

# LA LIAISON CHIMIQUE

## Introduction:

Plusieurs atomes peuvent s'unir par des liaisons interatomiques et former ainsi des molécules, elles mêmes liées par des liaisons intermoléculaires. Avant d'aborder ce problème, rappelons quelques règles simples intervenant dans la formation des liaisons chimiques :

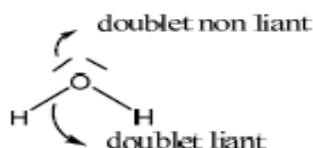
### a- Règle de l'octet :

C' est une règle chimique simple qui énonce que les atomes avec un numéro atomique  $Z \geq 4$  tendent à se combiner de façon à avoir huit électrons dans leur couche de valence, ce qui leur donne la même structure électronique qu'un gaz noble.

### b- Structure de Lewis :

La structure de Lewis consiste à définir la localisation des électrons sur ou entre les atomes de la molécule. Seuls les électrons de valence sont considérés. On obtient ainsi une certaine vision de la structure électronique de la molécule par ses doublets libres, ses doublets liants, ses lacunes et ses éventuels électrons célibataires (dans le cas des radicaux).

Dans cette représentation, les électrons célibataires sont notés par des points et les paires d'électrons par des traits (plus rarement par deux points). Les traits peuvent être localisés sur un atome (doublet libre ou non liant) ou entre les atomes (doublet liant, liaison covalente).



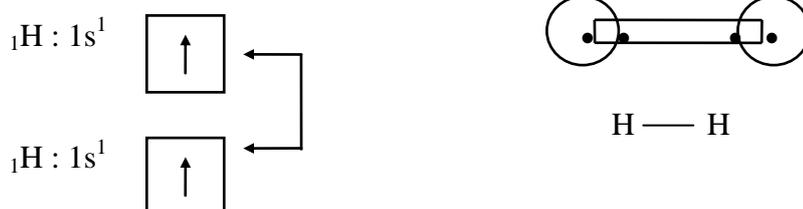
## I- Différents types de liaisons chimiques :

### A- Les liaisons localisées :

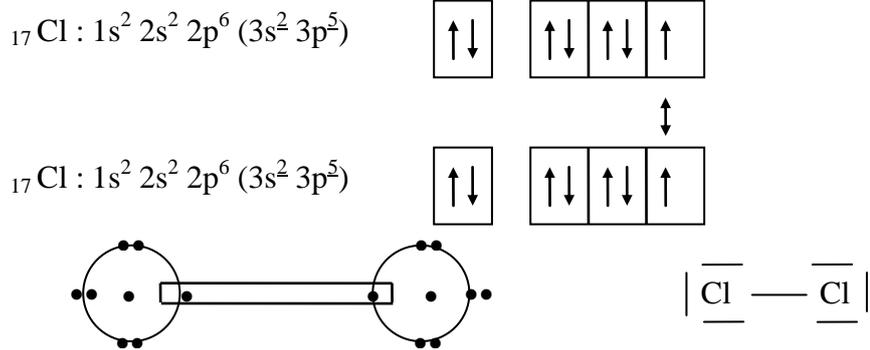
**1- La liaison de covalence** : toute liaison s'obtenant par mise en commun d'électrons est appelée **liaison covalente**.

**a- La liaison covalente simple (L C S)** : une paire d'électron est mise en commun, chaque atome participe par un électron.

Ex : - molécule H<sub>2</sub> :

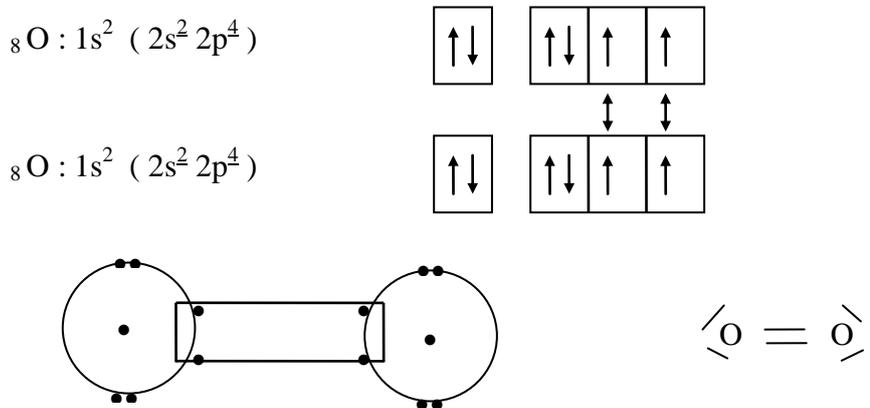


- molécule Cl<sub>2</sub> :

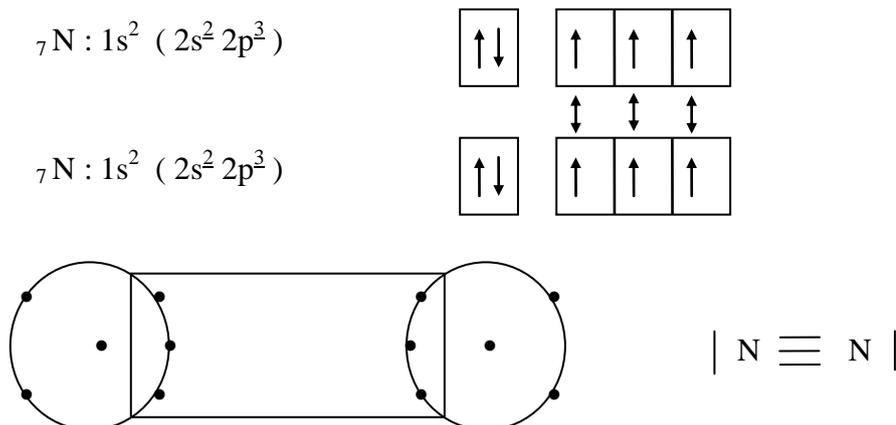


**b- La liaison covalente multiple (L C M) :** mise en commun de deux ou trois paires d'électrons.

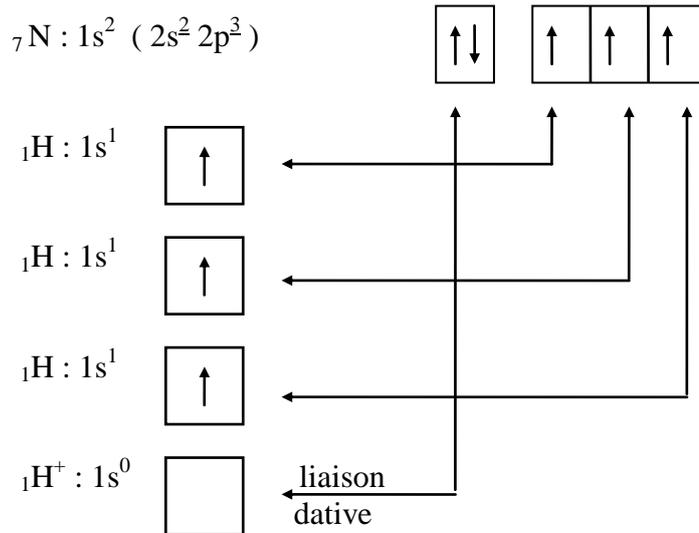
- molécule O<sub>2</sub> :



- molécule N<sub>2</sub> :



**2- La liaison dative ou de coordinance :** C'est une liaison où un atome **donneur** fournit son doublet de covalence au deuxième atome **accepteur** qui possède une lacune électronique (case vide). Une fois formée, on ne distinguera pas la liaison dative de la covalente normale.

Ex :  $\text{NH}_4^+$ 

**3- La liaison covalente polarisée :** Une liaison covalente entre deux atomes d'électronégativité dissemblable, est dite liaison polarisée. Le doublet mis en commun est déplacé vers l'atome le plus électronégatif lequel portera une charge partielle négative ( $\delta^-$ ). La charge portée par l'autre atome sera ( $\delta^+$ ). Ainsi apparaît un dipôle dont le moment est :

$$\vec{\mu} = \delta \vec{d} \quad \text{où : } d = \text{distance internucléaire (longueur de la liaison)}$$

$$\delta = \text{charge partielle } (\delta < e)$$

unité du moment est le Debaye (D) tq :  $1 \text{ D} = 0.33 \cdot 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$

**Remarques :**

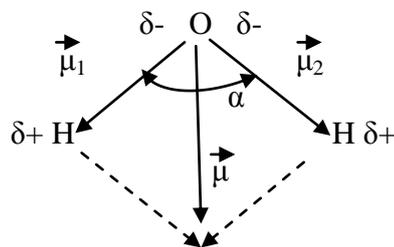
1) le vecteur  $\vec{\mu}$  s'orientera du pôle ( $\delta^-$ ) vers le pôle ( $\delta^+$ )

Ex : HCl H est moins électronégatif que Cl; on aura :  $\text{H}^{\delta+} \longleftarrow \text{Cl}^{\delta-}$

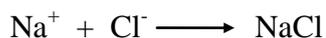
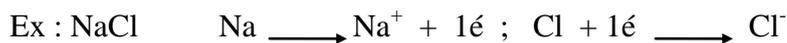
2) Plus l'électronégativité est grande, plus la liaison est polarisée.

3) On parle aussi du moment dipolaire angulaire

Ex : la molécule d'eau



**4- La liaison ionique :** Un atome donnera un ou plusieurs électrons à un autre atome pour donner des ions stables (ion = charge totale) qui formeront une liaison ionique.

**Remarques :**

Pour toute molécule, on pourra lui calculer le pourcentage du caractère ionique de sa liaison :

% caractère ionique =  $(\mu_{\text{exp}} / \mu_{\text{ion}}) \times 100$  où :  $\mu_{\text{exp}}$  est le moment dipolaire expérimental.

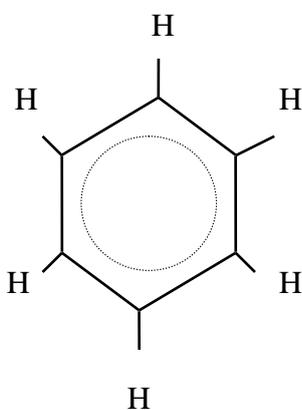
$\mu_{\text{ion}}$  est le moment dipolaire de la liaison supposée ionique = e.d

**B- Les liaisons délocalisées :** Jusqu'à présent, les liaisons intervenant dans les molécules envisagées, étaient localisées entre 2 atomes. Il existe cependant beaucoup de molécules où les liaisons peuvent être délocalisées.

**1- Molécules conjuguées :**

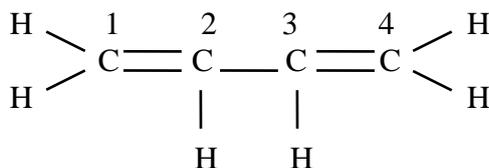
**a- Cas des cycles** (Benzène  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) : La liaison C-C dans le benzène n'est ni une liaison simple, ni une liaison double, elle n'est pas tout à fait à mi-chemin entre les deux, mais elle est plus proche de cette dernière, comme en témoignent les longueurs de liaisons.

	liaison simple C—C	liaison dans le benzène C—C	liaison double C=C
longueur de la liaison ( Å )	1,54	1,40	1,34

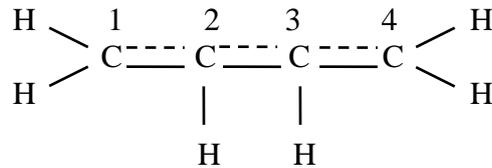


Les trois doubles liaisons délocalisées sont encore appelées liaisons conjuguées.

**b- Systèmes non cycliques** ( Butadiène  $\text{C}_4\text{H}_6$  ) : On rencontre aussi la conjugaison des doubles liaisons dans un grand nombre de molécules acycliques.



Le diagramme de Lewis ne rend pas compte de la conjugaison. En fait, les orbitales Pz des carbones 2 et 3 se recouvrent et le nuage électronique s'étend sur les quatre carbones:



**2- La liaison métallique :** Elle est plus faible que la liaison covalente entre deux atomes. Il est à noter que la liaison métallique n'est pas fondamentalement différente de la liaison covalente, c'est une liaison délocalisée sur l'ensemble du cristal.

Ex : A l'état solide, le lithium s'entoure de plusieurs atomes (il n'est pas possible de localiser les orbitales entre deux atomes  $\Rightarrow$  il faut envisager des orbitales moléculaires délocalisées, étendues à tout le cristal).

### C- Géométrie des molécules :

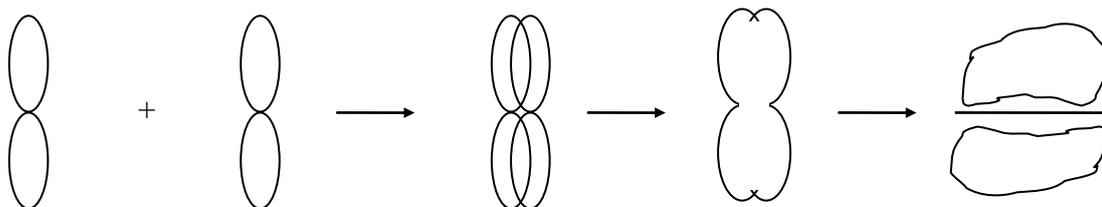
#### 1- Orbitales moléculaires $\sigma$ et $\pi$ ( O. M $\sigma$ et $\pi$ ) :

**a- O. M  $\sigma$  :** elle résulte d'un recouvrement axial de deux orbitales atomiques (O. A) : s-s ou s-p ou p-p. Elle présente la symétrie cylindrique.

Ex :



**b- O. M  $\pi$  :** elle naît d'un recouvrement latéral de deux (O. A) de type p.



**Remarque :** la liaison  $\sigma$  est plus importante que la liaison  $\pi$  .

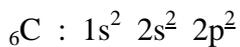
**2- Théorie de l'hybridation des orbitales atomiques :** L'utilisation des orbitales atomiques pures ( s, p, d, f ) ne conduit pas toujours à la bonne géométrie. Ces orbitales fusionnent pour donner de nouvelles orbitales différentes dans leurs formes et leurs orientations. Elles sont appelées : **orbitales hybrides**.

**Remarques :** - Toute orbitale hybride aura la forme suivante :

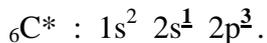


- A chaque hybridation correspondra une géométrie propre.
- La combinaison de n O. A pures conduit à n orbitales hybrides.
- $x \text{ (O.A s)} + y \text{ (O.A p)} \longrightarrow (x + y) s^x p^y$ .

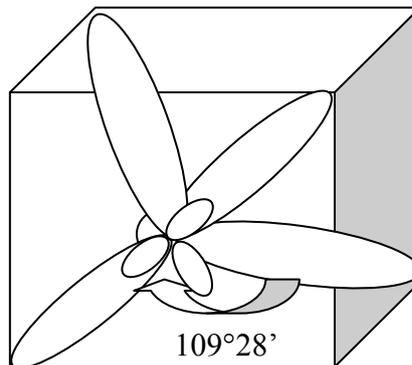
**a- Hybridation  $sp^3$ :** Ex :  $\text{CH}_4$



L'atome de carbone ne contient que deux électrons célibataires. Sa structure électronique est telle que si l'on se bornait à compléter les orbitales incomplètes on devrait s'attendre à des composés de type  $\text{CH}_2$ , avec deux liaisons de covalence ; on en trouve certains tel que CO). L'existence de la valence quatre du carbone et la satisfaction de la règle de l'octet font qu'une réorganisation à l'intérieur de sa structure s'impose : l'atome de carbone, par excitation, se réorganise pour donner quatre électrons célibataires ( mélange d'orbitale s avec trois orbitales p ). Le mélange va former quatre orbitales atomiques hybrides appelées : **orbitales hybrides  $sp^3$** .



Les quatre orbitales hybrides  $sp^3$  s'orientent dans l'espace selon un tétraèdre et forment entre elles des angles de  $109^\circ 28'$ .

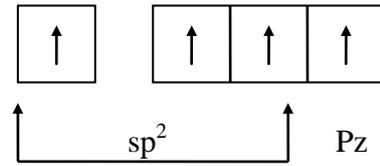
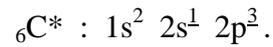
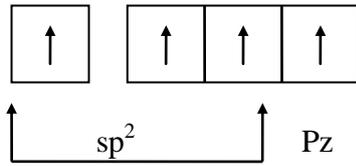
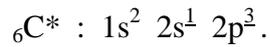


Comment reconnaît-on l'hybridation  $sp^3$  :

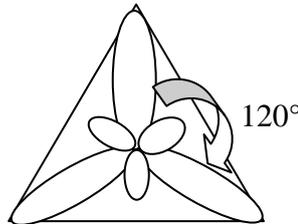
\* 4 liaisons  $\sigma$  ex :  $\text{CH}_4$

\* 3 liaisons  $\sigma$  + 1 doublet non liant ex :  $\text{NH}_3$

\* 2 liaisons  $\sigma$  + 2 doublets non liants ex :  $\text{H}_2\text{O}$

**b- Hybridation  $sp^2$ :** Ex :  $C_2H_4$ Orbitale pure ( liaison  $\pi$ )

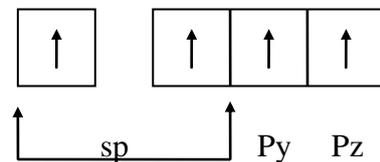
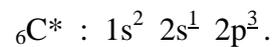
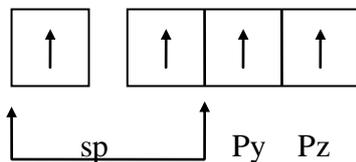
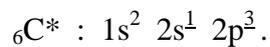
L'orbitale  $P_z$  sera consacrée à la liaison  $\pi$ , il ne restera pour chaque atome de carbone que deux orbitales atomiques p et une O.A s qui fusionnent pour donner trois orbitales hybrides  $sp^2$ . Ces dernières s'orientent dans le plan selon les sommets d'un triangle formant entre elles des angles de  $120^\circ$ .



On reconnaît l'hybridation  $sp^2$  si on a :

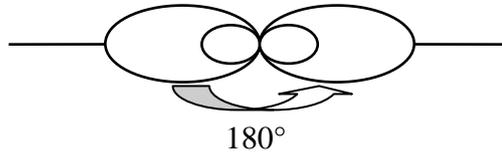
\* 3 liaisons  $\sigma$  + une liaison  $\pi$ ; ex :  $C_2H_4$ .  $\square$

\* 3 liaisons  $\sigma$  + une lacune électronique; ex :  $BH_3$ .

**c- Hybridation  $sp$ :** Ex :  $C_2H_2$ liaison  $\pi$ liaison  $\pi$

2 orbitales p forment deux liaisons  $\pi$ , il ne restera pour chaque atome de carbone qu'une orbitale atomique p qui fusionne avec une orbitale atomique s pour donner deux orbitales hybridées sp.

- Les deux orbitales hybridées sp qui adoptent une géométrie linéaire (selon une droite) forment  $180^\circ$  entre elles.

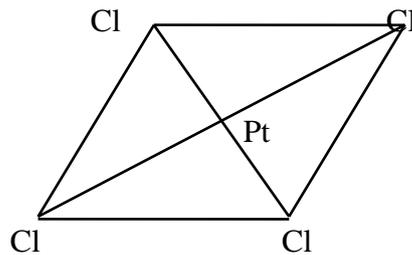


Une hybridation sp peut-être :

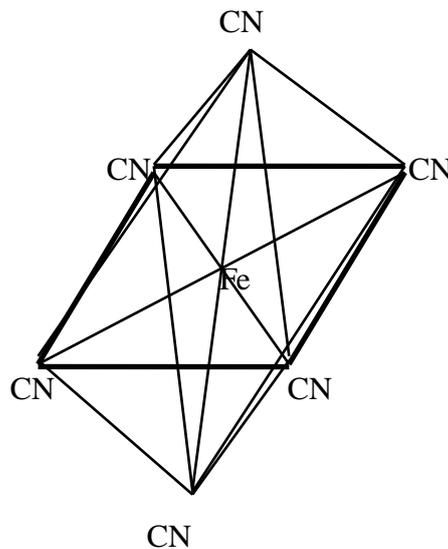
- 2 liaisons  $\sigma$  + 2 liaisons  $\pi$  ex :  $C_2H_2$
- 2 liaisons  $\sigma$  + 2 lacunes électroniques ex :  $Be_2H_2$

**d - Autres hybridations.** Il existe un autres type d'hybridation qui se rencontre souvent dans les molécules ou ions complexes. Les indices de coordinations les plus courants sont alors 4 et 6.

- Pour 4, on parlera d'hybridation  $dsp^2$  (géométrie: carré plan) ex:  $PtCl_4^{2-}$



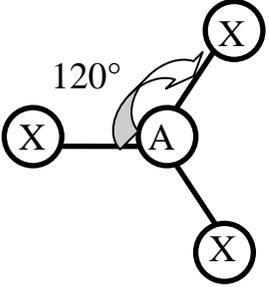
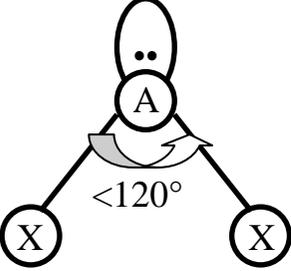
- Pour 6, on parlera d'hybridation  $d^2 sp^3$  (géométrie: octaèdre ) ex:  $[Fe(CN)_6]^{4-}$

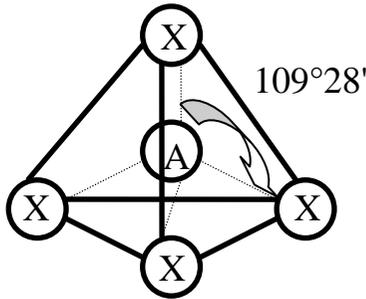
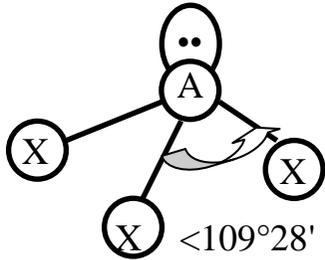
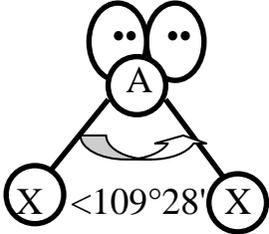


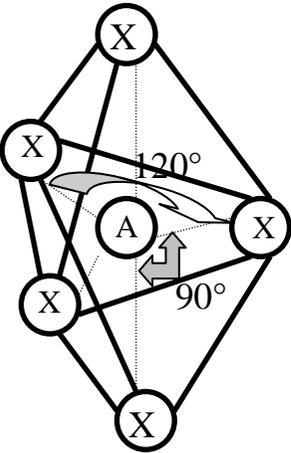
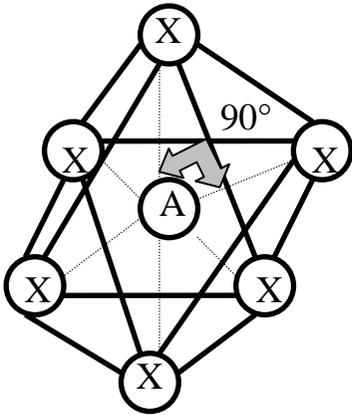
**3- Théorie de Gillespie** : La méthode de Gillespie ou modèle VSEPR (valence shell electron pair repulsion), est basée sur la répulsion des paires électroniques de la couche de valence. Pour l'appliquer, on procède comme suit :

- Après avoir fait la représentation de Lewis de la molécule, on compte les paires liantes (notées par **X**) et les paires non liantes (notées par **E**); qui entourent l'atome central **A**. On obtient ainsi une formule de type **AX<sub>m</sub>En**.
- A chaque type AX<sub>m</sub>En correspondra une géométrie propre, comme le montre le tableau suivant :

**Tableau récapitulatif de la géométrie moléculaire**  
**( règle de Gillespie )**

Type de molécule	paires liantes	paires non liantes	XAX	géométrie	exemple
AX <sub>2</sub>	2		180°	linéaire 	MgCl <sub>2</sub> , BeCl <sub>2</sub>
AX <sub>3</sub>	3		120°	triangle équilatéral 	BCl <sub>3</sub> , BF <sub>3</sub>
AX <sub>2</sub> E	2	1	< 120°	dérivé du triangle équilatéral (molécule en V) 	GeCl <sub>2</sub>

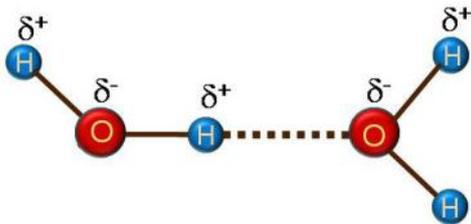
$AX_4$	4		$109^\circ 28'$	tétraèdre 	$CH_4$
$AX_3E$	3	1	$< 109^\circ 28'$	pyramide trigonale 	$NH_3$
$AX_2E_2$	2	2	$< 109^\circ 28'$	dérivé du tétraèdre (molécule en V) 	$H_2O$

$AX_5$	5		$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 120^\circ$	bipyramide trigonale 	$PCl_5$
$AX_6$	6		$90^\circ$	octaèdre 	$SF_6$
$AX_4E$	4	1	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 120^\circ$	Dérivé de $AX_5$	$SF_4$

## II- Les liaisons intermoléculaires :

**A- Les cristaux moléculaires :** Ces cristaux sont constitués par un assemblage de molécules. Des liaisons intermoléculaires assurent la cohésion. On distingue les liaisons de Van der Waals et les liaisons par pont hydrogène.

**1- Les liaisons hydrogènes :** Ce type de liaison très important associe des molécules contenant des liaisons telles que F-H, O-H et N-H à des molécules possédant un atome électronégatif porteur d'un doublet non liant ( O, N, F ).



C'est donc une liaison de nature électrostatique.

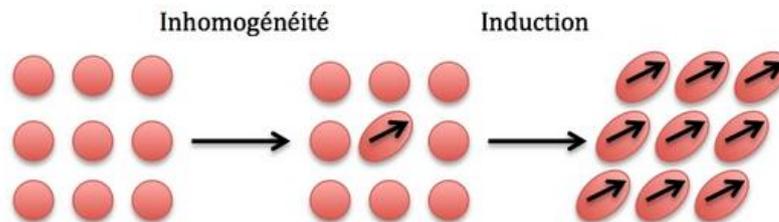
**2- Les liaisons de Van der Waals :** Toutes les interactions entre molécules neutres se situent dans une zone d'énergie de 1 à 10 KJ/mol. Ces forces regroupées sous le terme générique de forces de Van der waals, peuvent s'expliquer de la façon suivante :

**a- molécules polaires :** les dipôles interagissent les uns sur les autres comme des charges électriques ordinaires, mais associées deux par deux et de signe contraire. Il en résulte une action intermoléculaire.



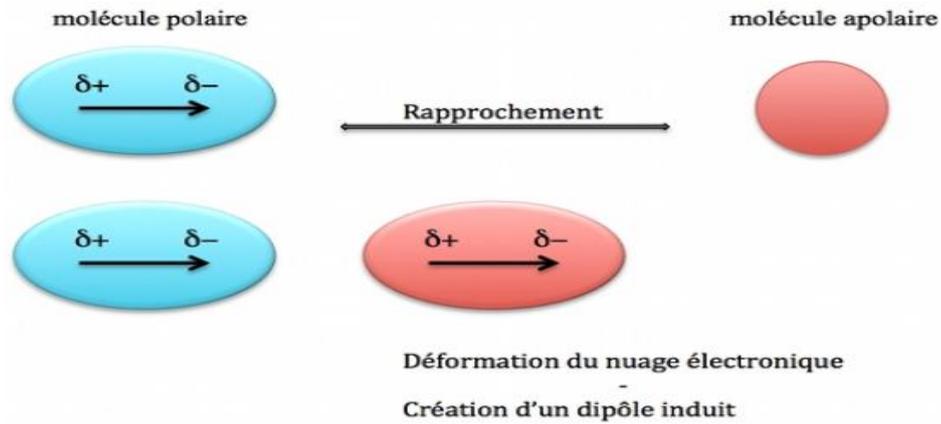
Dipôle permanent/permanent

**b- molécules apolaires :** Les molécules sont neutres mais se trouvent proches d'autres molécules portant des dipôles. Ceux-ci créent un champ électrique qui agit sur les charges (+) et (-) des molécules neutres et les déplacent en sens inverse, en fonction de la polarisabilité de la molécule ce qui conduit celles-ci à devenir le siège d'un dipôle, d'où le phénomène d'interaction avec des dipôles permanents des autres molécules.



Dipôle induit / induit

**c- molécules polaires et apolaires :** C'est une orientation de type "dipôle permanent - dipôle induit". Elle s'effectue donc entre une molécule polaire et une molécule apolaire qui se polarise sous l'effet du champ électrique créé par la molécule polaire (d'où le terme "induit"). Plus le moment dipolaire de la molécule polaire est élevé plus cette interaction est forte.



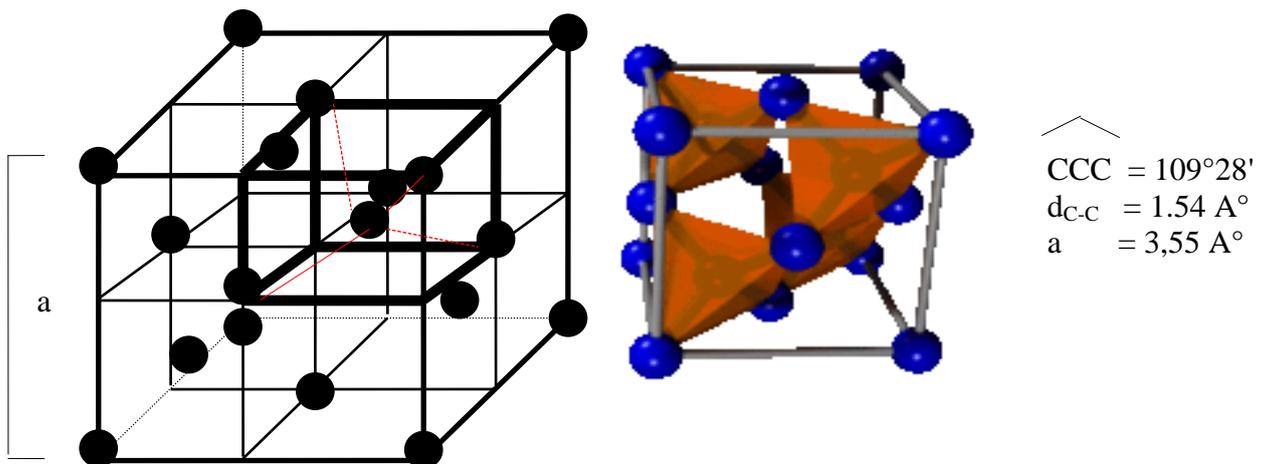
**B- Les cristaux covalents :** Les particules du réseau cristallin sont des atomes et les liaisons sont de véritables liaisons covalentes. On peut distinguer trois types de cristaux covalents :

- Structures tridimensionnelles que l'on peut considérer comme une macromolécule se développant dans les trois directions de l'espace.
- Structures en feuillets dans lesquelles on peut regrouper les atomes en plans.
- Structures linéaires dans lesquelles on peut grouper les atomes en macromolécules linéaires. Nous n'en parlerons pas.

**1- Structures tridimensionnelle :** (Le diamant)

- Le carbone est hybridé  $sp^3$  (chaque atome est entouré tétraédriquement de quatre autres atomes).
- Tous les atomes sont reliés par covalence et toutes les liaisons C-C sont égales.
- En juxtaposant une infinité de motifs structuraux, on reproduit le réseau cristallin tridimensionnel du diamant.

Dans ce motif, les atomes de carbone occupent les sommets et les centres des faces d'un cube d'arête  $a$  ainsi que les centres des petits cubes d'arête  $a/2$  par alternance.

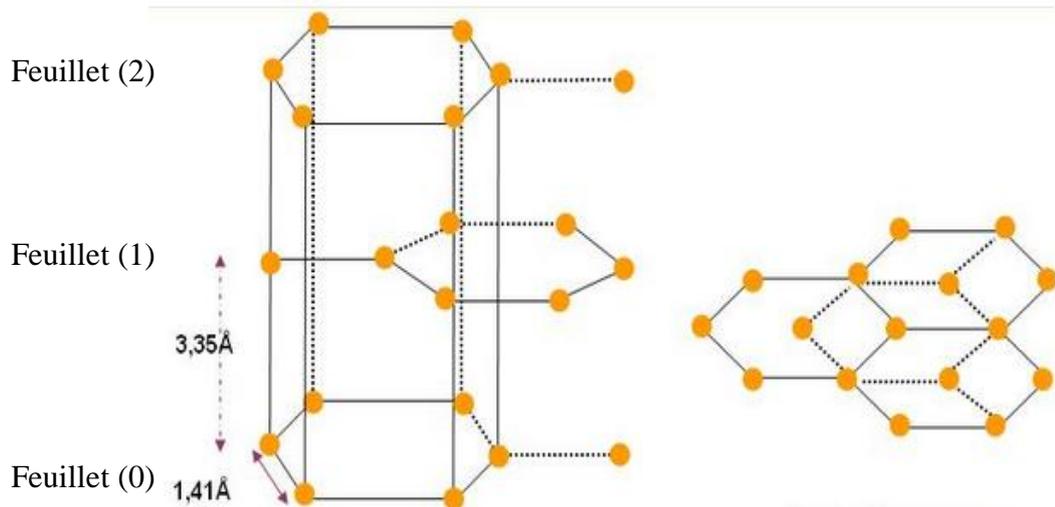


**Structure du Diamant**

## 2- Structure bidimensionnelle : (Le graphite)

- Les atomes de carbone sont hybridés  $sp^2$  ; ils sont disposés dans des plans parallèles. Dans chaque plan les atomes forment un réseau d'hexagones réguliers jointifs.

Le motif structural est un prisme droit à base hexagonale, de côté  $b = 1,41 \text{ \AA}$  et de hauteur  $2c$  ( $c = 3,35 \text{ \AA}$ ). La projection orthogonale du réseau du feuillet (1) sur le feuillet (0) montre que les deux réseaux sont décalés de  $b$ .

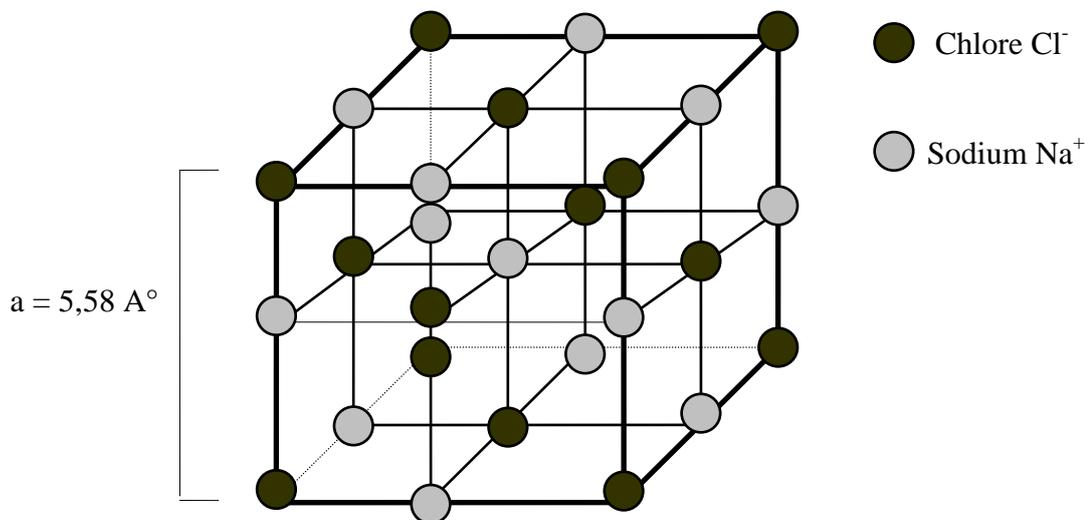


**Structure du graphite**

3- **Cristaux ioniques** : Dans un cristal ionique, les noeuds du réseau sont occupés par des ions positifs ou cations et des ions négatifs ou anions.

Ex : Cristal du chlorure de sodium NaCl

Les ions occupent les sommets d'un cube d'arête  $a$ , les milieux des arêtes, le centre du cube et les centres des faces. On dit que la structure est cubique à faces centrées (CFC).

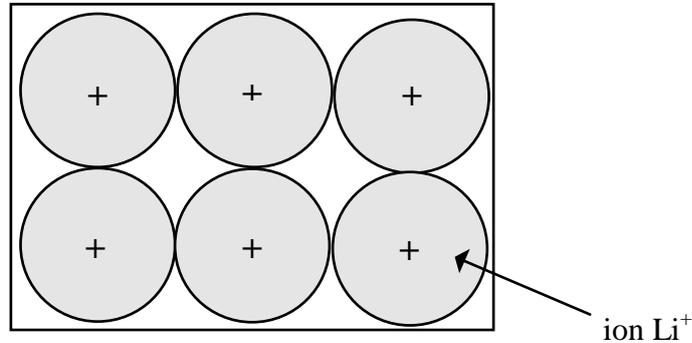


**Structure de NaCl**

**Remarque :** Sur une même ligne, on remarque qu'il y'a alternance entre  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ .

#### 4- Cristaux métalliques : (Le cristal du lithium)

Le métal apparaît comme un ensemble d'ions positifs  $\text{Li}^+$  noyés dans un nuage électronique qui se répartit sur tout le cristal.



**Structure du cristal de lithium**

**Remarque :** Cette représentation n'est pas pleinement satisfaisante car en fait si un atome de lithium perd son électron propre, il en récupère un autre. On peut dire donc que la liaison métallique est " communautaire " où chaque atome partage avec d'autres ses électrons de valence.