

Chapitre 4 : Introduction à la liaison chimique

Introduction

La formation des molécules H_2 , O_2 , N_2 , NH_3 ,... à partir des atomes entraîne un réarrangement de la couche électronique externe de chaque atome. Elle s'accompagne d'une diminution de l'énergie ; l'énergie de la molécule formée étant inférieure à la somme des énergies des atomes isolés. On dit alors qu'il se forme une liaison chimique entre les atomes.

Dans une molécule, les électrons responsables de la liaison chimique sont soumis à une attraction plus ou moins forte de chaque atome. Cette attraction étant liée à l'électronégativité entre les atomes engagés dans cette liaison.

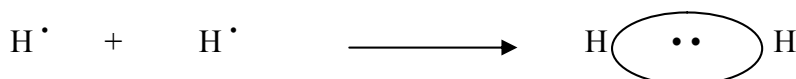
I. Types de liaison chimique

I. 1. Liaison covalente

Si la différence d'électronégativité est faible ou nulle, la liaison résulte de la mise en commun de deux électrons, un de chacun des deux atomes qui se lient. Le terme de covalence signifie que la liaison résulte de la mise en commun d'une valence de chaque atome. Cette liaison est dite liaison covalente (ou liaison de covalence)

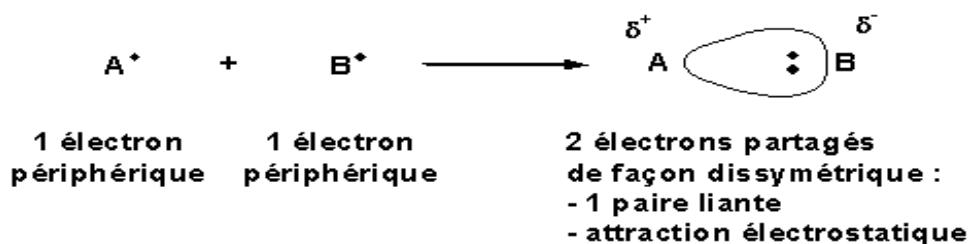


Exemple : H_2



I. 2. Liaison covalente polaire

Les deux atomes A et B partagent les deux électrons de valence de façon dissymétrique. Il en résulte un excès de charge négative sur l'atome le plus électronégatif et une fraction de charge positive sur l'atome le moins électronégatif. La liaison covalente est polarisée et possède donc une contribution covalente due au partage des électrons et une contribution électrostatique due à l'attraction des charges.



Exemples: CO_2 , $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (glucose), CH_4 , HCl ... Une liaison covalente polarisée se forme dès que les atomes A et B possèdent des électronégativités différentes. Néanmoins si cette différence est très faible ou négligeable, on parle de liaison covalente.

I. 3. Liaison ionique

La liaison ionique résulte de l'attraction entre une espèce positive (cation) et une espèce négative (anion). La stabilité de la liaison est assurée par l'interaction électrostatique.

Exemple.



Dans le modèle de la liaison ionique, un atome cède un électron de valence à l'autre, conduisant à une paire localisée sur l'atome le plus électronégatif (B) qui porte alors une charge entière négative. L'atome qui a cédé un électron (A) porte une charge entière positive. On obtient des ions A^+ et B^- entre lesquels la liaison est essentiellement électrostatique.



Le modèle ionique décrit une liaison entre deux atomes A et B possédant des électronégativités très différentes.

Exemple : NaCl, K_2S ...

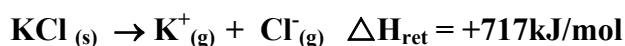
Na a tendance à perdre un électron pour acquérir la structure électronique du gaz rare (Ne plus stable) $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + 1\text{e}^-$, par contre, F a tendance à capter un électron pour saturer sa couche externe : $\text{F} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{F}^-$

Dans la liaison, il y a apparition de deux ions (anion et cation), le composé s'écrit Na^+F^- .

Energie de formation de solide ionique :

On définit l'énergie de formation du solide ionique à partir de ces ions gazeux, l'énergie nécessaire à former le solide à partir des ions. L'énergie réticulaire est celle nécessaire à la dissociation du cristal ionique en ses ions.

Exemple :



$$\Delta H_{\text{ret}} = +717 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{formation}} = -717 \text{ kJ/mol}$$

I. 4. Liaison métallique

Une liaison métallique n'existe que dans un solide métallique (métaux). Dans la liaison métallique, les électrons sont mobiles dans tout un réseau alors que dans une liaison ionique, les charges sont presque statiques. C'est cette mobilité des électrons qui donne aux métaux le caractère de très bons conducteurs électriques et thermiques.

II. Représentation des molécules : liaison covalente

Pour représenter une molécule, on utilise la représentation plane de Lewis ou celle "tridimensionnelle" de Cram.

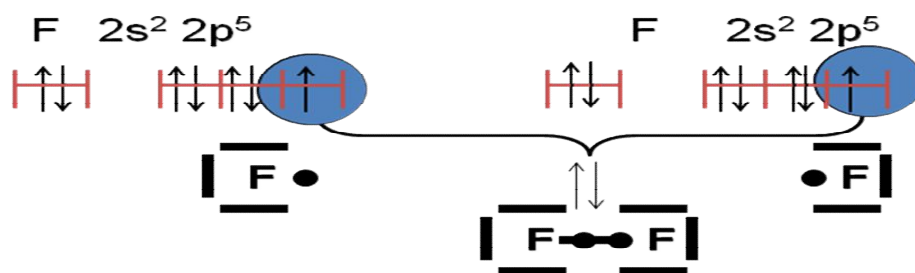
II.1. Le modèle de Lewis :

Le modèle de Lewis représente la molécule dans un plan. On y place tous les doublets liants et non liants.

La théorie de Lewis est fondée sur trois notions fondamentales, à savoir,

- Seule la dernière couche électronique participe à la formation de la liaison
- Règle de l'octet : La règle de l'octet est une règle chimique simple qui énonce que les atomes avec un numéro atomique $Z > 4$ 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.

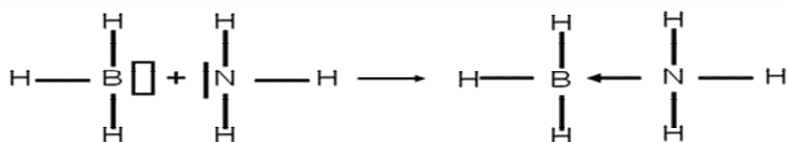
Exemples :



➤ Il existe deux types de liaisons covalentes :

✦ Liaison covalente normale : chaque atome donne un ou plusieurs électrons pour mettre en commun les doublets électroniques.

✦ Liaison covalente dative : la paire électronique (ou doublet) assurant la liaison appartient à l'atome « donneur », l'atome « accepteur » doit alors avoir une orbitale atomique vide. Cette liaison est représentée par une flèche dans le sens donneur → accepteur

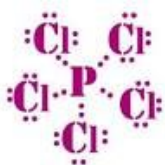


La liaison covalente dative est identique, par toutes ses caractéristiques à une liaison covalente normale. Cependant, la théorie de Lewis ne permettait pas d'expliquer certains faits expérimentaux tels que :

Dans les molécules PCl_5 et SF_6 par exemple, la règle de l'octet n'est pas respectée.

Dans PCl_5 ,

P est entouré de 10 électrons au lieu de 8



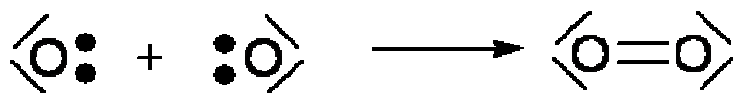
Dans SF_6 ,

S est entouré de 12 électrons au lieu de 8



Chaque fois que les orbitales d de l'atome central intervient dans la formation de la liaison, la saturation en électrons est supérieure à 8.

► Dans la molécule O_2 , l'expérience montre l'existence de deux électrons célibataires (molécules paramagnétique) alors que la notation de Lewis ne le prévoyait pas.



► L'existence de l'ion He_2^+ montre qu'une liaison peut être assurée par un seul électron. Toutefois, la théorie des orbitales moléculaires (T.O.M) permet une meilleure interprétation de la liaison covalente et la théorie de l'hybridation des orbitales atomiques explique la géométrie des molécules.

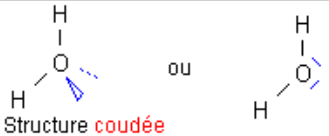
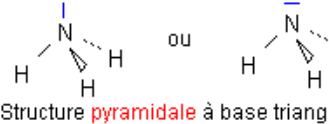
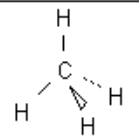
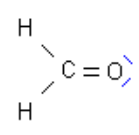
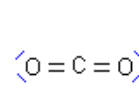
Exemples (voir tableau ci-dessous)

Composé	Nombre d'électrons externes	Modèle de Lewis
H ₂ O Eau	O : 6 électrons externes H : 1 électron externe (1)2 + 6 = 8 électrons 2 doublets liants 2 doublets non liants	$\text{H} - \text{O} - \text{H}$
NH ₃ Ammoniac	N : 5 électrons externes H : 1 électron externe 5 + (1)3 = 8 électrons 3 doublets liants 1 doublet non liant	$\text{H} - \text{N} - \text{H}$ H
CH ₄ Méthane	C : 4 électrons externes H : 1 électron externe 4 + (1)4 = 8 électrons 4 doublets liants	$\text{H} - \text{C} - \text{H}$ H

II.2. Représentation "tridimensionnelle" de Cram

Le modèle de Cram permet de modéliser la géométrie spatiale de la molécule. Cette représentation de Cram, s'obtient en tenant compte du fait que les doublets liants ou non liants, formés de deux électrons négatifs, se repoussent électriquement et se placent de façon à être le plus éloignés possibles les uns des autres.

Exemples (voir tableau ci-dessous)

Composé	Electrons externes	Modèle de Lewis	Modèle de Cram
H ₂ O Eau	O : 6 électrons externes H : 1 électron externe (1)2 + 6 = 8 électrons 2 doublets liants 2 doublets non liants	$\text{H} - \text{O} - \text{H}$	 Structure coudée
NH ₃ Ammoniac	N : 5 électrons externes H : 1 électron externe 5 + (1)3 = 8 électrons 3 doublets liants 1 doublet non liant	$\text{H} - \text{N} - \text{H}$ H	 Structure pyramidale à base triangulaire
CH ₄ Méthane	C : 4 électrons externes H : 1 électron externe 4 + (1)4 = 8 électrons 4 doublets liants	$\text{H} - \text{C} - \text{H}$ H	 Structure tétraédrique Carbone tétravalent Carbone tétragonal Angles de 109°
H ₂ CO Méthanal	C : 4 électrons externes O : 6 électrons externes H : 1 électron externe (1)2 + 4 + 6 = 12 électrons 4 doublets liants 2 doublets non liants	$\text{H} - \text{C} = \text{O}$ H	 Structure plane Carbone tétravalent Carbone trigonal Angles de 120°
CO ₂ Dioxyde de carbone	C : 4 électrons externes O : 6 électrons externes 4 + (6)2 = 16 électrons 4 d. liants 4 d. libres	$\text{O} = \text{C} = \text{O}$	 Structure linéaire Carbone tétravalent Carbone digonal Angles de 180°

II.3. Etude des molécules diatomiques : théories des Orbitales Moléculaires

Pour expliquer la formation d'une molécule diatomique, plusieurs méthodes, basées sur des approximations, ont été proposées. Le principe de base de la méthode des O.M. consiste à admettre que l'électron dans une molécule est décrit par une fonction d'onde représentant une orbitale moléculaire, comme l'électron d'un atome qui est décrit par une fonction d'onde représentant l'orbitale atomique.

a. Approximation LCAO.MO (linear combinatoire of atomic orbitales – Molecular Orbitales)

Dans cette approximation, une Orbitale moléculaire est obtenue par combinaison linéaire de deux OA des électrons de valence de chaque atome. La méthode LCAO-MO s'applique aux molécules symétriques ou homonucléaires de type (A-A) et aux molécules dissymétriques ou hétéronucléaires de type (A-B)

b. Etude des molécules diatomiques homonucléaires

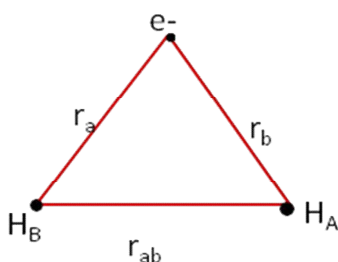
L'édifice diatomique homonucléaire le plus simple que l'on peut envisager est l'ion H_2^+ constitué de deux noyaux et un électron. Peut être traité en mécanique quantique.

► L'ion H_2^+

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{2}{r_A} + \frac{2}{r_B} - \frac{1}{r_{AB}}\right)$$

$$H\phi = E\phi$$

ϕ est la fonction d'onde moléculaire ou OM.



L'électron se trouvant dans le champ des deux noyaux H_A et H_B sera décrit par une fonction d'onde ϕ appelée OM.

ϕ est une combinaison linéaire des fonctions d'onde Ψ_A (OA $1s_A$) et Ψ_B (OA $1s_B$)

$$\phi = C_1 \Psi_A + C_2 \Psi_B \text{ ou } \phi = C_1 (1s_A) + C_2 (1s_B)$$

Les coefficients C_1 et C_2 représentent la contribution respective des OA $1s_A$ et $1s_B$ à la formation de l'OM ϕ , leurs carrés représentent la probabilité respective de description de l'électron par les fonctions d'onde Ψ_A et Ψ_B

Comme les deux noyaux de l'ion H_2^+ sont identiques, on peut écrire :

$$C_1^2 = C_2^2 \Rightarrow C_1 = \mp C_2$$

Ainsi la combinaison linéaire $\phi = C_1 (1s_A) + C_2 (1s_B)$ aura deux solutions :

$$\phi_+ = C_1 (1s_A + 1s_B) \quad \text{et} \quad \phi_- = C_1 (1s_A - 1s_B)$$

ϕ_+ et ϕ_- doivent être normées :

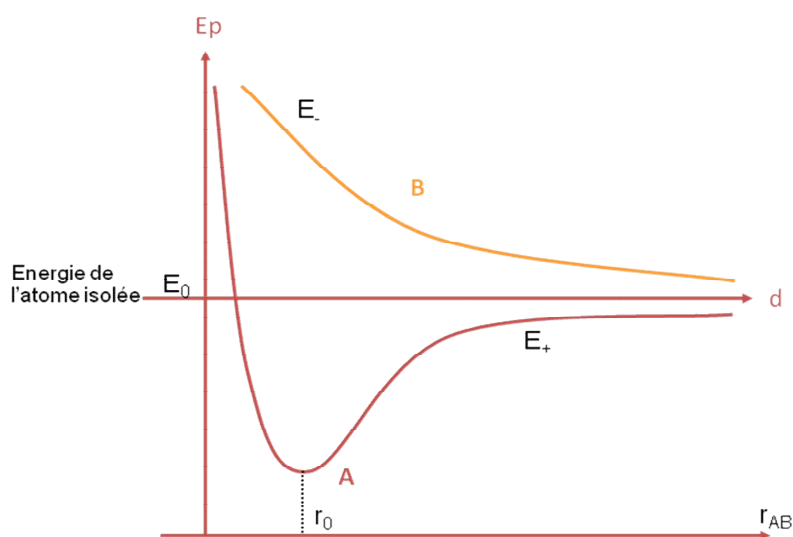
$$\int_{-\infty}^{\infty} |\phi_+|^2 dV = 1 \quad \text{et} \quad \int_{-\infty}^{\infty} |\phi_-|^2 dV = 1$$

$$\text{On trouve } C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \text{ en négligeant } \int 1s_A 1s_B \ll 1$$

A partir des expressions de ϕ_+ et ϕ_- et à l'aide de l'équation de Schrödinger, on peut calculer les énergies E_+ et E_- :

$$\hat{H}\phi_+ = E_+\phi_+ \quad \text{et} \quad \hat{H}\phi_- = E_-\phi_-$$

Les deux énergies E_+ et E_- dépendent de la distance internucléaire r_{AB} et leur représentation graphique est la suivante :



L'énergie E_+ passe par un minimum pour une valeur de $r_{AB} = r_0$ correspondant à la formation de l'édifice stable H_2^+ alors que E_- est toujours supérieure à E_+ et ne présente pas de minimum.

La fonction ϕ_+ correspondant à l'énergie E_+ est appelée orbitale moléculaire liante et ϕ_- correspondant à l'énergie E_- est appelée orbitale moléculaire antiliante.

✓ Etude des OM liante et antiliante

Distribution radiale des OM

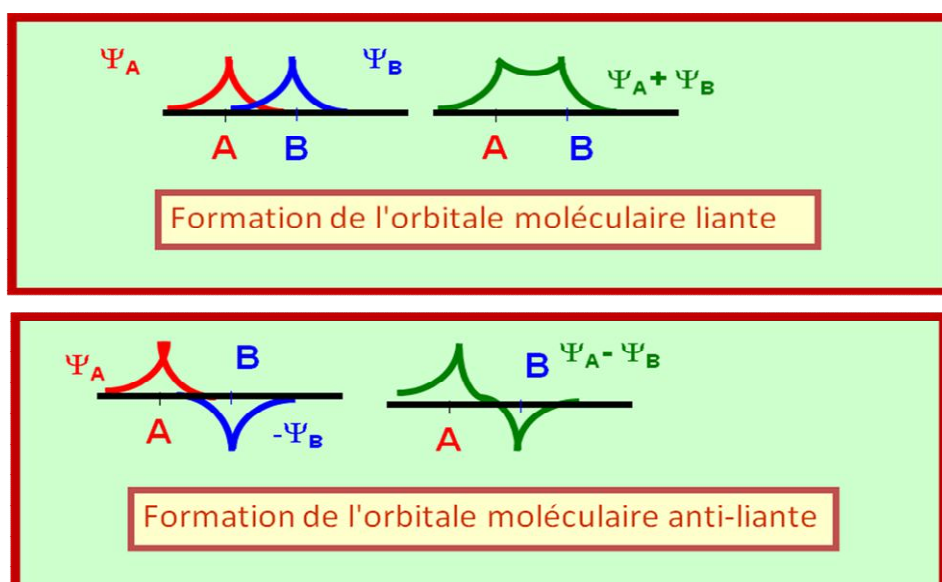
On peut étudier la valeur de la fonction ϕ (ϕ_+ et ϕ_-) en se déplaçant sur l'axe nucléaire.

Si on pose

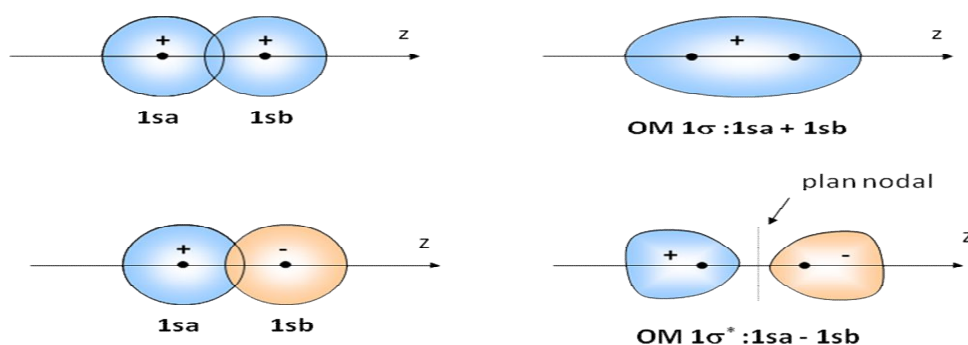
$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \quad \text{on a} \quad \Psi_A = \lambda e^{-\frac{r_A}{a_0}} \quad \text{et} \quad \Psi_B = \lambda e^{-\frac{r_B}{a_0}}$$

$$\phi_+ = \sigma_s = \frac{\lambda}{\sqrt{2}} \left(e^{-\frac{r_A}{a_0}} + e^{-\frac{r_B}{a_0}} \right) \quad \text{et} \quad \phi_- = \frac{\lambda}{\sqrt{2}} \left(e^{-\frac{r_A}{a_0}} - e^{-\frac{r_B}{a_0}} \right)$$

On obtient qualitativement :

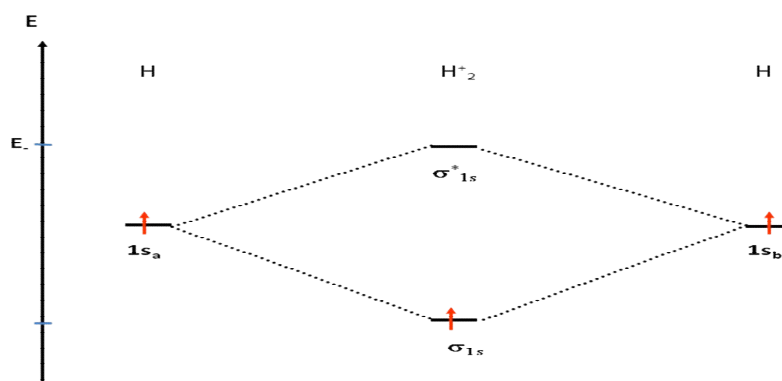


La représentation spatiale de ces 2 OM est la suivante :



Le recouvrement des deux OA $1s_A$ et $1s_B$ se fait suivant l'axe joignant les deux noyaux H_A et H_B (on choisit également l'axe Oz). Le recouvrement axial conduit à la formation de deux OM de type σ , ces OM σ étant construites à partir des OA $1s$, elles seront notées σ_{1s} pour l'OM liante et σ^*_{1s} pour l'OM antiliante.

Le diagramme énergétique de l'ion H_2^+ est le suivant :



L'état fondamental de l'ion H_2^+ correspond au cas où l'électron occupant l'OM de plus basse énergie et sa configuration électronique sera enfin $(\sigma_{1s})^1$

✓ Généralisation :

✦ L'approximation LCAO permet toujours d'obtenir deux OM à partir de deux OA, l'une liante et l'autre antiliante.

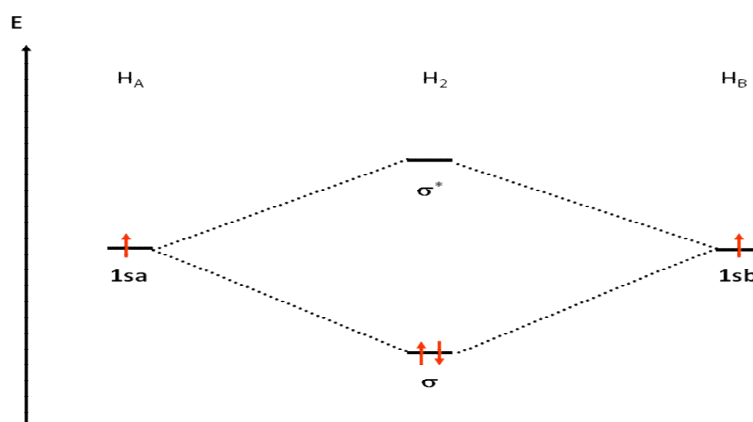
✦ Le remplissage des OM obéit aux mêmes règles que celles des OA (principe de stabilité, principe d'exclusion de Pauli, règle de Hund...)

Exemple :

1. Molécule d' H_2

2 atomes : $H_a : 1s^1 \rightarrow \Psi_a \text{ ou } 1s_a \quad \Rightarrow \quad 2 \text{ OM} : \sigma_{1s} = C(1s_a + 1s_b)$

$H_b : 1s^1 \rightarrow \Psi_b \text{ ou } 1s_b \quad \sigma_{1s}^* = C^*(1s_a - 1s_b)$



Nombre ou indice de liaison

On définit le nombre ou indice de liaison i par la relation suivante :

$$i = \frac{1}{2} (n - n^*)$$

Avec, n est le nombre des électrons occupant les O.M liants.

n^* est le nombre des électrons occupant les O.M antiliants.

Pour la molécule H_2 , l'indice de liaison est le suivant :

$$i = \frac{1}{2} (n - n^*) = \frac{1}{2} (2 - 0) = 1$$

Energie de liaison

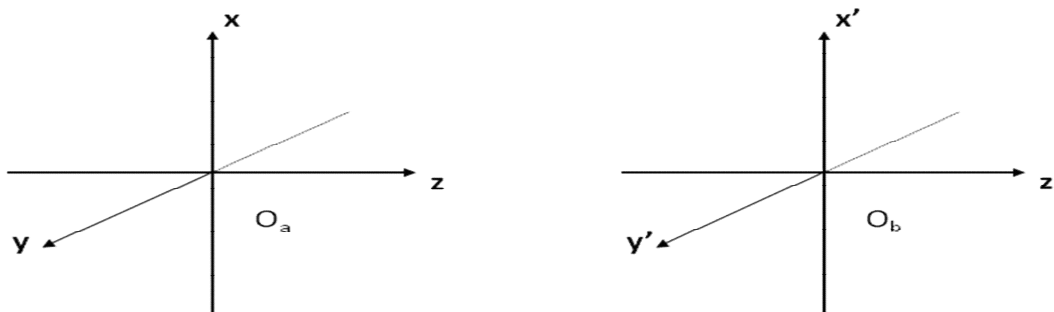
Enthalpie qu'il faut fournir à une molécule à l'état gazeux pour la dissocier en atomes également à l'état gazeux.

2. Molécule d' O_2

La configuration électronique de l'oxygène est : $2s^2 2p^4$ (couche de valence)

Dans O_2 , les OA combinées sont $2s_a$, $2p_{xa}$, $2p_{ya}$, $2p_{za}$, et $2s_b$, $2p_{xb}$, $2p_{yb}$, $2p_{zb}$, ce qui conduit à deux type d'OM : OM de type σ et OM de type π .

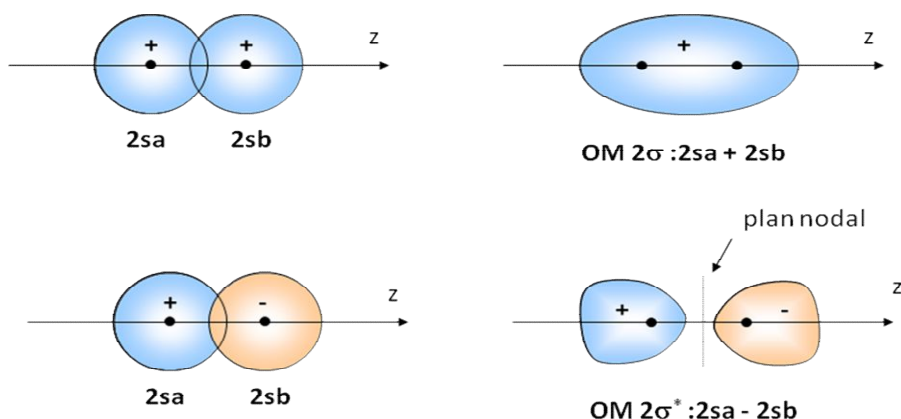
Les OM de type σ sont obtenues par recouvrement axial des OA des deux atomes O_a et O_b rapportés à 2 trièdres directes (x, y, z) et (x', y', z')



Les deux OA $2s_a$ et $2s_b$ (de symétrie sphérique) se recouvrent pour donner 2 OM : σ_{2s} et σ_{2s}^*

$$\sigma_{2s} = N (2s_a + 2s_b)$$

$$\sigma_{2s}^* = N (2s_a - 2s_b)$$

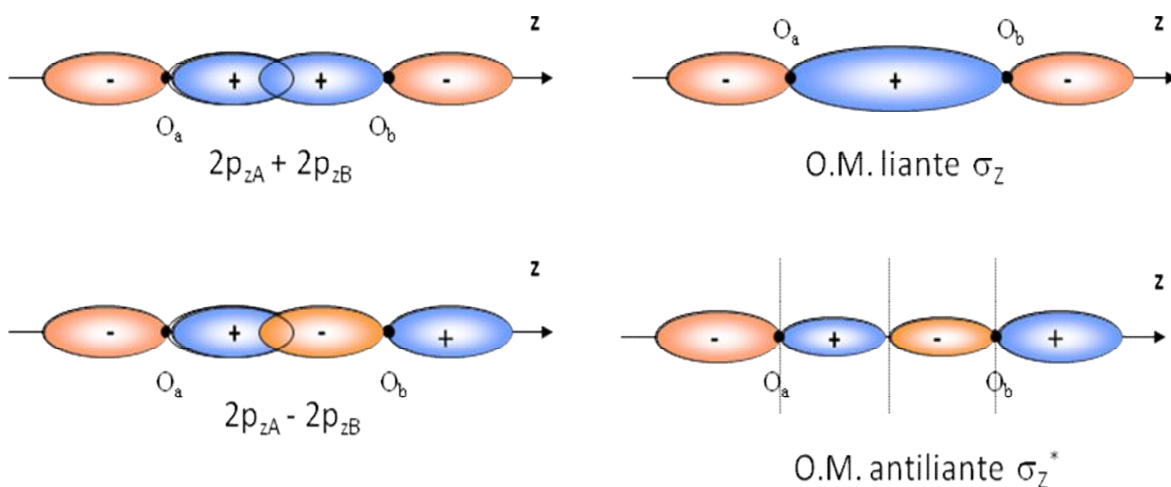


Pour le recouvrement des OA $2p$, deux cas de figures sont à considérer :

► Les 2 OA $2p_z$ vont se recouvrir axialement pour donner 2 OM de type σ : $\sigma 2p_z$ et $\sigma^* 2p_z$ avec :

$$\sigma 2p_z = N (2p_{za} - 2p_{zb})$$

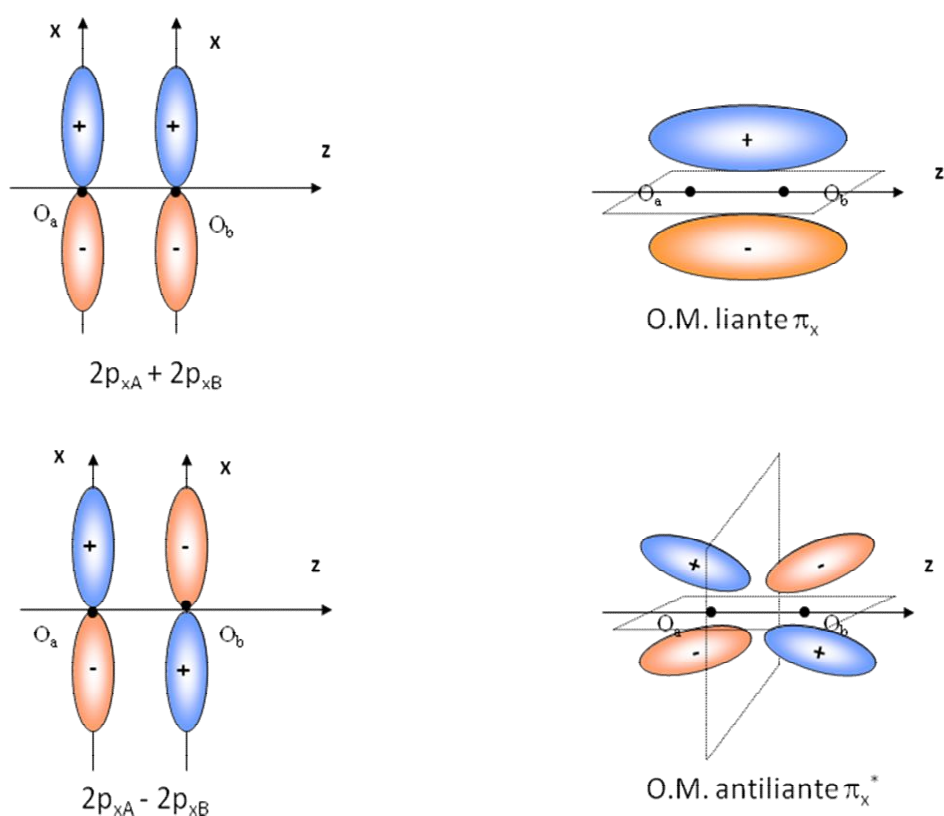
$$\sigma^* 2p_z = N^* (2p_{za} + 2p_{zb})$$



► L'axe Oz étant l'axe de la molécule, les 2 OA $2p_{x_a}$ et $2p_{x_b}$, aussi bien que les orbitales $2p_{y_a}$ et $2p_{y_b}$, ne peuvent pas se recouvrir axialement, il y aura donc un recouvrement latéral conduisant aux OM de type π . Les OA $2p_{x_a}$ et $2p_{x_b}$ donneront des OM π_{2p_x} (liante) et $\pi^*_{2p_x}$ (antiliante). Pour les deux OA $2p_{y_a}$ et $2p_{y_b}$ donneront des OM π_{2p_y} (liante) et $\pi^*_{2p_y}$ (antiliante).

$$\pi_{2p_x} = N (2p_{x_a} + 2p_{x_b}) , \quad \pi^*_{2p_x} = N^* (2p_{x_a} - 2p_{x_b}),$$

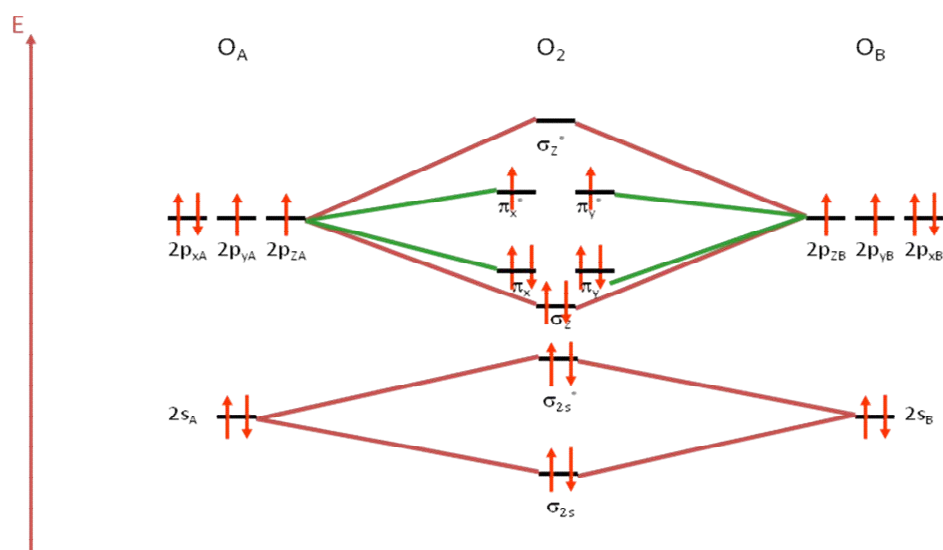
$$\pi_{2p_y} = N (2p_{y_a} - 2p_{y_b}) , \quad \pi^*_{2p_y} = N^* (2p_{y_a} - 2p_{y_b})$$



Les mêmes figures sont obtenues pour les OM π_{2py} et π_{2py}^* .

Il faut noter que les OM π_{2px} et π_{2py} d'une part et π_{2px}^* et π_{2py}^* d'autre part ont la même énergie. Les OM de type σ correspondent à une liaison σ et les OM de type π correspondent à une liaison π . Le recouvrement axial étant plus important qu'un recouvrement latéral. La liaison σ sera plus forte qu'une liaison π .

Le diagramme énergétique de la molécule O_2 est le suivant :



La configuration électronique de O_2 est la suivante :

$$(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s})^{*2} (\sigma_z)^2 (\pi_x \pi_y)^4 (\pi_x \pi_y)^{*2}$$

L'indice de liaison est :

$$l = \frac{1}{2} (n - n^*) = \frac{1}{2} (8 - 4) = 2$$

Une liaison σ et une liaison π .

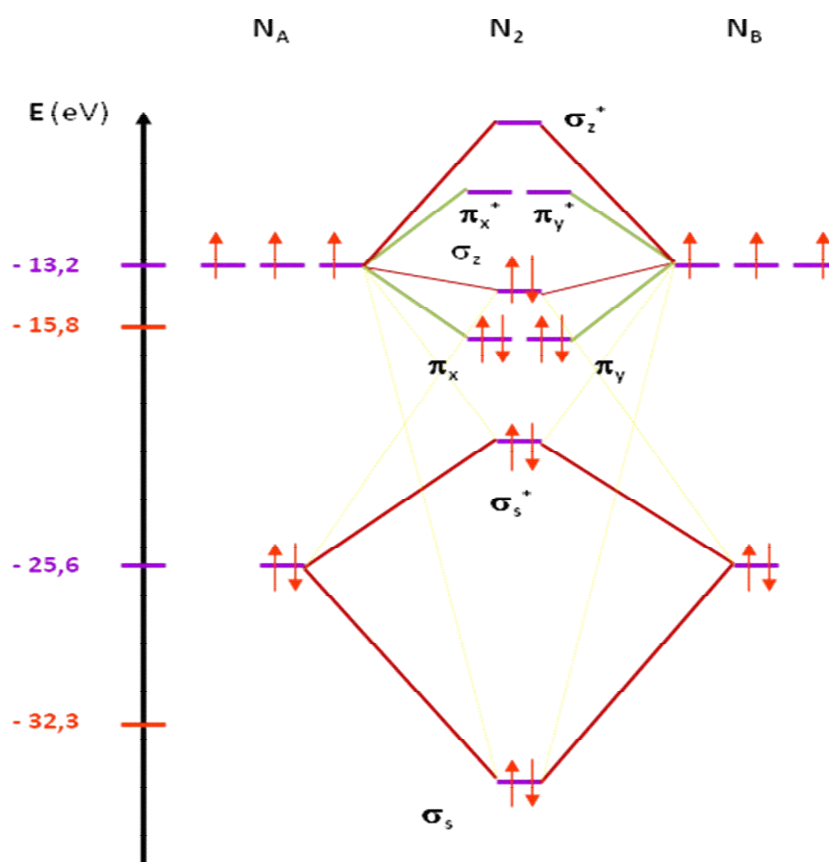
Remarque :

Les diagrammes d'énergie des OM des molécules de type A_2 de la deuxième période du T.P sont de 2 types :

► Diagrammes sans interaction s-p, il décrit les molécules formées à partir des éléments : O, F, Ne.

► Diagrammes avec interaction s-p, il décrit les molécules et ions formées à partir des éléments : Li, Be, B, C, N, dans ce cas la différence d'énergie entre les niveaux 2s et 2pz est faible et il se trouve que les niveaux π_x et π_y sont plus stables que le niveau σ_{2pz} .

Exemple N_2 :



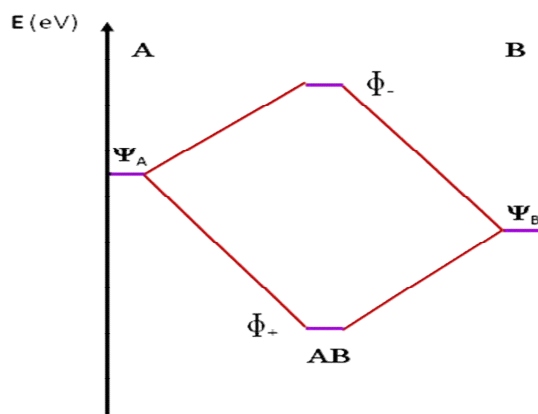
c. Molécules diatomiques hétéronucléaires ou dissymétriques

Se sont les molécules formées à partir de deux atomes différents, comme CO, NO... Dans ces molécules, la différence d'électronégativité entre les deux atomes entraîne une dissymétrie dans le diagramme des niveaux d'énergie des orbitales, aussi bien atomiques que moléculaires.

Supposons que B est plus électronégatif que A, les OA de B ont une énergie inférieure à celle des OA de A. donc l'OA de B contribue de manière plus importante que A à la formation de l'OM liante : $\phi_+ = C_1 \Psi_A + C_2 \Psi_B$ avec $C_2 > C_1$

$C_2^2 > C_1^2$, les électrons de l'OM liante ont une probabilité de présence au voisinage de B (atome plus électronégatif) qu'au voisinage de A. par contre l'OA de A a une combinaison plus importante à la formation de ϕ_- : $\phi_- = C_1' \Psi_A + C_2' \Psi_B$ avec $C_2' > C_1'$

La densité électronique est maximale autour de B et la molécule formée se comporte comme un dipôle électrique ($(\delta^+) A - B (\delta^-)$), la liaison covalente possède alors un caractère ionique partiel.



II. 4 Etude des molécules polyatomiques – Théorie de l'hybridation :

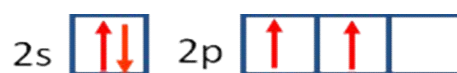
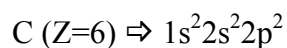
La théorie des orbitales moléculaires permet de préciser la structure électronique des molécules diatomiques. Lorsque la molécule est formée de plus de deux atomes (molécule polyatomique), les O.M. définies par l'approximation LCAO sont exprimées en fonction des O.A. de tous les atomes. Les diagrammes énergétiques deviennent très compliqués et difficiles à interpréter.

Pour expliquer l'existence et la géométrie des molécules polyatomiques, il faut faire appel à la notion de l'hybridation des OA. On se limitera aux hybridations : sp^3 , sp^2 et sp .

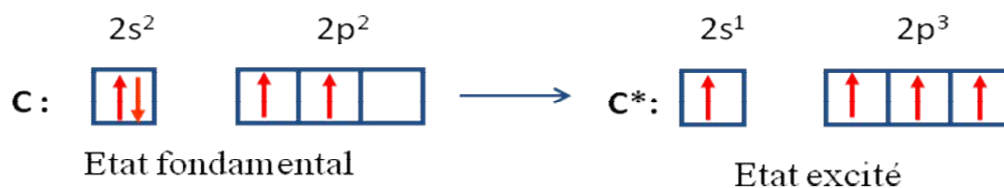
a. Hybridation sp^3 ou tétraédrique

L'exemple le plus connu d'un atome présentant l'hybridation sp^3 des orbitales atomiques est celui du carbone dans la molécule CH_4 .

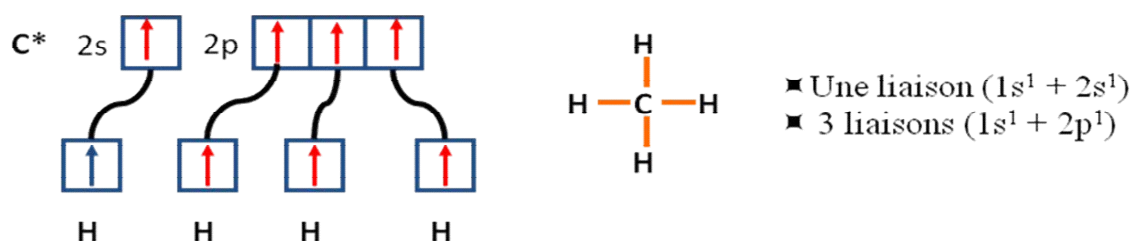
La structure électronique de l'atome de carbone à l'état fondamental est la suivante :



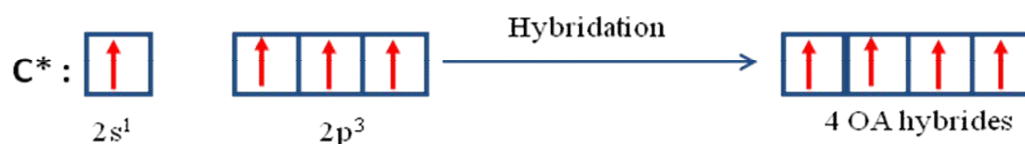
Dans ces conditions, C ne peut former que deux liaisons avec les atomes de l'hydrogène pour donner CH_2 . Or, cette molécule n'existe pas et l'expérience a mis en évidence l'existence de CH_4 . Pour expliquer la formation de la molécule de CH_4 , on admet que le carbone réagit à l'état excité.



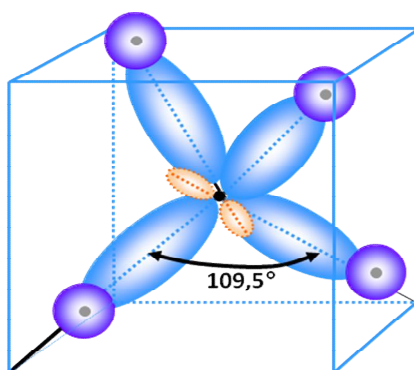
Une telle configuration fait apparaître la possibilité de formation de 4 liaisons,



Or dans la molécule CH_4 , les 4 liaisons C-H sont identiques, on admet donc que les 4 OA pures ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) de carbone se mélangent pour former 4 orbitales atomiques hybrides identiques : 1OA (s) et 3 OA(p) \rightarrow 4 OA (sp^3)



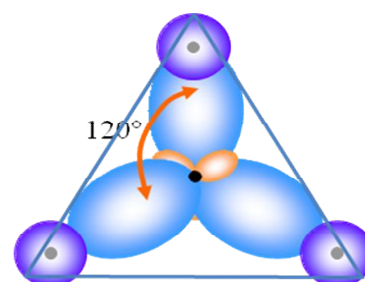
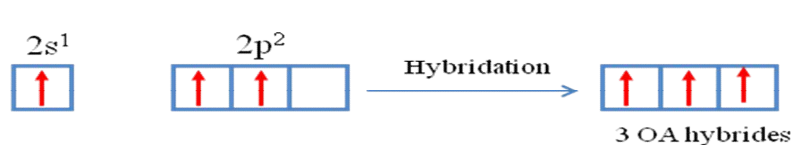
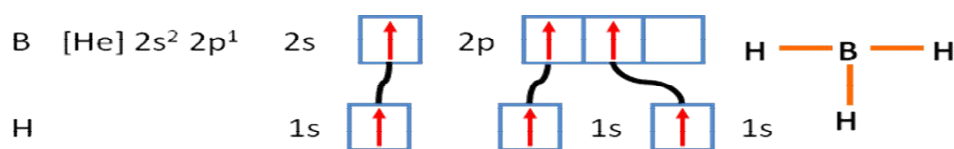
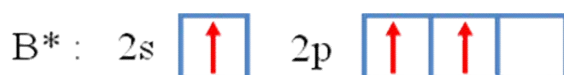
Les 4 OA hybrides sp^3 sont orientés suivant les sommets d'un tétraèdre régulier, l'angle entre 2 OA hybrides est de $109,28^\circ$, se sont ces orbites qui forment les 4 liaisons C-H avec les 4 atomes d'hydrogène.



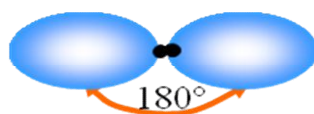
b. Hybridation sp^2 ou trigonale

Dans ce type d'hybridation, une OA s se combine avec deux OA pour former 3 OA hybrides sp^2 , une OA étant restée pure (non hybridée). Les 3 OA hybrides sp^2 sont situées dans un même plan et font entre elles un angle de 120° . Elles sont dirigées vers les sommets d'un triangle équilatéral.

B ($Z=5$) : $[\text{He}] 2s^2 2p^1$

**c. Hybridation sp (linéaire)**

L'hybridation sp est le mélange d'une OA s et d'une OA pour former deux OA hybrides sp , les deux autres OA restent pures. Les 2 OA hybrides forment entre elles un angle de 180° .



Exemple : BeH_2



On a formation de 2 liaisons Be-H, la molécule BeH_2 est linéaire.

