

Deuxième partie (ECU 2) : Liaisons Chimiques

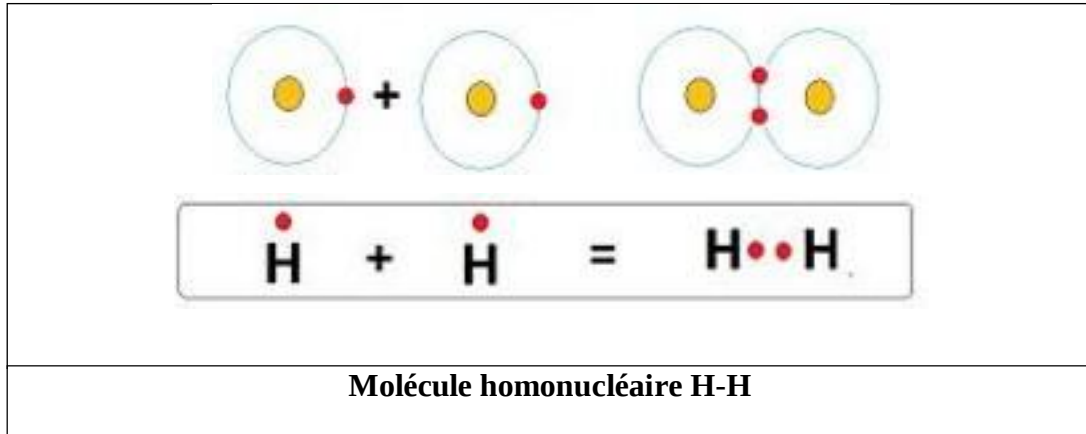
Avant-propos:

Ce cours ne vient pas se substituer au cours initial de Liaisons Chimiques prévu pour tous les étudiants de licence 1. Il constitue plutôt un complément qui pourra permettre aux étudiants de mieux comprendre le cours initial.

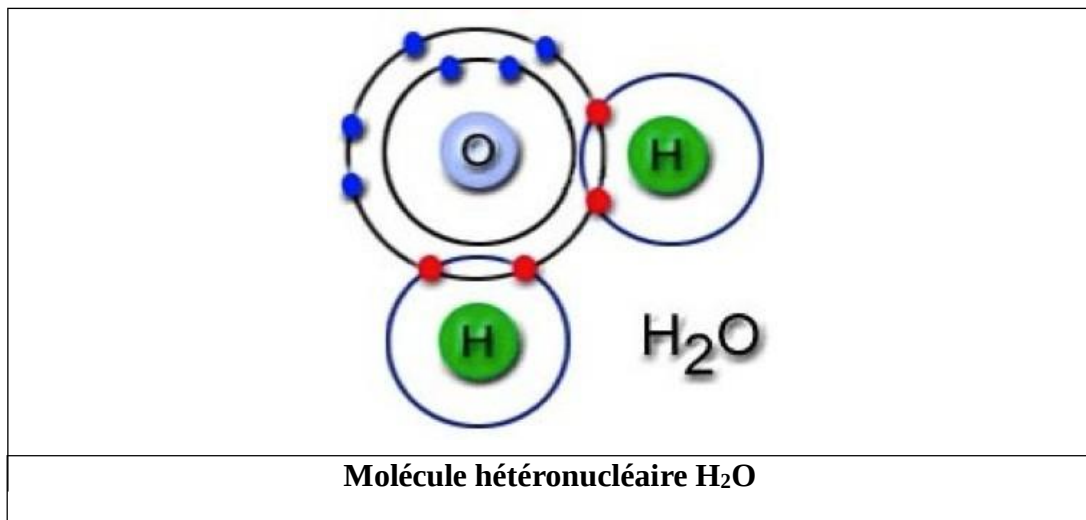
1 Définitions.....	2
1.1 Liaison covalente.....	2
1.2 Liaison de coordination ou liaison dative ou donneur-accepteur	3
1.3 Liaison ionique	3
1.4 Liaison de Van Der Waals.....	4
1.5 Liaison métallique	4
2 Etude de la liaison	5
2.1 Liaison covalente selon LEWIS (Forte énergie).....	6
2.1.1 Notion de Valence.....	7
2.1.2 Excitation d'un atome	7
2.2 Schéma de Lewis Moléculaire	8
2.2.1 Construction du schéma de Lewis moléculaire	9
2.2.1.1 Règle de l'octet.....	9
2.2.1.2 Méthode générale d'écriture d'une formule de Lewis	9
2.2.1.3 Notion de charges formelles	11
2.3 Résonance (mésomérie).....	13
3 Théorie de Gillespie.....	13
4 Théorie de l'hybridation	16
4.1 Hybridation sp^3	16
4.2 Hybridation sp^2	17
4.3 Hybridation sp	18
Références Bibliographiques	20

1 Définitions

- Une molécule est l'assemblage de deux ou plusieurs atomes.
- Une molécule homonucléaire est formée de noyaux identiques, H_2 ; O_3 ; S_6 .



- Une molécule hétéronucléaire est formée de noyaux différents, H_2O , H_3PO_4 . Il existe une quantité innombrable de molécules.



Différents types de liaisons peuvent unir deux noyaux:

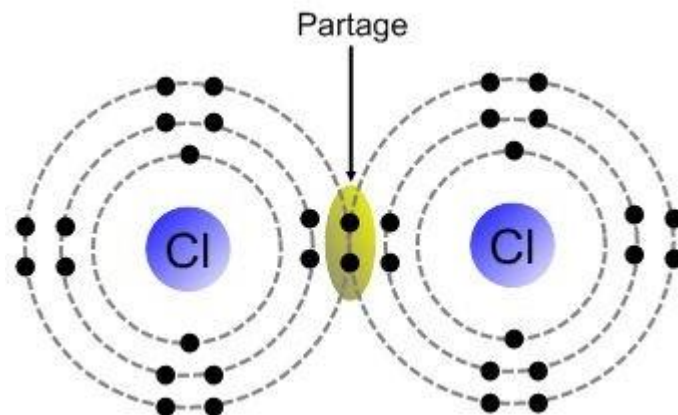
1.1 Liaison covalente

La liaison covalente entre 2 atomes A et B est la mise en commun de deux électrons.

Chaque atome fournit un électron de valence.

NB. La liaison **purement covalente** est la mise en commun par 2 **atomes identiques** de deux d'électrons. Chaque atome fournit un électron. Exemples : les molécules homonucléaires H_2 , Cl_2 , O_2

....



1.2 Liaison polaire

C'est la mise en commun de deux électrons entre deux atomes A et B d'électronégativités différentes mais voisines.

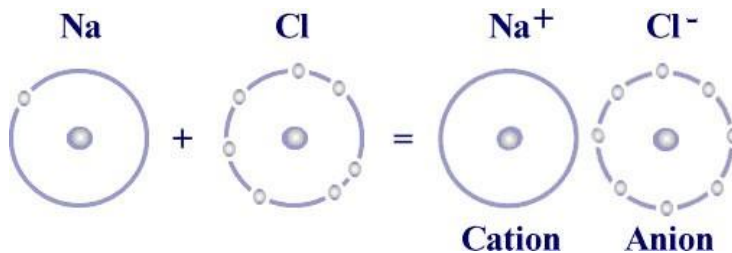
C'est une liaison partiellement ionisée, elle est intermédiaire entre une liaison ionique et une liaison covalente.

Exemple: le HCl

1.3 Liaison ionique

Il n'y a pas de mise en commun d'électrons. Un atome A cède son électron à l'autre atome B qui est très électronégatif.

Exemple: le sel de cuisine NaCl



$2s^2 2p^6$ (octet). Quant au chlore, sa configuration électronique était $3s^2 3p^5$, en acceptant l'électron de Na, il devient Cl^- et acquiert la configuration $3s^2 3p^6$ (octet). « Octet » (L'atome s'entoure de huit électrons de valence). Ce sont les forces coulombiennes qui assurent la cohésion du cristal.

1.4. Liaison de Van der Waals (incluant les liaisons Hydrogène)

La liaison de Van der Waals est l'attraction/répulsion électrostatique entre les molécules ayant des dipôles permanents ou temporaires. Les dipôles sont un ensemble de charges séparées dans un atome ou une molécule. Ils sont causés par une distribution uniforme des électrons.

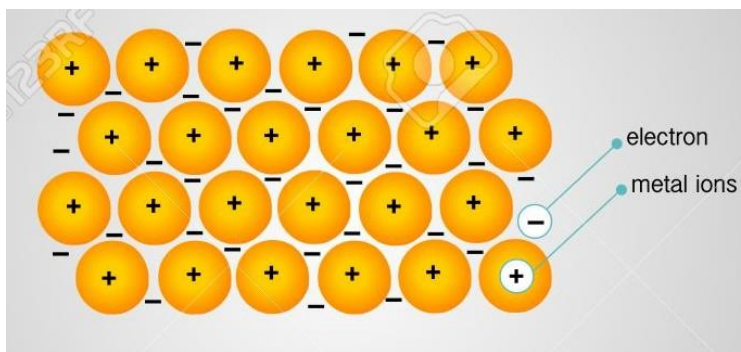
Les liaisons de Van der Waals peuvent s'établir entre les molécules d'un corps lorsque ces dernières sont polaires. Ces molécules sont caractérisées par un moment dipolaire non nul qui résulte de l'addition des moments dipolaires associés aux différentes liaisons polarisées.

Exemple : Les liaisons de Van Der Waals sont plus fortes dans une glace (solide) que dans de l'eau liquide et sont inexistantes dans la vapeur d'eau (gaz).

1.5. Liaison métallique

Les métaux sont constitués par l'association illimitée d'atomes identiques. Ce sont des corps simples, ils sont conducteurs de courant électrique, de chaleur.

Une liaison métallique est la mise en commun dans le métal de tous les électrons de valence non pas entre deux atomes mais sur un nombre illimité d'atomes. Il y a circulation d'électrons (délocalisation d'électron dans le métal). On obtient alors une bande de conduction. C'est la raison pour laquelle, un métal est capable de conduire le courant électrique ou de conduire de la chaleur.



Les différents types de liaisons chimiques

On peut avoir 3 types de liaisons chimiques identifiables selon la valeur de $\Delta\chi$ entre les atomes.

Valeur de $\Delta\chi$	Type de liaison chimique	Description de la liaison
$\Delta\chi < 0,5$	Liaison covalente normale parfaite	Mise en commun des électrons
$0,5 < \Delta\chi < 1,9$	Liaison covalente normale polarisée	Mise en commun non équilibrée d'électrons (charges partielles)
$\Delta\chi > 1,9$	Liaison ionique	Formations d'ions et liens électrostatique

Electronégativité : $\Delta\chi$

2 Etude de la liaison

Les liaisons sont classées en deux catégories : Liaison de forte énergie et liaison de faible énergie.

Les liaisons (covalente, coordination, métallique et ionique) sont de fortes énergies. Les liaisons (London, Van der Walls, Debye, **hydrogène** etc..) sont de faibles énergies.

Le squelette d'une molécule est assuré par des liaisons de fortes énergies.

2.1 Liaison covalente selon LEWIS (Forte énergie)

LEWIS considère que les atomes cherchent à acquérir la configuration électronique $ns^2 np^6$ (octet). Considérons les atomes de la ligne $n=2$ (Li, Be, B, C, N, O, F, Ne). Seul le néon Ne à la configuration requise.

Il manque au Fluor un électron pour l'obtention de la configuration, alors le fluor établira une liaison covalente. Il manque 2 électrons à l'oxygène pour avoir la configuration $ns^2 np^6$, l'oxygène établira deux liaisons covalentes. En faisant le même raisonnement pour l'azote et le carbone, on trouve qu'ils établiront respectivement 3 et 4 liaisons covalentes. Notons que la valence d'un atome est le nombre de liaisons que l'atome pourra former avec d'autres éléments, il sera fréquent de trouver dans la littérature que la valence des halogènes est 1, celle des oxygènes est 2, celle des azotées est 3 et enfin celle du carbone 4. Signalons que les atomes lourds peuvent réagir différemment.

Si on considère les premiers atomes (Li, Be, B), il sera facile de trouver que la valence du lithium est 1, celle du Béryllium est 2 et celle du Bore est 3.

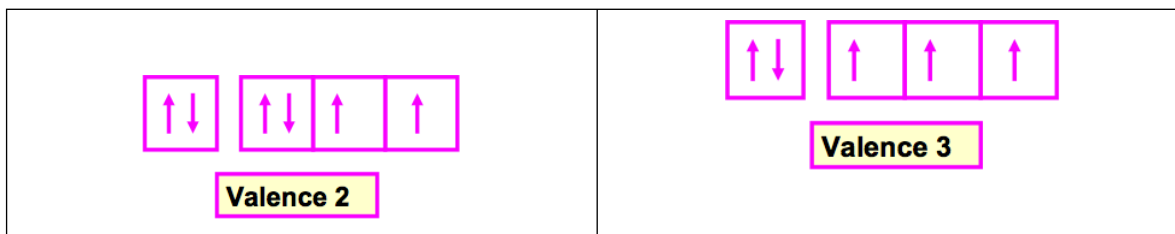
Classification périodique réduite

	colonnes périodes ↓	1	2	13	14	15	16	17	18
		1	2	3	4	5	6	7	8
K	1	H							He
L	2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
M	3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
N	4	K	Ca						

Dans cette classification périodique simplifiée figurent les schémas (ou écritures) de LEWIS de certains atomes.

2.1.1 Notion de Valence

C'est le nombre de liaisons que fait un atome dans une molécule, Elle correspond en général au nombre d'électrons célibataires de l'atome considéré. La valence normale d'un élément se déduit du schéma de Lewis atomique et donc de sa configuration électronique.

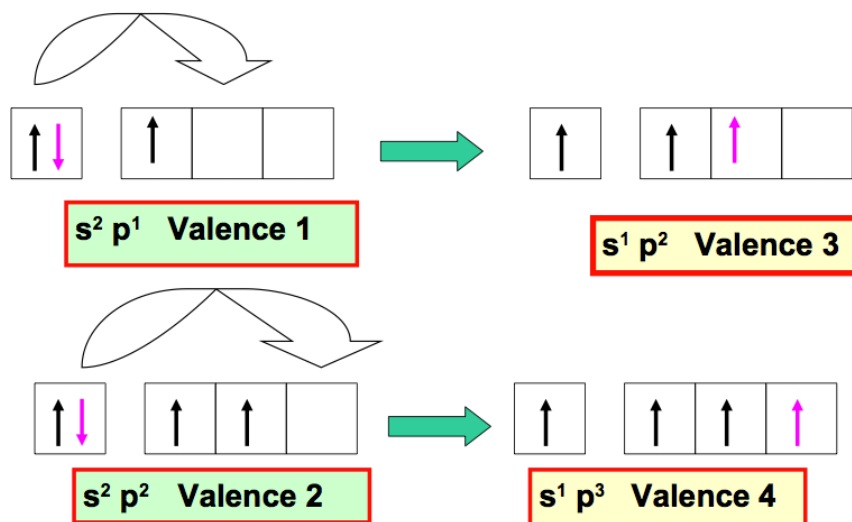


2.1.2 Excitation d'un atome

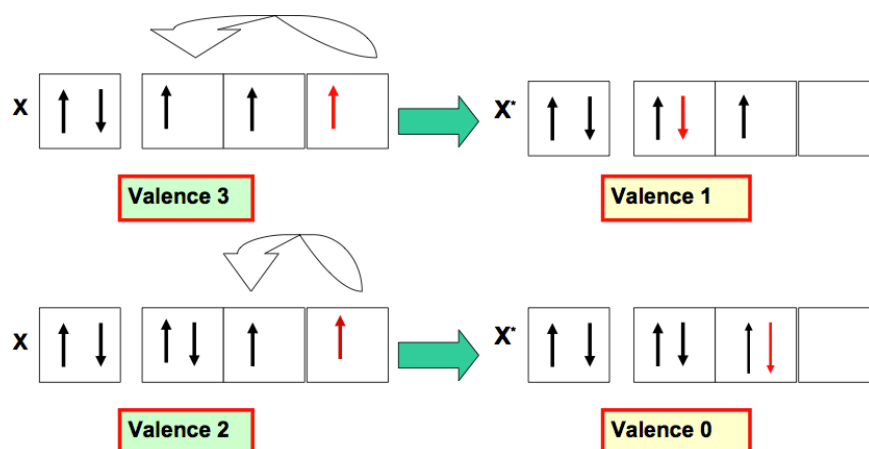
La valence d'un atome peut être augmentée ou diminuée par excitation de l'atome:

- Si le nombre d'électrons célibataires augmente la valence augmente.
- Si le nombre d'électrons célibataires diminue la valence diminue.

Exemples d'augmentation de Valence



Exemples de Diminution de Valence



Remarque:

L'excitation d'un atome pour augmenter sa valence n'est possible que si celui-ci possède simultanément des doublets électroniques et des cases quantiques vides accessibles sur sa couche de valence.

Cela n'est pas toujours le cas, et il ne sera donc pas toujours possible d'augmenter la valence d'un atome.

NB. Les éléments de la deuxième période (n=2) ne possédant pas de sous niveaux d , on ne peut donc pas augmenter leur valence jusqu'à la sous couche d.

Exemple :

ATOME DE FLUOR (F)	
Z = 9 : 1s² 2s² 2p⁵	
Pas d'excitations possibles : pas de sous niveaux d	

2.2 Schéma de Lewis Moléculaire

Ce schéma constitue une description symbolique de la molécule faisant apparaître la manière dont les atomes s'unissent entre eux.

Certaines molécules peuvent être décrites par plusieurs schémas différents on parle alors de formes mésomères.

2.2.1 Construction du schéma de Lewis moléculaire

2.2.1.1 Règle de l'octet

Les atomes d'une molécule échangent autant de doublets d'électrons que nécessaire pour réaliser leur octet (une configuration électronique en $ns^2 np^6$).

La valence ou le nombre maximal de liaisons que peut former un atome est $x = 8 - N_v$, ce nombre correspond également au nombre d'électrons célibataires de l'atome.

N_v : nombre d'électrons de valence (nombre d'électrons situés sur la couche de valence)

Remarque : Ce calcul de valence $x = 8 - N_v$ est valable pour la deuxième et la troisième période du tableau.

- Exception pour l'hydrogène : ($x = 2 - 1 = 1$ liaison maximum)
- Exceptions pour $n \geq 4$.

2.2.1.2 Ecriture d'une formule de Lewis par la méthode de calcul

On considère une molécule à atome central (relié à tous les autres) **Exemple : COCl₂**

- **Première étape**
-

On comptabilise tous les électrons disponibles N_e , et le nombre de doublets possib

$$N_e = \sum_{\text{atomes}} N_v - q'$$

q' s'écrit en minuscule (c'est le nombre de charges élémentaires portées par l'ion)

Exemple :

$A^{q'}$, avec $q' > 0$ pour un cation Exemple : NH_4^+ on a $q'=1$

$q' < 0$ pour un anion

Exemple : SO_4^{2-} , on a $q' = -2$

Si N_e est pair alors $N_d = N_e/2$

Pour $COCl_2$: $N_e = 4 + 6 + 2 \times 7 - 0 = 24$

Nombre de doublets possibles : $N_d = N_e / 2$

Ici on a : $N_d = 12$ doublets.

Si N_e est impair alors $N_d = (N_e - 1) / 2$ (présence d'un électron célibataire). On obtient N_d doublets et un électron célibataire

- Deuxième étape**

On calcule le nombre (ou degré)
d'insaturations

$$Ni = \frac{2n(IV)+n(III)-n(I)+2+q'}{2}$$

$n(IV)$: nombre d'atomes de valence 4

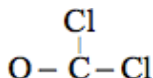
$n(III)$: nombre d'atomes de valence 3

$n(I)$: nombre d'atomes de valence 1

q' : nombre de charges élémentaires portées par l'ion

NB : Attention : Cette formule pour le degré d'insaturation n'est valable que pour les éléments dont le nombre quantique principal $n=1$ ou $n=2$

On réalise des liaisons de covalence simples entre l'atome central et les atomes périphériques.



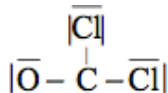
Remarque

De toutes les solutions possibles soit avec 3 liaisons sur P ou 5 liaisons (possible pour la 3ème rangée !), une seule ne présente ni liaisons O-O ou petites structures cycliques défavorables. C'est

en fait la structure « réelle » de l'acide phosphorique. Comme nous sommes maintenant dans la troisième rangée (3^e ligne du tableau de classification), il n'est plus nécessaire de suivre l'octet : la structure de résonance avec des charges n'est pas incorrecte, mais moins importante que celle avec la double liaison P=O. En tenant compte du fait que le phosphore peut accepter plus d'électrons que l'octet, on peut également appliquer la formule pour le degré d'insaturation, mais avec deux valeurs différentes pour le nombre de liaisons pour P : 3 et 5. Dans le cas d'une valence à 5, le nombre à rajouter est 3 par atome (en générale, ce nombre est valence-2). On obtient alors les résultats suivants pour H₃PO₄: pour P avec 3 liaisons : $(2 + 1*1 + 4*0 - 3*1) / 2 = 0$ et pour P avec 5 liaisons : $(2 + 1*3 + 4*0 - 3*1) / 2 = 1$. En regardant les solutions, on voit que cela est effectivement correct (Attention : pour la structure de résonance contenant les charges +/-, il faut également compter une liaison ionique entre le plus et le moins !)

- **Troisième étape**

On réalise l'octet des atomes périphériques (en leur attribuant des doublets non liants)



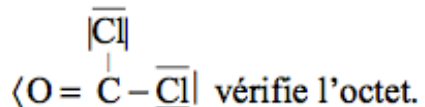
- **Quatrième étape**

On attribue tous les doublets et électrons restants sur l'atome central et on regarde s'il vérifie l'octet. (Sinon on passe à 5)

Ici, aucun changement ; C ne vérifie pas l'octet.

- **Cinquième étape**

On recommence en envisageant des liaisons multiples entre l'atome central et les atomes périphériques.



- **Sixième étape**

On attribue à chaque atome sa charge formelle :

2.2.1.3 Notion de charges formelles

La charge formelle (**c.f**) indique le nombre d'électrons que l'atome a gagnés ou perdus lors de la formation des liaisons covalentes.

Pour compléter un diagramme de Lewis, on calcule les charges formelles (**Cf**) de chaque atome.

Une règle simple permet leur calcul à priori:

$$\text{c.f} = N_v - (N_L + \frac{1}{2} N_p)$$

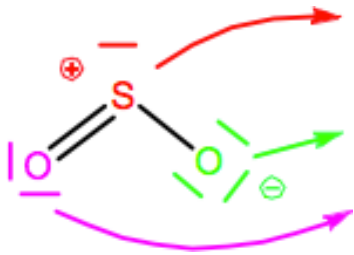
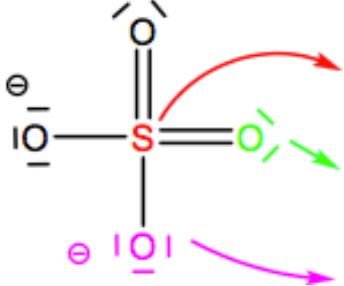
N_v : nbre d'électrons de valence de l'atome initial

N_L : nbre d'électrons libres

N_p : nbre d'électrons partagés

NB : La **somme des charges formelles individuelles** est égale à la **charge globale** de l'ion, elle est nulle pour une molécule.

Exemples : SO_2 et SO_4^{2-}

	S: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$; 6 électrons de valence ; $Cf = 6 - (2+3) = +1$ O: $1s^2 2s^2 2p^4$; 6 électrons de valence ; $Cf = 6 - (6+1) = -1$ O: $1s^2 2s^2 2p^4$; 6 électrons de valence ; $Cf = 6 - (4+2) = 0$
	S: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$; 6 électrons de valence ; $Cf = 6 - (0+6) = 0$ O: $1s^2 2s^2 2p^4$; 6 électrons de valence ; $Cf = 6 - (4+2) = 0$ O: $1s^2 2s^2 2p^4$; 6 électrons de valence ; $Cf = 6 - (4+2) = 0$ O: $1s^2 2s^2 2p^4$; 6 électrons de valence ; $Cf = 6 - (6+1) = -1$ O: $1s^2 2s^2 2p^4$; 6 électrons de valence ; $Cf = 6 - (6+1) = -1$

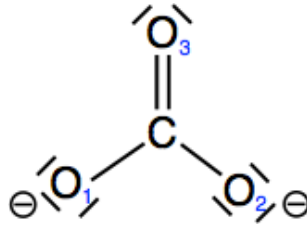
Règle : La somme des charges formelles est toujours égale à la charge globale de l'édifice.

2.3 Résonance (mésomérie)

Dans certains cas, on obtient plusieurs formules de Lewis, toutes sont alors possibles

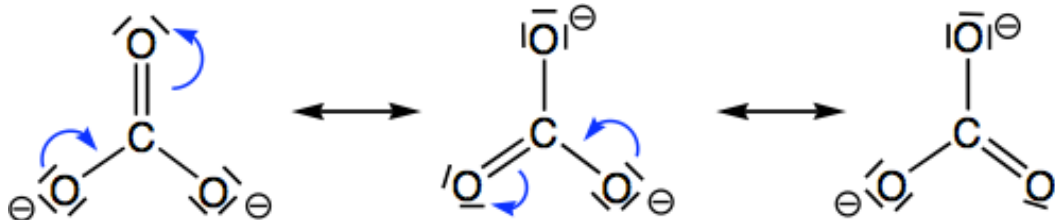
Exemple:

Ion carbonate : CO_3^{2-}



Les 3 liaisons C-O sont équivalentes

- La description par une seule structure de Lewis est incorrecte!
- Représentation à l'aide de trois structures de Lewis
- L'ion carbonate est décrit par le mélange des trois formes
- **Résonance** entre les trois formes **mésomères**.



3 Théorie de Gillespie

Théorie de la répulsion des paires électroniques de la couche de valence

(Méthode V.S.E.P.R. Valence Shell Electron Pair Repulsion)

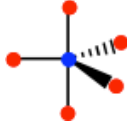
Principe:

Les paires ou doublets électroniques de la couche externe de valence d'un atome central **A** se repoussent.

Méthode:

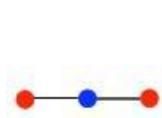
À partir de la structure de Lewis d'une molécule, on détermine:

- Le nombre **m** de paires liantes entre l'atome central (**A**) et les atomes liés (**X**).
- Le nombre **n** de paires non liantes (**E**) de l'atome central.
- La formule du composé est donc AX_mE_n et sa géométrie va dépendre des (**m+n**) paires électroniques

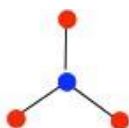
m + n	Géométries de base	
2	Linéaire	
3	Triangulaire plane	
4	Tétraédrique	
5	Bipyramide trigonale	
6	Octaédrique	

Règles de Gillespie

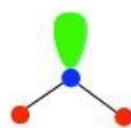
- 1) Tous les doublets (liants et libres) de la couche de valence de l'atome central A sont placés à la surface d'une sphère centrée sur le noyau.
- 2) Les doublets d'électrons se positionnent de telle sorte que les répulsions électroniques soient minimales (les doublets sont situés aussi loin que possible les uns des autres).



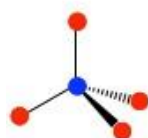
AX_2
Structure linéaire



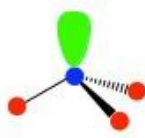
AX_3
Triangle plan



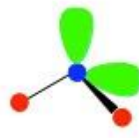
AX_2E
Structure angulaire



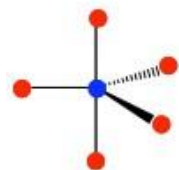
AX_4
Tétraèdre



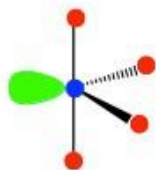
AX_3E
Pyramide trigonale



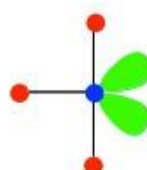
AX_2E_2
Structure angulaire



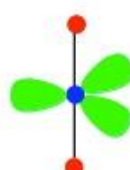
AX_5
Bipyramide trigonale



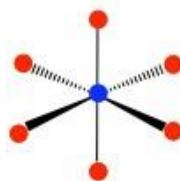
AX_4E
En forme de bascule



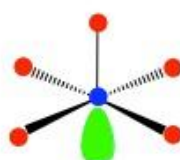
AX_3E_2
Structure en forme de T



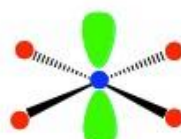
AX_2E_3
Structure linéaire



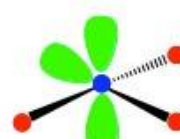
AX_6
Octaèdre



AX_5E
Pyramide à base carrée



AX_4E_2
Carré plan



AX_3E_3
Forme T

● A atome central

● X ligand

● E paire électronique vide

4 Théorie de l'hybridation

4.1 Hybridation sp^3

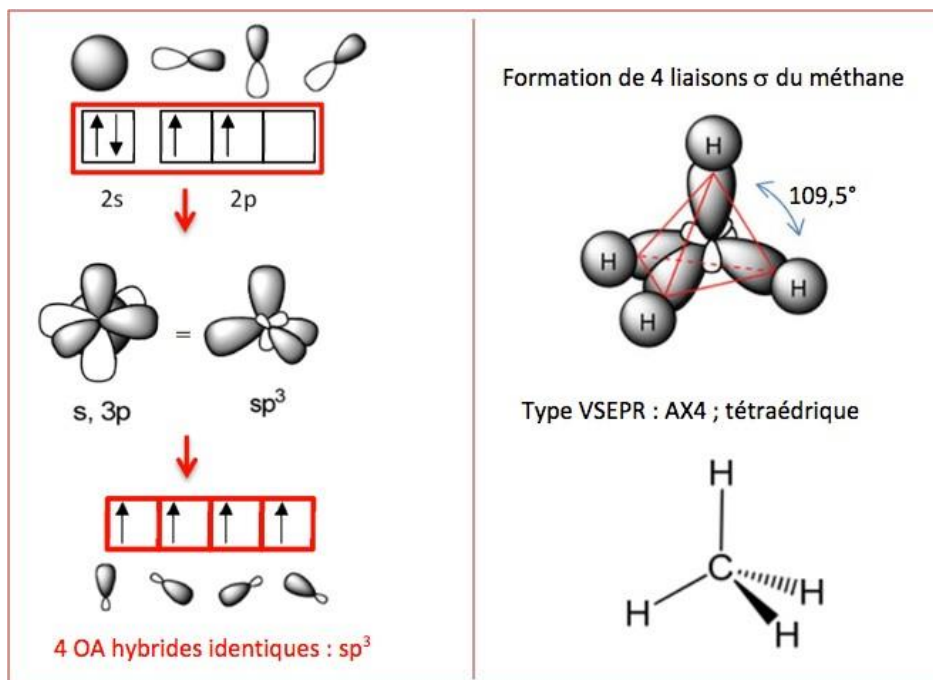
La théorie de l'hybridation permet d'expliquer la molécule de CH_4 . L'atome de carbone est le centre de la molécule de CH_4 . L'atome de carbone possède 4 orbitales de valence (2s, 2p_x, 2p_y et la 2p_z).

Avant d'engager des liaisons avec les atomes d'hydrogène, l'atome de carbone va hybrider ses orbitales de valence.

Il vous est demandé d'être imaginatif. Imaginer (vue de l'esprit) que vous mettez dans un « mixer particulier » les orbitales de valence du carbone (2s, 2p_x, 2p_y et la 2p_z), puis, vous appuyer sur le bouton « marche ». Après 5 minutes de marche, l'orbitale 2s s'est mélangée avec les 3 orbitales 2p. Etant donné qu'on a mis au départ 4 orbitales atomiques, il en sortira 4 nouvelles orbitales hybrides sp^3 .

L'atome de carbone est maintenant entouré de quatre orbitales sp^3 identiques. Ces orbitales sp^3 ont toutes la même énergie. Il est aisé de comprendre que les quatre liaisons C-H auront la même énergie, ce que n'expliquait pas la théorie de LEWIS.

Exemple : la molécule de méthane CH_4

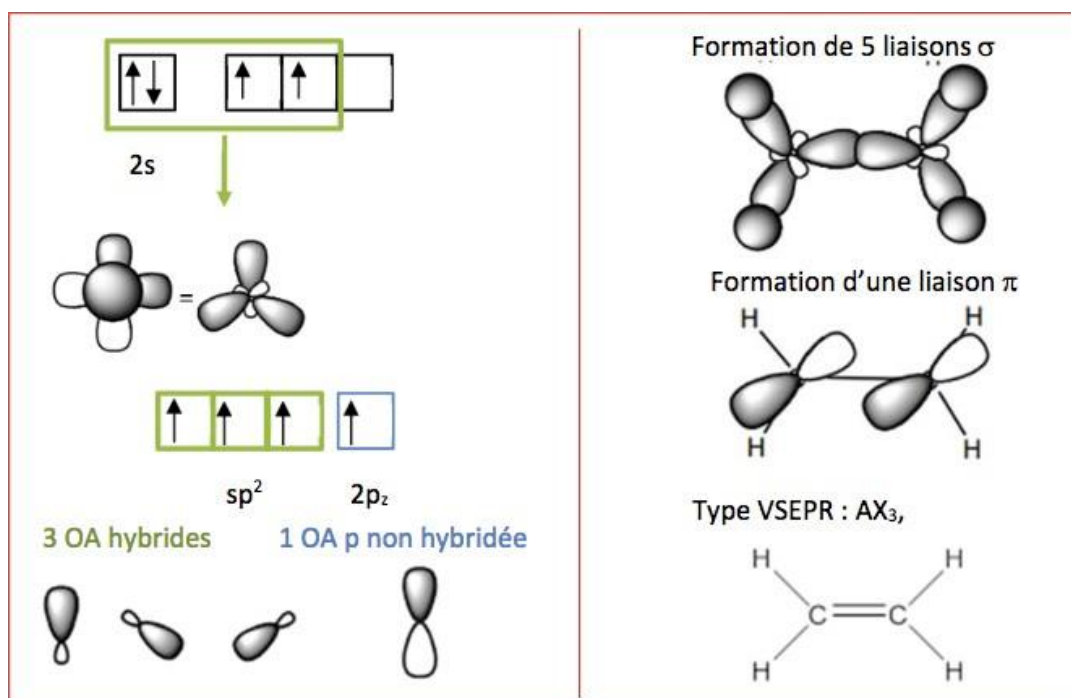


Les orbitales sp^3 forment un tétraèdre régulier.
On conclut que dans CH_4 , le carbone est hybridé s

4.2 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.

Exemple : la molécule d'éthylène C_2H_4



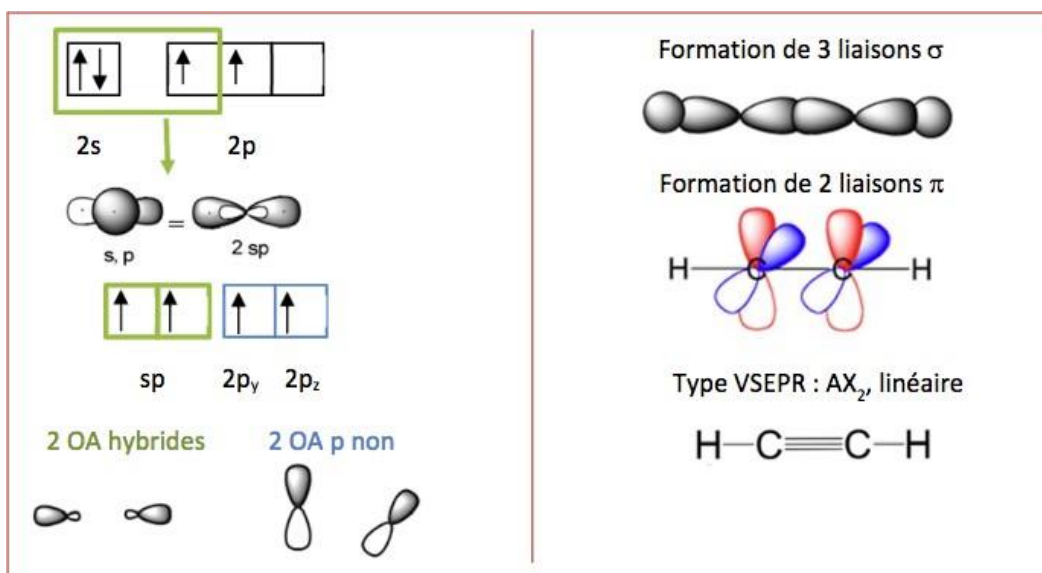
La double liaison entre les carbones est constituée d'une liaison σ et d'une liaison π . Chaque carbone est entouré de 3 atomes (2H et 1C). Une liaison C-H est également une liaison σ . Pour expliquer la molécule d'éthylène, on va hybrider 3 orbitales atomiques de chaque atome de carbone ($2s$, $2p_x$ et la $2p_z$). **La $2p_y$ ne participe pas à l'hybridation.** L'hybridation de ces 3 orbitales atomiques donnera naissance à 3 orbitales sp^2 . (une orbitale s et 2 orbitales p). Chaque carbone sera entouré de 3 orbitales hybrides sp^2 . Les liaisons σ de la molécule vont être :

- Combinaison sp^2 du C avec $1s$ de H
- Combinaison sp^2 du C avec $1s$ de H
- Combinaison sp^2 du C avec sp^2 de l'autre carbone
- **L'orbitale $2p_y$ de chaque carbone n'a pas participé à l'hybridation**
- **Ces 2 orbitales vont se combiner pour former la liaison**

4.3 Hybridation sp

Lorsque le carbone est dans l'état d'hybridation sp, deux orbitales p pures sont accompagnées de deux orbitales hybridées sp équivalentes et formées à partir de l'orbitale s et de la troisième orbitale p de la couche 2 du carbone.

Exemple: C₂H₂.



- Les axes des deux orbitales sp sont colinéaires.
- Les axes des deux orbitales p pures sont perpendiculaires entre eux et à l'axe commun des orbitales hybridées sp.

Le carbone ainsi hybridé, forme deux liaisons et deux liaisons ce qui conduit dans HC≡CH (2 carbones hybridés sp liés) à une triple liaison (soit six électrons). Cette forte concentration d'électrons a pour conséquence, comme pour les doubles liaisons, l'attaque des entités chimiques pauvres en électrons, dont H⁺ et les carbocations (groupes dont un carbone porte une charge positive).

Lien avec la VSEPR

Orbitales Hybrides	AX_mE_n $m+n$	Figure de répulsion	Types de liaison	liaison
sp^3	4	Tétraédrique	Simple	σ
sp^2	3	Triangulaire	Double	$\sigma + \pi$
sp	2	Linéaire	Triple	$\sigma + \pi + \pi$

5 Références Bibliographiques

- <http://chemphys.u-strasbg.fr/mpb/teach/liaison/liaison.pdf>
- https://melusine.eu.org/syracuse/immae/mpsi/physique-chimie/structure_matiere/04.pdf
- https://eddirasa.com/wp-content/uploads/univ/maintenance-industrielle/msi_chimie-modele_lewis.pdf
- http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/fuster/1C001/Orbitales_Hybrides.pdf
- <http://mysite.science.uottawa.ca/astamant/course/vsepr.pdf>
- Chimie générale, Élisabeth Bardez, Dunod, Paris, 2009
- Chimie générale, René MILCENT, EDP Sciences, 2007
- Support de cours Chimie générale, Faculté de Médecine, Professeur Antoine GEDEON, Professeur Ariel de KOZAK. Université Pierre-et-Marie-Curie