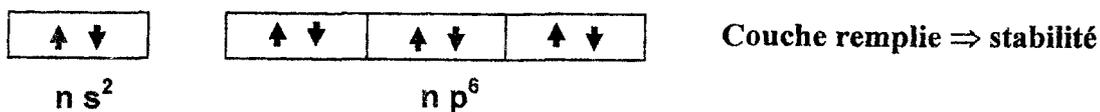


Chapitre VI : Liaisons chimiques

1- Introduction

Dans la nature, les atomes ont tendance à s'associer pour former des molécules, des composés ioniques ou des métaux.

Seuls les gaz rares présentent une certaine inertie chimique, ils ne donnent pratiquement aucune réaction. On les appelle parfois gaz nobles car ils refusent de se mêler aux autres éléments dans des composés chimiques. Ils sont donc particulièrement stables. Cette stabilité est due à leur configuration électronique qui fait apparaître une couche de valence (la couche externe) saturée à 8 électrons.



À l'exception de l'hélium (He) qui possède deux électrons sur sa couche externe, les autres atomes des gaz rares ont tous huit électrons sur la couche externe.

2- La règle de l'octet

Dans une molécule, chaque atome tend à s'entourer de huit électrons (soit quatre doublets d'électrons) pour atteindre une stabilité maximale.

Remarque : en ce qui concerne H_2 , chaque atome H s'entoure d'un doublet d'électrons (H-H) c'est la règle du duet.

3- Structure de Lewis des atomes

C'est la représentation des électrons de valence d'un atome autour de son symbole, en faisant apparaître les doublets d'électrons et les électrons célibataires.

Exemples :

- Cl (Z=17)

Configuration électronique : $_{10}[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$

Cl possède 7 électrons de valence, soit 3 doublets d'électrons et un électron célibataire.



- N (Z=7)

Configuration électronique : $_{2}[\text{He}] 2s^2 2p^3$

N possède 5 électrons de valence, soit un doublet et trois électrons célibataires.



4- Structure de Lewis des molécules

Chaque électron célibataire de chaque atome ^{se lie} avec un électron célibataire d'un autre atome, on représente par un trait la liaison entre chacun de ces atomes.

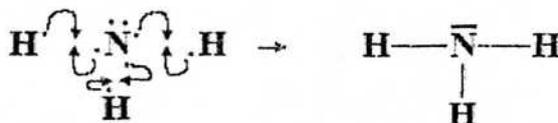
Exemples

- formation de la molécule de dichlore Cl₂



Chaque atome Cl est entouré de 8 électrons (4 doublets d'électrons), la règle de l'octet est respectée.

- Formation de la molécule d'ammoniac NH₃ :



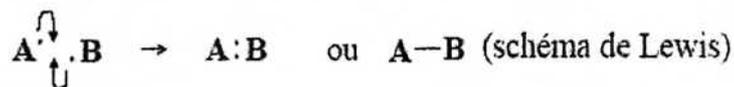
N est entouré de 4 doublets d'électrons (3 doublets liants et un doublet non liant), la règle de l'octet est respectée.

H est entouré d'un doublet d'électrons, la règle du duet est respectée.

5- Nature de la liaison chimique :

Dans le modèle de Lewis, la liaison chimique entre deux atomes résulte de la mise en commun d'un doublet d'électrons. Il existe deux manières de former une liaison.

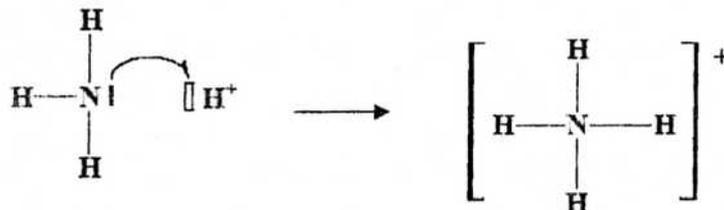
a) Chaque atome fournit un électron célibataire, on parle de **liaison de covalence normale**.



Exemples : Cl₂ et NH₃

b) Un atome fournit un doublet et l'autre atome le reçoit dans une case vide, on parle alors de **liaison de covalence dative ou de liaison de coordination**.

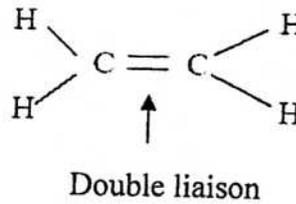
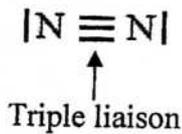
Exemple : l'ion ammonium NH₄⁺ est l'association de NH₃ et H⁺



Remarque une fois formée, une liaison dative ne se distingue plus d'une liaison covalente simple.

Il peut arriver que deux atomes s'unissent entre eux par plusieurs liaisons simultanément, on parle alors de liaisons multiples : double ou triple liaisons.

Exemples



6- Notion de Valence - Excitation des atomes :

L'obtention du schéma de Lewis moléculaire nécessite la connaissance des schémas de Lewis des atomes de cette molécule, qui sont déduits de la configuration électronique des atomes. La représentation obtenue correspond à l'état fondamental de plus faible énergie. Cet état fondamental ne permet pas toujours d'obtenir simplement les liaisons désirées. On sera souvent amené à modifier le schéma de Lewis atomique pour pouvoir obtenir plus facilement les liaisons voulues. Ces modifications correspondent à la création d'états excités. On utilise souvent la notion de valence d'un atome pour décrire simplement le nombre de liaisons que cet atome est susceptible de faire.

La valence correspond au nombre d'électrons célibataires présents sur la couche de valence de l'élément étudié. La valence d'un atome peut être modifiée par l'utilisation des niveaux excités, ce qui facilitera la formation de liaisons désirées.

Exemples de modification de valence par excitation

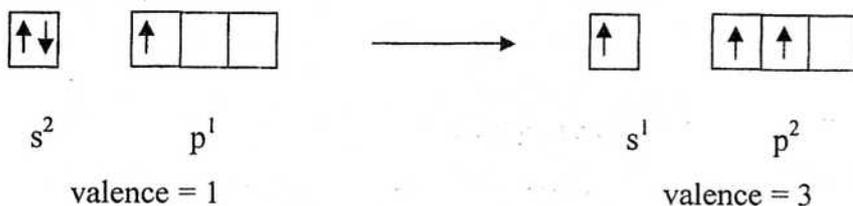
❖ Les configurations électroniques de type $s^2 p^0$ (éléments de la colonne IIA) : ces éléments possèdent un doublet électronique qu'il est possible de désappairier pour permettre la création de deux liaisons de covalence.



Exemple: Be dans BeH_2



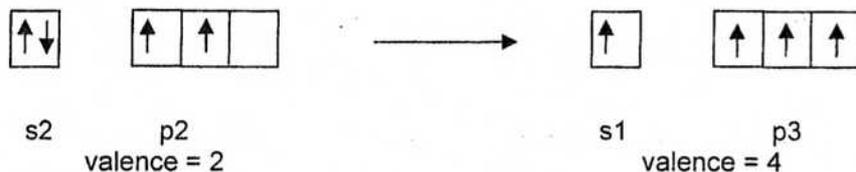
❖ les configurations électroniques de type $s^2 p^1$ à un seul électron célibataire pourront se transformer en $s^1 p^2$ à trois électrons célibataires. La valence passant alors de 1 à 3.



Exemple : Al dans $AlCl_3$



❖ Les configurations de type $s^2 p^2$ de valence 2 conduiront à la valence 4 par excitation en $s^1 p^3$.

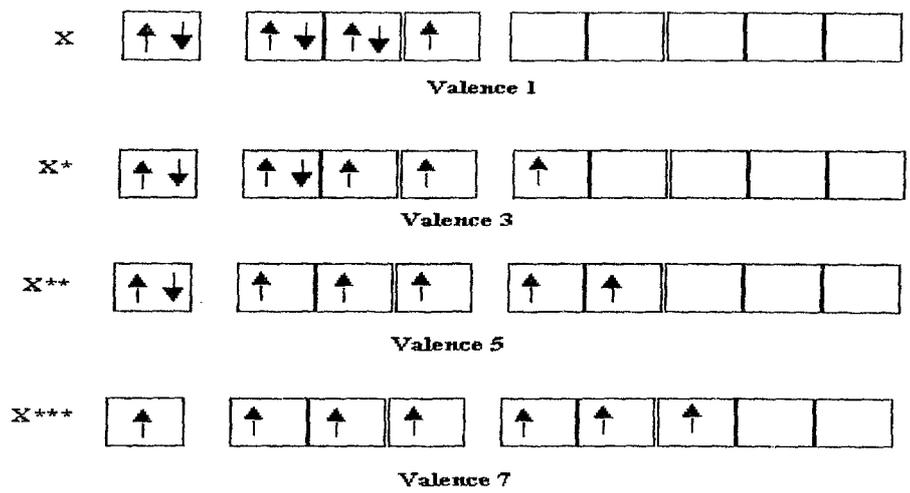


Exemple : C dans CH_4



❖ A partir de la troisième période, les niveaux d vont pouvoir eux aussi intervenir et permettre d'augmenter la valence des atomes concernés. Exemple des halogènes (excepté le Fluor)

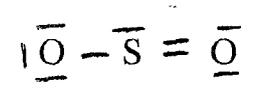
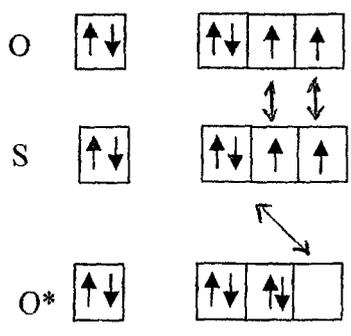
Les halogènes possèdent apparemment la valence 1 mais il leur est possible d'acquérir les valences 3, 5 et 7 par excitations successives sur leurs niveaux d.



Remarque : Les états excités sont désignés par des étoiles * placées en exposant. Le nombre d'étoiles correspond au nombre d'excitations.

Il est possible d'apparier des électrons célibataires pour obtenir des doublets et ainsi diminuer la valence.

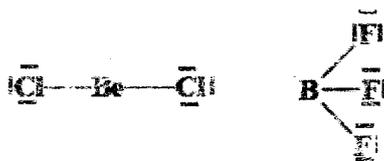
Exemple : SO_2



• **Octet étendu et hypervalence : non respect de la règle de l'octet.**

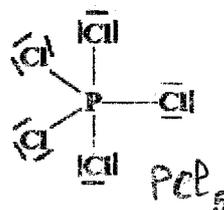
Pour les éléments de la deuxième période, la règle de l'octet est respectée.

Exceptions : le béryllium Be dans BeCl_2 ou le bore B dans BF_3 .

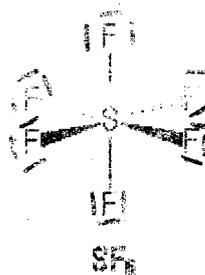


À partir de la troisième période, la règle de l'octet ne s'applique pas de façon absolue aux éléments, des entités comme PF_5 , PCl_5 et SF_6 tout à fait stables font apparaître plus de 4 doublets de liaison autour de l'atome central. Pour expliquer l'existence de ces molécules dans le modèle de Lewis, on fait intervenir les orbitales d de l'atome central.

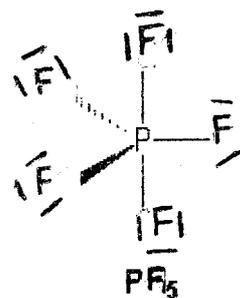
10 électrons autour de P



12 électrons autour de S



10 électrons autour de P



7- Forme géométrique des molécules – Règles de Gillespie (ou Théorie VSEPR)

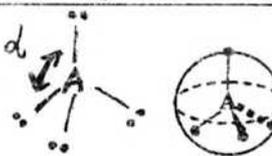
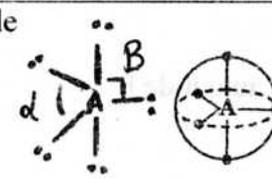
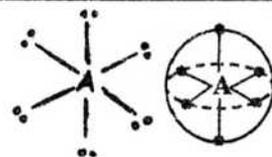
Le modèle de Lewis ne rend pas compte de la forme géométrique des molécules. Or, l'expérience montre que les molécules ont une forme bien déterminée. Le modèle de la répulsion des paires électroniques des couches de valence RPEV (ou Valence Shell Electron Pair Répulsion VSEPR) permet de prévoir rapidement la géométrie des molécules et des ions en raisonnant sur les paires d'électrons de la couche de valence.

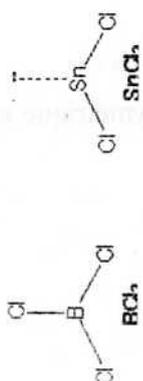
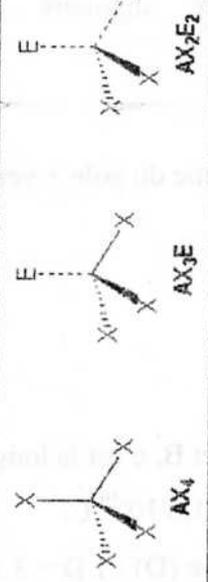
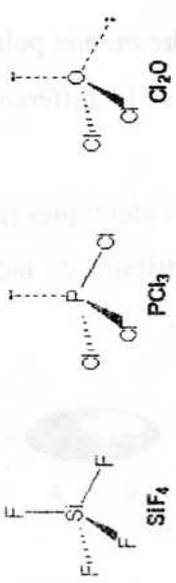
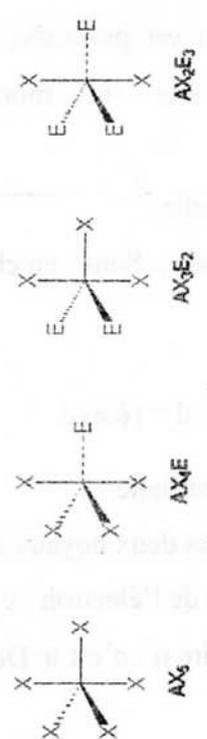
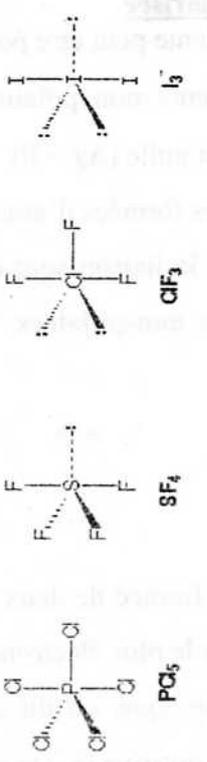
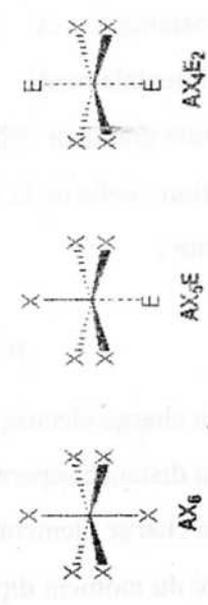
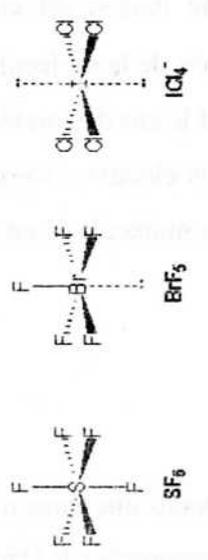
Dans ce modèle, pour minimiser la répulsion entre ces doublets d'électrons autour d'un atome, les doublets d'électrons (libres ou liants) vont s'éloigner au maximum les uns des autres et prendre la géométrie la plus symétrique possible.

Soit la formule générale d'une molécule : AX_nE_m

avec :

- A : l'atome central considéré ;
- X : symbole des doublets liants et n : nombre des doublets liants (une liaison multiple compte pour une simple liaison) ;
- E : symbole des doublets non liants et m : nombre de doublets non liants.

m + n	Géométrie de base	Types de molécules
2	linéaire : 	$AX_2 : \alpha = 180^\circ$
3	Triangle plan : 	$AX_3 : \alpha = 120^\circ$ $AX_2E_1 : \alpha < 120^\circ$
4	Tétraèdre : 	$AX_4 : \alpha = 109^\circ 28'$ $AX_3E_1, AX_2E_2 : \alpha < 109^\circ 28'$
5	Bipyramide trigonale : 	$AX_5 : \alpha = 120^\circ, \beta = 90^\circ$ $AX_4E_1, AX_3E_2, AX_2E_3 :$
6	Octaèdre : 	$AX_6 : \alpha = 90^\circ$ $AX_5E_1, AX_4E_2, AX_3E_3, AX_2E_4$

(n+m)	Type de molécule et figure de répulsion	Forme de la molécule	exemples
2	$X-A-X$	linéaire	 $O-Be-O$ $BeCl_2$
3		triangulaire	 BCl_3 $SnCl_3$
4		tétraèdre	 SiF_4 PCl_3 Cl_2O
5		Bipyramide trigonale	 PO_5 SF_4 ClF_3 IF_3
6		octaèdre	 SF_6 BrF_5 IO_4

8- Liaison covalente polarisée

Une liaison covalente peut être polaire ou non polaire.

- Une liaison est covalente non polaire, si la différence d'électronégativité $\Delta\chi$ entre les atomes de la molécule est nulle ($\Delta\chi = 0$).

C'est le cas des molécules formées d'atomes identiques ($H_2, Cl_2, ..$)

où les électrons formant la liaison sont distribués de façon symétrique entre les atomes. De telles molécules sont dites **non-polaires**.



- Lorsqu'une liaison est formée de deux atomes différents, le doublet d'électrons a tendance à se rapprocher de l'atome le plus électronégatif.

La liaison n'est pas symétrique, on dit qu'elle est covalente **polarisée** et il y a formation d'une fraction de charges positive (δ^+) et négative (δ^-).



• Le moment dipolaire

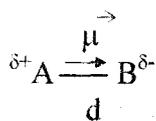
Lorsque la liaison est polarisée, la molécule AB se comporte comme un dipôle électrostatique et possède un moment dipolaire μ (pouvant être déterminé expérimentalement)

μ est une grandeur vectorielle.

Direction : celle de la liaison ; Sens : en chimie du pôle + vers le pôle - ; Module ou

intensité :

$$\mu = q \cdot d = (\delta \cdot e) \cdot d$$



q est la charge électrique partielle

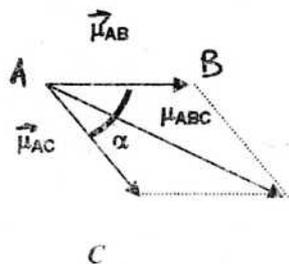
d est la distance séparant les deux noyaux A et B, c'est la longueur de la liaison.

e est la charge élémentaire de l'électron : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

L'unité du moment dipolaire μ : c'est le Debye (D) : $1 \text{ D} = 3,3 \cdot 10^{-30} \text{ C}$.

• Molécules polyatomiques

Les moments dipolaires de chaque liaison s'ajoutent vectoriellement.



$$\mu_{ABC}^2 = \mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 - 2 \mu_{AB} \mu_{AC} \cos (180 - \alpha)$$

$$\mu_{ABC}^2 = \mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 + 2 \mu_{AB} \mu_{AC} \cos \alpha$$

$$\mu_g^2 = 2\mu^2 (1 + \cos \alpha) \quad (\text{Si 2 liaisons identiques})$$

- Le moment dipolaire global d'une molécule est une grandeur mesurable expérimentalement.
- Les moments de liaisons ne sont réellement mesurables que dans le cas de molécules diatomiques.

- Des tables ont été établies, donnant les valeurs des moments dipolaires moyens de chaque type de liaison. On peut donc déterminer la valeur des moments dipolaires globaux à partir des valeurs des moments de liaisons données par ces tables.

- Cette méthode est assez approximative.

- Les moments dipolaires des liaisons peuvent s'annuler les uns les autres pour des raisons géométriques. Par exemple :

❖ les molécules linéaires symétriques de type AX_2 ne posséderont pas de moment dipolaire puisque les moments des liaisons s'annulent mutuellement.

❖ il en sera de même pour les molécules symétriques de type AX_3 ou AX_4 .

On peut assez facilement le voir graphiquement comme on peut le voir par calcul.

9- Ionicité des molécules

On exprime l'ionicité d'une liaison par son pourcentage d'ionicité, sa détermination nécessite la connaissance du moment dipolaire de liaison et de la longueur de celle-ci.

$$C_i = \frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_{\text{th}}} = \frac{\delta \cdot e \cdot d}{e \cdot d} = \delta$$

Le caractère ionique partiel de la liaison covalente C_i est égale à δ , ($\delta \cdot 100\%$ en pourcentage).