

Chapitre 4:
Introduction à la liaison
chimique

Pr. Ouafa TAHIRI ALAOUI

Définitions

- ✓ Liaison chimique est due à un réarrangement des électrons de valence.
- ✓ Liaison chimique est un phénomène physique qui lie les atomes entre eux en échangeant ou en partageant un ou plusieurs électrons.
- ✓ Les atomes sont associés pour former des molécules

Objectifs du chapitre

➤ Connaître les bases des différentes liaisons chimiques existantes:

▣ ✓ Liaisons covalentes

▣ ✓ Liaisons ioniques

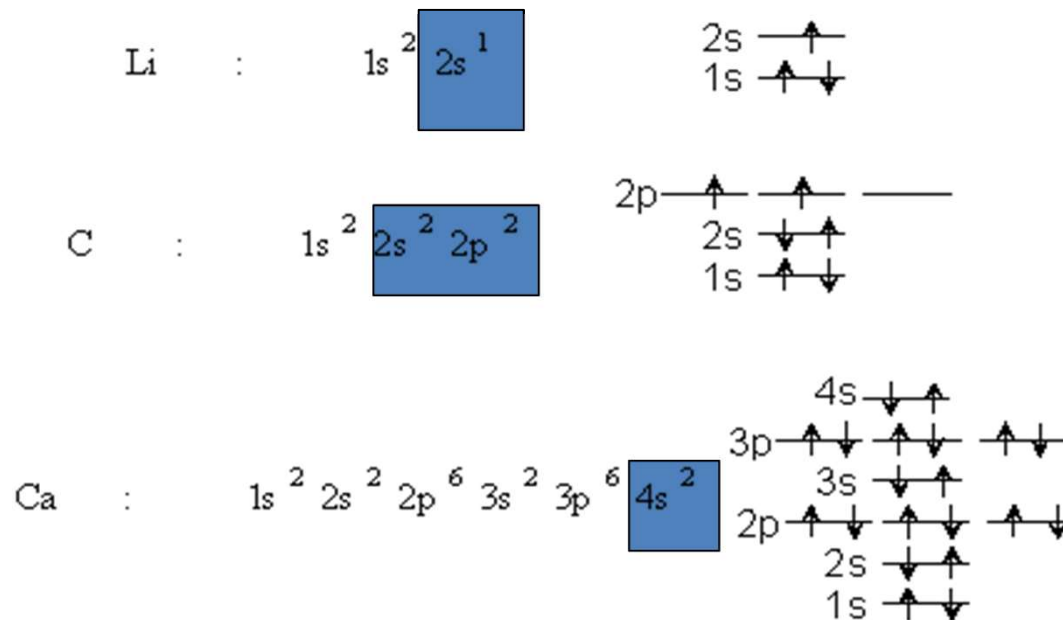
▣ ✓ Liaisons métalliques

➤ Utiliser la règle de l'octet pour expliquer ces liaisons

➤ Comprendre la relation entre la différence d'électronégativité et le type de liaison.

Formation des liaisons chimiques

- ✓ Lors de la formation des liaisons chimiques, seules les couches électroniques périphériques, non complètes, entrent en contact.
- ✓ Les électrons de cette couche sont appelés électrons de valence



La liaison chimique

La liaison s'établit entre atomes pour leur permettre **d'adopter la configuration électronique du gaz rare**

Et respecter ainsi **la règle de l'octet qui** stipule que tout atome, exception faite de l'hydrogène, a tendance à former des liaisons jusqu'à l'obtention de huit électrons de valence.

Les liaisons se classent en différents types;

- La liaison covalente
 - ✓ pure
 - ✓ polarisée
 - ✓ dative ou semi polaire
- La liaison ionique.
- La liaison métallique.

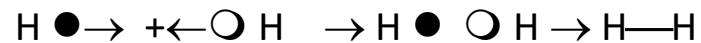
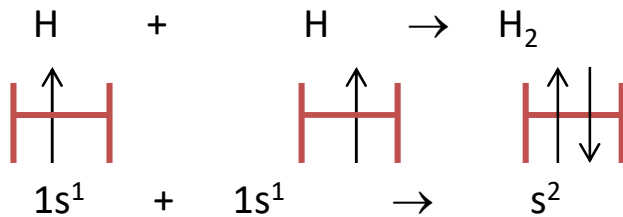
Liaison covalente non polaire :



1 électron
de valence

1 électron
de valence

2 électrons partagés
symétrique
1 paire liante



La liaison est covalente pure dans H_2 , Cl_2 , F_2 , ... Deux atomes de nature identique partagent « équitablement » les électrons.

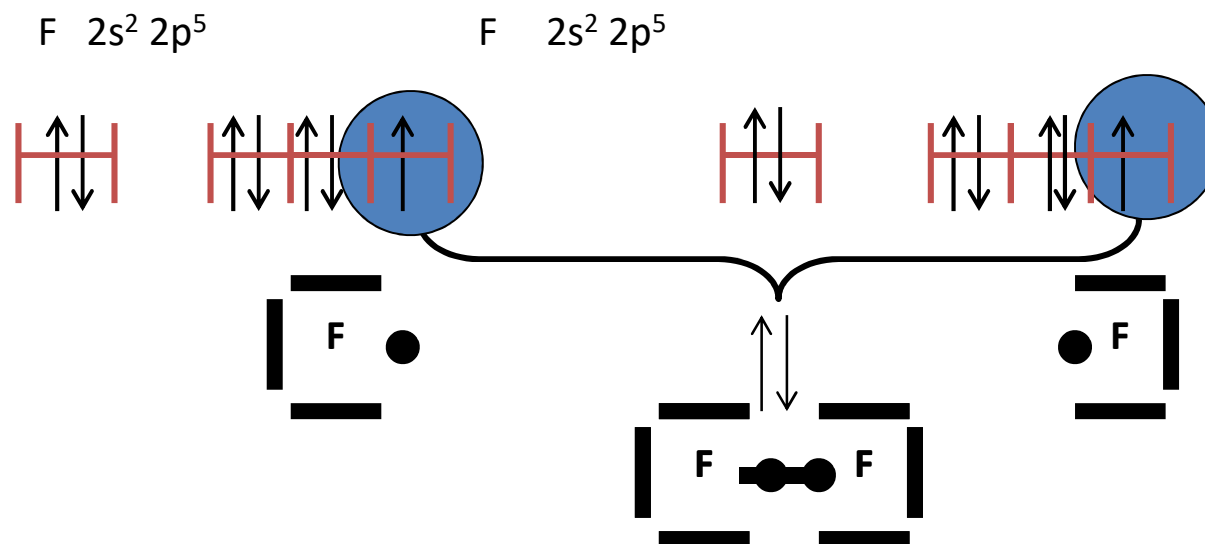
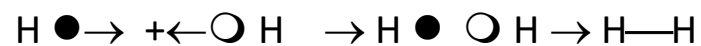
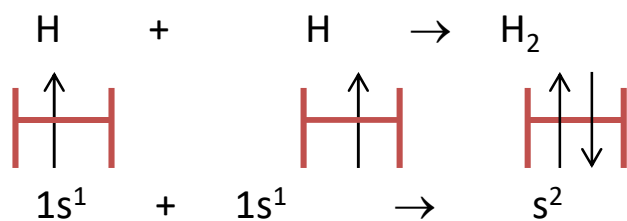
Liaison covalente non polaire :



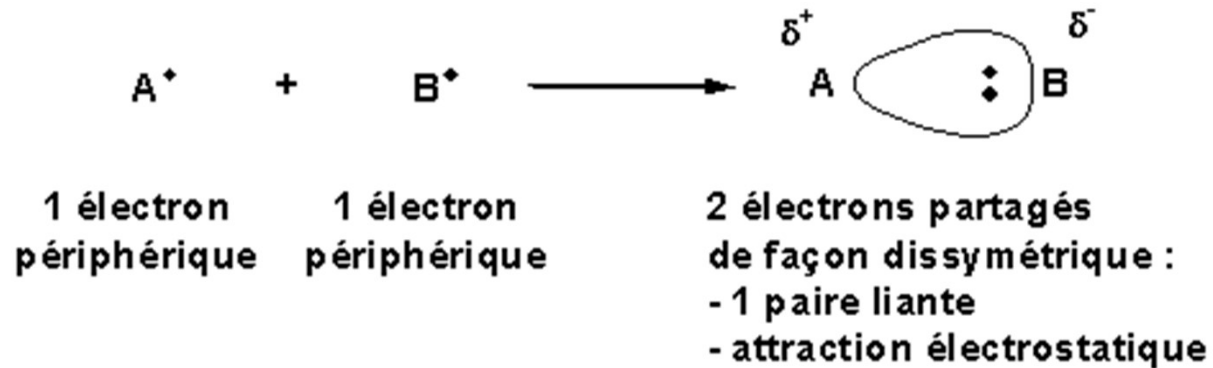
1 électron
de valence

1 électron
de valence

2 électrons partagés
symétrique
1 paire liante



Liaison covalente polarisée

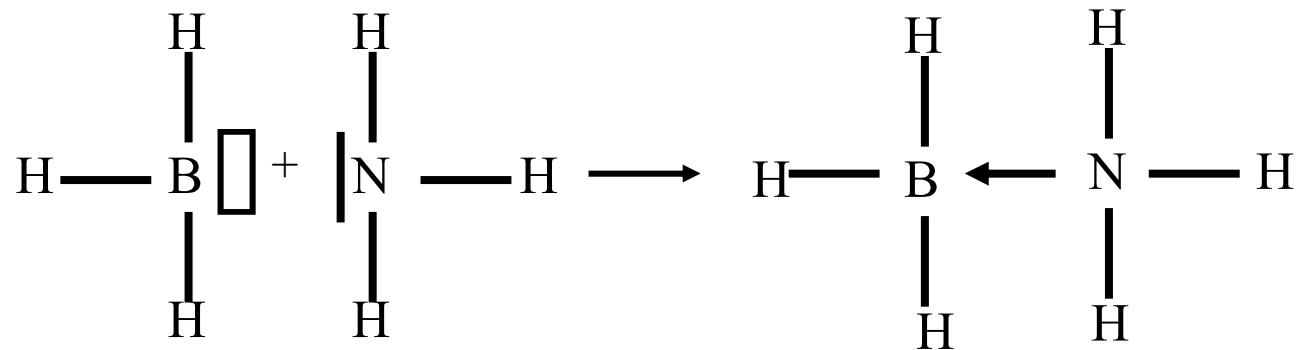


La liaison entre deux atomes de nature différente est covalente polarisée.

La polarisation provient de la tendance d'un des deux atomes à attirer « préférentiellement » les électrons. (s'effectue entre deux atomes dont leurs électronégativités est différentes)

Les liaisons datives

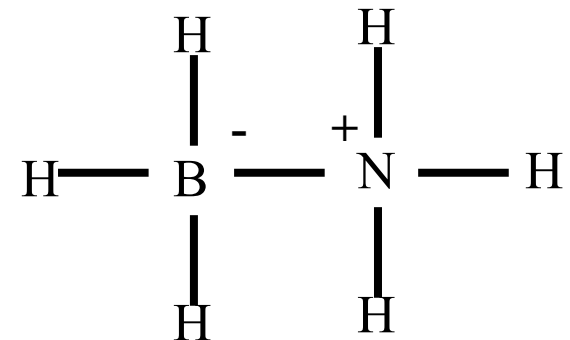
Lorsqu'un atome d'une molécule ne satisfait pas l'octet, il peut se lier à une autre molécule et former une nouvelle liaison qui l'amènera à respecter l'octet.



Liaison covalente dative appelées «semi-polaires» : la paire électronique (ou doublet) assurant la liaison appartient à l'atome « donneur », l'atome « accepteur » doit alors avoir une orbitale atomique vide.

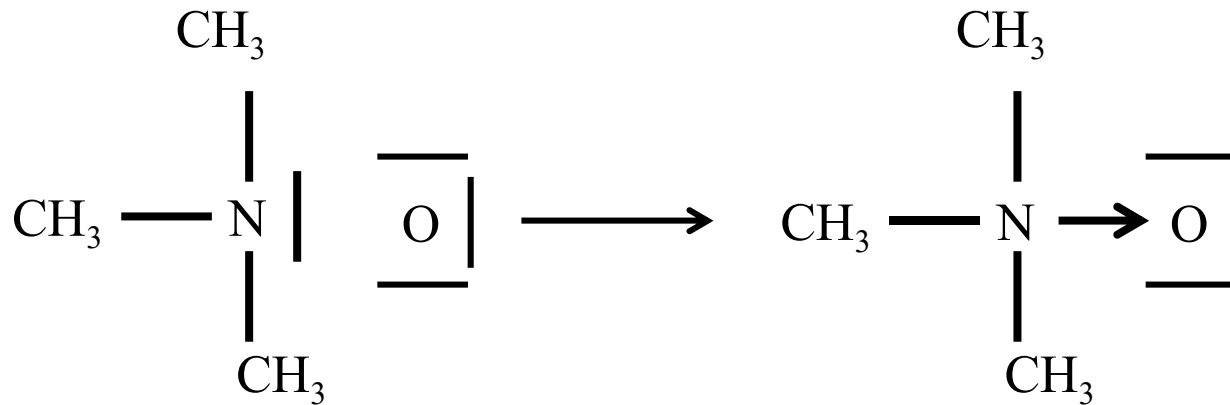
Cette liaison est représentée par une flèche dans le sens donneur → accepteur

On peut faire figurer une charge formelle positive sur le donneur de la paire électronique et une charge formelle négative sur l'accepteur.



Les liaisons datives

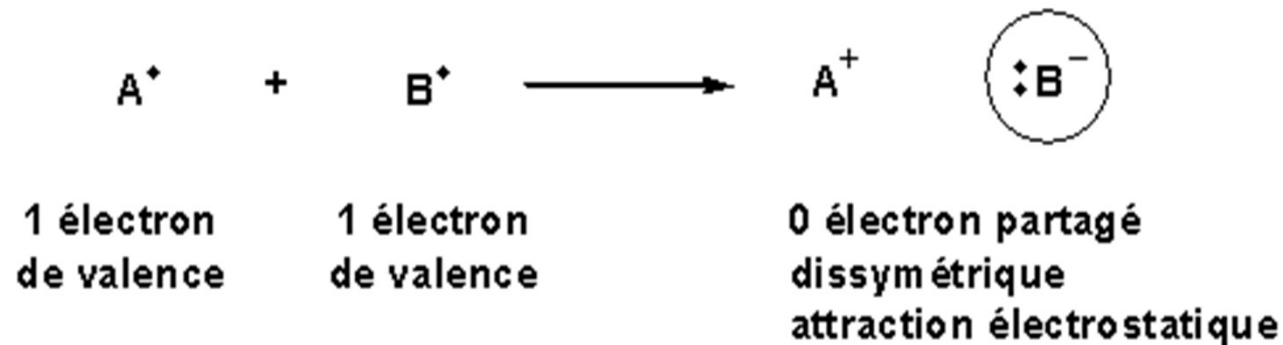
Des composés présentent une liaison dative impliquant un oxygène, en passant par la formation d'un état de valence



CO aussi présente une liaison dative : $\text{C}=\text{O}$ la formule «normale» ne satisfait pas l'octet. Dès lors, on préférera $\text{C}\equiv\text{O}$

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 (NaCl, K₂S)



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.

Les différences en électronégativité ΔEN

Considérez deux atomes A et B:

- **1ère cas:**

un des deux atomes a une grande tendance de donner des électrons et l'autre a une grande tendance de les accepter, $|\Delta EN_{AB}| > 1,7$

⇒ un ou plusieurs électrons changent propriétaire en formant des ions, **'liaison ionique'**

- **2ième cas:**

les deux atomes aiment accepter des électrons (les deux ont une électronégativité haute et comparable) ⇒ ils partagent deux électrons 'liaison covalente' $|\Delta EN_{AB}| < 1,7$

$|\Delta EN_{AB}| < 0,4$ (**liaison covalente non polaire**); $|\Delta EN_{AB}| > 0,4$ (**liaison covalente polaire**)

- **3ième case:**

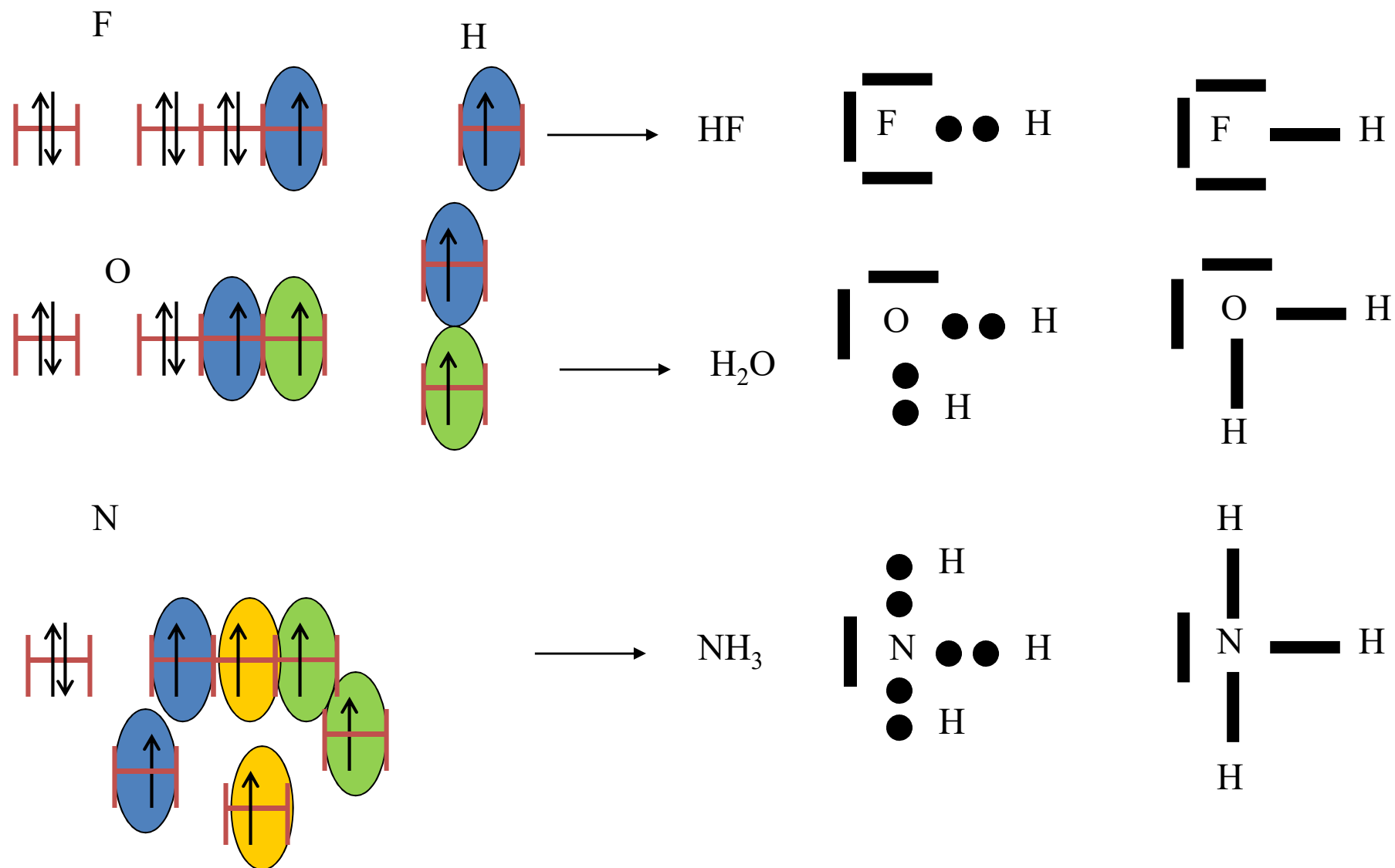
les deux atomes aiment donner des électrons (les deux ont une EN basse)

⇒ plusieurs atomes donne leurs électrons de valence en formant un pool d'électrons qui sont partagés par tous les atomes

$|\Delta EN_{AB}| \cong 0$ (et EN petite) **'liaison métallique'**

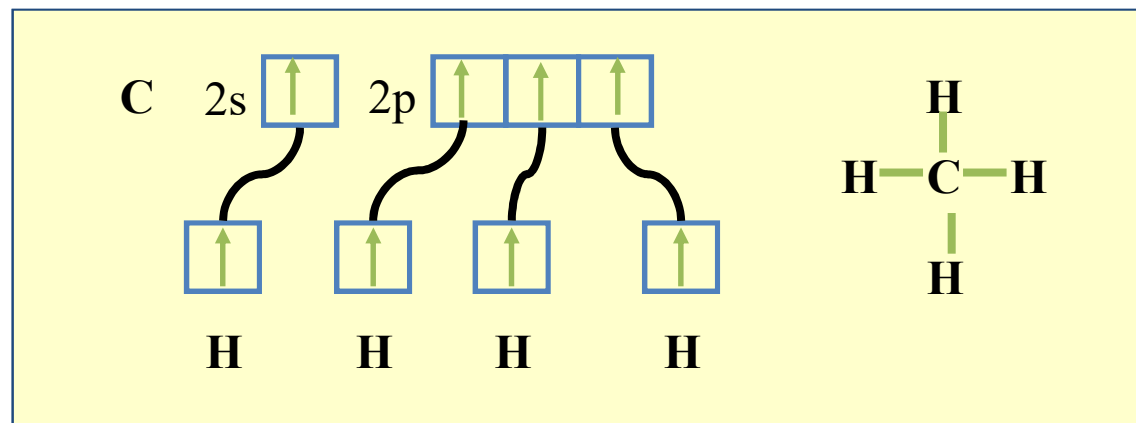
Exemple de liaison

La liaison chimique



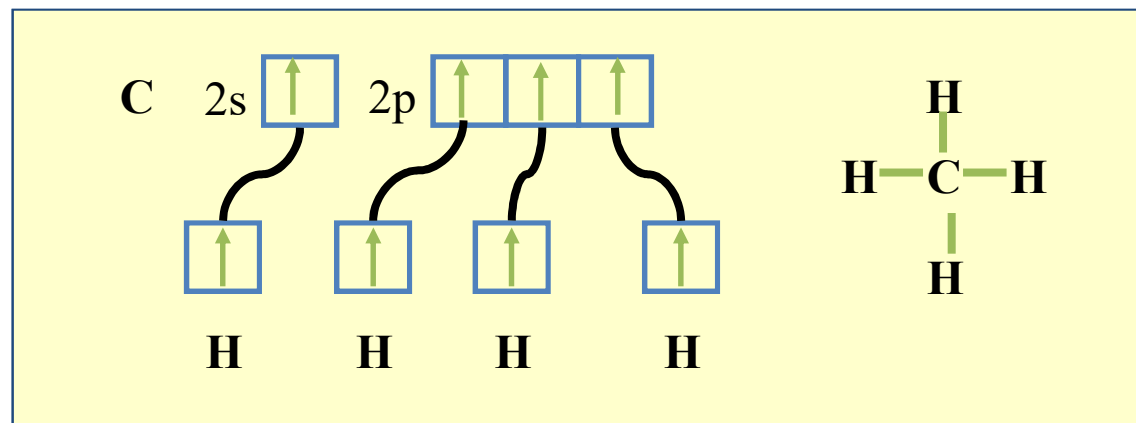
Méthane CH₄

Molécule tétraédrique



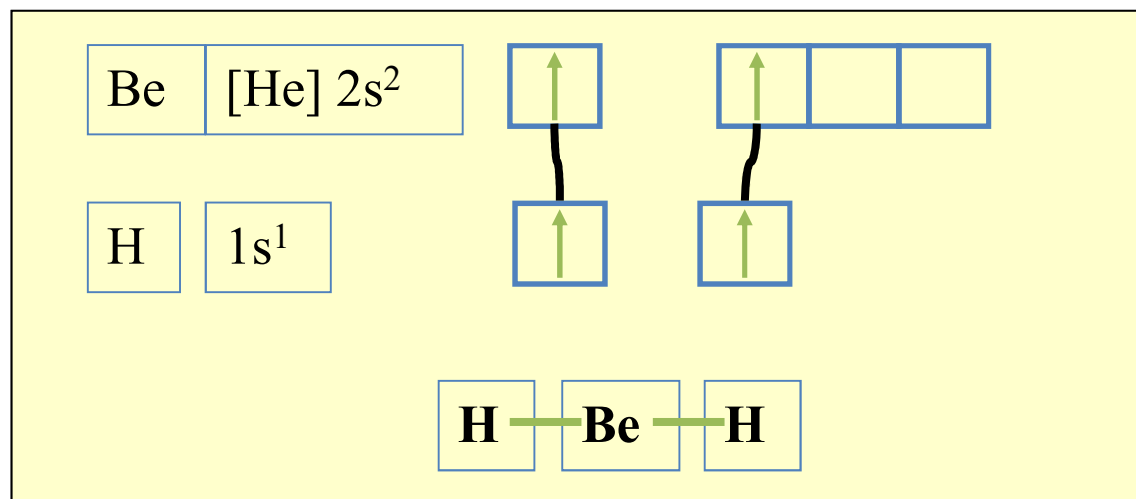
Méthane CH₄

Molécule tétraédrique



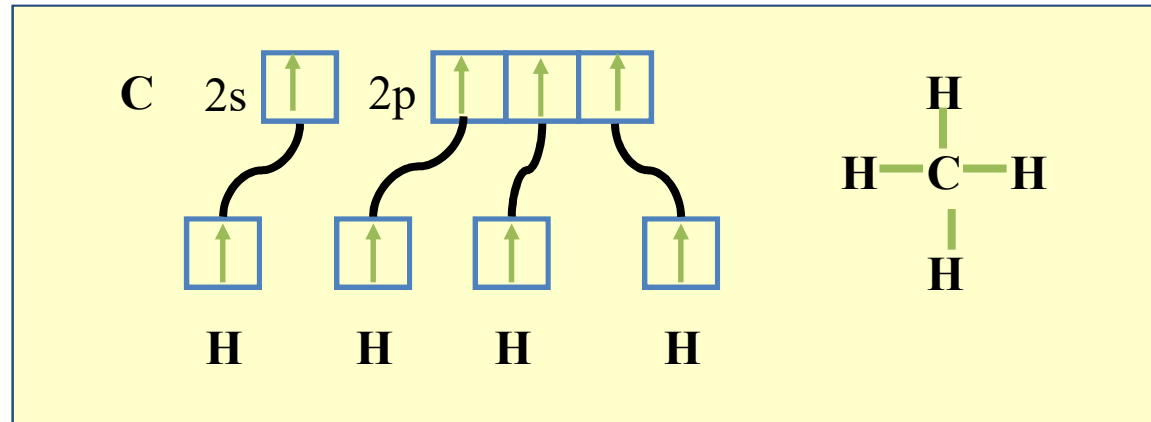
BeH₂

Molécule linéaire



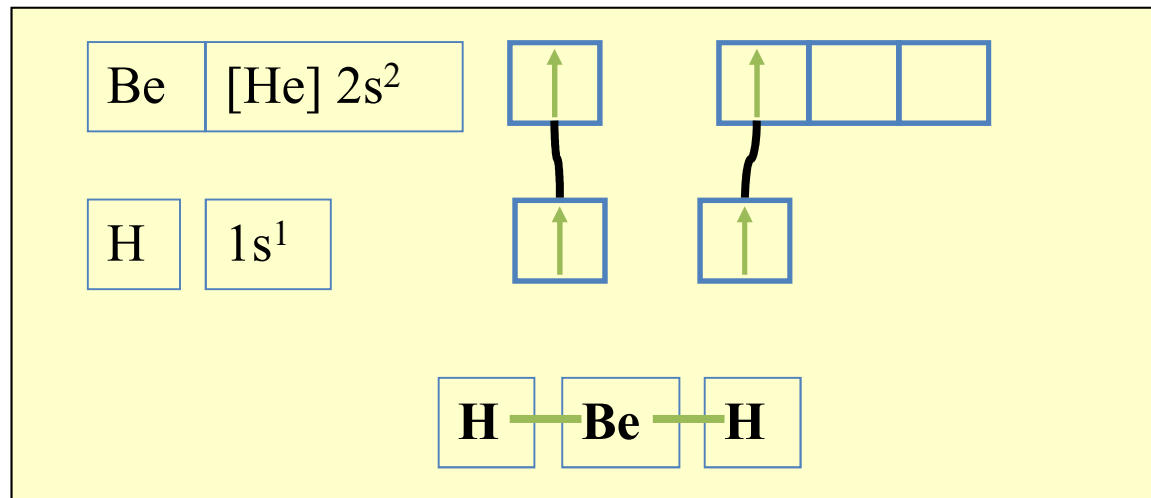
Méthane CH_4

Molécule tétraédrique



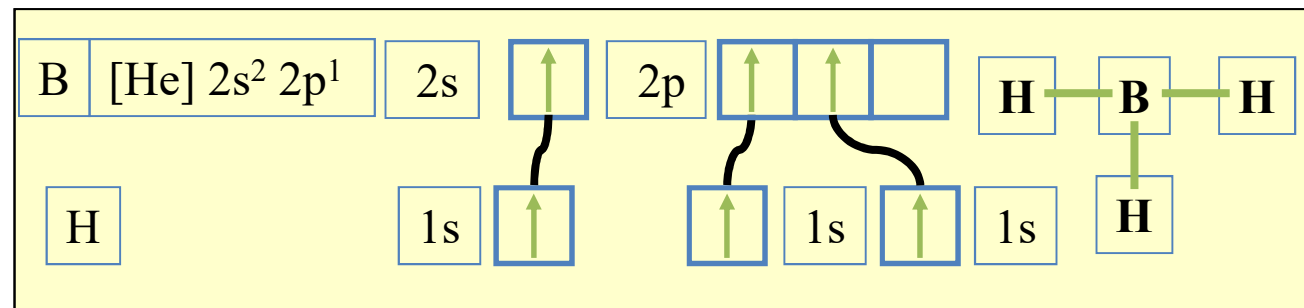
BeH_2

Molécule linéaire

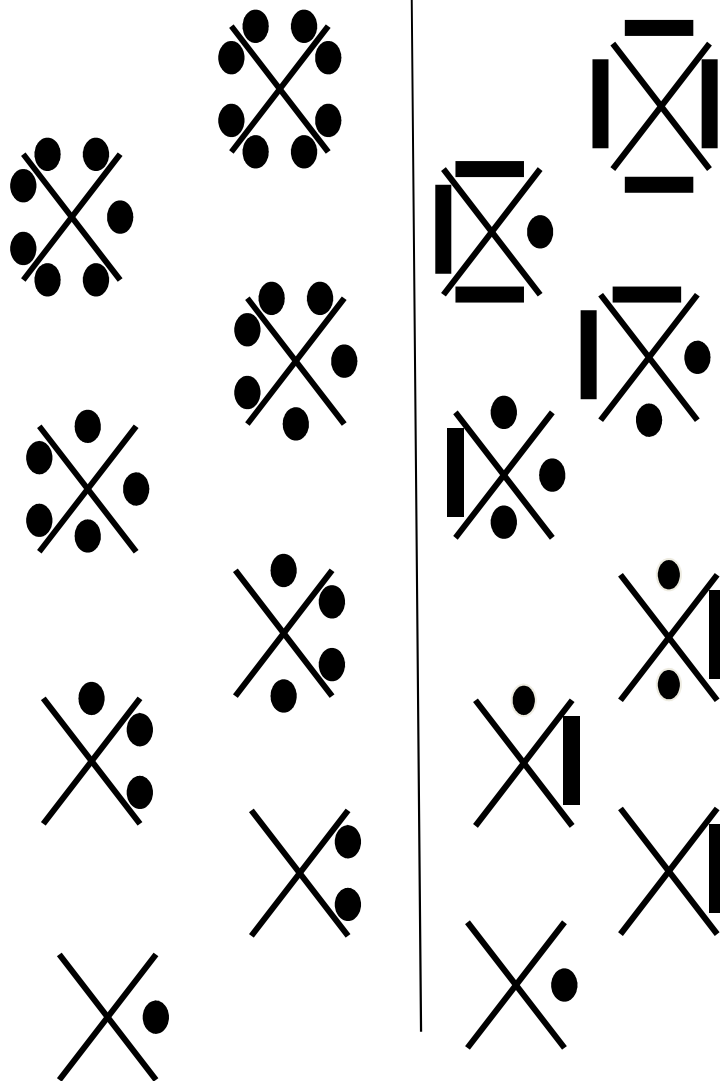
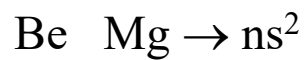
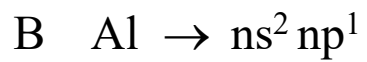
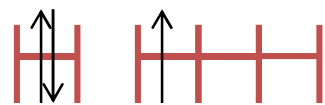
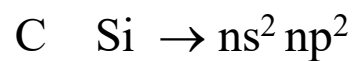
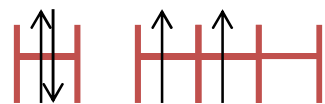
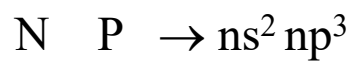
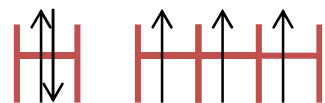
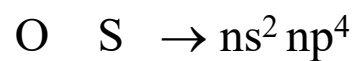
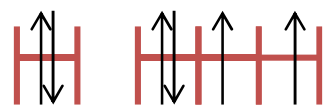
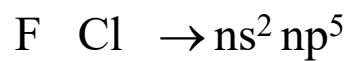
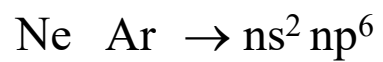


BH_3

Molécule plane



La structure de LEWIS des atomes



Les limites du modèle de LEWIS

Comment expliquer l'existence de PCl_5 , composé « hypervalent » au sens de l'octet qui ne peut justifier que l'existence de PCl_3



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.

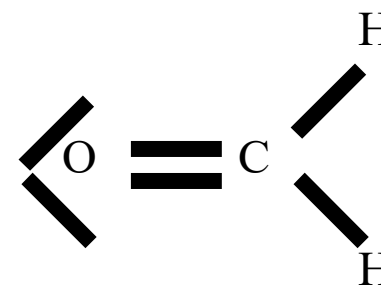
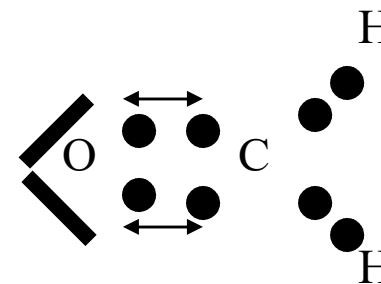
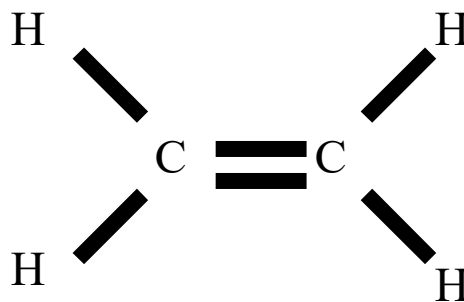
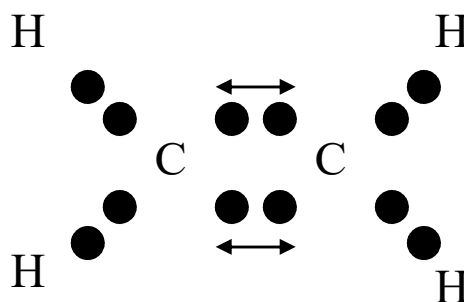
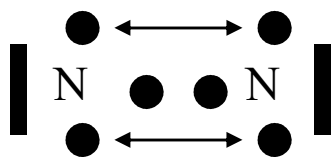
Solutions proposées:

La promotion vers un état de valence du P (S,...)

Les liaisons multiples

On parle de liaison multiple lorsque plusieurs paires électroniques sont partagées par deux atomes.

Quelques exemples classiques: $\text{N}\equiv\text{N}$; $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$; $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$



Méthode R.P.E.C.V

Répulsion des Paires Electroniques de la Couche de Valence

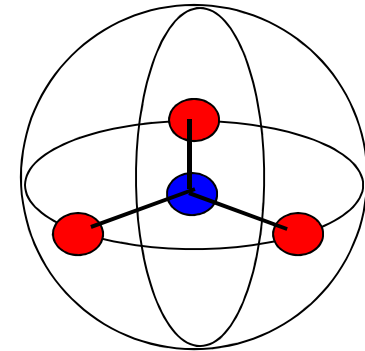
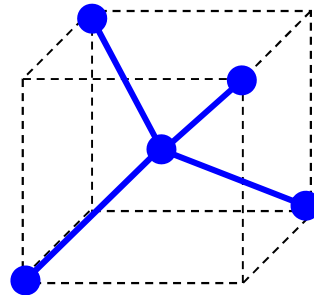
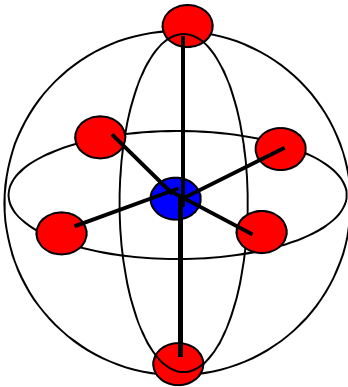
Représentation "tridimensionnelle" de Cram

La Géométrie des Molécules

Méthode V.S.E.P.R

Ou Méthode de GILLESPIE

Valence Schell Electronic Pair Répulsion



Ou Méthode R.P.E.C.V

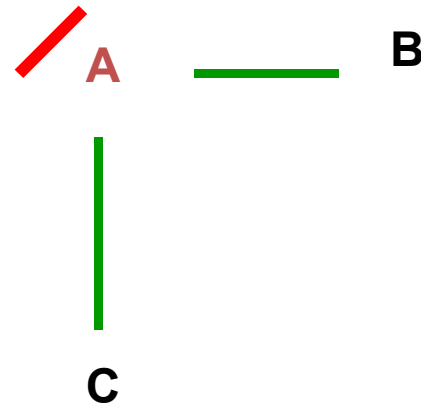
Répulsion des Paires Electroniques de la Couche de Valence

Principe de la méthode

Dans une molécule, l'**atome central** est entouré par des doublets d'électrons

Doublets de liaisons : X

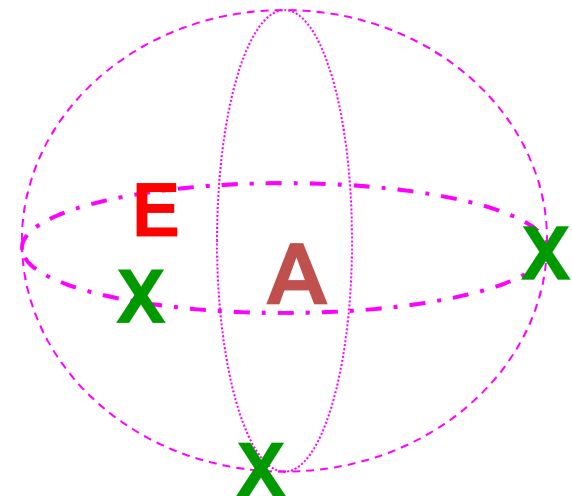
Doublets libres : E



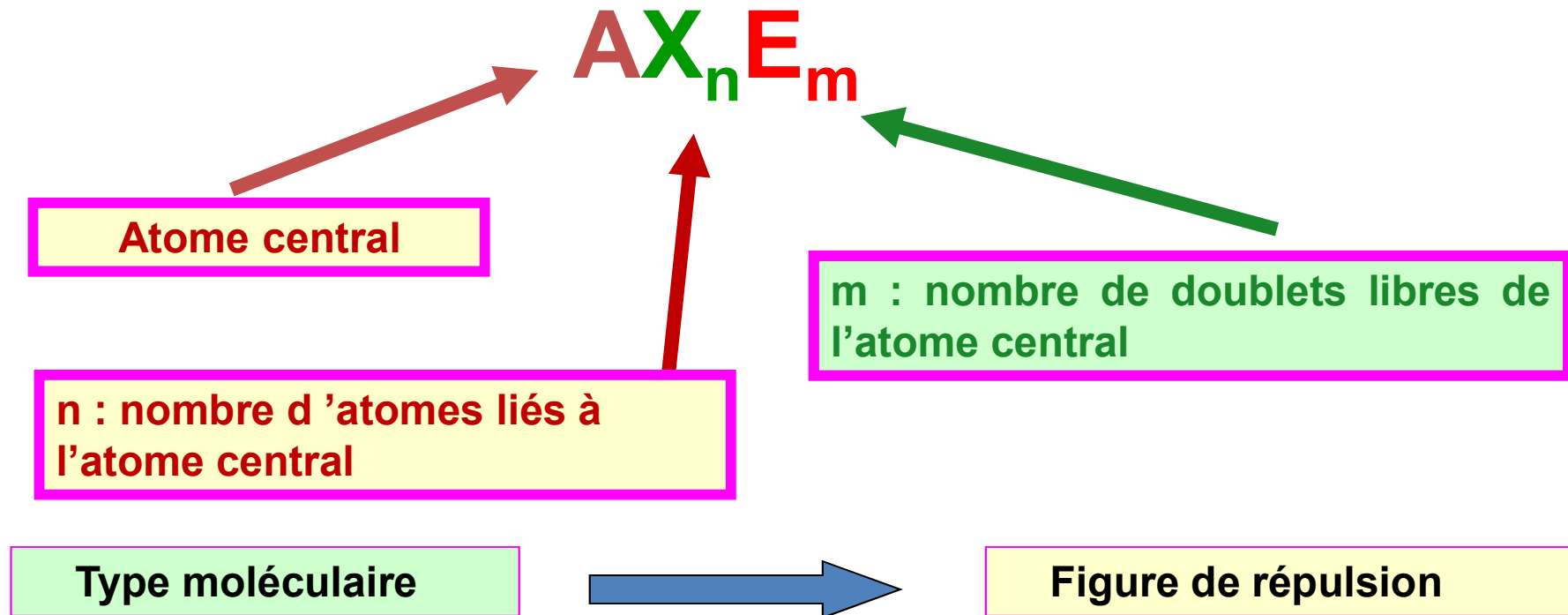
Ces doublets électriquement chargés se repoussent

Ils vont se placer le plus loin possible les uns des autres sur une sphère centrée sur l'atome central A

On obtient une figure de répulsion différente selon le nombre de doublets



Détermination du type moléculaire



Tous les doublets participent à la figure de répulsion

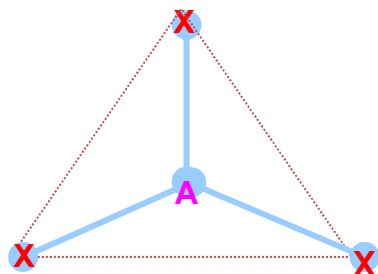
$p = n + m$	{	<p>$p = 2$ Droite</p> <p>$p = 3$ Triangle équilatéral</p> <p>$p = 4$ Tétraèdre</p> <p>$p = 5$ Bi-pyramide à base triangulaire</p> <p>$p = 6$ Octaèdre</p>
-------------	---	--

$$p = 3$$

Triangle équilatéral

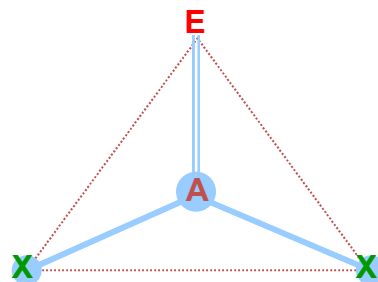
Tous les sommets sont équivalents

AX_3



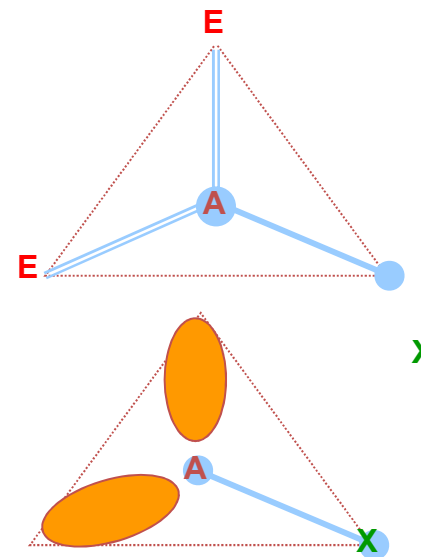
Triangle équilatéral

AX_2E



Forme de V (120°)

AXE_2

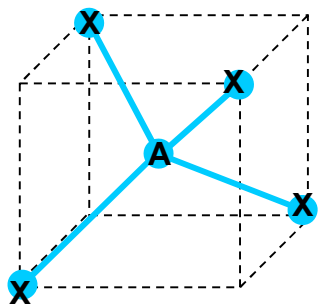


Linéaire

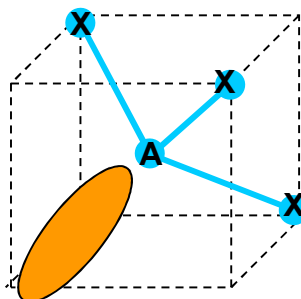
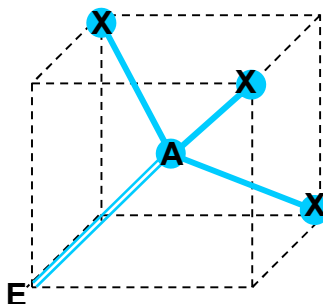
$$p = 4$$

Tétraèdre

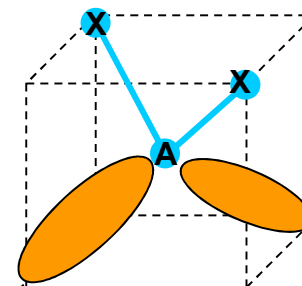
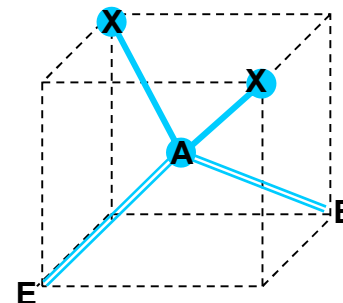
Tous les sommets sont équivalents



Tétraèdre



Pyramide base triangle



Forme de V (109,5°)

p = 5

Bi-pyramide à base triangle

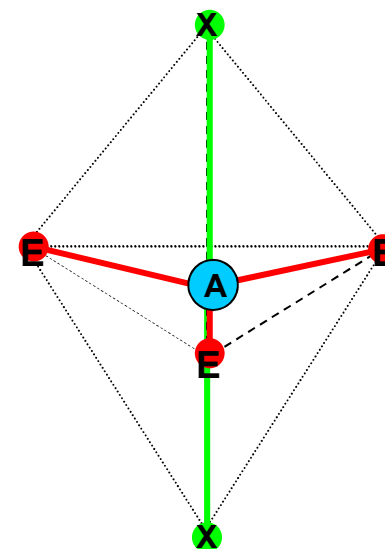
2 types de sommets

Axiaux

Equatoriaux

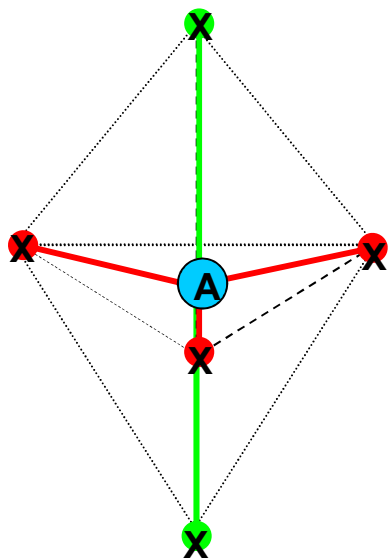
Les positions ne sont plus équivalentes

Les doublets libres E se placeront toujours prioritairement en position Equatoriale

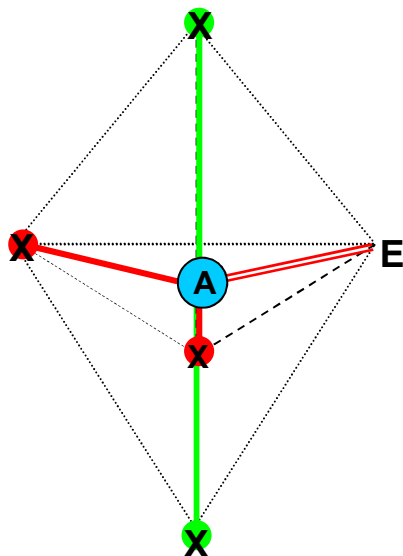


Un doublet libre est plus « encombrant » qu'un doublet de liaison.

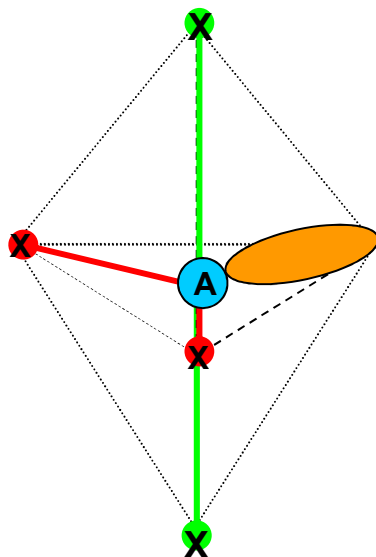
En équatorial il y a des angles de 120° et donc plus de place qu'en axial (90°)

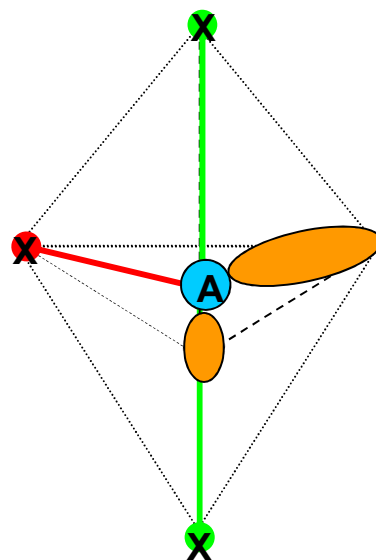
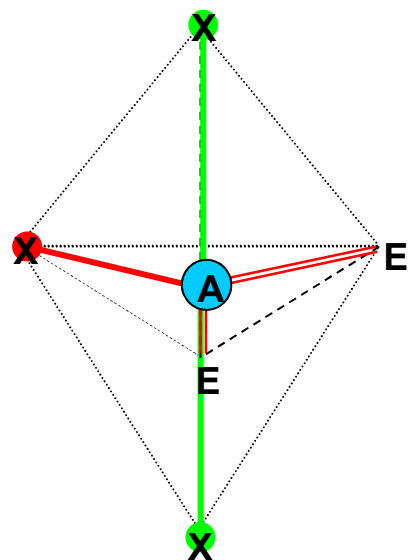


Bipyramide à base triangle

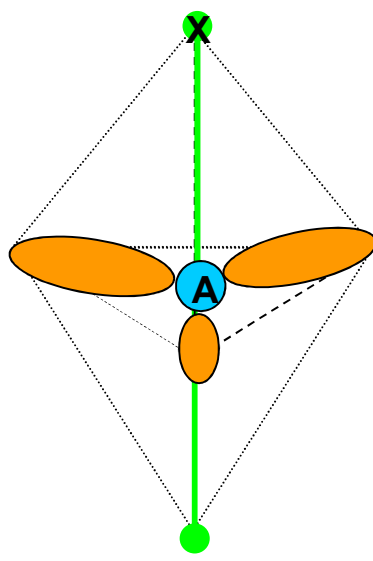
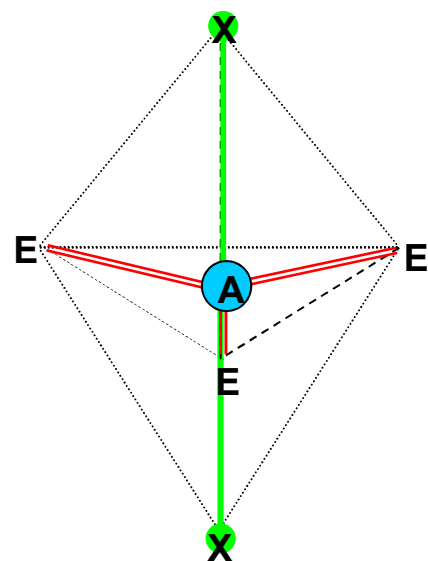


Pyramide déformée





Forme de T

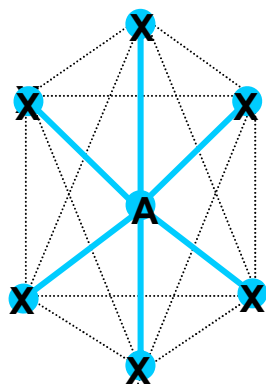


Linéaire

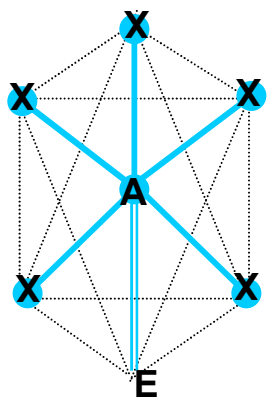
$p = 6$

Octaèdre

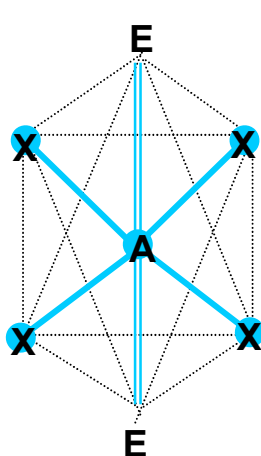
AX_6



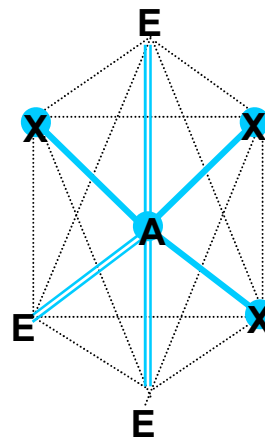
AX_5E



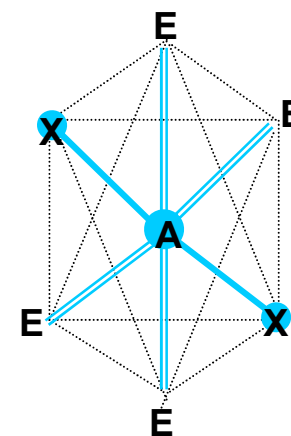
AX_4E_2



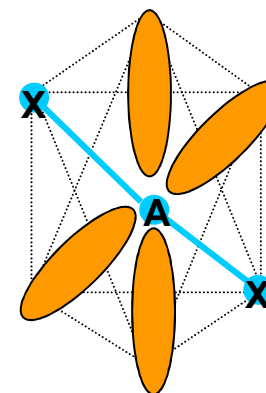
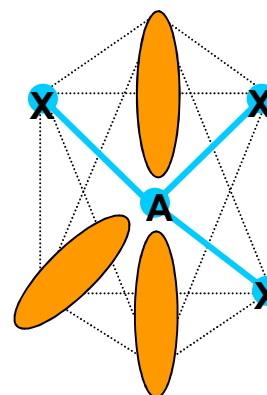
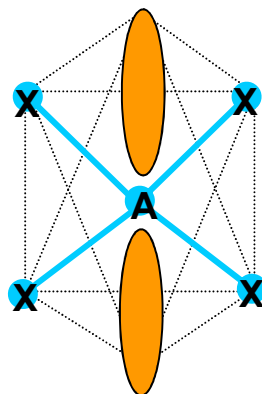
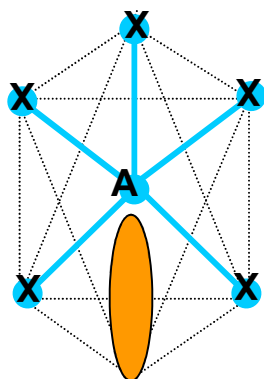
AX_3E_3



AX_2E_4



Octaèdre



Pyramide à base carrée

Carré

Forme de T

Linéaire

Les 2ème et 4ème doublets se mettent obligatoirement à l'opposé des 1° et 3ème

Orbitales moléculaires (OM)

La liaison dans le modèle ondulatoire

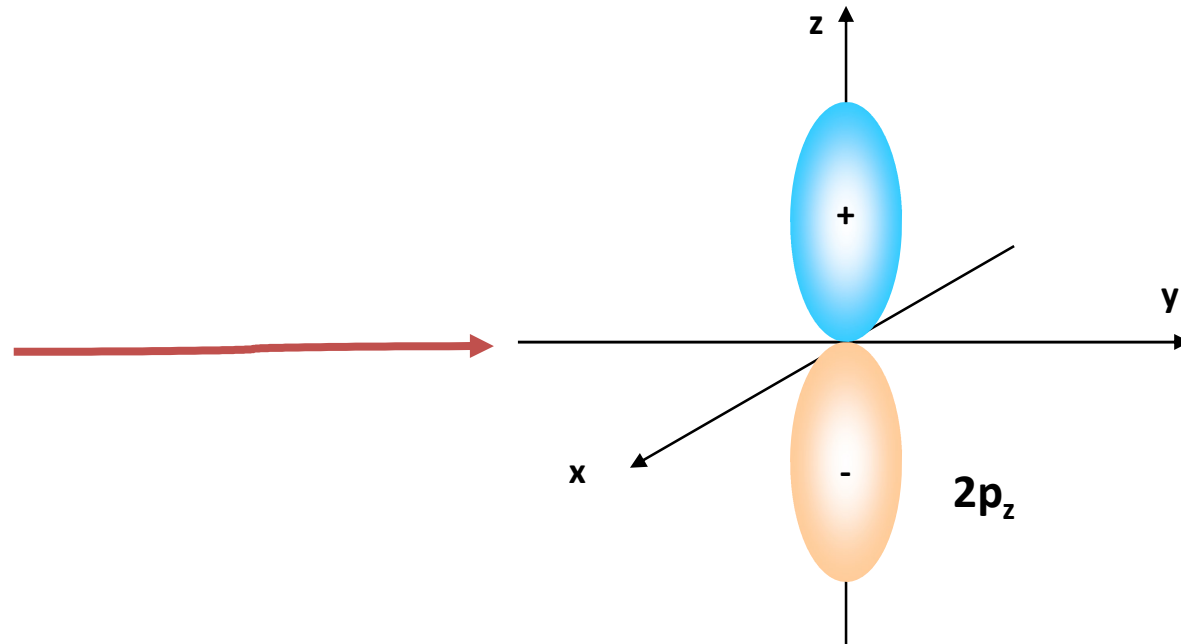
Rappel orbitales atomiques

➤ L'orbitale atomique est caractérisé par une combinaison des trois nombres quantiques n , l et m .

$n = 1, l = 0, m = 0$



$n = 2, l = 1, m = +1$



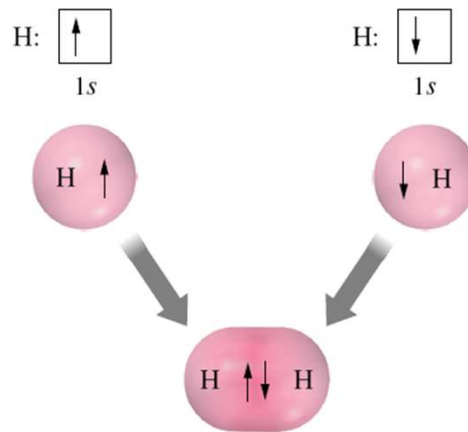
La liaison dans le modèle ondulatoire

Rappel orbitales atomiques

- L'orbitale atomique est caractérisé par une combinaison des trois nombres quantiques n , l et m .
- Le comportement de l'électron est entièrement décrit par une fonction , **fonction d'onde** ou **orbitale atomique** .
- L'orbitale permet de déterminer la probabilité de présence de l'électron dans toute zone de l'espace.
- Elle est usuellement représentée par une surface qui délimite le volume à l'intérieur duquel existe une très forte probabilité de présence de l'électron .
- Une orbitale atomique est occupée par un maximum de deux électrons de spins opposés.

Recherche des orbitales moléculaires . C.L.O.A. (combinaison linéaire des orbitales atomiques) : L.C.A.O. (linear combination of atomic orbitals)

- Quand deux atomes se lient, les O.A. de valence de ces atomes se recouvrent, fusionnent pour donner des O.M.
- Orbitale moléculaire (OM): combinaison de deux orbitales atomiques (OA) appartenant à des atomes distincts.
- Ex: formation de H_2



- L'énergie de l'OM s_{1s} est plus basse que celle des OA 1s;

Caractéristiques des orbitales moléculaires (OM)

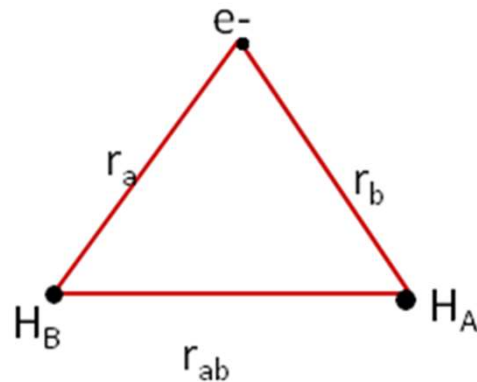
- Les OM sont des régions d'une molécule où la probabilité de trouver des électrons est élevée.
- On obtient les OM en combinant de façon appropriée les orbitales des atomes liés dans la molécule (combinaison linéaire des orbitales atomiques, méthode LCAO).
- Une combinaison de deux orbitales s donne une orbitale liante σ et une orbitale antiliante σ^*
- L'orbitale liante correspond à un niveau d'énergie plus bas que les OA des atomes séparés.
- L'orbitale antiliante correspond à un niveau d'énergie supérieur à celui des OA des atomes séparés.

Etude des molécules diatomiques homonucléaires

► L'ion H_2^+

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

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 $1s_B$)

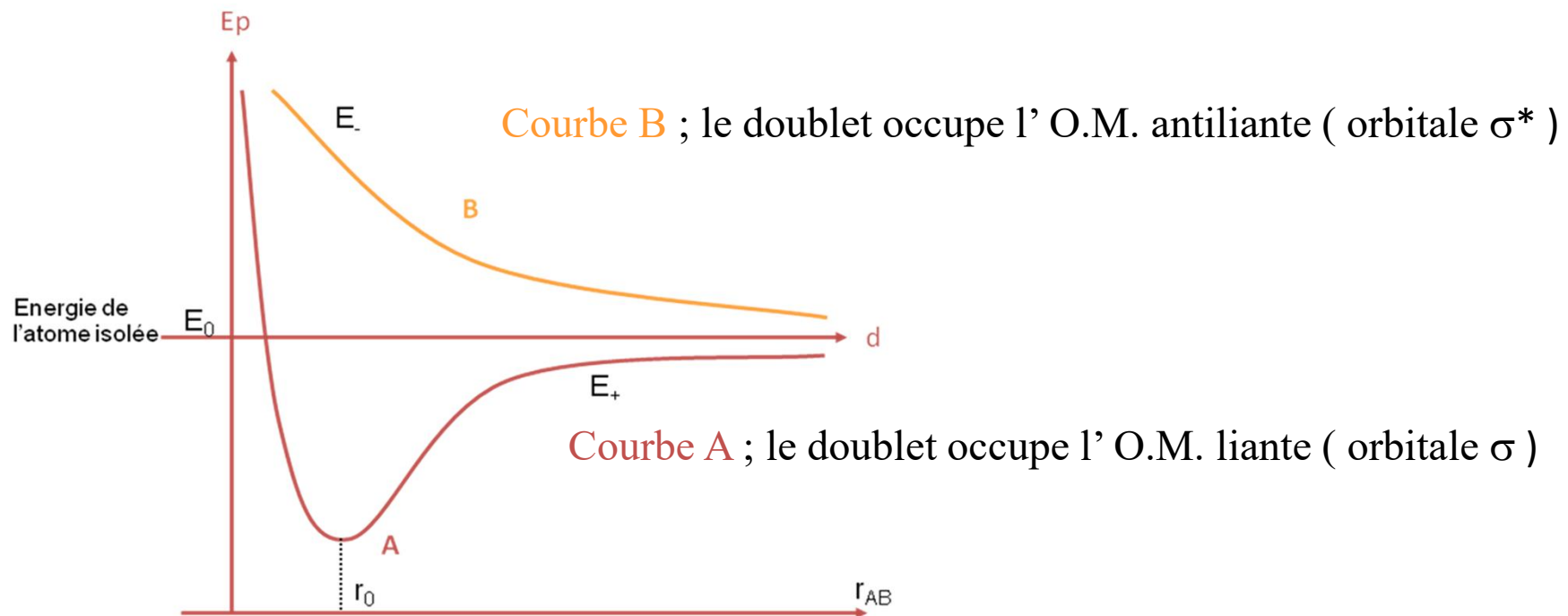
$$\phi = C_1 \Psi_A + C_2 \Psi_B \quad \text{ou} \quad \phi = C_1 (1s_A) + C_2 (1s_B)$$

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 : $\phi_+ = C_1 (1s_A + 1s_B)$ et $\phi_- = C_1 (1s_A - 1s_B)$

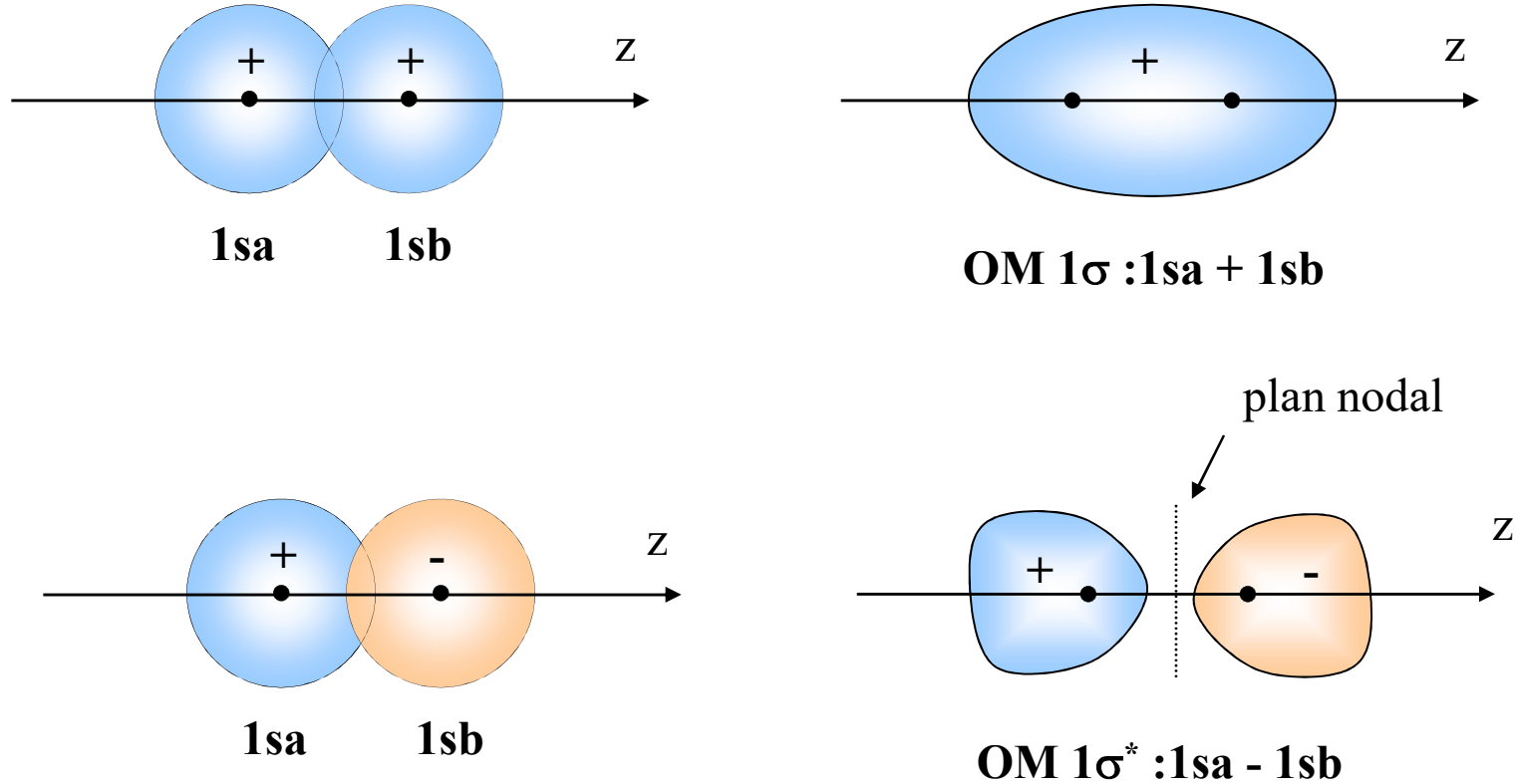
A partir des expressions de ϕ_+ et ϕ_- et à l'aide de l'équation de Schrödinger, on peut calculer les énergies E_+ et E_- :

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



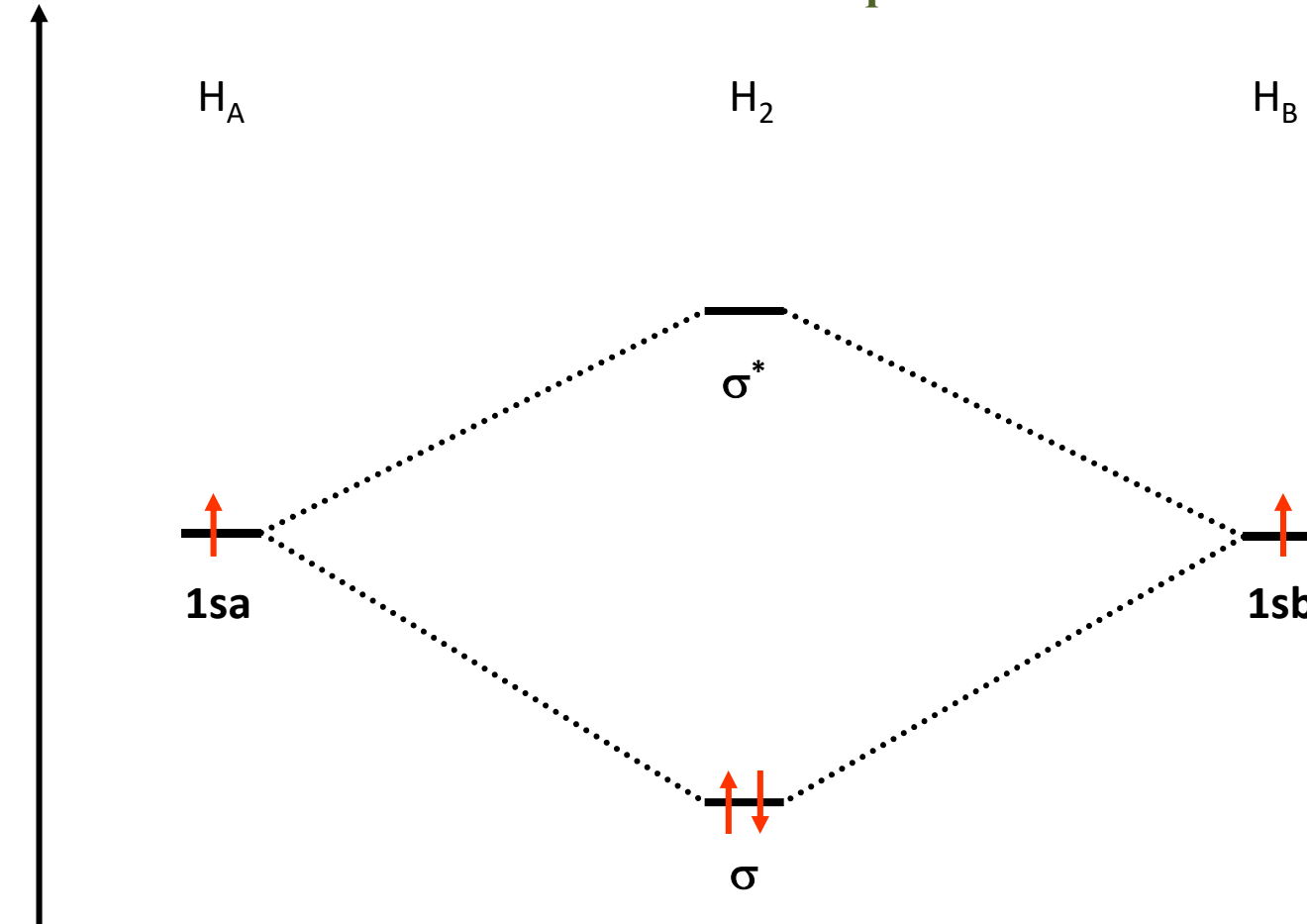
Etude des OM liante et antiliante

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.

Etude des molécules diatomiques homonucléaires



Remarque 1: le nombre d'O.M. que l'on peut établir à partir d'un ensemble d'O.A. qui sert de base à la formulation des O.M. est égal au nombre d'O.A. qui constituent cette base .

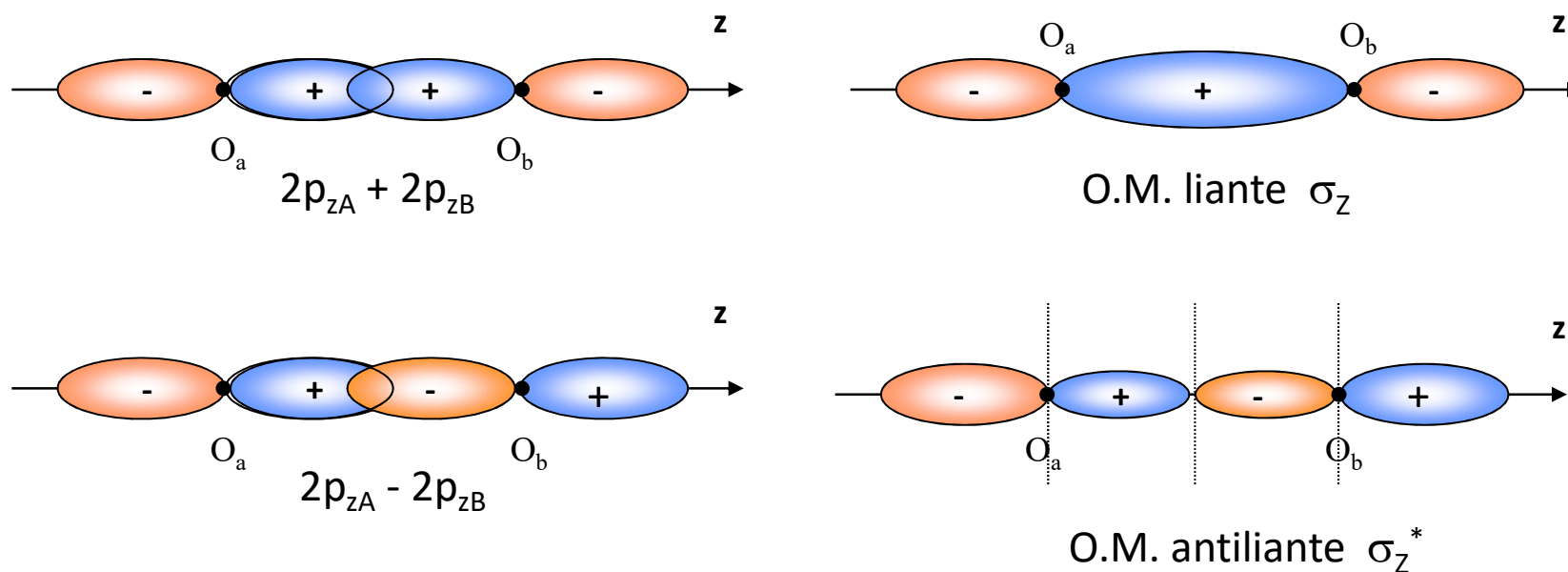
Remarque 2 : l'O.M. liante correspond à la combinaison dans laquelle les deux O.A. s'ajoutent : il n'y a de recouvrement entre deux O.A. que si elles sont de même signe dans la région de recouvrement .

Recouvrement conservant une symétrie axiale

Recouvrement $2p_z-2p_z$

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

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



Recouvrement axial
Possibilité de libre rotation autour de l'axe internucléaire

Recouvrement conservant une symétrie de réflexion par rapport à un plan

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_{2px} (liante) et π_{2px}^* (antiliante). Pour les deux OA $2p_{y_a}$ et $2p_{y_b}$ donneront des OM π_{2py} (liante) et π_{2py}^* (antiliante).

$$\begin{aligned}\pi_{2px} &= N (2p_{x_a} + 2p_{x_b}), & \pi_{2px}^* &= N^* (2p_{x_a} - 2p_{x_b}), \\ \pi_{2py} &= N (2p_{y_a} + 2p_{y_b}), & \pi_{2py}^* &= N^* (2p_{y_a} - 2p_{y_b})\end{aligned}$$

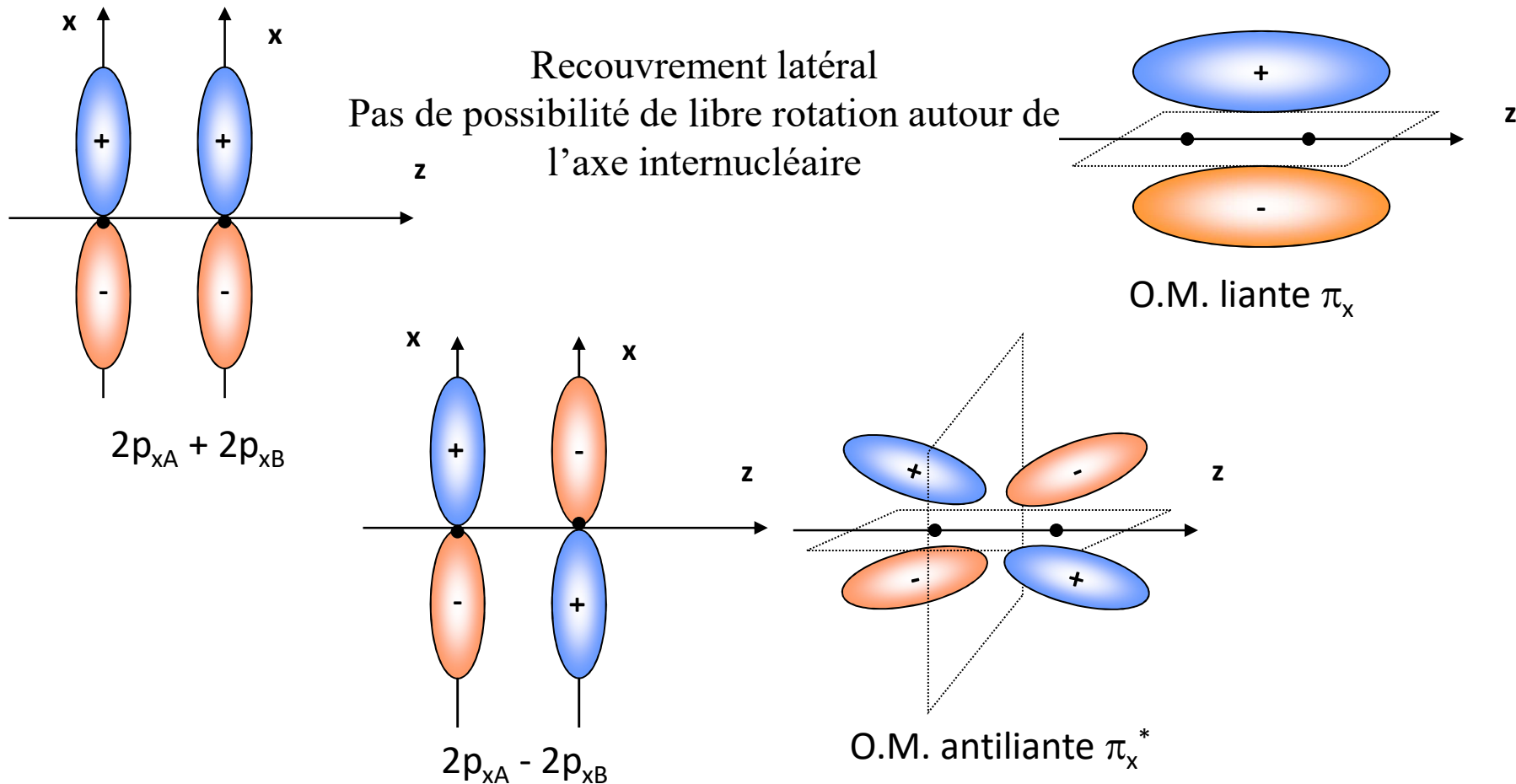
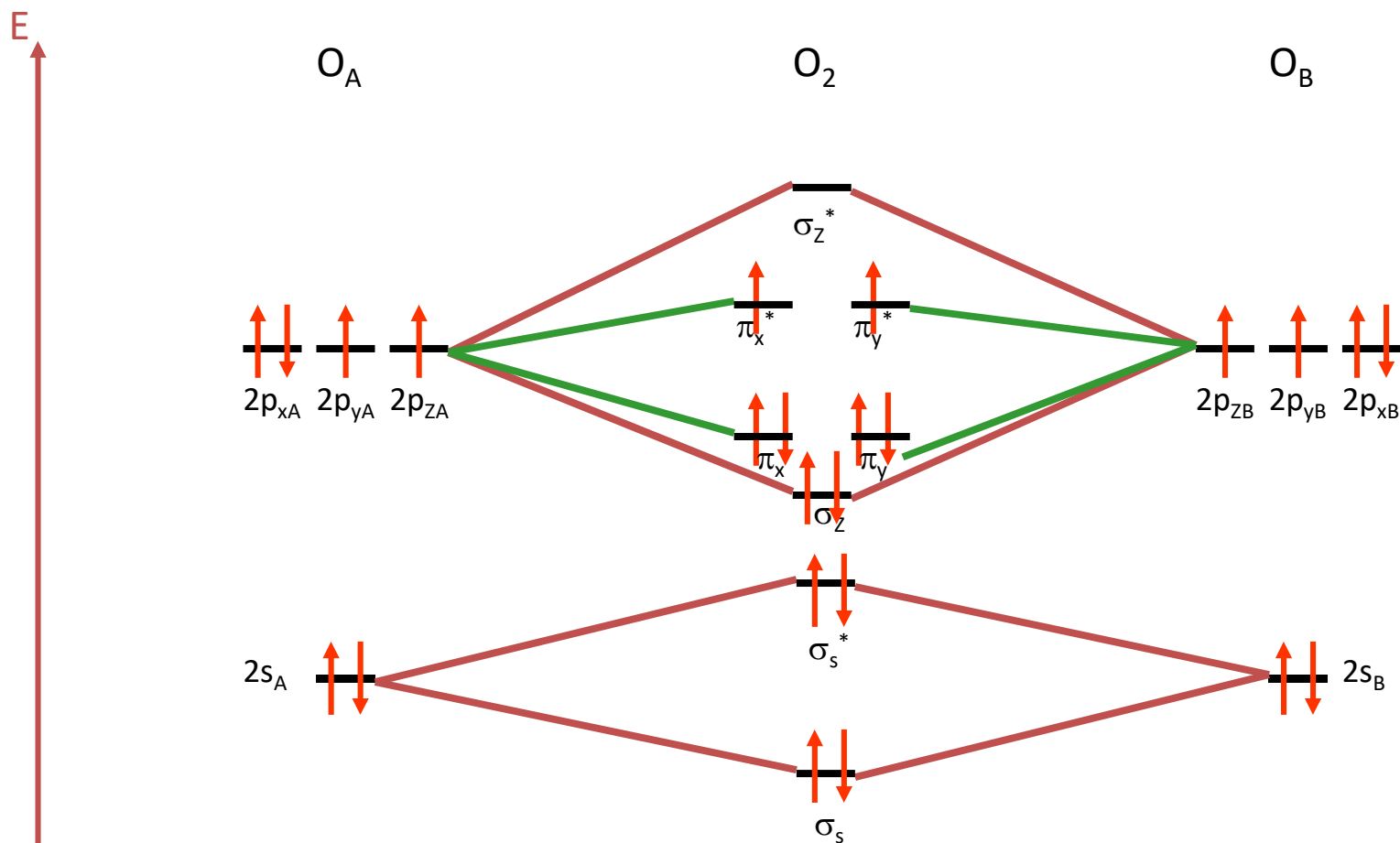


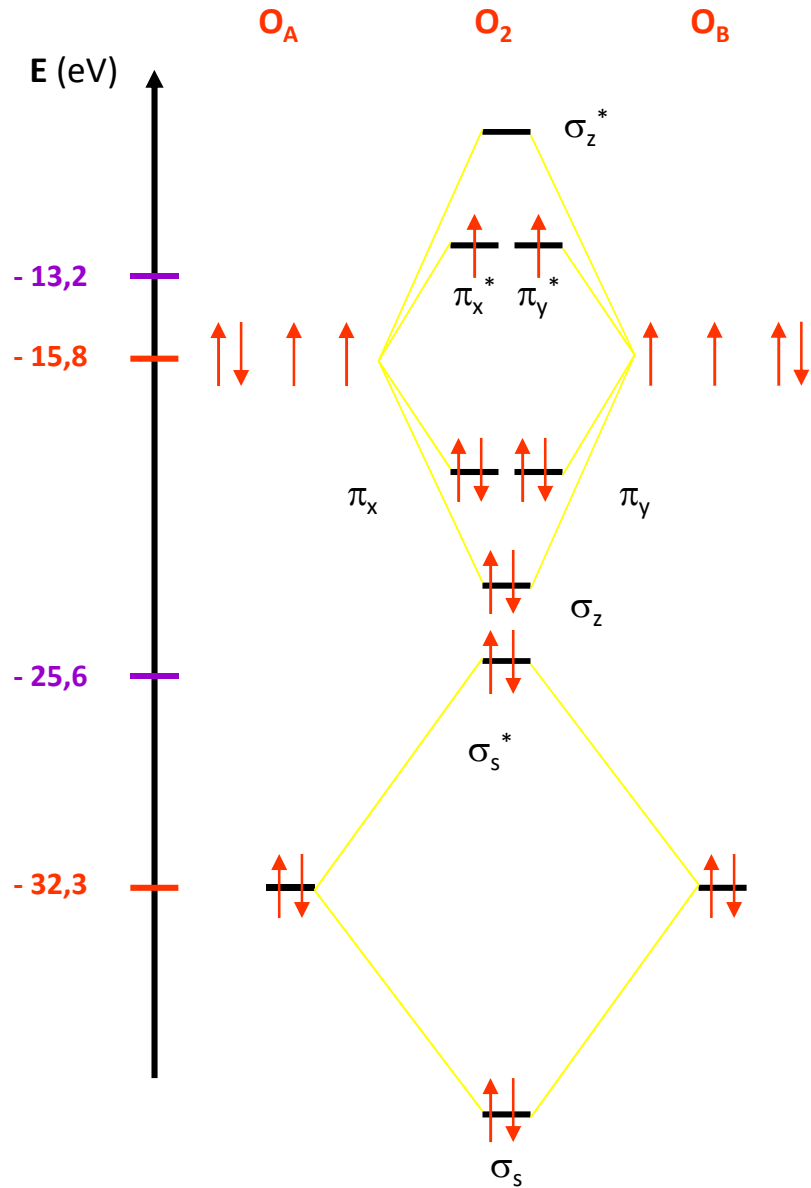
Diagramme des énergies relatives des orbitales de molécules diatomiques homonucléaires ; cas de O_2



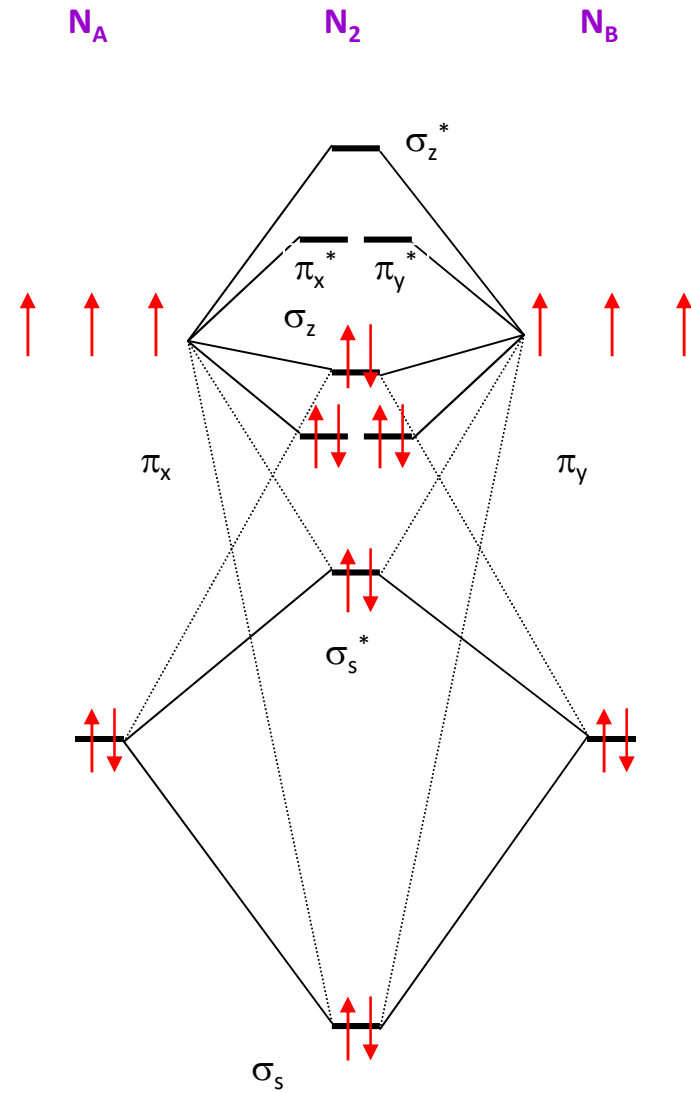
La configuration électronique de O_2 est la suivante : $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x \pi_y)^4 (\pi_x^* \pi_y^*)^2$

$$\text{ordre de liaison} = \frac{\text{nbre } \sigma \text{ liants} - \text{nbre } \sigma^* \text{ antiliants}}{2} = \frac{8 - 4}{2} = 2$$

Sans interaction s-p (O, Fe et Ne)



Avec interaction s-p (Li, Be, B, C, N)



Etude des molécules diatomiques hétéronucléaires ou dissymétriques

