

CHAPITRE V : LES LIAISONS CHIMIQUES

Les atomes sont liés entre eux au sein d'une molécule (ou d'un ion) par des interactions dites **intramoléculaires**. Il existe plusieurs modèles décrivant ces interactions, proposant des niveaux d'analyse des plus simples aux plus compliqués.

Dans ce chapitre, nous détaillerons le modèle développé par **G. LEWIS** pour décrire la structure des molécules et ions.

La connaissance de la formule moléculaire des molécules et des ions est souvent insuffisante pour pouvoir, de par sa seule analyse, déterminer leurs propriétés chimiques. Par exemple, pour les molécules hydrogénées construites à partir des atomes de la deuxième période de la classification périodique, comment peut-on « deviner » que le trihydrure de bore **BH₃** capte facilement un ion hydruure **H⁻**, alors que l'eau **H₂O** ne peut pas le faire, et qu'inversement **H₂O** peut capter un proton **H⁺**, et pas **BH₃** ? Le formalisme de LEWIS permet de répondre à ces questions. Malgré la remarquable simplicité de sa description de la liaison chimique, le modèle de LEWIS fournit de nombreux renseignements.

V-1. LIAISONS ET MOLECULES

V-1-1. Liaison chimique

La liaison chimique est le phénomène physique qui lie les atomes entre eux en échangeant ou partageant un ou plusieurs électrons par des forces électrostatiques. Des liaisons fortes intramoléculaires existent dans les molécules, les cristaux ou dans les solides métalliques et elles organisent les atomes en structures organisées. Les liaisons plus faibles existent également entre les molécules. De telles forces intermoléculaires permettent la solidification de gaz par exemple.

Liaison chimique = mise en commun d'électrons entre deux atomes en vue de minimiser de l'énergie.

Il est avantageux de classer d'abord les liaisons chimiques en liaisons fortes et liaisons faibles. C'est l'énergie de ces liaisons qui sera la mesure de leur « force ». Ensuite, on peut faire intervenir les mécanismes particuliers qui caractérisent les diverses liaisons chimiques qu'on rencontre dans la nature.

a) Les liaisons fortes

Pour briser les liaisons fortes, il faut fournir des énergies de dissociation de l'ordre de 200 à 500 kJ par mole de liaison diatomique (soit environ 50 à 100 kcal par mole ; ou environ 2 à 5 eV par liaison).

On distingue trois types limites de liaisons fortes :

• La liaison covalente

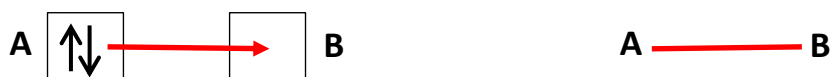
Ce sont qui se forme entre atomes d'électronégativités χ voisines. Cette liaison est réalisée par une paire d'électrons (on a alors affaire à une liaison simple, notée σ) ou plusieurs paires (liaisons multiples : une liaison σ et une ou deux liaisons π).

Il existe deux manières de former une liaison covalente :

- ❖ Chaque atome fournit un électron célibataire, la liaison est dite de covalence normale :

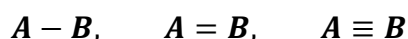


- ❖ Un atome fournit un doublet et l'autre le reçoit dans une case vide, la liaison est dite de covalence dative ou de coordination :

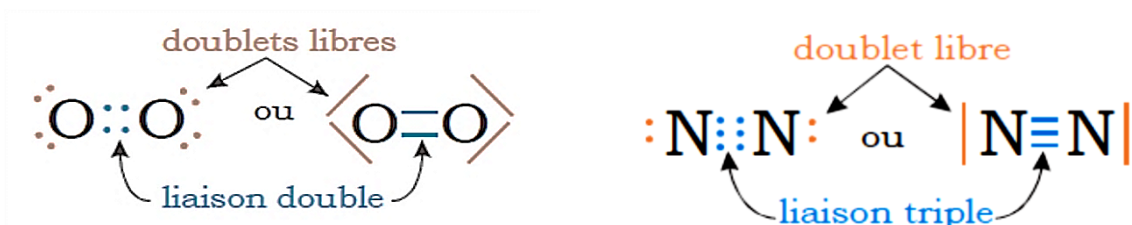


En réalité ces deux types de liaison sont totalement identiques et indiscernables.

Deux atomes peuvent s'unir entre eux par plusieurs liaisons simultanément, on parle alors de liaisons multiples. Il existe trois types de liaisons simple, double et triple qu'on symbolise par des traits.



Exemple : O_2 , N_2



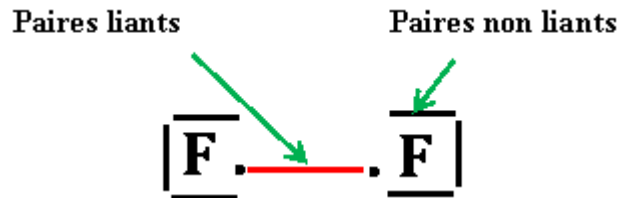
Partant de la notation de Lewis des atomes on écrit les *structures de Lewis* des molécules en représentant par un trait chaque paire d'électrons de liaison et par un point un électron célibataire.

- Electron célibataire

Paire électronique libre

Exemple

Pour la molécule F_2 la représentation de LEWIS est :



• La liaison ionique

- se forme entre ions de signes contraires (**exemple: Na^+ et Cl^-**)
- interaction électrostatique
- se forme entre atomes qui donnent facilement des ions positifs (énergie d'ionisation faible) et des ions négatifs (grande affinité électronique).

Lorsque la différence d'électronégativité entre les deux atomes est suffisamment grande, le premier atome est en mesure de capter des électrons de valence de l'autre atome. Ainsi, on obtient un ion positif et un ion négatif.

L'atome qui cède des électrons de valence ne possède qu'un petit nombre d'électrons sur sa couche la plus externe et souvent huit électrons sur l'avant dernière couche. Lorsqu'il cède ses électrons de valence, il atteint donc la configuration de gaz rare.

Exemple :



Écriture de la réaction à l'aide des symboles de Lewis de $NaCl$:



➤ La loi de Coulomb en électrostatique :

Dans les années 1780, le physicien français Charles-Augustin de Coulomb découvre expérimentalement l'expression décrivant le module de la force électrique que s'exercent

deux charges électriques immobiles disposées sur des sphères. De nos jours, nous savons que la loi de Colomb s'applique à toutes les particules pouvant être considérées comme étant ponctuelles.

L'expression scalaire de la loi de Coulomb en électrostatique est comme suit

$$F_e = K \cdot \frac{|Q_1 \cdot Q_2|}{r^2}$$

Ou F_e : Force électrique en newton (N)

Q_1 : Charge 1 qui applique la force électrique sur la charge 2 en coulomb (C)

Q_2 : Charge 2 qui applique la force électrique sur la charge 1 en coulomb (C)

r : Distance entre les deux charges ponctuelles en mètre (m)

k : Constante de la loi de Coulomb, $k = 9 \cdot 10^9 \text{ N m}^2 / \text{C}^2$

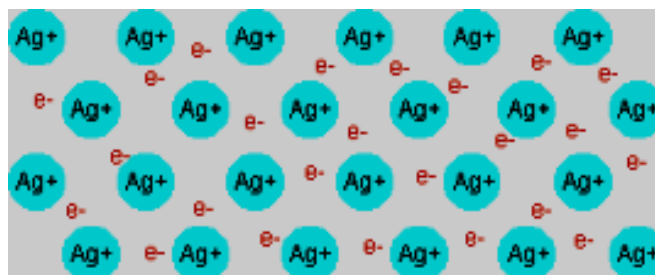
• La liaison métallique

Ce sont des liaisons se produisent entre atomes d'électronégativités voisines. La liaison est, dans ce cas, assurée par un nombre d'électrons inférieur à une paire. Elle est parfois dite « insaturée » (en électrons). Ne pas confondre avec ce qu'on appelle en chimie organique une molécule « insaturée » (en hydrogènes), ce qui signifie une molécule avec des doubles ou des triples liaisons. La liaison métallique est un peu plus faible que les deux autres types de liaison.

D'une autre façon on peut dire que la liaison métallique :

- s'établit entre atomes d'électronégativités faibles et possédantes peu d'électrons sur leur couche externe (1, 2 ou 3 électrons).
- mise en commun d'électrons non pas sur 2 atomes mais sur un nombre illimité d'atomes.

Exemple



- ✓ Les métaux sont connus pour leur conductibilité thermique qui est très importante. Si le métal est chauffé en un point, la délocalisation des électrons permet un transfert de l'énergie thermique par leur agitation. D'où une propagation de la chaleur dans tout le métal provoquant ainsi une élévation de la température du solide dans sa totalité.

- ✓ Les métaux sont aussi de bons conducteurs électriques. Sous l'effet d'un champ électrique, même faible, on assiste au passage d'un courant. Ceci est lié à la facilité qu'ont les électrons à se déplacer dans le solide.

b) Les liaisons faibles

Les liaisons faibles ont des énergies de dissociation allant d'environ 1 à 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, en tout cas moins de 50 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Ces liaisons sont dues à des forces de cohésion qui s'exercent entre atomes incapables de former des liaisons de valence ou entre molécules où les possibilités de liaisons fortes sont déjà saturées.

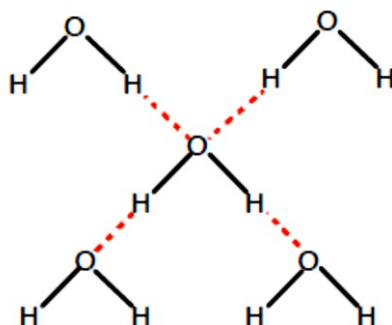
• La liaison hydrogène

Se produit entre un atome d'hydrogène déjà lié à un atome très électronégatif, et un autre atome très électronégatif qui est, lui aussi, déjà engagé dans une molécule.

En pratique, les atomes très électronégatifs susceptibles de participer à des liaisons hydrogène sont seulement **F**, **O**, **N**, et **Cl**. Ces atomes, bien que déjà liés, attirent également l'hydrogène des molécules voisines lorsqu'il est lui-même lié à un atome électronégatif.

L'hydrogène a ainsi tendance à se partager entre les deux molécules et forme entre elles une liaison hydrogène. On dit aussi que les deux atomes électronégatifs (**O**, **F**, etc.) sont reliés par un *pont hydrogène* : **F** – **H** ... **F**, **O** – **H** ... **O**, **O** – **H** ... **N**, **N** – **H** ... **N**, etc. Exceptionnellement, la liaison Hydrogène peut être forte au point de placer le proton à mi-distance des atomes des molécules auxquelles il est lié : c'est le cas dans l'ion (**F** – **H** – **F**)⁻.

Exemple : La molécule **H₂O**

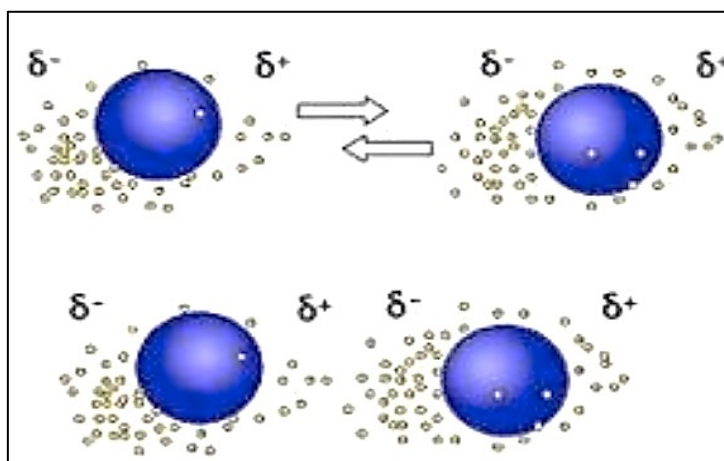


• Les liaisons de van der Waals

Les liaisons de van der Waals sont en général très faibles (exemples : *He*, *Ne*, *Ar* liquides ou solides), mais peuvent parfois être plus fortes (exemple : iode *I₂* solide, un des deux types de liaison du graphite). Ce sont elles qui sont la cause de la condensation en

liquide ou en solide de toutes les molécules ou atomes à basse température, lorsqu'il n'y a pas d'autres liaisons plus fortes à l'œuvre. Outre les « gaz » inertes, H_2 , O_2 , N_2 , F_2 , Cl_2 , etc. se condensent grâce aux liaisons de van der Waals entre les molécules.

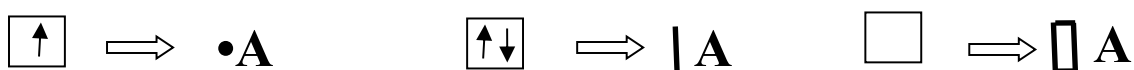
Les liaisons de van der Waals proviennent de l'attraction entre dipôles électriques permanents (pour les molécules polaires) ou induits dans les atomes ou molécules.



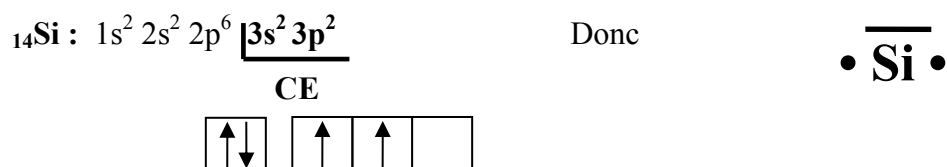
V-2. GEOMETRIE DES MOLECULES

V-2-1. Représentation de LEWIS

Avant d'étudier les liaisons chimiques il faut savoir la structure des électrons de chaque atome (Structure de LEWIS).



Exemple :



V-2-2. Techniques de construction des digrammes moléculaires de LEWIS

- Représenter les électrons de valence de chaque atome dans des cases quantiques puis sous forme de schéma de Lewis atomique.
- Identifier l'atome central par :

- ❖ il est généralement précisé ou/et souligné. Dans le cas contraire on prendrait celui qui représente le centre de la molécule.
 - ❖ Si on ne peut pas l'identifier, on prendra celui qui possède le plus grand nombre d'électron célibataire.
 - ❖ Si deux atomes possèdent le même nombre d'électron de valence, l'atome central sera le moins électronégatif.
- Attribuer la charge que porte la molécule, dans le cas des ions moléculaires, à l'atome le plus électropositif si la charge est positive, si elle est négative elle sera attribuée à l'atome le plus électronégatif.
 - Exploiter la totalité ou le maximum des électrons de valence de l'atome central pour établir des liaisons avec les atomes latéraux.
 - Construire le schéma de Lewis avec les diverses liaisons unissant l'atome central aux autres atomes.
 - Dénombrer les électrons appartenant à l'atome central et ceux aux atomes latéraux pour vérifier la règle de l'octet.

V-2-3. Règle de l'octet

Les liaisons de covalence sont obtenues par la mise en commun d'une ou plusieurs paires électroniques et où chaque atome sature sa couche électronique externe ns^2np^6 identique à celle du gaz rare qui le suit dans la classification périodique.

Exemple : $N - N (N_2)$, $Cl - Cl (Cl_2)$, $H - F (HF)$.

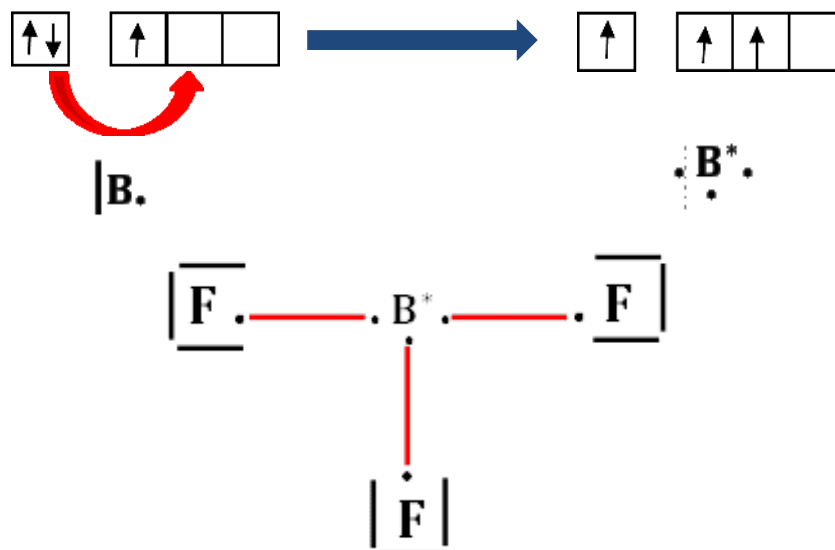
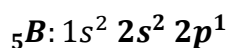
Remarque :

- ✓ La représentation de **LEWIS** ne donne aucune information sur la géométrie des molécules concernées.
- ✓ On parlera de formules ou représentations de **LEWIS**, mais pas de structures qui évoquent trop la géométrie et l'arrangement dans l'espace.

V-2-4. Insuffisances de la règle de l'octet

- Certains éléments de colonne 13 de la classification périodique (**B**, **Al**, **Ga**) disposent de trois électrons externes. Un réarrangement de (ns^2np^1) permet d'obtenir (ns^1np^2) et la formation de trois liaisons de covalence avec trois atomes monovalents.

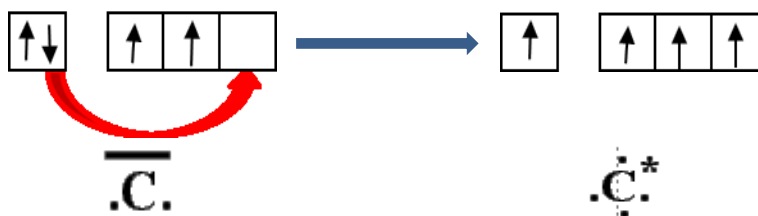
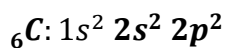
Exemple : BF_3

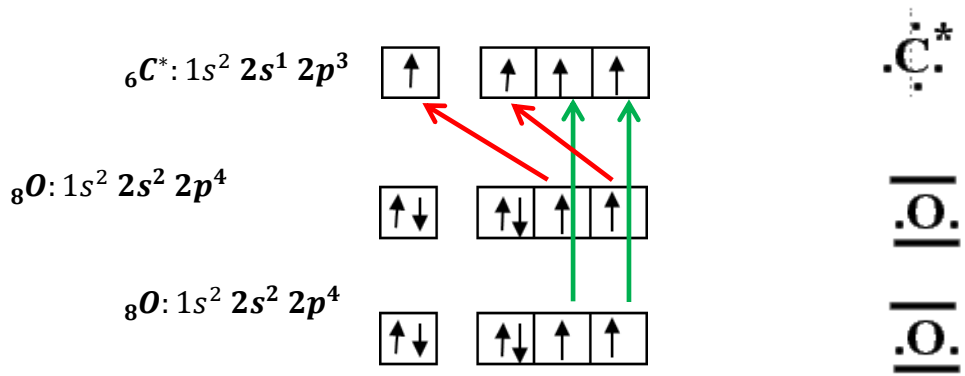


➤ Dans le cas des éléments ayant le nombre quantique $n \geq 3$, les orbitales atomiques nd peuvent intervenir et permettre d'avoir **plus de huit électrons** dans la couche de valence. Par exemple **dix électrons** pour l'atome du phosphore dans PCl_5 , **douze électrons** pour l'atome (SF_6), un réarrangement de ($P: 3s^2 3p^3; S: 3s^2 3p^4$) permet d'obtenir $P: 3s^1 3p^3 3d^1; S: 3s^1 3p^3 3d^2$.

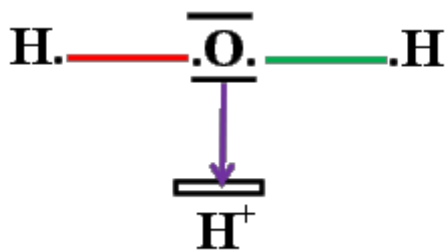
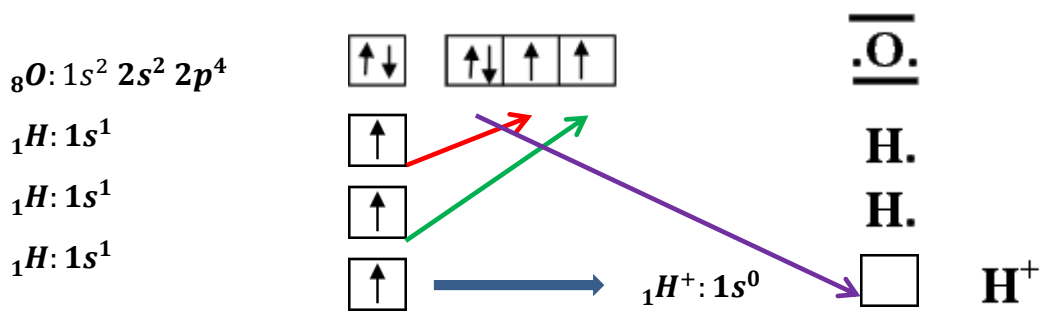
- Les représentations de Lewis des molécules ou des ions ne permettent pas :
- De prévoir la géométrie de la molécule. Ainsi, l'angle valenciel entre les atomes.
 - De justifier l'existence du moment dipolaire permanent de certaines molécules.
 - D'expliquer la liaison à un électron de certaines molécules (par exemple: H_2^+).
 - D'expliquer le paramagnétisme de certaines molécules (par exemple O_2).
 - De déduire les énergies de liaison.

○ Cas de la molécule de CO_2

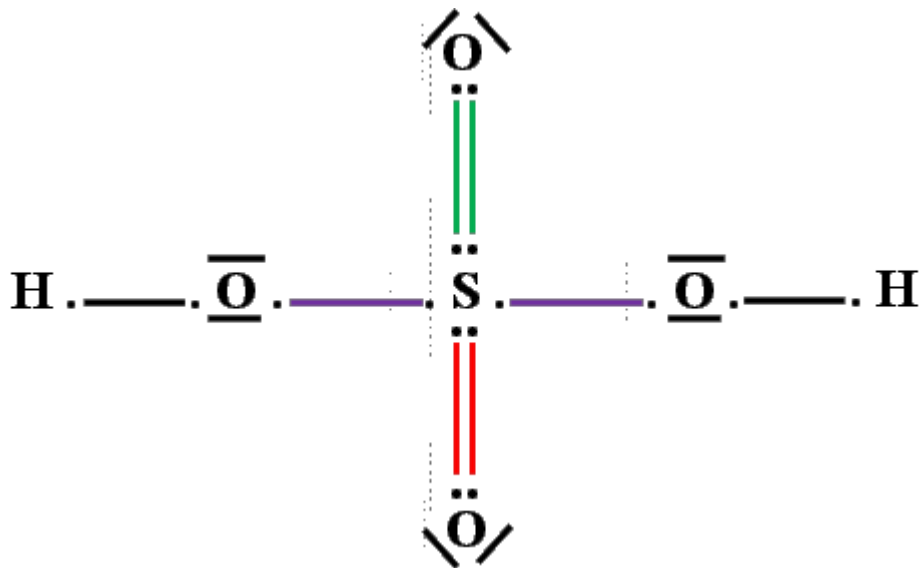
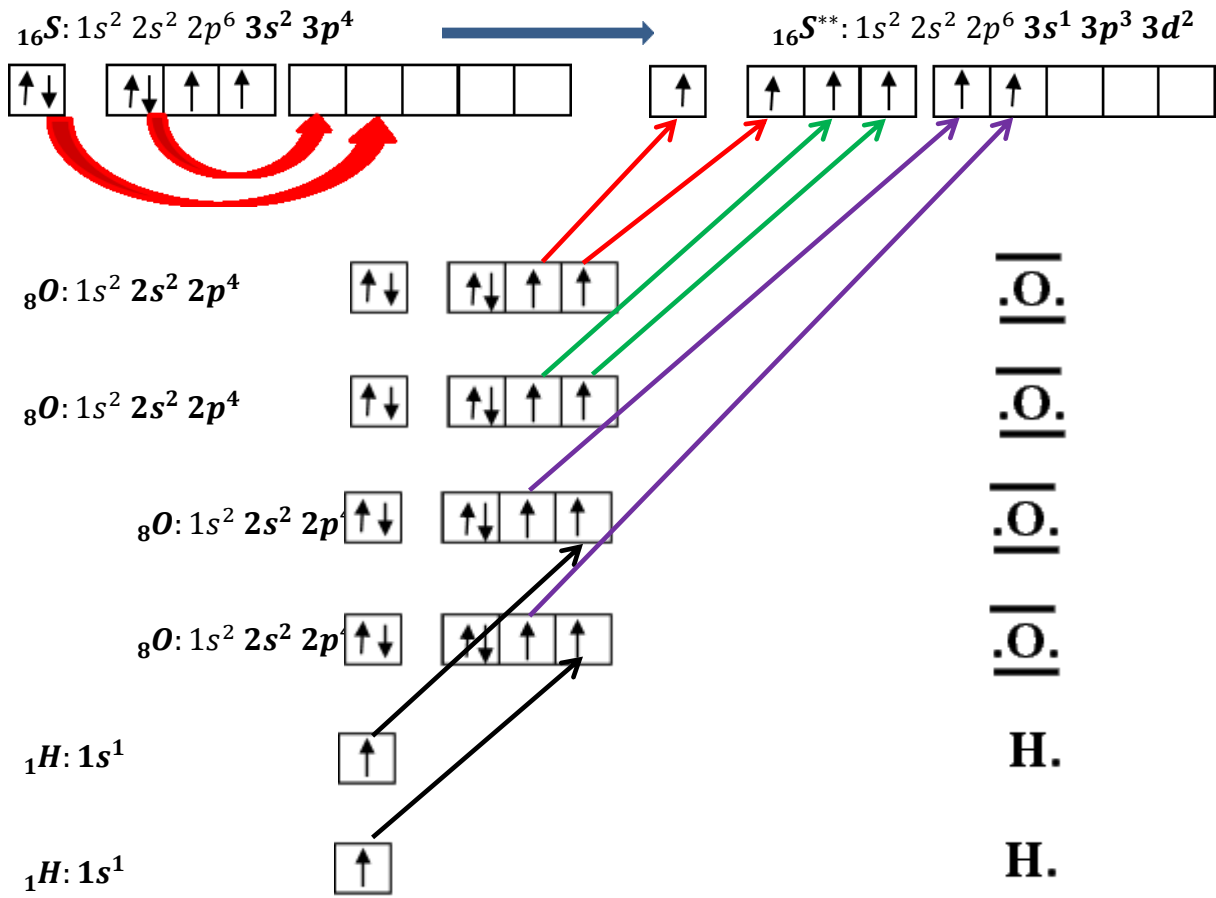




○ Cas de la molécule de H_3O^+



○ Cas de la molécule de H₂SO₄



V-2-5. Modèle des répulsion ou modèle VSEPR ou de Gillespie

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. Plusieurs auteurs (Sidgwick, Powell, Nyholm, puis Gillespie) ont proposé le modèle de répulsion électrostatique des paires électroniques de valence (sigleanglais: **VSEPR**, **V**alence **S**hell **E**lectron **P**air **R**epulsion).

Dans le modèle **VSEPR**, on admet que la disposition, à l'intérieur d'une molécule, des atomes liés à un atome **A** donné, considéré comme central, s'effectue en répartissant les paires d'électrons de valence de cet atome de façon à ce que les répulsions électrostatiques entre ces paires s'équilibrent mutuellement. Les règles obtenues par ces modèles ont souvent appelées **règles de Gillespie**.



On note:

A : L'atome central considéré.

X_n: Les liaisons (dues aux paires de valence), **n** étant leur nombre (**X** une liaison Multiple compte pour une seule liaison).

E_m: Les paires électroniques non liantes, en nombre **m**.

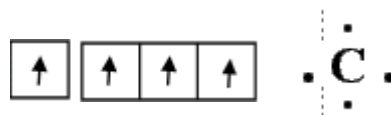
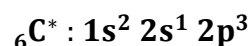
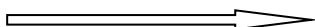
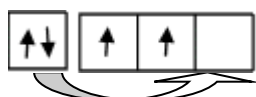
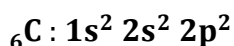
Selon la valeur de **n + m**, on aura pour la molécule une forme **linéaire** (**n + m = 2**), de **triangle équilatéral** (**n + m = 3**), de **tétraèdre** (**n + m = 4**),.....

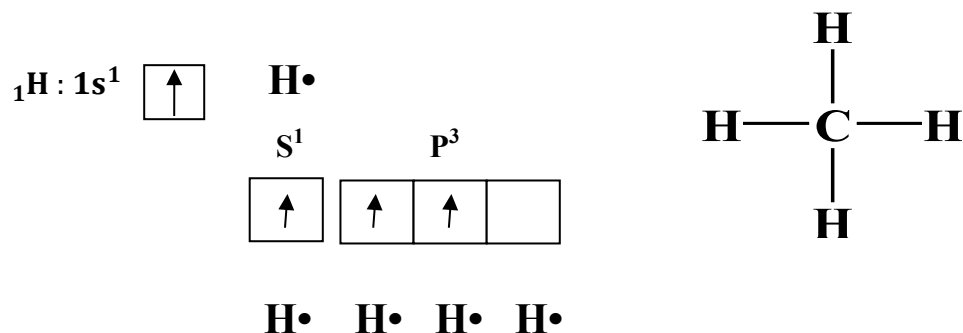
➤ Les arrangements dans l'espace

On peut distinguer deux types d'arrangements géométriques:

- ❖ L'arrangement d'une molécule ou d'union dans lequel on ne tiendra compte que des atomes ou groupes liés à **A** et on parlera alors de **géométrie moléculaire**;
- ❖ L'arrangement qui, en plus des atomes ou groupes précédents, tiendra compte des doublets non liants et on parlera alors de **figures de répulsion**.



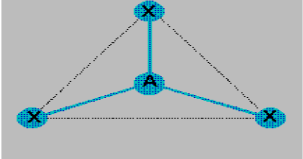
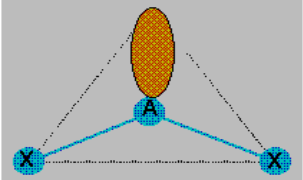
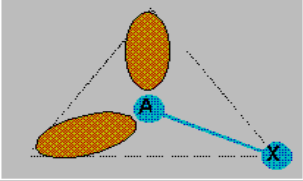
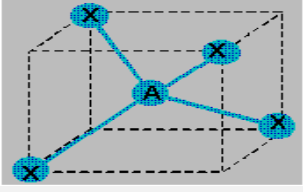
Exemple: la molécule CH₄

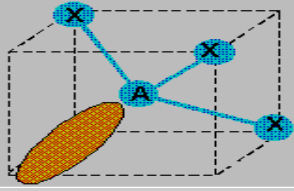
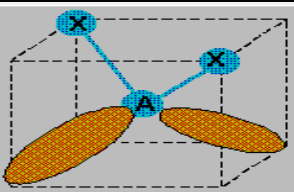
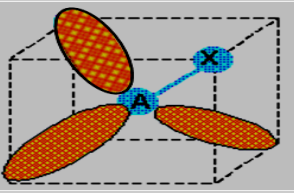
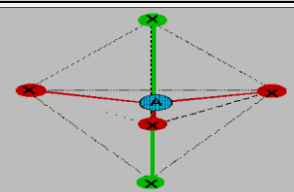
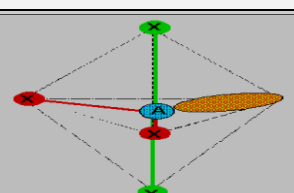
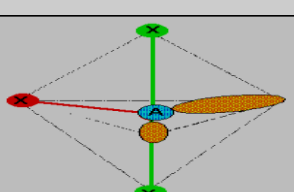
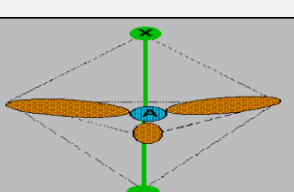
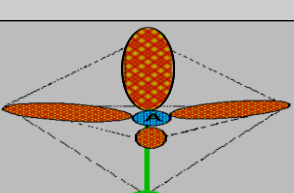


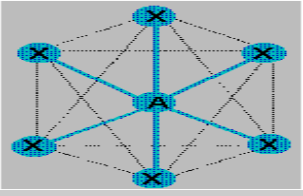
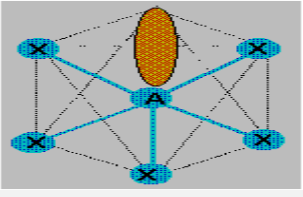
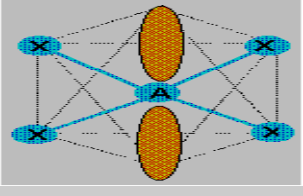
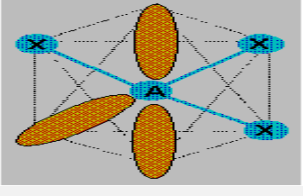
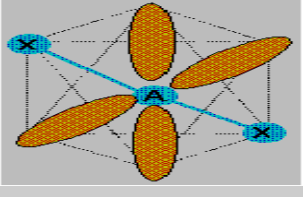


Donc le type d'hybridation est sp^3 c'est-à-dire $AX_4E_0 \Rightarrow AX_4$

On peut résumer les types d'hybridation dans le tableau suivant:

n+m	n	m	type	Figure de répulsion	Géométrie	figure	Angles	Exemples
2	2	0	AX_2	Droite	Linéaire		180	$\underline{\text{Be}}\text{Cl}_2, \underline{\text{C}}\text{O}_2, \underline{\text{H}}\text{CN}$
2	1	1	AXE	Droite	Linéaire		180	
3	3	0	AX_3	Triangle équilatéral	Triangle équilatéral		120	$\text{BF}_3, \underline{\text{Al}}\text{Cl}_3$
3	2	1	AX_2E	Triangle équilatéral	Coudée Forme de V		120	$\text{SO}_2, \underline{\text{Sn}}\text{Cl}_2, \text{O}_3$
3	1	2	AXE_2	Triangle équilatéral	Linéaire		180	
4	4	0	AX_4	Tétraèdre	Tétraèdre		109,5	$\text{CH}_4, \underline{\text{N}}\text{H}_4^+, \text{SO}_4^{2-}$

4	3	1	AX_3E	Tétraèdre	Pyramide déformée		109,5	NH_3, H_3O^+
4	2	2	AX_2E_2	Tétraèdre	Coudée Forme de V		109,5	H_2O, H_2S
4	1	3	AXE_3	Tétraèdre	Linéaire		180	
5	5	0	AX_5	Bi-pyramide triangle	Bi-pyramide triangle		120 et 90	PCl_5
5	4	1	AX_4E	Bi-pyramide triangle	Pyramide déformée		120 et 90	$SF_4, TeCl_4$
5	3	2	AX_3E_2	Bi-pyramide triangle	Forme de T		90	ICl_3, ClF_3
5	2	3	AX_2E_3	Bi-pyramide triangle	Linéaire (3 atomes)		180	I_3^-, XeF_2, ICl_2^-
5	1	4	AXE_4	Bi-pyramide triangle	Linéaire (2 atomes)		180	

6	6	0	AX_6	Octaèdre	Octaèdre		90	SF_6
6	5	1	AX_5E	Octaèdre	Pyramide carrée		90	BrF_5, IF_5
6	4	2	AX_4E_2	Octaèdre	Carrée (plane)		90	XeF_4, BrF_4^-
6	3	3	AX_3E_3	Octaèdre	Forme de T		90	
6	2	4	AX_2E_4	Octaèdre	Linéaire		180	

La méthode **VSPER** apporte rapidement des renseignements sur la géométrie spatiale des molécules, confirmés par les analyses de structure aux rayons X.

Dr. SELLAMManel