

## Chapitre 5 : La liaison chimique

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 en donnant des édifices appelés molécules plus stables. L'énergie d'une molécule est inférieure à la somme des énergies des atomes isolés. Les liens qui unissent les atomes portent le nom de liaisons chimiques. Ces liaisons se forment par l'intermédiaire des électrons de valence. Leur nature dépend essentiellement de l'électronégativité des atomes qui est définie comme la tendance de l'atome à attirer les électrons de la liaison. On distinguera ainsi :

- ✓ La liaison ionique : liaison entre atomes d'électronégativités très différentes. Elle associe les métaux aux non-métaux.
- ✓ La liaison covalente : liaison entre atomes d'électronégativités voisines. Elle relie les atomes de non-métaux.

Par l'intermédiaire des liaisons, les atomes ont généralement tendance à prendre la configuration électronique externe d'un gaz rare (2 ou 8 électrons de valence). Dans la molécule, les liaisons s'établissent de façon à ce que la symétrie de la molécule soit maximale et son énergie minimale.

Par ailleurs, entre les molécules, existent des liaisons plus faibles comme les liaisons de Van der Waals qui assurent la cohésion des liquides et des solides. Il existe un autre type de liaison appelé liaison par pont hydrogène qui peut être intermoléculaire ou intramoléculaire.

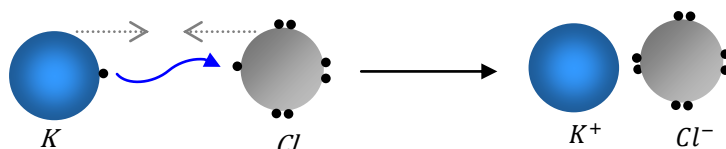
### 5.1. La liaison ionique

La liaison ionique résulte de l'attraction mutuelle des charges des anions et des cations. Cette liaison est une force d'attraction, ce n'est pas de la matière.

Un composé ionique possède nécessairement un atome fortement électropositif et un atome fortement électronégatif. La liaison est d'autant plus forte que l'enthalpie réticulaire est élevée, donc que les espèces sont plus petites et chargées.

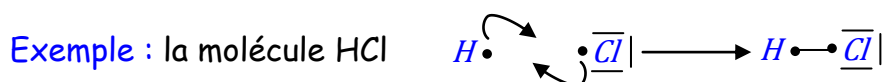
## Exemple

Le sodium (Na) appartient au groupe I<sub>A</sub> ( $10(\text{Ne}) 3s^1$ ) donc il a un électron de valence, le chlore (Cl) appartient au groupe VII<sub>A</sub> ( $10(\text{Ne}) 3s^2 3p^5$ ) il a donc 7 électrons de valence. A une certaine distance, il y a transfert de l'électron du sodium vers le chlore pour donner deux espèces chargées :

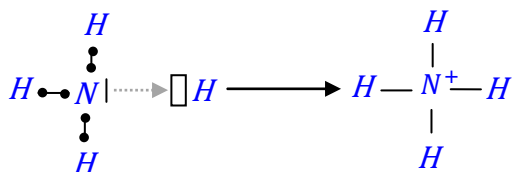
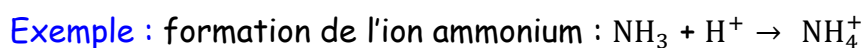


## 5.2. La liaison covalente

La liaison covalente simple est définie comme étant une liaison entre deux atomes par mise en commun de 2 électrons. Chaque atome participant à la liaison apporte un électron célibataire : c'est une liaison forte.

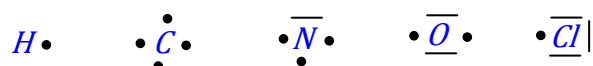


Quand le doublet mis en commun est apporté par un seul des deux atomes (donneur de doublet), l'atome antagoniste jouant le rôle d'accepteur de doublet doit posséder une lacune électronique (case quantique vide). Dans ce cas la liaison est covalente dative.



## 5.2.1. La représentation de Lewis

La représentation de Lewis permet de schématiser le comportement des électrons de valence d'un élément. On représente ces électrons par des points et les doublets d'électrons appariés par des tirets :

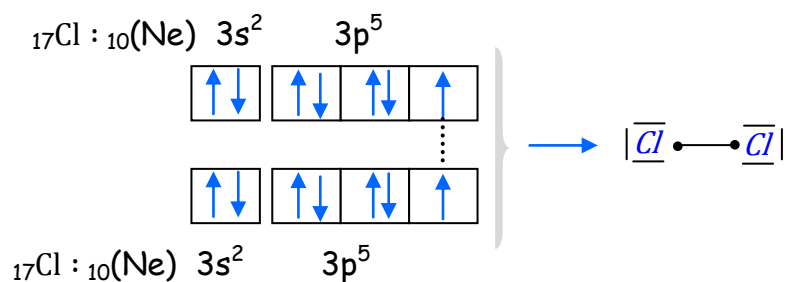


Un atome cherche toujours à acquérir la configuration électronique la plus stable qui est celle du gaz rare le plus proche dans la classification périodique : règle de l'octet.

Pour acquérir une structure électronique en octet, les atomes peuvent soit :

- ✓ Gagner ou perdre des électrons pour former des ions.
- ✓ Former des liaisons covalentes par la mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons.

**Exemple :** la molécule  $\text{Cl}_2$



Les deux atomes tendent à avoir la configuration  $s^2 p^6$  et tentent à réaliser leur octet.

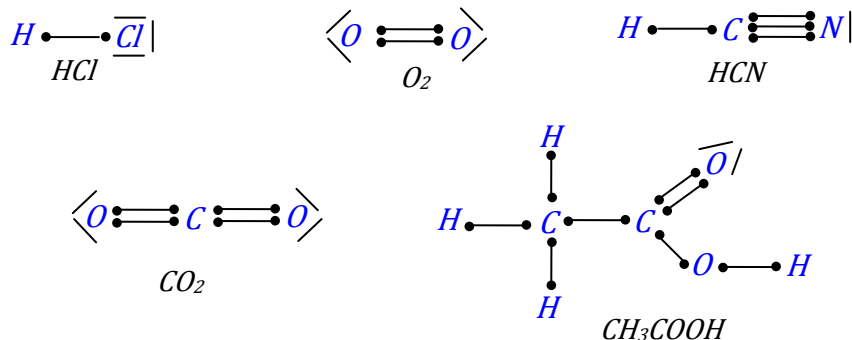
La valence d'un élément chimique est le nombre maximal de liaisons covalentes ou ioniques qu'il peut former en fonction de sa configuration électronique.

**Exemples :** Valences de quelques atomes et structures de Lewis correspondantes.

Atome	Nombre d'é célibataires	Valence	Structure de Lewis
H	1	Monovalent	$H \cdot$
O	2	Divalent	$\cdot \overline{\text{O}} \cdot$
N	3	Trivalent	$\cdot \overline{\text{N}} \cdot$
C	4	Tétravalent	$\cdot \overline{\text{C}} \cdot$

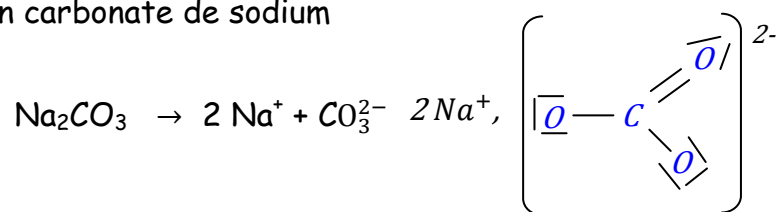
Chaque atome va réaliser son octet par le partage d'un doublet d'électrons avec ses voisins. Généralement, l'atome central est le moins électronégatif. On distingue trois types de liaisons covalentes : simple, double et triple.

## Exemples

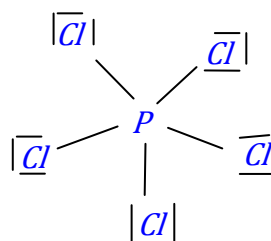


Si le composé contient un ion poly-atomique, on a en présence des liaisons ioniques et des liaisons covalentes. On établit la charge de l'ion poly-atomique à partir de la charge du métal et on représente la structure avec des ions. Les électrons sont captés par les atomes les plus électronégatifs.

## Exemple : l'ion carbonate de sodium



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

Exemple : la molécule  $\text{PCl}_5$ 

L'atome de phosphore P est entouré de 10 électrons. La molécule de  $\text{PCl}_5$  présente un octet étendu. La taille de l'atome central joue un rôle important, il faut que l'atome central soit assez volumineux pour s'entourer de 5 atomes de chlore (existence des orbitales 3d très proches énergétiquement des orbitales 3s). C'est ce qui explique l'existence et la stabilité de  $\text{PCl}_5$  contrairement à  $\text{NCl}_5$  qui n'existe pas du fait que sur la couche 2, il n'y a pas d'orbitales d.

La théorie de LEWIS présente certaines limites, en particulier: elle ne permet pas d'expliquer l'existence de molécules telles que  $\text{PCl}_5$ , composé « hyper-valent », en plus de l'existence de  $\text{PCl}_3$ . Le caractère paramagnétique (existence d'électrons célibataires) de molécules telles que  $\text{O}_2$  ne s'explique pas par le

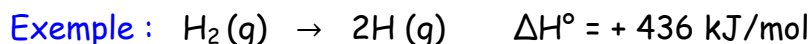
modèle de Lewis. Elle ne rend pas compte de la géométrie des molécules et du caractère dirigé des liaisons covalentes.

Pour remédier à ces insuffisances, une description quantique permet d'introduire ces particularités. L'introduction des théories VSEPR et de l'hybridation permet de déterminer la géométrie des molécules chimiques.

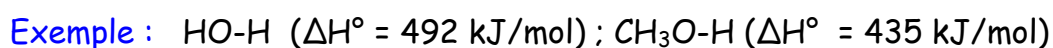
### 5.2.2. Les paramètres de la liaison covalente

#### La force de la liaison

La stabilité d'une molécule peut être reliée aux forces des liaisons covalentes qu'elle contient. On mesure ces forces par la variation d'enthalpie provoquée par la rupture de cette liaison. L'enthalpie de liaison est la quantité de chaleur à pression constante qu'il faut fournir pour la dissociation de la liaison de la molécule.



Une enthalpie de liaison dépend de son environnement : l'enthalpie de la liaison O-H dans le méthanol est différente de celle de la liaison O-H dans l'eau. Cette différence reste, cependant, faible car les paires liantes sont situées entre les atomes.



L'enthalpie moyenne de liaison est positive dans le cas de sa rupture, négative lors de sa formation. Une liaison est d'autant plus forte que son énergie est élevée.

Une liaison carbone-carbone simple possède une énergie inférieure à celle d'une double ou triple liaison. Une molécule qui a des liaisons fortes est plus stable qu'une molécule qui a des liaisons faibles :

- ✓ Liaisons faibles :  $\Delta H^\circ < 200 \text{ kJ/mol}$
- ✓ Liaisons moyennes :  $\Delta H^\circ \sim 500 \text{ kJ/mol}$
- ✓ Liaisons fortes :  $\Delta H^\circ > 800 \text{ kJ/mol}$

## La longueur de liaison

La longueur de liaison est la distance entre deux atomes liés. La taille des atomes et la force de liaison influencent la longueur de la liaison. Plus la liaison est forte plus la longueur de la liaison est petite (Tableau 5.1).

Tableau 5.1. Exemples de liaisons et de leurs longueurs.

Liaison	C-H	C-C	C=C	C-C benzène	C=C benzène	C≡C	C-O	C=O	O-H	N-H
Longueur (10 <sup>-12</sup> m)	109	154	134	139	139	120	143	122	96	101

La longueur d'une liaison varie peu d'une molécule à une autre. Par exemple, une liaison C-H a souvent la même longueur dans les différentes molécules.

### 5.3. La méthode VSEPR

Dans le cas de la géométrie des molécules les liaisons autour de l'atome central ont une certaine orientation qui va donner une forme particulière à la molécule. Le problème ne se pose que pour les molécules comportant au moins trois atomes, en effet les molécules diatomiques sont forcément linéaires puisque deux points ne peuvent qu'être alignés. A partir de trois atomes diverses formes géométriques sont envisageables selon les angles que font les liaisons entre elles.

En 1957, le chimiste canadien R.J Gillespie a développé la théorie appelée VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) : répulsion des paires électroniques de valence autour de l'atome central.

La méthode VSEPR permet, après analyse du schéma de Lewis, de prévoir la géométrie des molécules ou ions simples. Elle s'applique à des molécules ou des ions. La molécule est symbolisée par :



A : atome central

n : nombre d'atomes X entourant l'atome central

p : paires d'électrons libres ou doublets non liants.

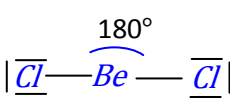
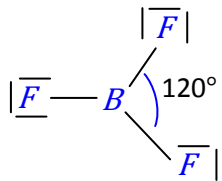
L'hypothèse de Gillespie est qu'un atome ayant une symétrie sensiblement sphérique, les doublets présents sur la couche de valence vont devoir se répartir

à la surface d'une sphère. Cette répartition ne se fait pas au hasard, les doublets électroniques étant chargés négativement se repoussent et vont se placer de manière à être le plus éloigné possible les uns des autres. La géométrie de la molécule ou de l'ion est celle pour laquelle les répulsions sont minimales, donc les doublets électroniques sont les plus éloignés possibles. On peut alors prévoir, à partir d'un schéma de Lewis, la Géométrie de la molécule.

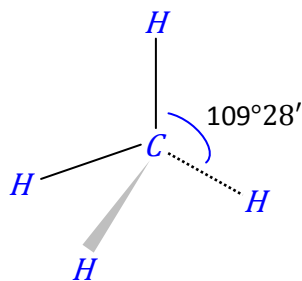
Les tableaux 15 et 16 suivants rapportent les différentes géométries possibles illustrées par des exemples de molécules pour les cas de la présence et de l'absence de doublets libres et pour des liaisons simples et multiples.

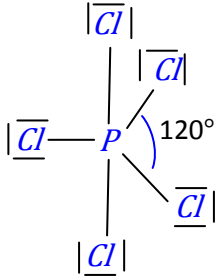
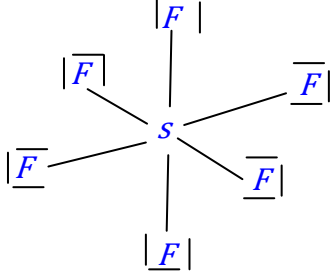
### 5.3.1. La géométrie des molécules type $AX_n$

Exemple 1 : Géométries des molécules de type  $AX_n$  ( $n= 2$  et  $3$ )

Molécule type	Exemple	Géométrie
$AX_2$		Molécule linéaire
$AX_3$		Molécule triangulaire (ou trigonale plane)

Exemple 2 : Géométries des molécules de type  $AX_n$  ( $n = 4, 5$  et  $6$ )

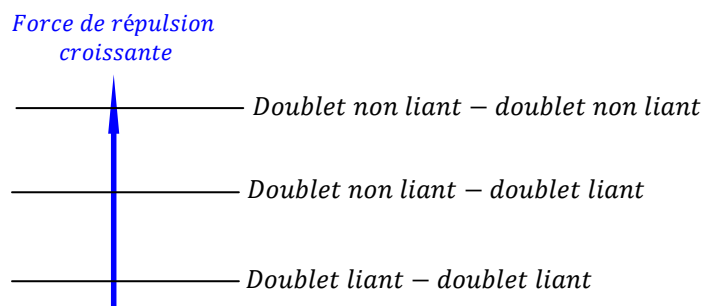
Molécule type	Exemple	Géométrie
$AX_4$		Molécule tétraédrique ou tétragonale

AX <sub>5</sub>		Molécule bipyramide à base triangulaire (bipyramide trigonale)
AX <sub>6</sub>		Molécule octaédrique (bipyramide à base carrée)

### 5.3.2. La géométrie des molécules type AX<sub>n</sub>E<sub>p</sub>

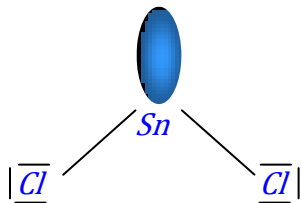
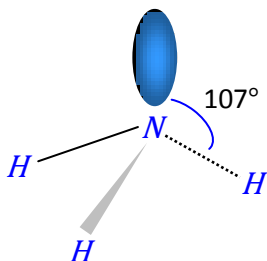
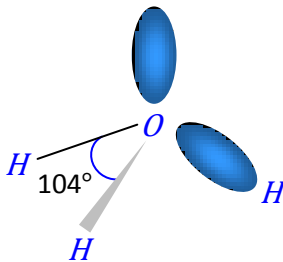
Dans ce cas, la molécule est symbolisée par AX<sub>n</sub>E<sub>p</sub> (A est entouré par n+p doublets non équivalents): les règles précédentes s'appliquent mais les angles idéaux sont modifiés. Si la molécule est de type AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub> la géométrie est équivalente à celle de AX<sub>4</sub> et l'angle est différent de 109°28'.

Sachant qu'un doublet non liant est plus volumineux qu'un doublet liant partagé entre 2 atomes, il en résulte l'évolution suivante :

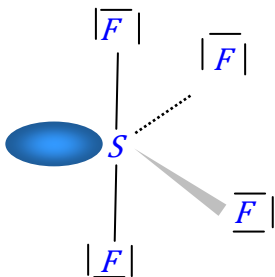


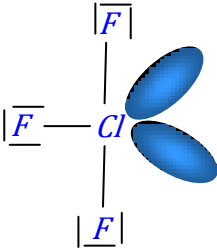
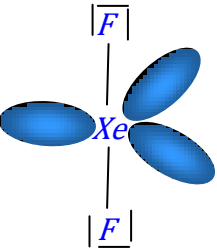
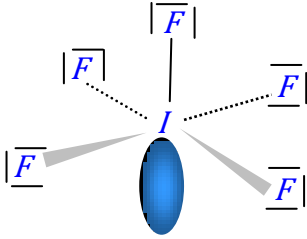
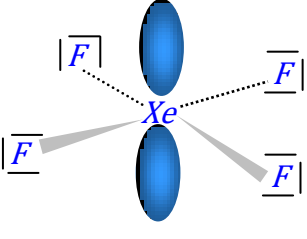


Exemples 1 : Géométries des molécules de type  $A X_n E_p$ , avec  $n+p = 3$  et 4

Molécule type	$n+p$	Exemple	Géométrie
$AX_2E$	3		$AX_3$ Molécule triangulaire Déformée
$AX_3E$	4		$AX_4$ Molécule tétraédrique Déformée
$AX_2E_2$			

Exemples 2 : Géométries de molécules de type  $A X_n E_p$ , avec  $n+p = 5$  et 6

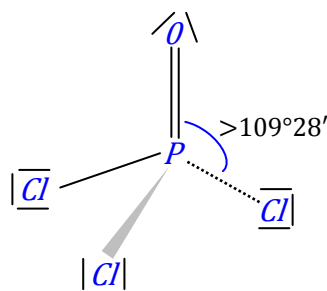
Molécule type	$n+p$	Exemple	Géométrie
$AX_4E$			$AX_5$ Molécule bipyramide à base triangulaire déformée

$AX_3E_2$	5		Molécule plane (forme T)
$AX_2E_3$			Molécule linéaire
$AX_5E$	6		$AX_6$ Molécule octaédrique Déformée (pyramide à base carrée)
$AX_4E_2$			Molécule plan Carré

### 5.3.3. La présence de liaisons multiples

La molécule est symbolisée par  $AX_pY_n$ . On assimile les liaisons multiples à des liaisons simples plus volumineuses selon l'ordre : triple liaison > double liaison > simple liaison.

**Exemple:** la molécule  $POCl_3$  de type  $AX_3Y$  et de géométrie équivalente à  $AX_4$  avec des angles différents de  $109^\circ 28'$ .



#### 5.4. La liaison covalente dans le modèle quantique

Comme pour l'atome, il existe une équation de Schrödinger moléculaire dont la résolution fournit les fonctions d'ondes décrivant le comportement des électrons dans la molécule.

La résolution exacte de cette équation n'est possible que dans le cas le plus simple, celui de la molécule d'hydrogène  $H_2$ . Des méthodes de résolution approchées existent pour les autres molécules.

##### 5.4.1. L'aspect physique de la liaison

La liaison chimique se fait par recouvrement d'orbitales atomiques conduisant à la formation d'orbitales moléculaires. Il existe deux types de recouvrements différents qui correspondent à deux types différents de liaisons : recouvrement axial conduisant à des liaisons de type  $\sigma$  et Recouvrement latéral conduisant à des liaisons de type  $\pi$  (Tableau 5.2).

En général les liaisons de type  $\sigma$  sont plus fortes que les liaisons de type  $\pi$ , car elles correspondent à un meilleur recouvrement.

Tableau 5.2. Recouvrement des orbitales atomiques (liaisons  $\sigma$  et  $\pi$ )

Recouvrement axial des orbitales (liaison $\sigma$ )			Recouvrement latéral des orbitales (liaison $\pi$ )
$s - s$	$s - p$	$p - p$	$P_z - P_z$

## 6. L'hybridation des orbitales atomiques

Le cas des molécules à plus de deux atomes est plus complexe que celui des molécules diatomiques. La principale difficulté consiste à faire intervenir la géométrie des molécules.

L'utilisation des orbitales atomiques pures ne permet pas d'expliquer les formes géométriques différentes de molécules faisant intervenir des orbitales atomiques identiques. Pour cela, on fait appel à la notion d'hybridation des orbitales atomiques.

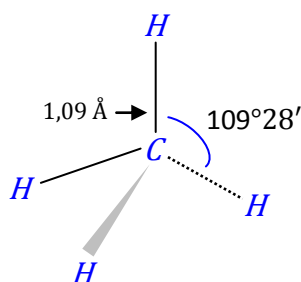
Il a été montré, mathématiquement, que toute combinaison linéaire de deux ou plusieurs fonctions d'ondes solutions de l'équation de Schrödinger est elle-même solution de cette équation. C'est cette propriété mathématique qui est à la base de la technique d'hybridation des orbitales atomiques.

La combinaison linéaire des orbitales atomiques pour former des orbitales hybrides permet d'expliquer la formation des orbitales moléculaires par recouvrement de ces orbitales atomiques hybrides.

### 1<sup>er</sup> cas : combinaison linéaire de 4 orbitales atomiques

#### Exemple 1 : la molécule de méthane $\text{CH}_4$

Cette molécule est de géométrie tétraédrique régulière de type  $\text{AX}_4$  :

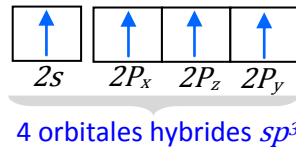


Cependant, l'angle  $109^\circ 28'$  et l'égalité des distances C-H ne sont pas compatibles avec les orbitales atomiques du carbone normalement disponibles. Les orbitales s étant sphériques et les orbitales p pointant selon les trois axes cartésiens, on ne peut simplement expliquer l'obtention d'une molécule tétraédrique. Les orbitales atomiques intervenant dans sa formation sont les orbitales 2s et 2p de l'atome

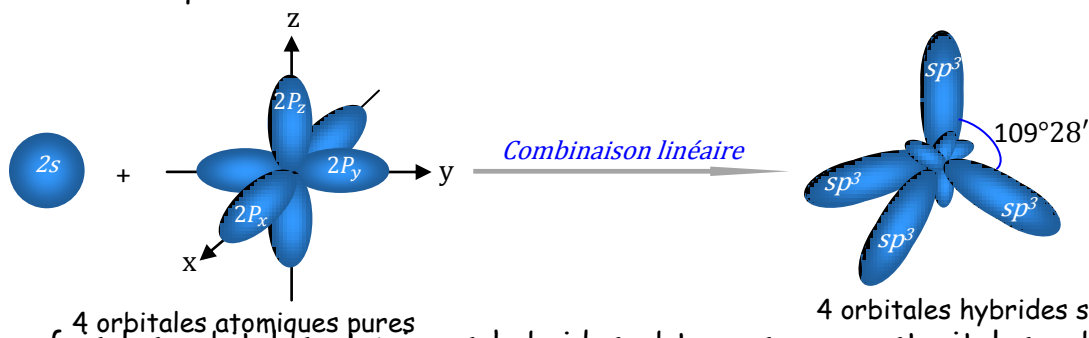
de carbone qui se recouvrent avec les orbitales 1s de l'hydrogène :  
 ${}_6\text{C} : 1s^2 2s^2 2p^2$

Dans son état fondamental l'atome de bore ne possède qu'un seul électron célibataire. A son état de valence sa structure électronique devient :

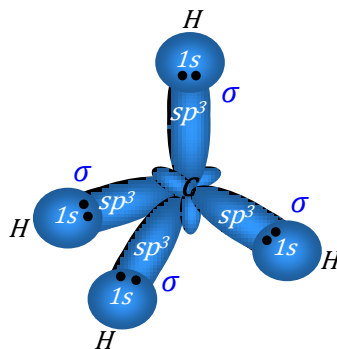
$1s^2 2s^1 2p^3$



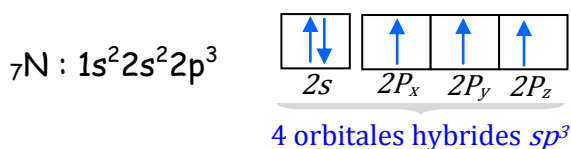
Il y a formation de 4 orbitales hybrides équivalentes dont les fonctions d'onde résultent de la combinaison linéaire des orbitales atomiques. On parle alors d'hybridation  $sp^3$  du carbone. Les 4 orbitales hybrides  $sp^3$  correspondent alors à des états d'énergie plus stables pour les électrons de valence. Elles donnent 4 liaisons identiques à  $109^\circ 28'$ .



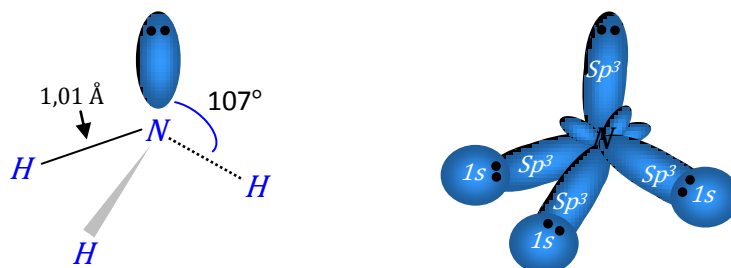
Une fois les orbitales atomiques hybrides obtenues on construit les orbitales moléculaires par recouvrement avec les 4 orbitales atomiques 1s des 4 atomes d'hydrogène. Le recouvrement est axial et on obtient 4 liaisons C—H de type  $\sigma$ . Ces quatre liaisons pointent dans les directions d'un tétraèdre centré sur l'atome de carbone :



**Exemple 2 :** la molécule d'ammoniac  $\text{NH}_3$

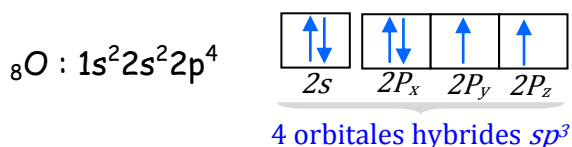


La combinaison des quatre orbitales atomiques  $2s$ ,  $2P_x$ ,  $2P_y$  et  $2P_z$  de l'atome d'azote donne quatre orbitales hybrides  $sp^3$  équivalentes.

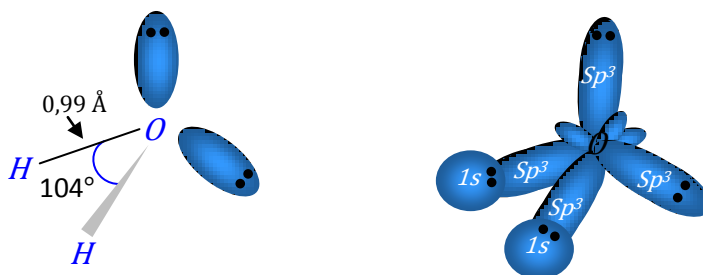


Le fait que l'angle de liaison soit légèrement inférieur à  $109^{\circ}28'$  s'explique par une plus grande répulsion entre un doublet non-liant et un doublet liant qu'entre deux doublets liants. La liaison N-H est un peu plus courte que la liaison C-H dans la molécule  $CH_4$  par ce que l'atome d'azote est plus petit que l'atome de carbone.

**Exemple 3 :** la molécule d'eau  $H_2O$



La combinaison des quatre orbitales atomiques  $2s$ ,  $2P_x$ ,  $2P_y$  et  $2P_z$  de l'atome d'oxygène donne quatre orbitales hybrides  $sp^3$  équivalentes.

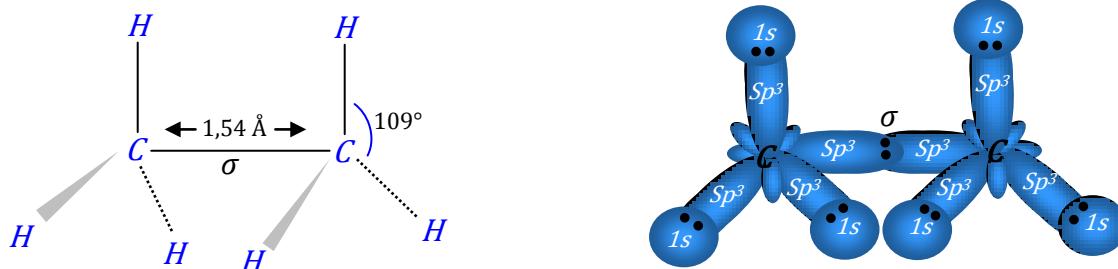


La répulsion entre deux doublets non-liants est plus intense qu'entre un doublet non-liant et un doublet liant. Elle diminue légèrement la valeur de l'angle  $\widehat{HOH}$  ( $104^{\circ}$ ) par rapport à celle de l'angle  $\widehat{H\dot{N}H}$  ( $107^{\circ}$ ).

**Exemple 4 :** la molécule d'éthane  $C_2H_6$

La combinaison des quatre orbitales atomiques  $2s$ ,  $2P_x$ ,  $2P_y$  et  $2P_z$  donne quatre orbitales hybrides  $sp^3$  équivalentes pour chacun des deux atomes de carbone. On construit les orbitales moléculaires par des recouvrements axiaux des 3

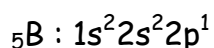
orbitales atomiques  $1s$  des 3 atomes d'hydrogène et 3 orbitales atomiques  $sp^3$  de l'atome de carbone C—H. Le recouvrement axial entre deux orbitales  $sp^3$  de chaque atome de carbone donne une liaison C—C de type  $\sigma$  :



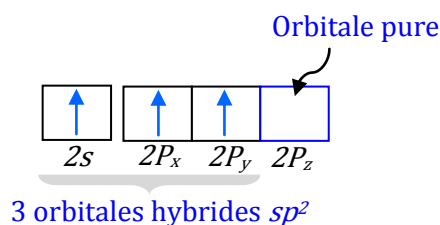
## 2<sup>ème</sup> cas : combinaison linéaire de 3 orbitales atomiques

La combinaison linéaire de 3 orbitales atomiques, une  $s$  et deux  $p$  pures, donne trois orbitales hybrides  $sp^2$  équivalentes. Les trois axes de ces orbitales font des angles de  $120^\circ$  correspondant à une géométrie trigonale plane.

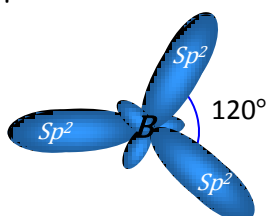
### Exemple 1 : la molécule $BH_3$



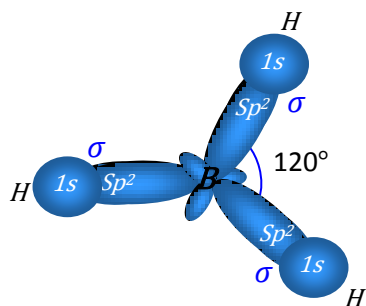
Dans son état fondamental l'atome de bore ne possède qu'un seul électron célibataire. A son état de valence sa structure électronique devient :  $1s^2 2s^1 2p^2$



La combinaison des trois orbitales atomiques  $2s$ ,  $2P_x$  et  $2P_y$  de l'atome de bore donne trois orbitales hybrides  $sp^2$  équivalentes :

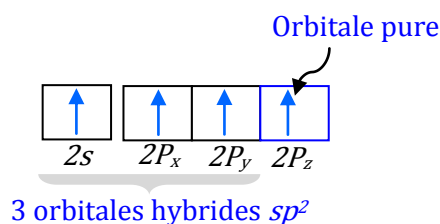


Une fois les orbitales atomiques hybrides obtenues on construit les orbitales moléculaires par recouvrement avec les 3 orbitales atomiques  $1s$  des 3 atomes d'hydrogène. Le recouvrement est axial et on obtient 3 liaisons B—H de type  $\sigma$  :



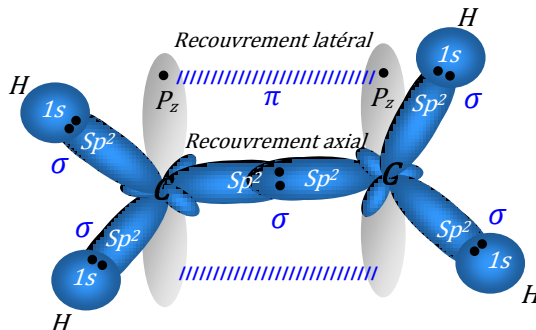
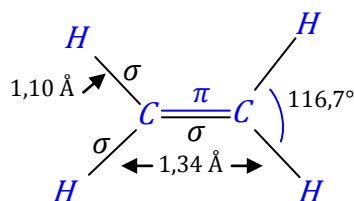
### Exemple 2 : la molécule d'éthane $C_2H_4$

Dans son état de valence la structure électronique du carbone est :  $1s^2 2s^1 2p^3$



La combinaison des trois orbitales atomiques  $2s$ ,  $2p_x$  et  $2p_y$  de l'atome de carbone donne trois orbitales hybrides  $sp^2$  équivalentes qui interviennent dans la formation de trois liaisons  $\sigma$  (2 C-H et 1 C-C). L'orbitale  $2p_z$  reste pure.

Le recouvrement latéral des deux orbitales  $2p_z$  pures des deux atomes de carbone forme une liaison  $\pi$ .

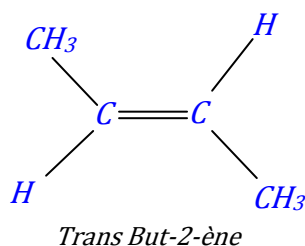
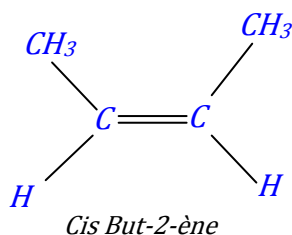


C'est la présence de cette liaison  $\pi$  qui explique la planéité de la molécule. En effet, pour que le recouvrement latéral puisse avoir lieu, il faut impérativement que les deux orbitales  $p$  soient parallèles entre elles.

Dans le cas de  $C_2H_4$ , les six orbitales  $sp^2$  étant dans le même plan, toutes les liaisons sont coplanaires et la molécule est obligatoirement plane.

La libre rotation autour de l'axe de la liaison  $\sigma$  n'est pas possible sans rupture de cette liaison  $\pi$  et donc destruction de la molécule. Cette absence de libre rotation autour de la double liaison est à l'origine de l'existence de l'isomérisation cis (Z) et trans (E) des alcènes :

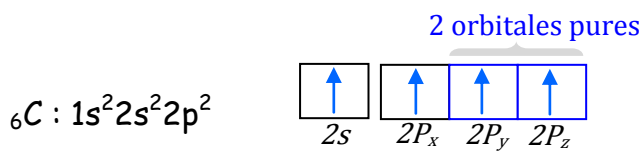




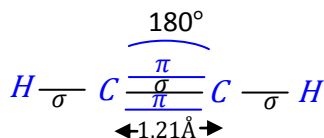
Le passage d'un isomère à l'autre n'est possible que par rupture de la liaison  $\pi$ , sous l'action de la chaleur (isomérisation thermique) ou par des radiations lumineuses (isomérisation photochimique).

3<sup>ème</sup> cas : Combinaison linéaire de 2 orbitales atomiques

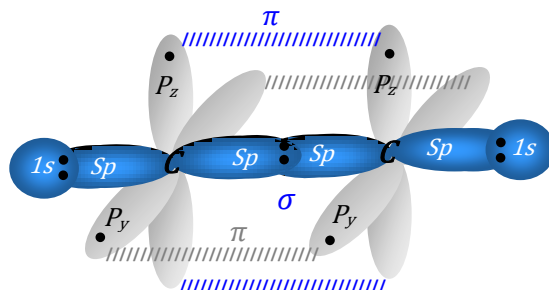
Exemple : la molécule d'acétylène  $C_2H_2$



La combinaison des deux orbitales atomiques  $2s$  et  $2p_x$  de l'atome de carbone donne deux orbitales hybrides  $sp$  équivalentes. Les 2 orbitales atomiques  $2p_y$  et  $2p_z$  restent pures.



Les liaisons C-C ( $sp - sp$ ) et C-H ( $sp - s$ ) sont des liaisons  $\sigma$  formées par des recouvrements axiaux. Les deux orbitales pures  $2p_y$  et  $2p_z$  forment deux liaisons  $\pi$ , entre les deux atomes de carbone, par recouvrements latéraux dans deux plans perpendiculaires.



### Autres types d'hybridations

Dans les cas des autres types de géométrie moléculaire  $AX_5$  et  $AX_6$  on fait appel à des orbitales hybrides faisant intervenir des orbitales atomiques de type d :  $sp^3d$  pour  $AX_5$  et  $sp^3d^2$  ou  $d^2sp^3$  pour  $AX_6$ .

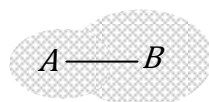
**Exemple 1 :** la molécule  $PCl_5$  de type  $AX_5$  est de géométrie bipyramide trigonale, l'hybridation de l'atome central P est  $sp^3d$ .

**Exemple 2 :** la molécule  $SF_6$  de type  $AX_6$  est de géométrie octaédrique régulière, l'hybridation de l'atome central S est  $sp^3d^2$ .

### 5.6. La liaison polarisée

Une liaison polarisée A-B est formée lorsque les électronégativités des atomes A et B sont très différentes ; on obtient alors des liaisons qui sont plus ou moins ioniques ou covalentes.

Soient deux charges  $-q$  et  $+q$  portées par A et B respectivement et séparées d'une distance  $d_{A-B}$ . Si on considère B plus électronégatif que A le doublet entre A et B n'est pas partagé équitablement. La densité électronique est plus importante du côté de B. La liaison entre A et B est dite polaire :



Le déplacement de ce nuage électronique engendre un moment dipolaire  $\vec{\mu}$  tel que

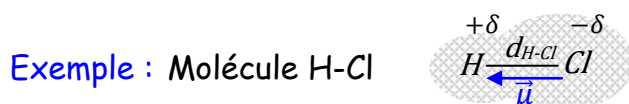
$$\|\mu\| = q d_{A-B} = \delta e d_{A-B}$$

$\mu$  : Moment dipolaire orienté de l'atome le plus électronégatif vers le moins électronégatif.

$q$  : charge partielle portée par les deux atomes =  $\delta e$  ( $\delta$  : caractère ionique partiel,  $e$  : charge élémentaire).

$d_{A-B}$  : Distance internucléaire entre A et B.

Le moment dipolaire  $\mu$  est généralement exprimé en Debye :  $1D = 3,34 \cdot 10^{-30} C \cdot m$



Dans le cas des molécules de  $A_2$ , le doublet de liaison est partagé symétriquement entre les deux atomes de la liaison A-A. Il n'y a alors pas de déplacement du nuage électronique ; le moment dipolaire de cette liaison est nul. On dit que la liaison est apolaire.

**Exemple :**  $H_2$  et  $Cl_2$ .

### Ionicité ou % de caractère ionique

Le caractère ionique  $\delta$  d'une liaison A-B est déterminé à partir de la relation :

$$\% \text{ ionique} = \delta = \frac{\mu_{\text{réel}}}{\mu_{\text{théorique}}} 100$$

$$\mu_{\text{réel}} = \delta e d_{A-B} ; \quad \mu_{\text{théorique}} = e d_{A-B}$$

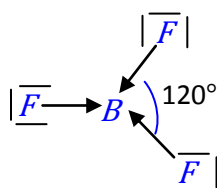
Si le caractère ionique  $\delta$  est supérieur à 50 %, la liaison est considérée comme étant ionique. S'il est inférieur à 50 %, la liaison est considérée comme étant covalente.

**Exemple :** Calcul du caractère ionique  $\delta$  de la liaison H-Cl, sachant que  $d_{H-Cl} = 1,28 \text{ \AA}$  et son moment dipolaire expérimental  $\mu = 1,07 \text{ Debye}$ .

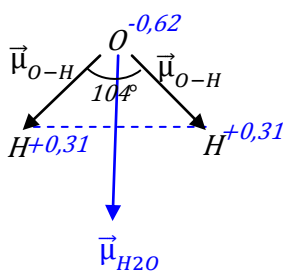
$$\text{Le caractère ionique } \delta = \frac{\mu_{\text{réel}}}{\mu_{\text{théorique}}} 100 = \frac{\mu_{\text{réel}}}{e d_{H-Cl}} = \frac{1,07 \cdot 3,33 \cdot 10^{-30}}{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 1,28 \cdot 10^{-10}} = 16,75 \%$$

Le caractère ionique  $\delta$  est inférieur à 50 %, la liaison est considérée covalente. Dans le cas des molécules poly-atomiques, on procède à l'addition des différents moments dipolaires de toutes les liaisons. La somme peut être nulle dans certains cas. Pour une molécule ayant une géométrie dans l'espace, du fait de l'existence de plusieurs liaisons, on procède à l'addition vectorielle des différents moments dipolaires. En cas de centre de symétrie,  $\sum \vec{\mu} = \vec{0}$ .

**Exemple 1 :** la molécule  $BF_3$  de géométrie plane la somme vectorielle des moments dipolaires des trois liaisons B-F est nulle :



**Exemple 2 :** la molécule  $H_2O$  de géométrie angulaire (forme V). Le moment dipolaire mesuré pour cette molécule est de 1,84 D. Elle comporte deux liaisons polarisées séparées par un angle  $\alpha = 104^\circ$ .



$$\vec{\mu}_{H_2O} = \vec{\mu}_{O-H} + \vec{\mu}_{O-H}$$

$$\mu_{H_2O}/2 = \mu_{O-H} \cos(\alpha/2)$$

$$\mu_{O-H} = 1,50 D$$

On peut déterminer aussi l'ioncité ou % de caractère ionique pour la molécule  $H_2O$  ( $d_{O-H} = 99 \text{ \AA}$ ) :  $\delta = 100 \times \frac{\mu(\text{réel})}{\mu(\text{théorique})} = 31\%$   
La liaison  $O-H$  est ionique à 31% seulement.