

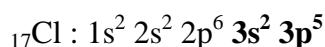
## Chapitre VI : Les liaisons chimiques

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

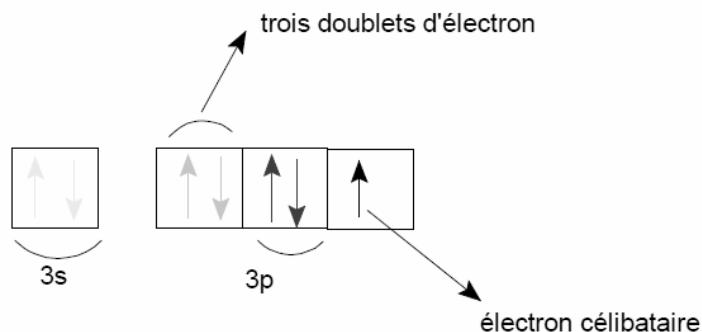
#### VI.1.1. Couche de valence

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 chimique des éléments.

#### Exemple



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

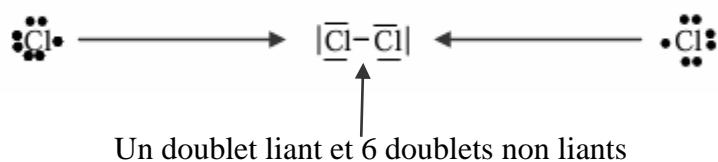
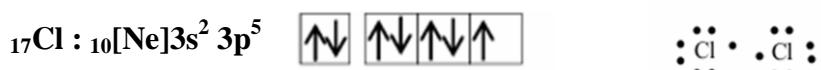


Nous remarquons que la couche de valence comporte trois doublets d'é et un é célibataire.

#### ➤ 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 ( $(n\text{s})^2 (n\text{p})^6$ ) ; pour atteindre une stabilité maximale.

#### Exemple

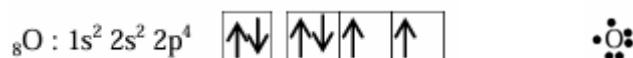
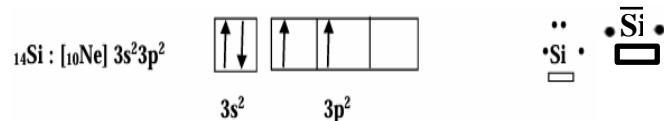


Chaque atome de Chlore est entouré par **8 électrons (4 doublets)**. Règle de l'octet respectée.

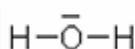
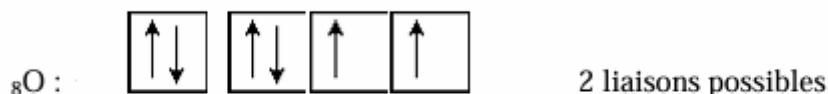
## ➤ La représentation de Lewis

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**

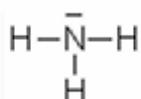
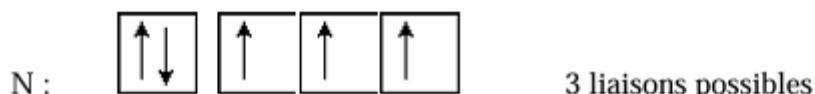
### Exemples



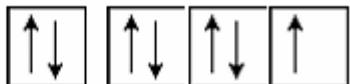
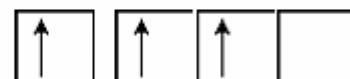
$\text{H}_2\text{O} :$

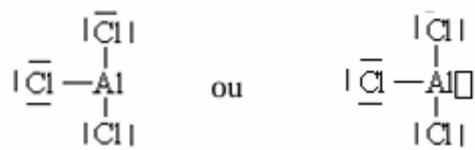


$\text{NH}_3$





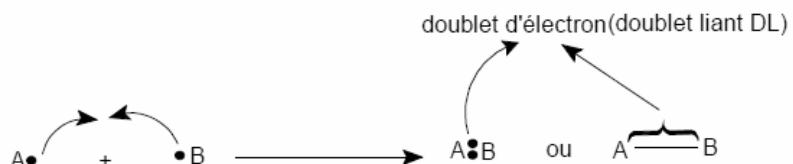
Cl :		1 liaison possible liaison. et 3 doublets libres
Al :		1 liaison possible doublet libre
Al :		3 liaisons possibles et 0 doublet



## VI.1.2. Les différents types de liaisons

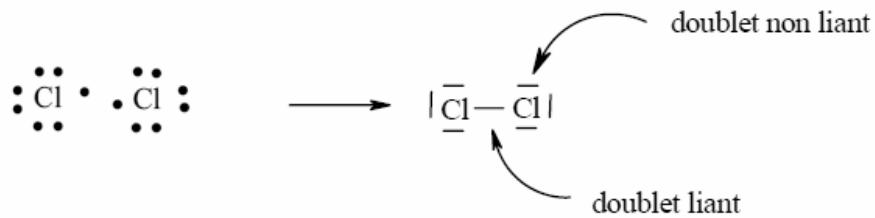
### VI.1.2.1. La liaison covalente

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



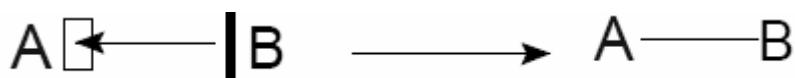
### Exemple

Formation de la liaison covalente dans  $\text{Cl}_2$

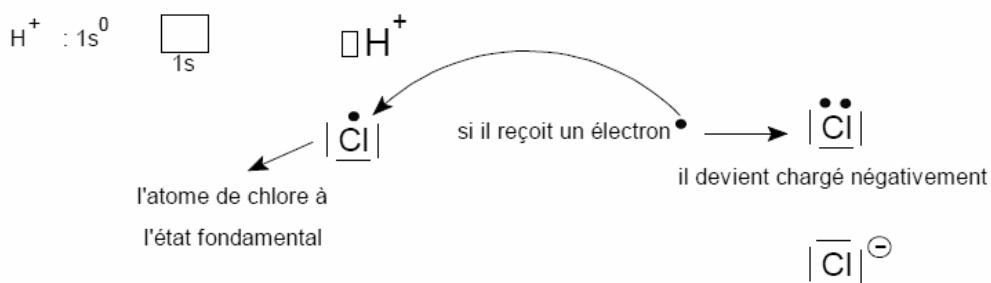


### VI.1.2.2. La liaison dative

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



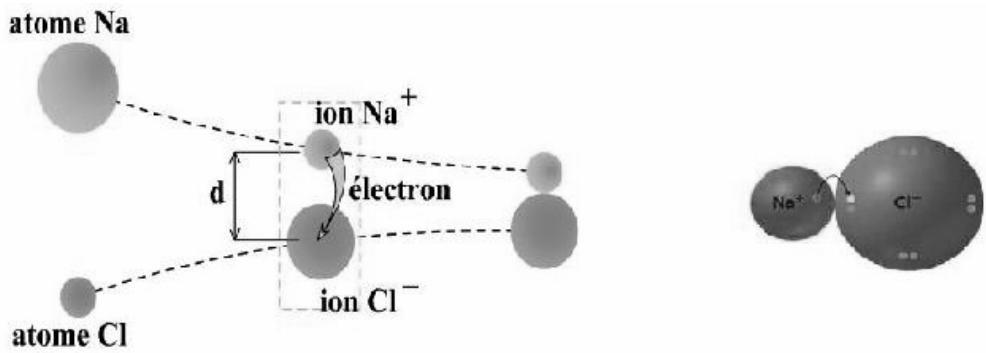
#### Exemple



### 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<sub>A</sub>, II<sub>A</sub>, III<sub>A</sub>).

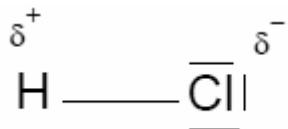
#### Exemple



#### 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  $+\delta$

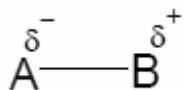
##### Exemple



#### 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



$\delta$  est la charge partielle, comprise entre 0 liaison apolaire et 1 atomes ionisés A<sup>-</sup> B<sup>+</sup>

Un dipôle est caractérisé par son moment dipolaire  $\mu$  :

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

d : longueur de la liaison A-B en mètre

q : la charge partielle effective en coulomb

Les charges partielles effectives sont :

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

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 :

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

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

Avec

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

#### Exemple

##### H-F

$$\mu_{\text{réel}} = 1,98 \text{ D};$$

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

### 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)

$$AX_mE_p$$

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 :

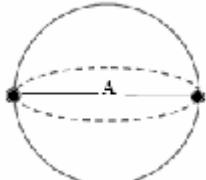
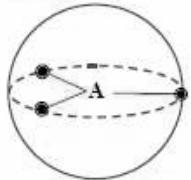
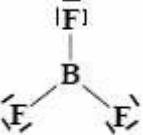
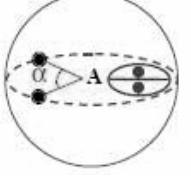
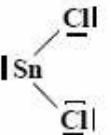
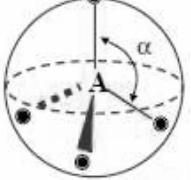
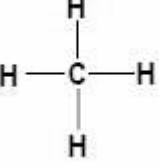
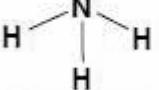
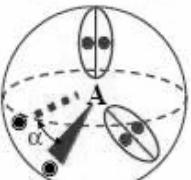
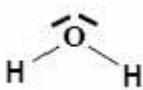
**1-Tous les doublets (liants et libres) de la couche de valence de l'atome central A sont placés à la surface d'une sphère centrée sur le noyau**

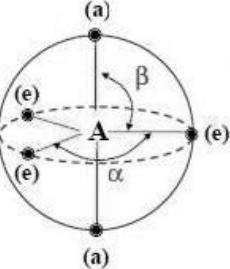
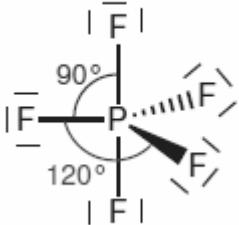
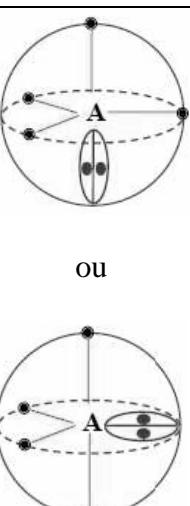
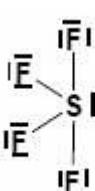
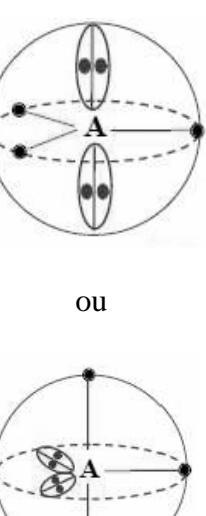
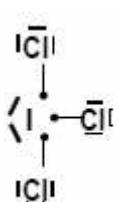
**2-Les doublets d'électrons se positionnent de telle sorte que les répulsions électroniques soient minimales (les doublets sont situés aussi loin que possible les uns des autres).**

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

(m+p)	Forme géométrique	Angle $\alpha$
2	Linéaire	180°
3	Triangulaire	120°
4	Tetraédrique	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
$\text{AX}_2$		$\text{H}—\text{Be}—\text{H}$	Linéaire ( $\alpha=180^\circ$ )
$\text{AX}_3$			Triangulaire plane ( $\alpha=120^\circ$ )
$\text{AX}_2\text{E}$			Coudée ( $\alpha=120^\circ$ )
$\text{AX}_4$			Tétraédrique ( $\alpha=109^\circ, 5'$ )
$\text{AX}_3\text{E}$			Tétraédrique (pyramide déformée $\alpha=109,5^\circ$ )
$\text{AX}_2\text{E}_2$			Tétraédrique (coudée $\alpha=109,5^\circ$ )

<b>AX<sub>5</sub></b>	 <p>(a) :axial ; (e) :équatorial</p>		<b>Bipyramide (<math>\alpha=120^\circ</math> <math>\beta=90^\circ</math>)</b>
<b>AX<sub>4</sub>E</b>	 <p>ou</p>		<b>Bipyramide (<math>\alpha=120^\circ</math> <math>\beta=90^\circ</math>)</b>
<b>AX<sub>3</sub>E<sub>2</sub></b>	 <p>ou</p>		<b>Bipyramide (forme de T(<math>\alpha=90^\circ</math>))</b>

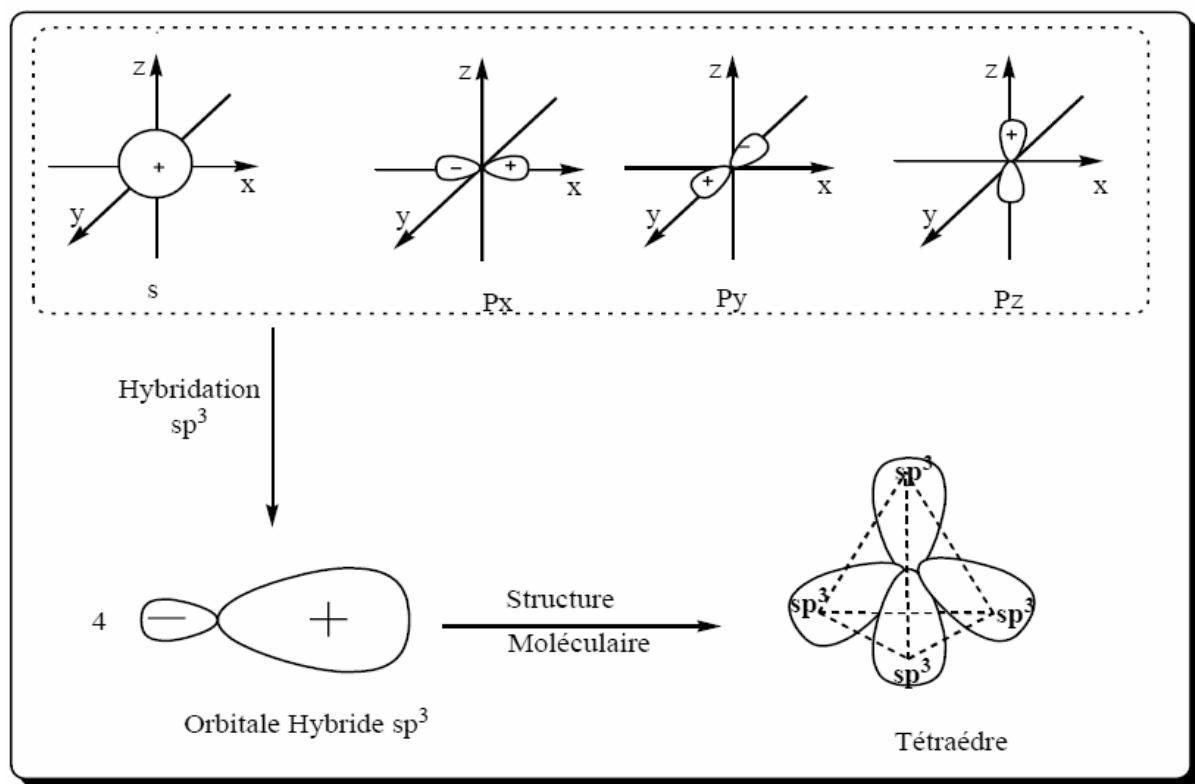
$\text{AX}_2\text{E}_3$		$\text{F}-\text{Xe}-\text{F}$	Bipyramide $(\alpha=180^\circ)$
$\text{AX}_6$			Octaédrique ( $\alpha=90^\circ$ )
$\text{AX}_5\text{E}$			Octaédrique ( $\alpha=90^\circ$ )
$\text{AX}_4\text{E}_2$		$\text{E}-\text{Xe}-\text{E}$	Octaédrique ( $\alpha=90^\circ$ )

### VI.3. Hybridation des orbitales atomiques

#### VI.3.1. Hybridation $\text{SP}^3$

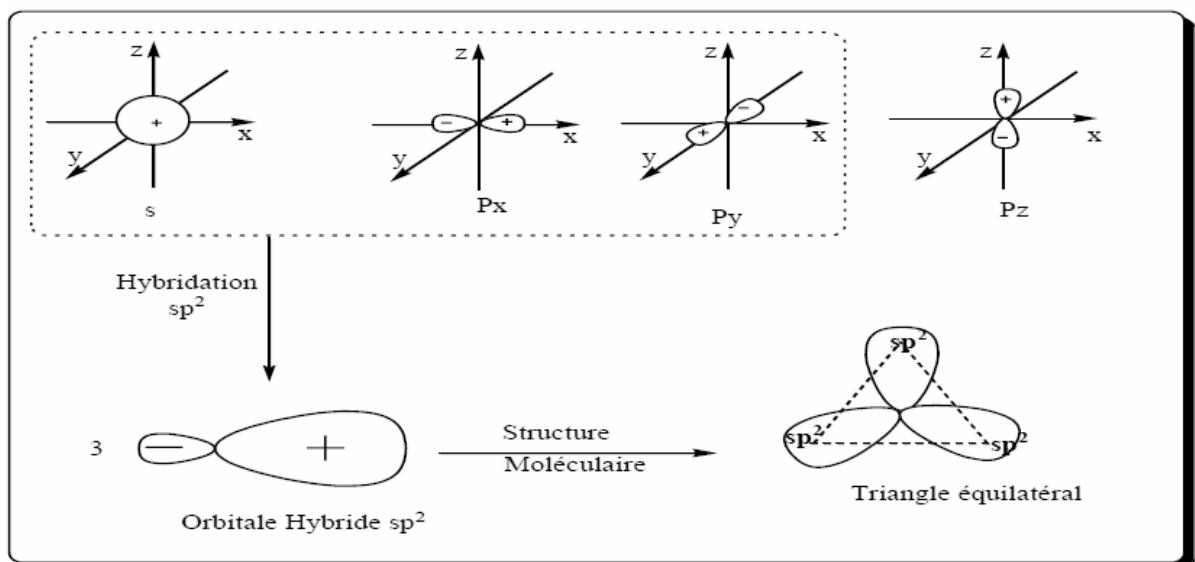
Elle résulte de la combinaison linéaire d'une orbitale s avec 3 orbitales p d'un même atome.

Pour décrire une molécule tétraédrique telle que  $\text{CH}_4$ , pyramidale avec une paire non liante comme  $\text{NH}_3$  ou angulaire avec deux paires non liantes comme  $\text{H}_2\text{O}$ .



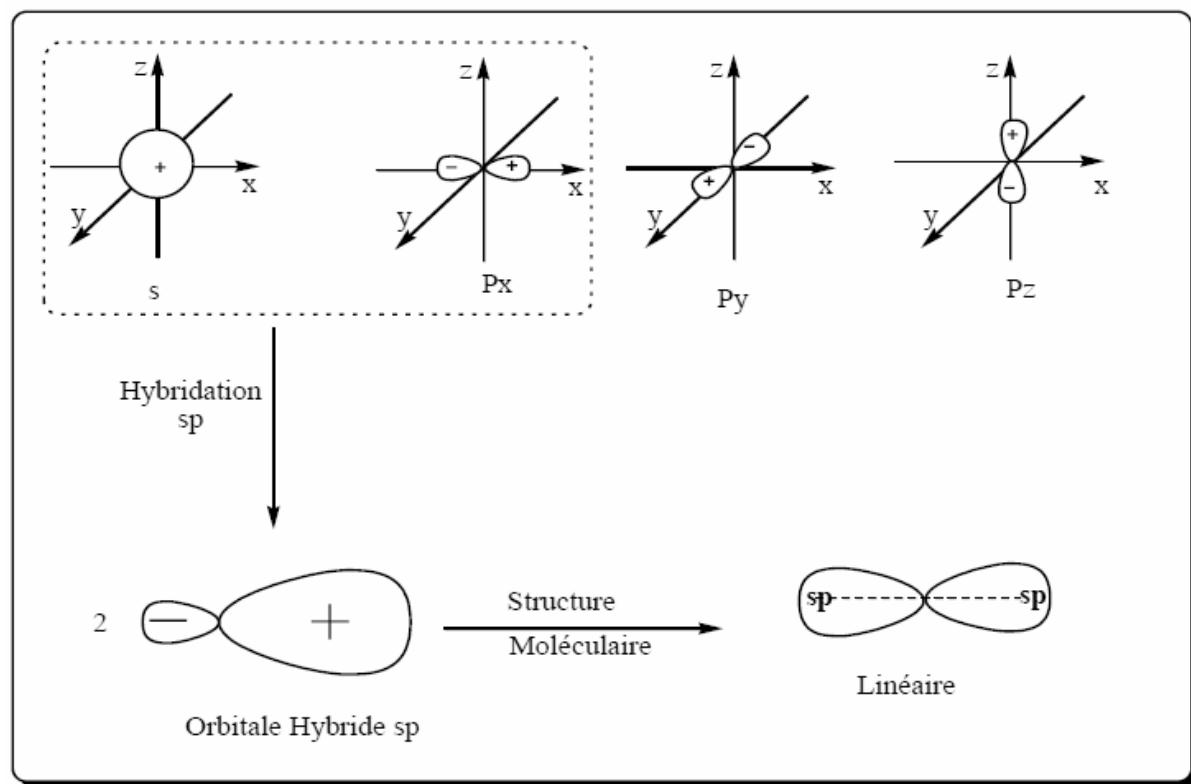
### VI.3.2. Hybridation $sp^2$

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 orbite p est inchangée et sera à l'origine de la liaison  $\pi$  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<sub>2</sub> ; les deux autres orbitales p sont inchangées et seront à l'origine, par exemple, des deux liaisons  $\pi$  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°	Simple	$\sigma$
$sp^2$	3	Triangulaire	120°	Double	$\sigma+\pi$
$sp$	2	Linéaire	180°	Triple	$\sigma+\pi+\pi$