes sont alors possibles

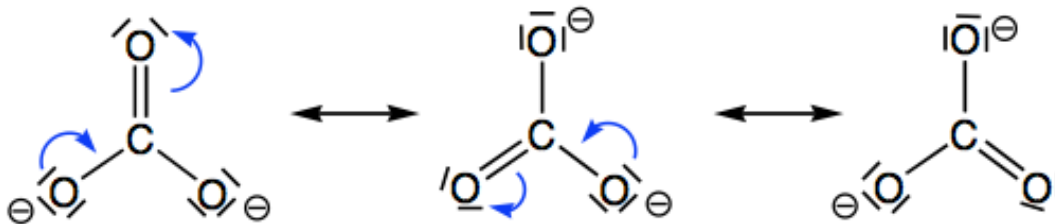
Exemple:

Ion carbonate CO_3^{2-}



Les 3 liaisons C-O sont équivalentes

- La description par une seule structure de Lewis est incorrecte!
- Représentation à l'aide de trois structures de Lewis
- L'ion carbonate est décrit par le mélange des trois formes
- **Résonance** entre les trois formes **mésomères**.



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:




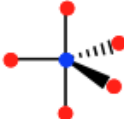

Les paires ou doublets électroniques de la couche externe de valence d'un atome central **A** se repoussent.

Méthode:

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

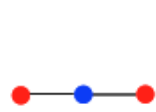


- Le nombre **m** de paires liantes entre l'atome central (**A**) et les atomes liés (**X**).
- Le nombre **n** de paires non liantes (**E**) de l'atome central.
- La formule du composé est donc AX_mE_n et sa géométrie va dépendre des (**m+n**) paires électroniques

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

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).



AX_2
Structure linéaire



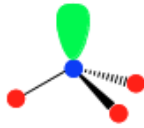
AX_3
Triangle plan



AX_2E
Structure angulaire



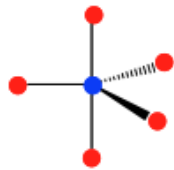
AX_4
Tétraèdre



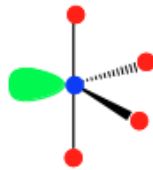
AX_3E
Pyramide trigonale



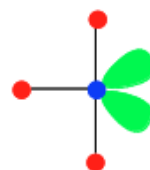
AX_2E_2
Structure angulaire



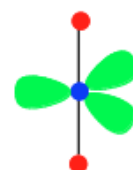
AX_5
Bipyramide trigonale



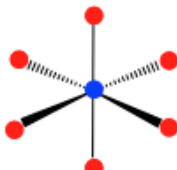
AX_4E
En forme de bascule



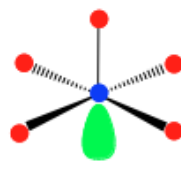
AX_3E_2
Structure en forme de T



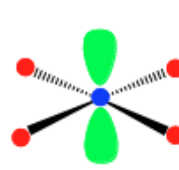
AX_2E_3
Structure linéaire



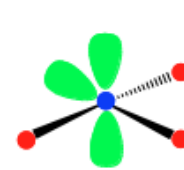
AX_6
Octaèdre



AX_5E
Pyramide à base carrée



AX_4E_2
Carré plan



AX_3E_3
Forme T

● A atome central

● X ligand

● E paire électronique vide



4 Théorie de l'hybridation

4.1 Hybridation sp^3

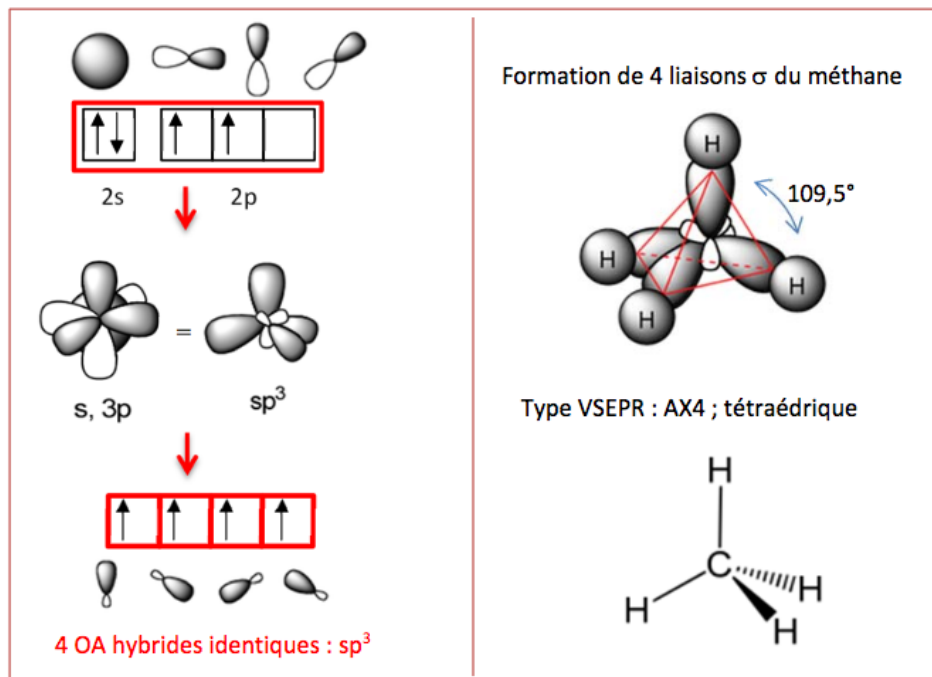
La théorie de l'hybridation permet d'expliquer la molécule de CH_4 . L'atome de carbone est le centre de la molécule de CH_4 . L'atome de carbone possède 4 orbitales de valence (2s, $2p_x$, $2p_y$ et la $2p_z$).

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 imaginatif. Imaginer (vue de l'esprit) que vous mettez dans un « mixer particulier » les orbitales de valence du carbone (2s, $2p_x$, $2p_y$ et la $2p_z$), 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 .

L'atome de carbone est maintenant entouré de quatre orbitales sp^3 identiques. Ces orbitales sp^3 ont toutes la même énergie. Il est aisé de comprendre que les quatre liaisons C-H auront la même énergie, ce que n'expliquait pas la théorie de LEWIS.

Exemple : la molécule de méthane CH_4



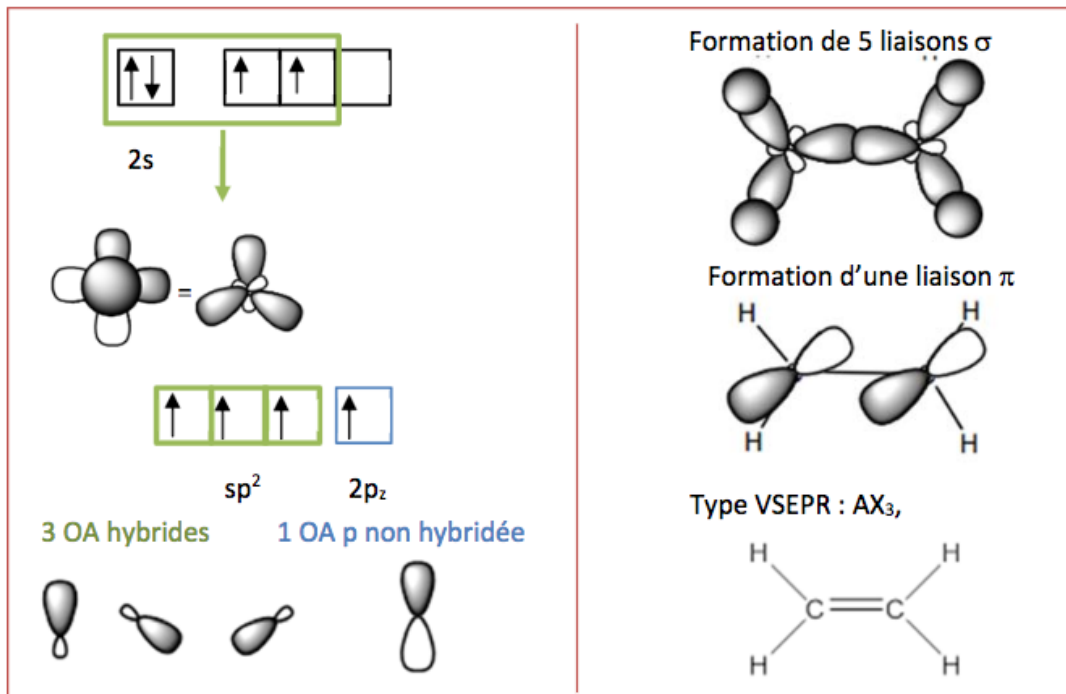
Les orbitales sp^3 forment un tétraèdre régulier.

- On conclut que dans CH_4 , le carbone est hybridé sp^3 .

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 π de l'éthylène.

Exemple : la molécule d'éthylène C_2H_4



La double liaison entre les carbones est constituée d'une liaison σ et d'une liaison π . Chaque carbone est entouré de 3 atomes (2H et 1C). Une liaison C-H est également une liaison σ . Pour expliquer la molécule d'éthylène, on va hybrider 3 orbitales atomiques de chaque atome de carbone ($2s$, $2p_x$ et la $2p_z$). **La $2p_y$ ne participe pas à l'hybridation.** L'hybridation de ces 3 orbitales atomiques donnera naissance à 3 orbitales sp^2 . (une orbitale s et 2 orbitales p). Chaque carbone sera entouré de 3 orbitales hybrides sp^2 . Les liaisons σ de la molécule vont être :

- Combinaison sp^2 du C avec $1s$ de H
- Combinaison sp^2 du C avec $1s$ de H



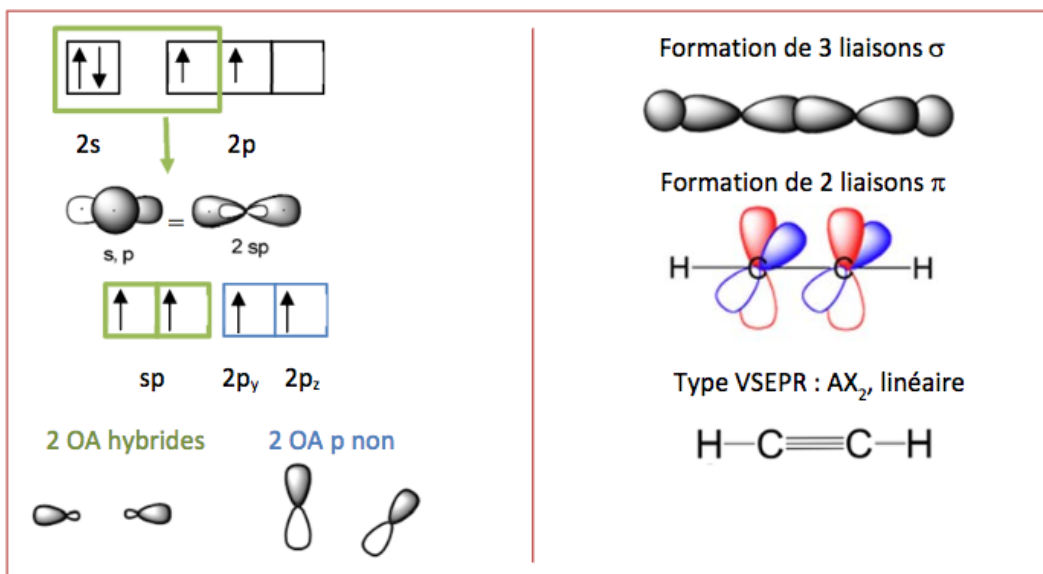
- Combinaison sp^2 du C avec sp^2 de l'autre carbone

- L'orbitale $2p_y$ de chaque carbone n'a pas participé à l'hybridation.
- Ces 2 orbitales vont se combiner pour former la liaison π .

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 .

Le carbone ainsi hybridé, forme deux liaisons et deux liaisons ce qui conduit dans $HC\equiv CH$ (2 carbones hybridés sp liés) à une triple liaison (soit six électrons). Cette forte concentration d'électrons a pour conséquence, comme pour les doubles



liaisons, l'attaque des entités chimiques pauvres en électrons, dont H^+ et les carbocations (groupes dont un carbone porte une charge positive).

Lien avec la VSEPR

Orbitales Hybrides	AX_mE_n $m+n$	Figure de répulsion	Types de liaison	liaison
sp^3	4	Tétraédrique	Simple	σ
sp^2	3	Triangulaire	Double	$\sigma + \pi$
sp^1	2	Linéaire	Triple	$\sigma + \pi + \pi$

5 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://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://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