

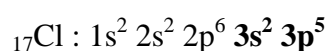
Chapitre VI : Les liaisons chimiques

VI.1. La liaison covalente dans la théorie de Lewis

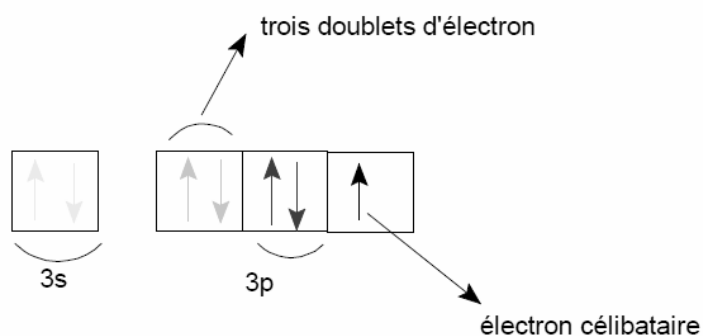
VI.1.1. Couche de valence

Est la couche externe occupée par les électrons (la couche dont le nombre quantique principal n est le plus élevé). C'est cette couche qui est à l'origine des propriétés chimiques des éléments.

Exemple



Le nombre maximum dans ce cas est $n=3$,

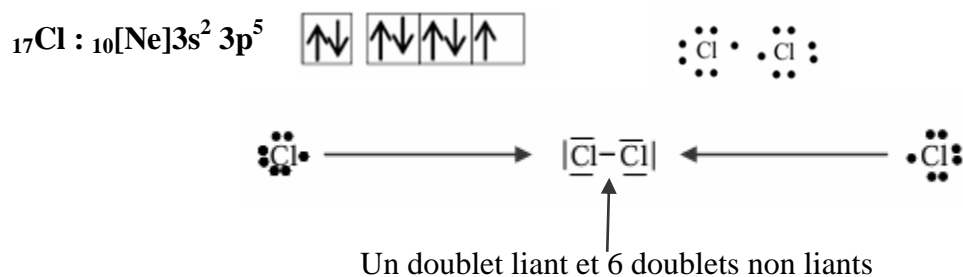


Nous remarquons que la couche de valence comporte trois doublets d'é et un é célibataire.

➤ La règle d'octet

Les atomes avec $Z \geq 5$ tendent à se combiner de façon à avoir huit électrons (octet) dans leur couche de valence c-à-d quatre doublets d'un électron, ce qui leur donne la même structure électronique d'un gaz rare ($ns^2 np^6$) ; pour atteindre une stabilité maximale.

Exemple

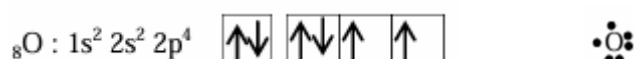
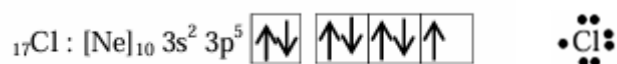
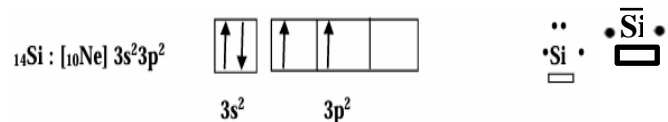


Chaque atome de Chlore est entouré par **8 électrons (4 doublets)**. Règle de l'octet respectée.

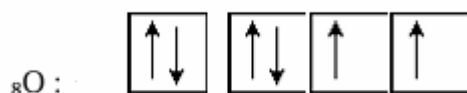
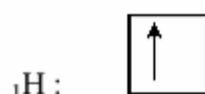
➤ La représentation de Lewis

Elle consiste à matérialiser les électrons de la couche de valence (externes) par des points disposés autour du symbole de l'élément et la case vide par un rectangle. Dans ce modèle, **les électrons libres (célibataires) sont représentés par des points par contre les doublets (les électrons appariés) sont schématisés par un trait (-) ou deux points superposés et la case vide par un rectangle**

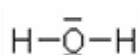
Exemples



$\text{H}_2\text{O} :$



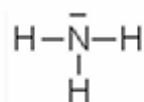
2 liaisons possibles

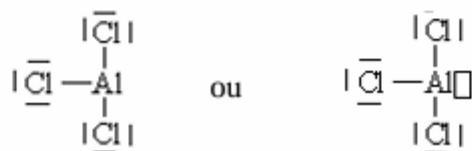
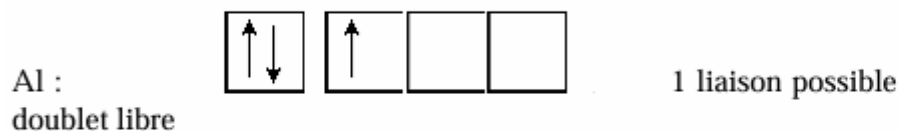
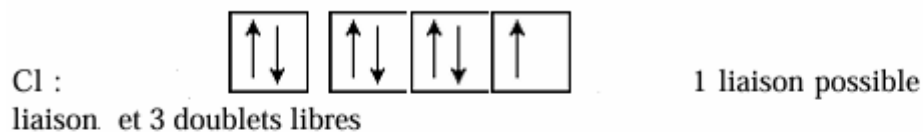


NH_3



3 liaisons possibles

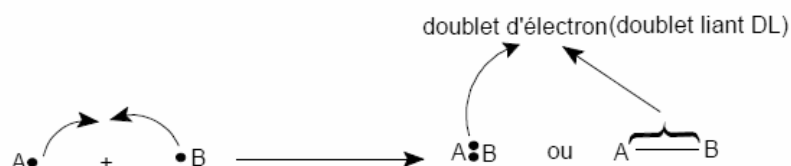




VI.1.2. Les différents types de liaisons

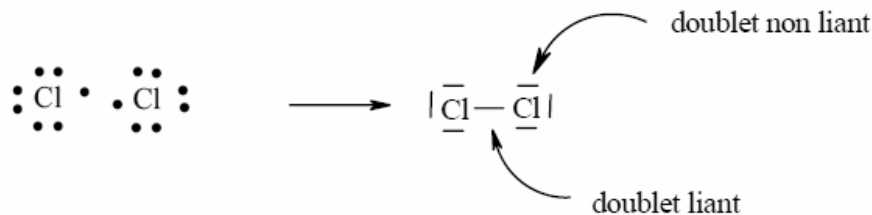
VI.1.2.1. La liaison covalente

Quand deux atomes se trouvent en contact chacun des deux atomes fournit l'un de ses électrons célibataires de la couche de valence occupant seul une case quantique (c'est-à-dire électron célibataire). Ces deux électrons s'apparient pour former une liaison entre l'atome A et B



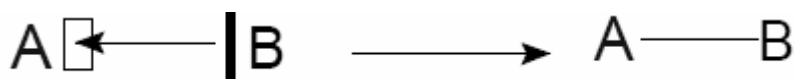
Exemple

Formation de la liaison covalente dans Cl_2

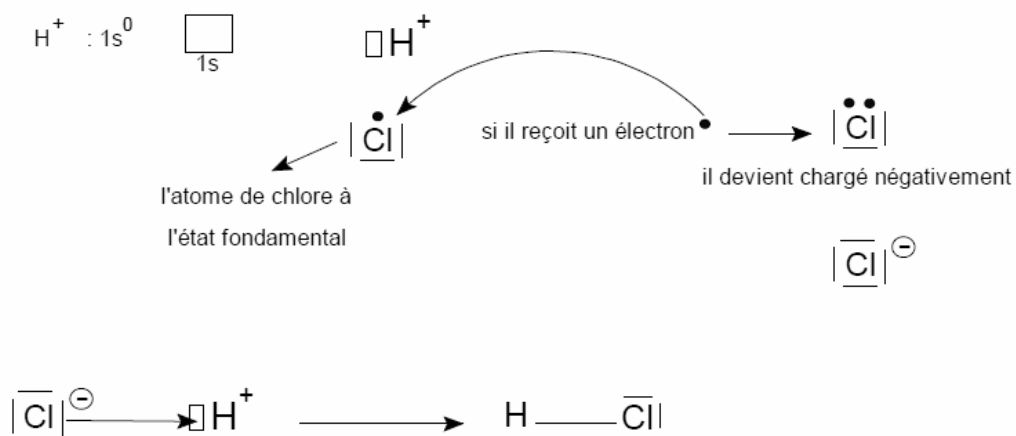


VI.1.2.2. La liaison dative

Dans ce cas, le doublet de liaison est fourni complètement par l'un des 2 partenaires. Cela suppose l'association d'un donneur de doublet (atome B) et d'un accepteur de doublet (l'atome A) qui comporte une case vide dans sa couche de valence



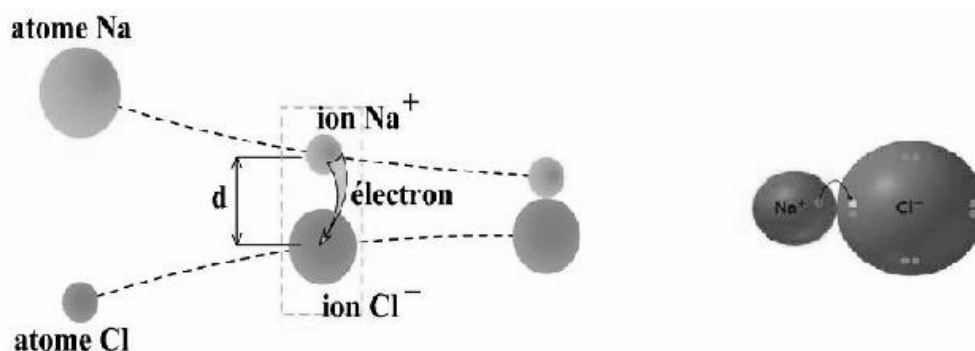
Exemple



VI.1.2.3. La liaison ionique

Liaison ionique implique un transfert d'électron d'un atome à un autre ; ce type de liaison apparaît principalement lorsque la molécule est formée d'un métal (un bon donneur d'électron : I_A, II_A, III_A).

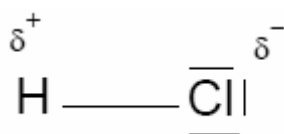
Exemple



VI.1.2.4. La liaison polarisée

Une liaison entre deux atomes est polarisée s'ils possèdent des électronégativités différentes : l'atome le plus électronégatif porte une charge partielle négative $-\delta$ et l'atome le moins électronégatif, une charge partielle $+\delta$

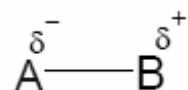
Exemple



VI.2. Moment dipolaire et caractère ionique partielle de la liaison

VI.2.1. Moment dipolaire

Soit une molécule diatomique A-B, où A est plus électronégatif que B. la délocalisation de la paire liante vers A polarise la liaison A-B



δ est la charge partielle, comprise entre 0 liaison apolaire et 1 atome ionisés $\text{A}^- \text{B}^+$

Un dipôle est caractérisé par son moment dipolaire μ :

$$\mu = q \cdot d_{\text{A-B}}$$

d : longueur de la liaison A-B en mètre

q : la charge partielle effective en coulomb

Les charges partielles effectives sont :

$q = \pm \delta \cdot e$ donc :

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

e : charge élémentaire de l'électron

$[\mu] : \text{C.m}$

$$1\text{D (Debye)} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$$

VI.2.2. Caractère ionique partielle de la liaison

Le pourcentage de caractère ionique ($i\%$) d'une liaison A-B est lié à la valeur de δ :

1-Si $\delta=0$: la liaison est covalente à 100% $\Rightarrow i\% = 100$, $\delta = 0\%$

2-Si $\delta=1$: la liaison est ionique à 100% $\Rightarrow i\% = 100$, $\delta = 100\%$

Comme :

$$\mu_{\text{réel}} = |\delta| \cdot e \cdot d_{A-B} \Rightarrow \delta = \frac{\mu_{\text{réel}}}{e \cdot d_{A-B}} = \frac{\mu_{\text{réel}}}{\mu_i}$$

$$(i\%) = 100 \cdot \delta = \frac{\mu_{\text{réel}}}{\mu_i} \times 100$$

Avec

$$\mu_i = e \cdot d_{A-B}$$

Exemple

H-F

$$\mu_{\text{réel}} = 1,98\text{D};$$

$$d_{A-B} = 0,92\text{\AA} = 0,92 \cdot 10^{-10}\text{m}$$

$$\mu_i = e \cdot d_{A-B} = 1,6 \cdot 10^{-19} \times 0,92 \cdot 10^{-10} = 4,42\text{D}$$

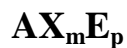
$$\left. \begin{array}{l} \mu_{\text{réel}} = 1,98\text{D} \\ d_{A-B} = 0,92\text{\AA} = 0,92 \cdot 10^{-10}\text{m} \\ \mu_i = e \cdot d_{A-B} = 1,6 \cdot 10^{-19} \times 0,92 \cdot 10^{-10} = 4,42\text{D} \end{array} \right\} \begin{array}{l} i\% = 45\% \Rightarrow \delta = 0,45 \\ {}^{+0,45} \text{H} - \text{F}^{-0,45} \end{array}$$

VI.3. Géométrie des molécules : théorie de Gillespie ou VSEPR

C'est une théorie de raisonnement simple et efficace qui permet de prévoir de façon qualitative la **géométrie des petites molécules covalentes**. Ce modèle est basé sur la répulsion des paires électroniques de la couche de valence.

V.S.E.P.R

Valence Shell Electron Pair Repulsion (répulsion des paires électroniques de la couche de valence)



A : atome central

X : atome lié à A

m : nombre d'atomes X liés à A

E : doublet libre autour de A

p : nombre de doublets libres autour de A

Règles de Gillespie :

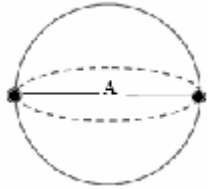
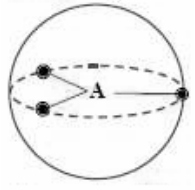
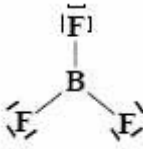
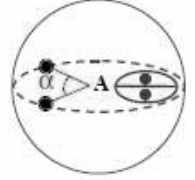
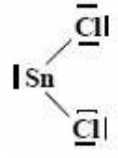
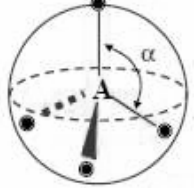
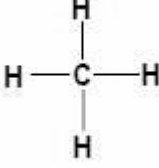
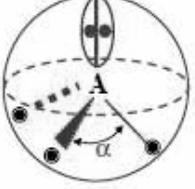
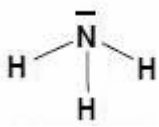
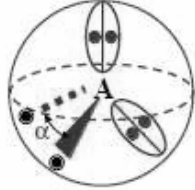
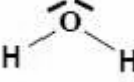
1-Tous les doublets (liants et libres) de la couche de valence de l'atome central A sont placés à la surface d'une sphère centrée sur le noyau

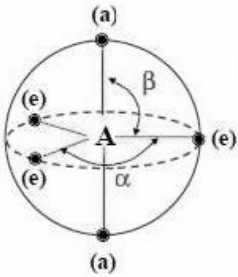
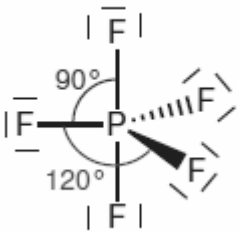
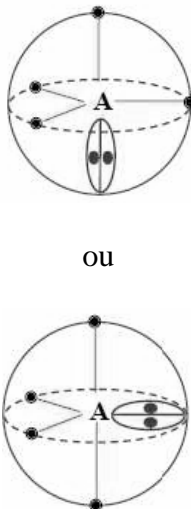
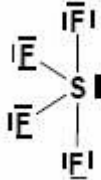
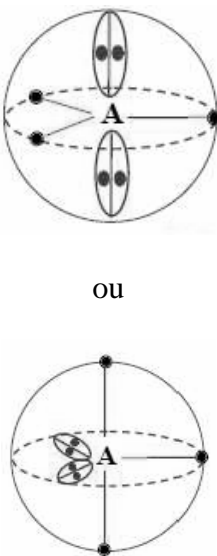
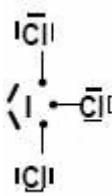
2-Les doublets d'électrons se positionnent de telle sorte que les répulsions électroniques soient minimales (les doublets sont situés aussi loin que possible les uns des autres).

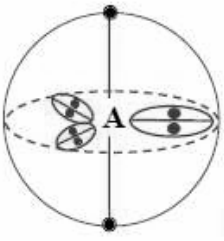
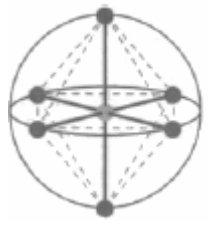
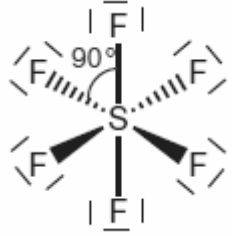
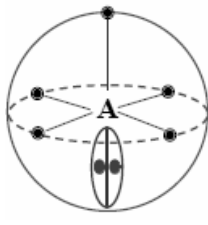
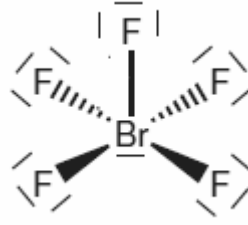
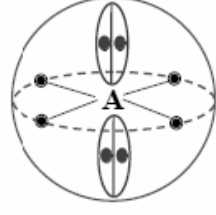
Ainsi, en fonction de m+n on prévoit la géométrie de la molécule :

(m+p)	Forme géométrique	Angle α
2	Linéaire	180°
3	Triangulaire	120°
4	Tetraedrique	180°
5	Bipyramide à base triangulaire	90° et 120°
6	Octaèdre	180°

Le tableau suivant résume les types et les formes géométrique de quelques molécules :

Type de molécule	Géométrie	Exemple	Forme de molécule
AX_2		$H-Be-H$	Linéaire ($\alpha=180^\circ$)
AX_3			Triangulaire plane ($\alpha=120^\circ$)
AX_2E			Coudée ($\alpha=120^\circ$)
AX_4			Tétraédrique ($\alpha=109,5^\circ$)
AX_3E			Tétraédrique (pyramide déformée $\alpha=109,5^\circ$)
AX_2E_2			Tétraédrique (coudée $\alpha=109,5^\circ$)

AX_5	 <p>(a) :axial ; (e) :équatorial</p>		<p>Bipyramide ($\alpha=120^\circ$ $\beta=90^\circ$)</p>
AX_4E	 <p>ou</p>		<p>Bipyramide ($\alpha=120^\circ$ $\beta=90^\circ$)</p>
AX_3E_2	 <p>ou</p>		<p>Bipyramide (forme de T($\alpha=90^\circ$))</p>

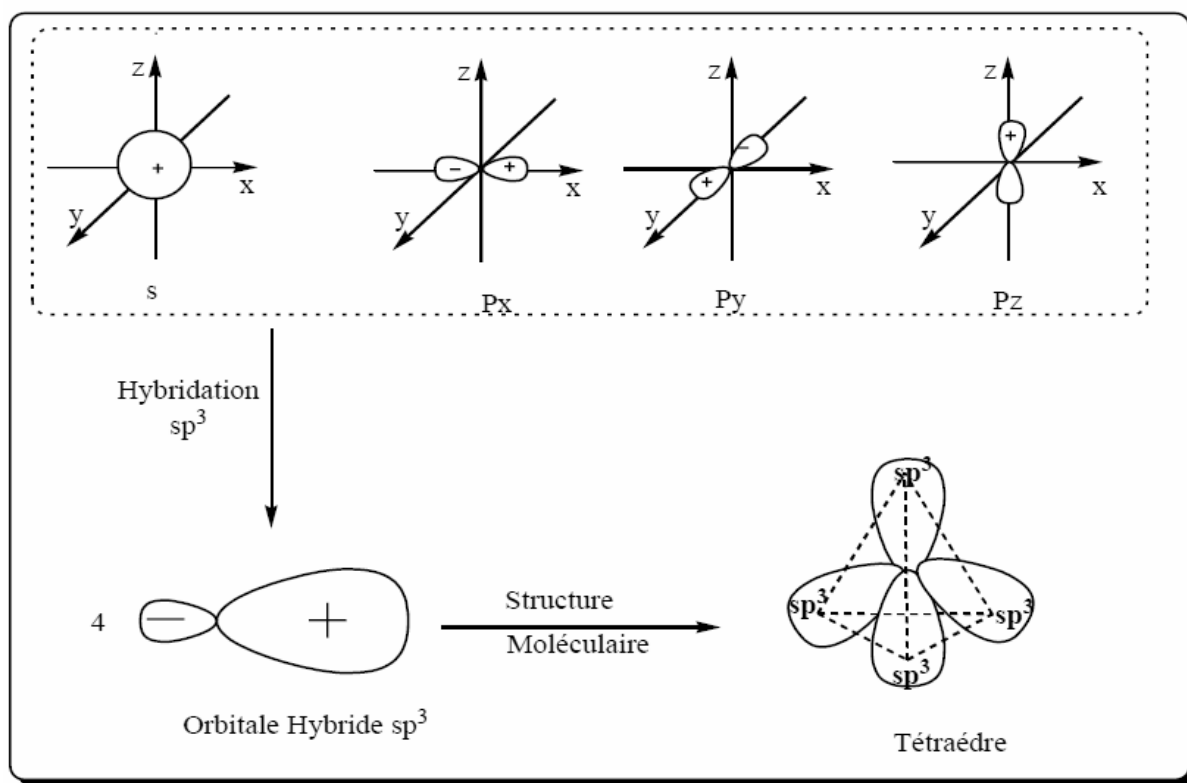
AX_2E_3		$\text{I}\ddot{\text{F}}-\ddot{\text{Xe}}-\ddot{\text{F}}\text{I}$	Bipyramide $(\alpha=180^\circ)$
AX_6			Octaédrique ($\alpha=90^\circ$)
AX_5E			Octaédrique ($\alpha=90^\circ$)
AX_4E_2		$\text{I}\ddot{\text{E}}-\ddot{\text{Xe}}-\ddot{\text{E}}\text{I}$	Octaédrique ($\alpha=90^\circ$)

VI.3. Hybridation des orbitales atomiques

VI.3.1. Hybridation SP^3

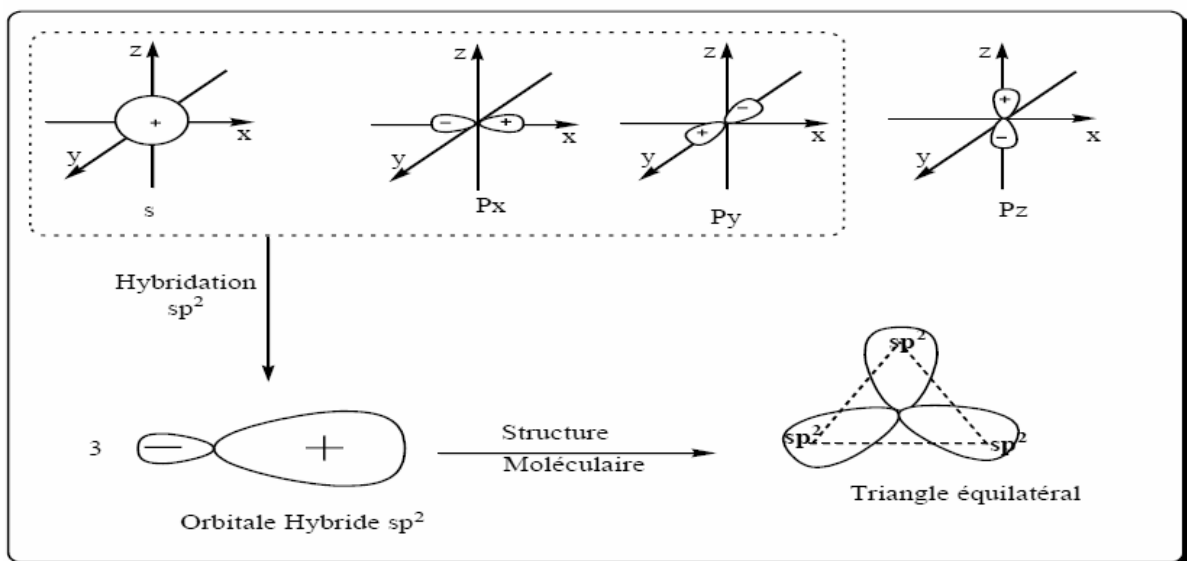
Elle résulte de la combinaison linéaire d'une orbitale s avec 3 orbitales p d'un même atome.

Pour décrire une molécule tétraédrique telle que CH_4 , pyramidale avec une paire non liante comme NH_3 ou angulaire avec deux paires non liantes comme H_2O .



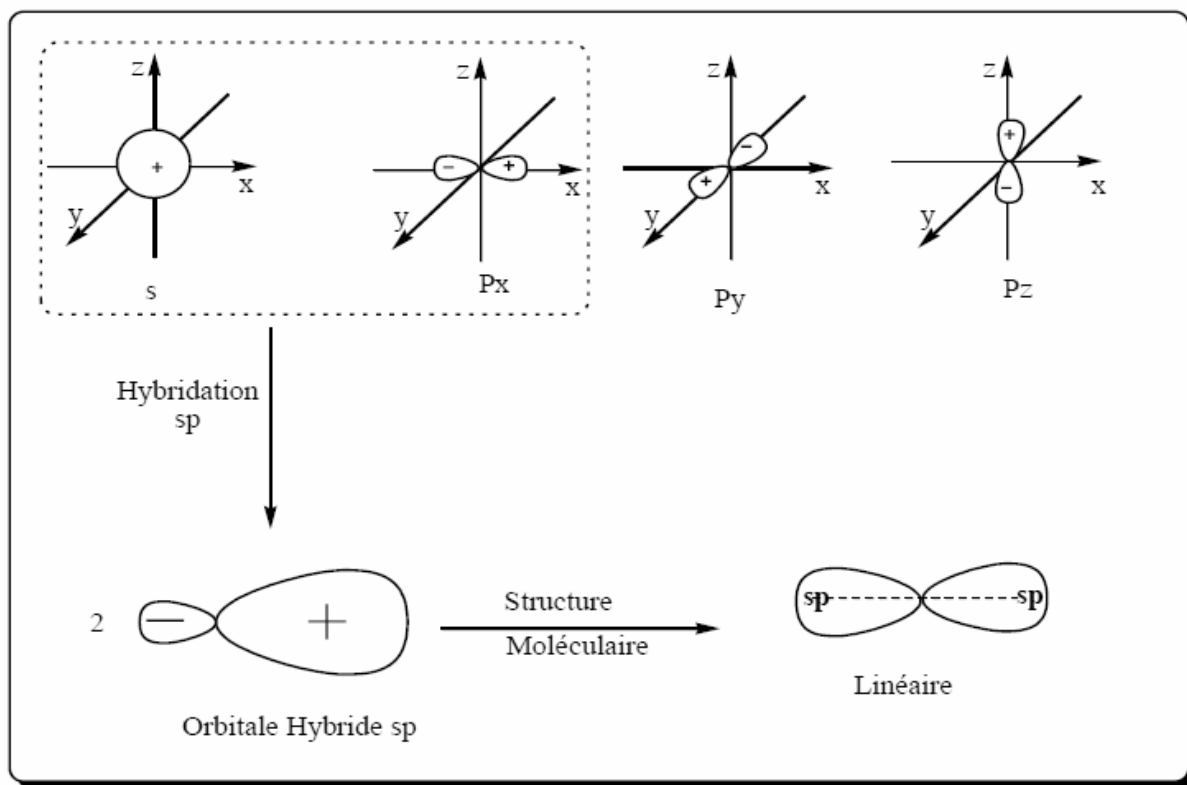
VI.3.2. Hybridation sp^2

Elle résulte de la combinaison linéaire d'une orbitale s avec 2 orbitales p d'un même atome. Pour décrire une molécule trigonale telle que BH_3 ; l'autre orbitale p est inchangée et sera à l'origine de la liaison π de l'éthylène.



VI.3.3. Hybridation sp

Elle résulte de la combinaison linéaire d'une orbitale s avec une orbitale p d'un même atome. Pour décrire une molécule linéaire telle que BeH_2 ; les deux autres orbitales p sont inchangées et seront à l'origine, par exemple, des deux liaisons π dans l'acétylène.



Dans le tableau ci-dessous, la correspondance entre hybridation et VSEPR

Orbitales hybrides	AX_mE_p $m+p$	Figure de répulsion	Angles de liaisons théoriques	Type de liaisons	Liaison
sp^3	4	Tétraédrique	$109,5^\circ$	Simple	σ
sp^2	3	Triangulaire	120°	Double	$\sigma+\pi$
sp	2	Linéaire	180°	Triple	$\sigma+\pi+\pi$