UNIVERSITE MOULAY ISMAIL
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE
MEKNES

FILIERES : SMPC
MODULE : LIAISONS CHIMIQUES

SEMESTRE 2

Pr. A. BENTAYEB

Année Universitaire 2016/ 2O17

COURS

LES LIAISONS CHIMIQUES

- **Module** : LES LIAISONS CHIMIQUES

- **Enseignant** : Amar BENTAYEB

- **E-mail** : amar.bentayeb2002@gmail.com

- **Bureau** : Bureau à côté du laboratoire de Chimie Minérale (Voir nom sur la porte du bureau)

- **Cours disponible pour photocopie au service de photocopies de la Faculté des Sciences (Bloc 4) et sur le site de la Faculté des Sciences**

- 2ème partie : LES LIAISONS METALLIQUE ET IONIQUE

  Chapitre 1 : Notions de Cristallographie géométriques

  Chapitre 2 : Le Modèle des sphères dures

  Chapitre 3 : La Liaison métallique

  Chapitre 4 : La liaison ionique

3ème partie : LES LIAISONS SECONDAIRES (FAIBLES)

GENERALITES SUR LES LIAISONS CHIMIQUES

EXISTENCE DES ATOMES

Dans les conditions normales de pression et de température, les atomes n'existent que très rarement à l'état atomique ou isolé (Gaz rares : He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn). Ils s'associent - se lient entre eux - pour former des édifices ou entités tels que :

- molécules (O_2, N_2, H_2O, NH_3, CH_4,…) ;
- ions (NH_4^+, SO_4^{2-},…) ;
- cristaux ioniques, métalliques, moléculaires (NaCl, $Fe_{(solide)}$, carbone graphite,…), verres, etc.

DES QUESTIONS APPARAISSENT

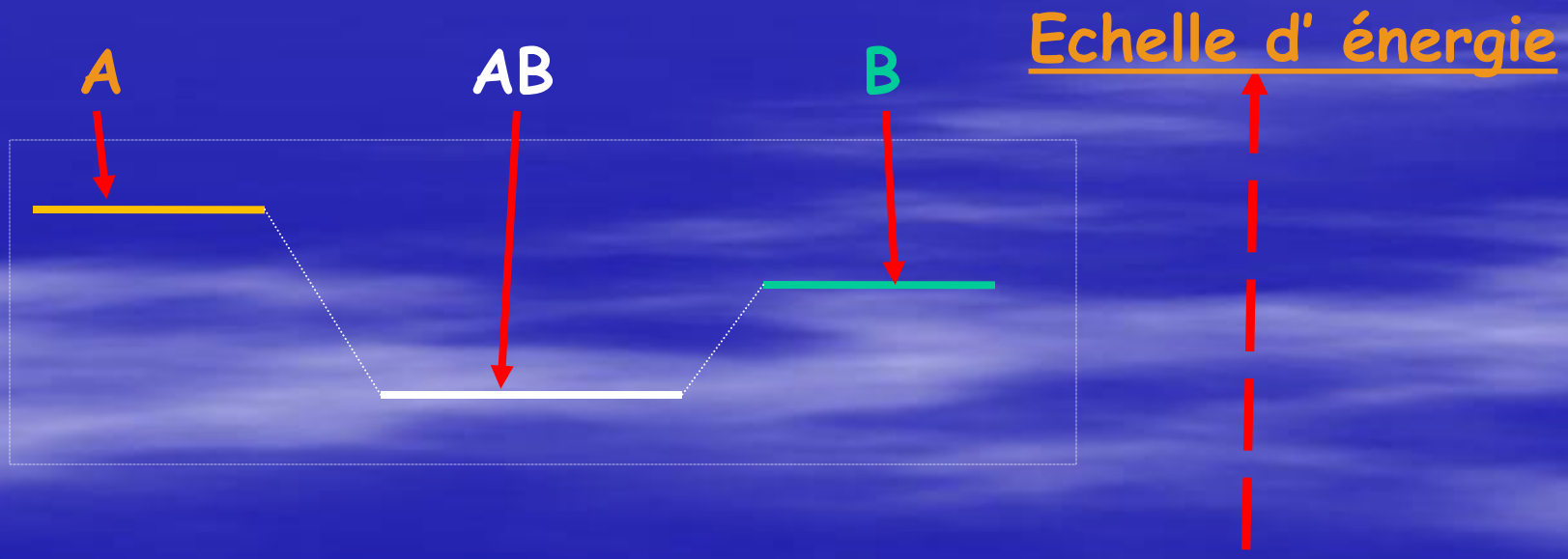
- Problème d'existence : pourquoi tous les atomes ne peuvent – ils former des molécules ? Ainsi on rencontre H_2 et pas He_2 et Be_2.
- Problème de composition : pourquoi ne se forme t-il que des édifices atomiques définis ? Exemple : il existe O_2 et O_3 alors qu'il n'existe que H_2 et non H_3.

- Problème de géométrie : pourquoi 2 molécules à priori comparables ont-elles des caractéristiques très différentes ? Ainsi CO_2 est linéaire alors que SO_2 est triangulaire ; BH_3 est triangulaire plane tandis que NH_3 est pyramidale, etc.

On se propose donc d'essayer de répondre à toutes ces questions et à bien d'autres.

POURQUOI LES ATOMES SE LIENT - ILS ?

Deux atomes A et B se lient pour former une nouvelle entité AB qui est énergétiquement plus stable que les deux atomes pris séparément càd isolés. Il y a donc libération d'énergie sous forme thermique lors de la formation de la liaison et l'origine de cette énergie ne peut être qu'électrique.



COMMENT SE LIENT - ILS ?

Ils se lient par la formation de liaisons chimiques. Cette terminologie, pour l'instant floue, sera décrite brièvement et en partie dans le cours de Liaison Chimique de S2 et sera approfondie par la suite en S3, S4, S5 et S6.

Une liaison chimique résulte des interactions coulombiennes entre les atomes.

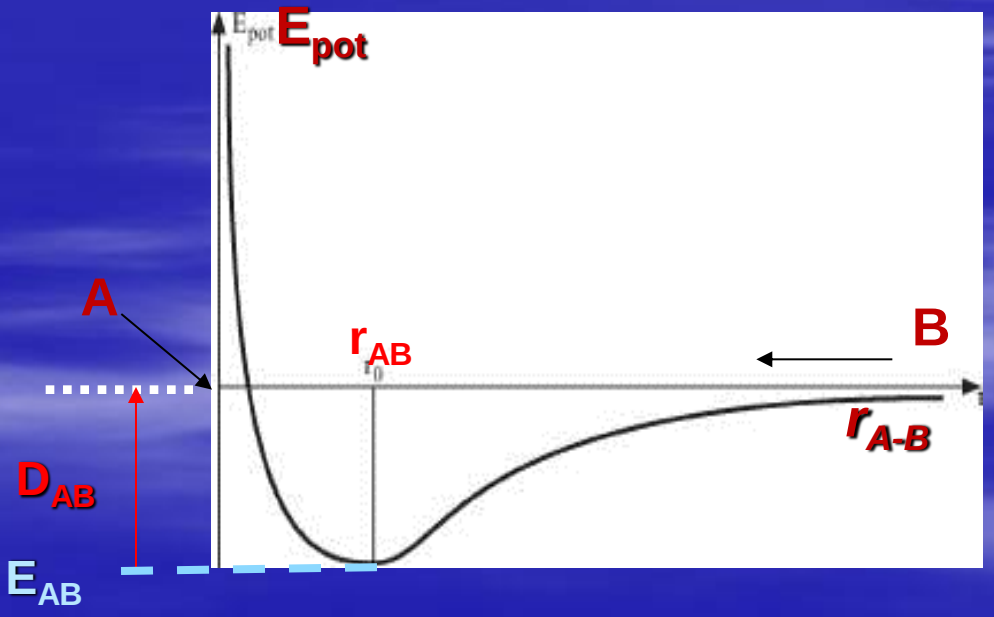
INTERPRETATION DE LA LONGUEUR ET DE L'ENERGIE DE LIAISON

Supposons qu'une liaison chimique se crée lorsque l'on rapproche 2 atomes A et B initialement à l'infini l'un de l'autre donc sans interaction (énergie de référence nulle) et mesurons l'énergie potentielle E_{pot} du système

Pour $r = r_{AB}$, l'énergie potentielle atteint un minimum, et sa valeur est l'énergie de liaison E_{AB} (énergie de dissociation $D_{AB} = - E_{AB}$).

Le minimum d'énergie définit :

- la longueur de la liaison chimique r_{AB};
- l'énergie de liaison (de cohésion) E_{AB} et l'énergie de dissociation D_{AB}.



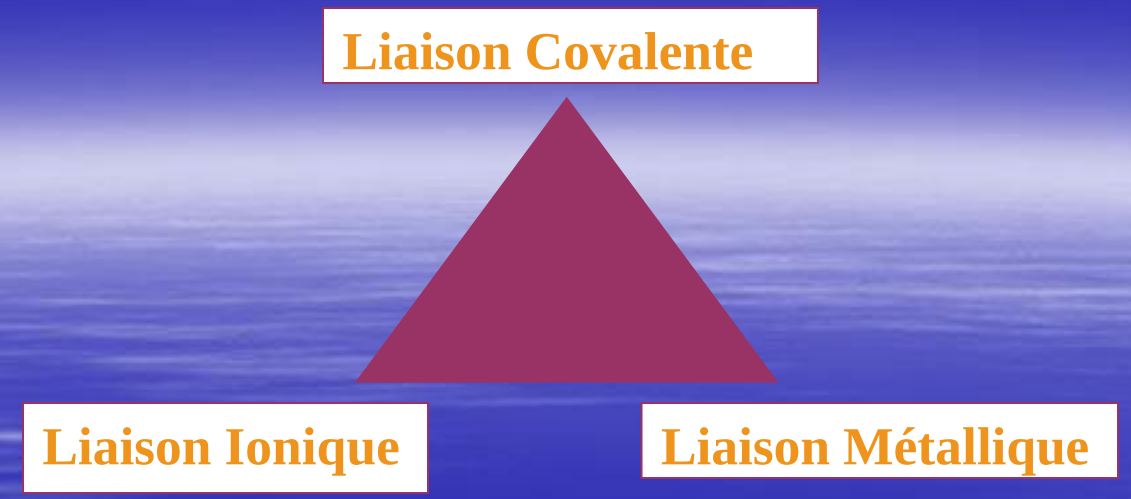
QUELS SONT LES DIFFERENTS TYPES DE LIAISONS CHIMIQUES ?

Il existe 3 types de liaisons chimiques principales (des cas limites) :

- la liaison covalente, entre éléments électronégatifs (métalloïdes), c'est une liaison dirigée entre les atomes liés;

- la liaison métallique, entre éléments électropositifs (métaux) ; c'est une liaison non dirigée ;

- la liaison ionique, entre éléments électronégatifs et éléments électropositifs ; c'est une liaison non dirigée



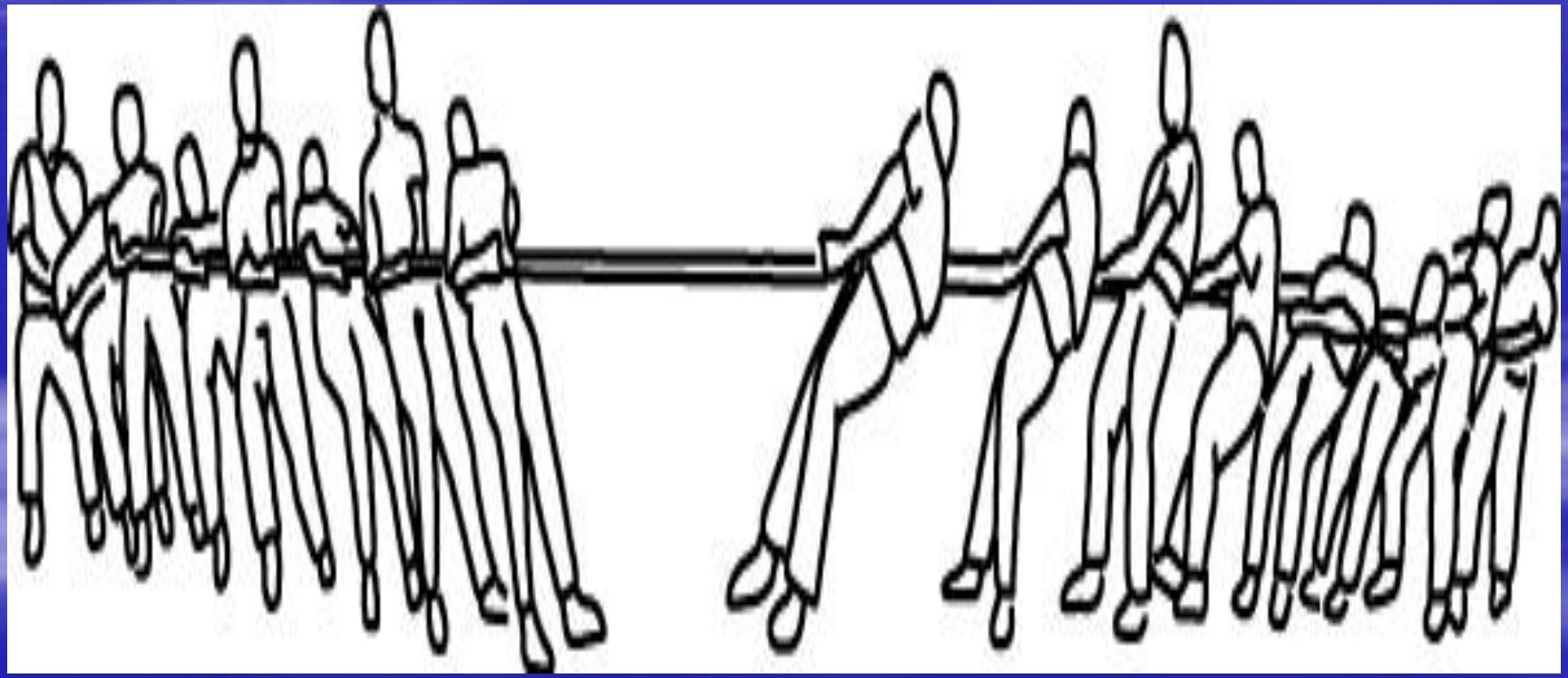
- Il existe aussi 2 types de liaisons secondaires :
  - la liaison hydrogène, c'est une liaison dirigée ;
  - la liaison de Van der Waals ; c'est une liaison non dirigée.

- **L'objectif de ce cours de S2** est de décrire ces liaisons chimiques

- Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces liaisons chimiques. Nous allons revoir les principaux modèles qui tentent de les décrire, en respectant l'ordre chronologique de leur apparition.

1ère partie

LA LIAISON COVALENTE



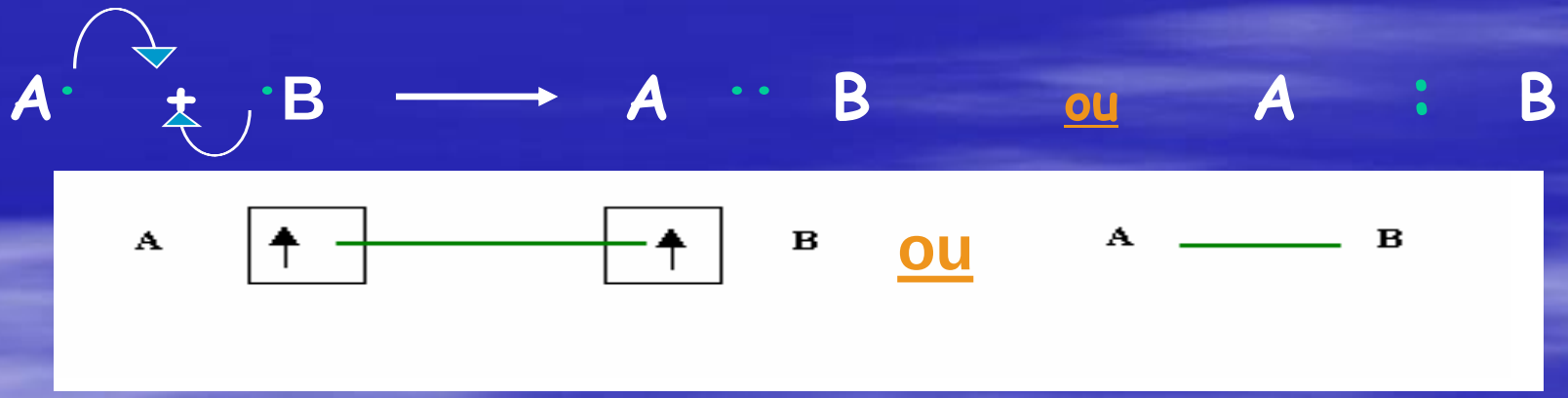
- Il est basé sur le modèle de BOHR ;

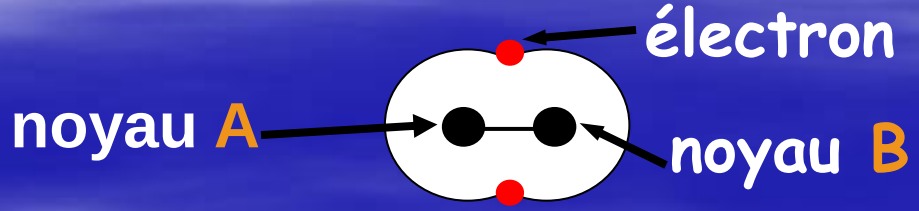
- Il est remplacé actuellement par le Modèle Quantique de la liaison chimique, mais reste utilisé par tous les chimistes pour expliquer simplement certaines propriétés chimiques.

Le modèle de Lewis est basé sur les hypothèses suivantes :

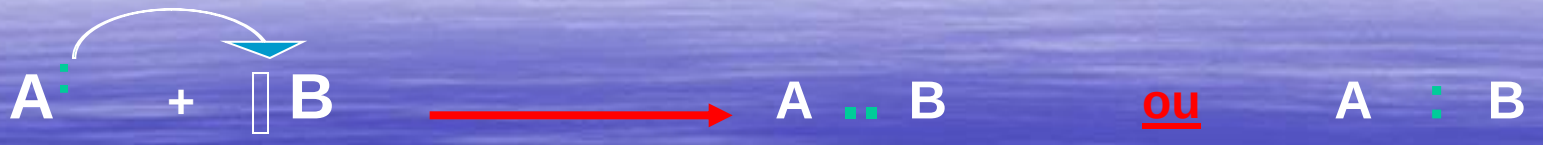
1ère hypothèse : **La** liaison chimique entre deux atomes est réalisée par la mise en commun d'un doublet d'électrons. Elle est dite liaison de covalence ou liaison covalente

Il existe 2 manières de former une liaison covalente :
1) Chaque atome (A ou B) fournit un électron célibataire, on parle alors de liaison de covalence (ou covalente) normale qu'on représente par :





2) Un atome fournit un doublet et l'autre atome le reçoit dans une case vide, on parle de liaison de covalence dative ou de liaison de coordination et les atomes portent des charges formelles :



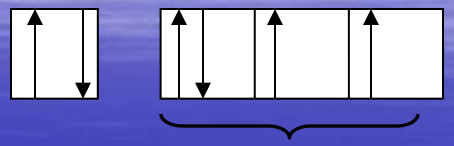
ou A^{+}——— B^{-} (charges formelles)

- Ces deux types de liaisons (normale ou dative) sont totalement identiques et indiscernables.

- Il existe seulement trois types de liaisons : Simple , Double ou Triple qu'on symbolise respectivement par 1, 2 ou 3 traits :

2ème hypothèse : Seuls les électrons de valence peuvent contribuer à la liaison chimique.

Exemple : S (Z = 16) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2 3p^4$

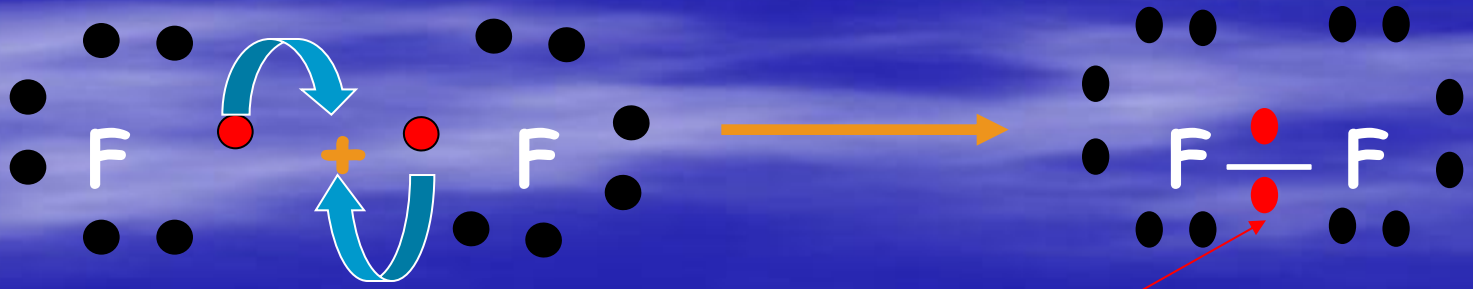


Couche périphérique (de valence) → (2+4=**6** électrons de valence)

3ème hypothèse : La règle de l'octet (et du duet pour l'atome H) est respectée.

Exemple : la molécule F_2 Z(F) = 9

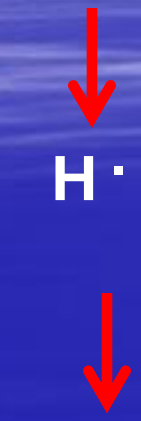
$_9F$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$ (7e de valence)



On distingue les doublets liants (ou de liaison) et les doublets non-liants (ou libres, ou n).

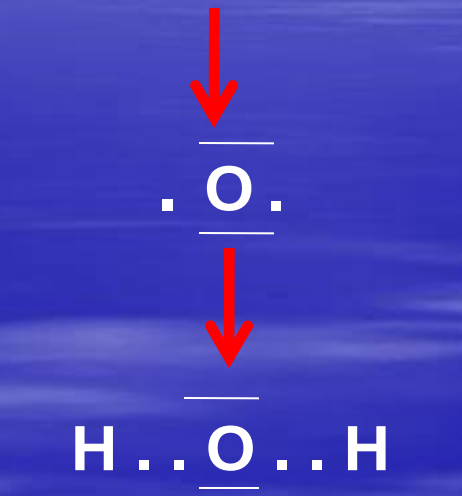
D’autres exemples :

$_{1}H$: $1s^1$



$_{9}F$: [He] $2s^2\ 2p^5$

$_{8}O$:[He] $2s^2\ 2p^4$



Cependant la règle de l'octet n'est respectée que pour les atomes de la 2ème période de la T.P. rencontrés fréquemment c'est-à-dire : $_{6}C$, $_{7}N$, $_{8}O$ et $_{9}F$.

Pour les atomes des périodes $n \geq 3$ ($Z \geq 11$), apparaissent les sous-couches d ce qui permet d'envisager des nouveaux états de valence (on parle parfois d'hypervalence) :

la valence maximale est désormais égale au nombre d'électrons de la couche externe.

Exemple :

$_{16}S$: [Ne] $3s^2\ 3p^4\ 3d^0$

H_2S (valence 2) SF_4 (valence 4) , SF_6 (valence 6)

4ème hypothèse : **Dans le cas d'un ion moléculaire, la charge est placée formellement sur l'atome central.**

Exemple : Ion carbonate CO_3^{2-}

L'atome de carbone de structure électronique :

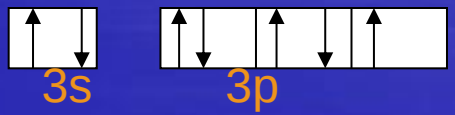
$_6C$: $\mathbf{1}s^2\mathbf{2}s^2\mathbf{2}p^2$ (ou $_6C$: **[He]** $\mathbf{2}s^2\mathbf{2}p^2$) récupère formellement les deux charges négatives pour avoir 6 électrons de valence.

Remarque : On verra que cela reviendra à faire l'attribution des charges suivant l'électronégativité des atomes.

II- NOTION DE VALENCE . EXCITATIONS DES ATOMES

- La valence d'un atome : c'est le nombre de liaisons chimiques que cet atome est susceptible de faire ce qui correspond le plus souvent au nombre d'électrons célibataires présents sur la couche de valence de l'élément étudié (n° de la colonne de la Table Périodique).

Exemple : **Cl (Z = 17) : [Ne] $3s^2 3p^5$**



Couche périphérique (**7** ē de valence)

- Un élément chimique peut avoir plusieurs valences.

Exemple :

- L'atome de phosphore peut avoir deux valences : 3 et 5.

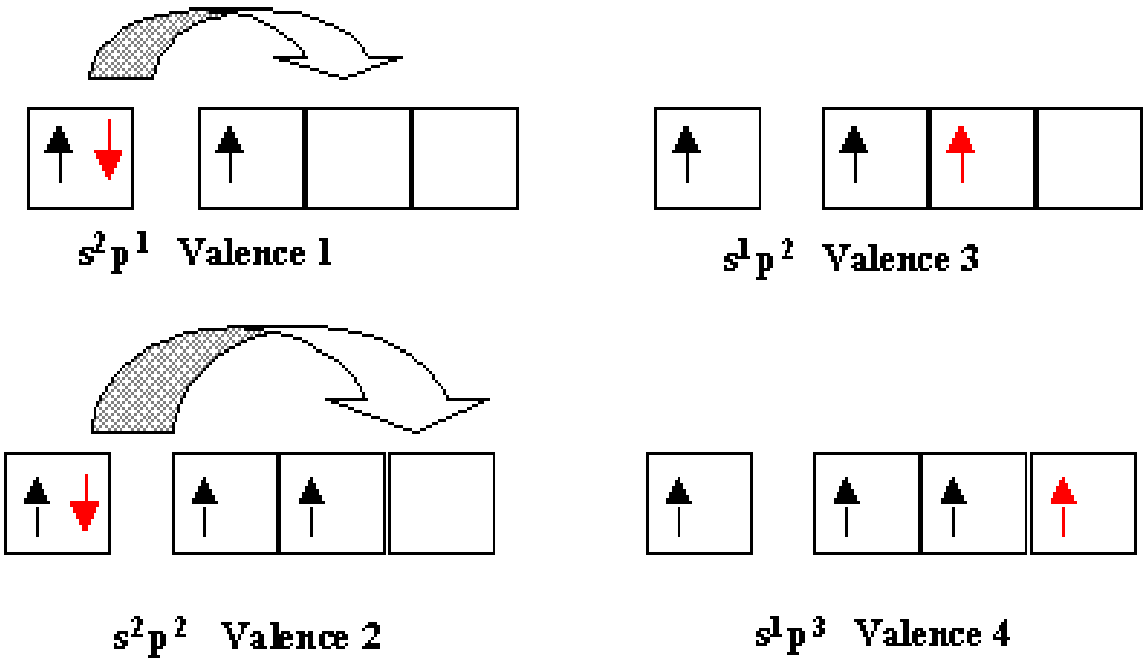
P (Z = 15) : [Ne] $3s^2 3p^3$ ($3d^0$)

- L'atome d'iode peut avoir les valences : 1, 3, 5 et 7.

I (Z = 53) : [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^5$ ($5d^0$)

-La valence d'un atome peut être modifiée par l'utilisation des niveaux excités, ce qui facilitera la formation des liaisons désirées.

Dans les exemples suivants on représentera uniquement la couche de valence d'un atome $_{Z}X$:

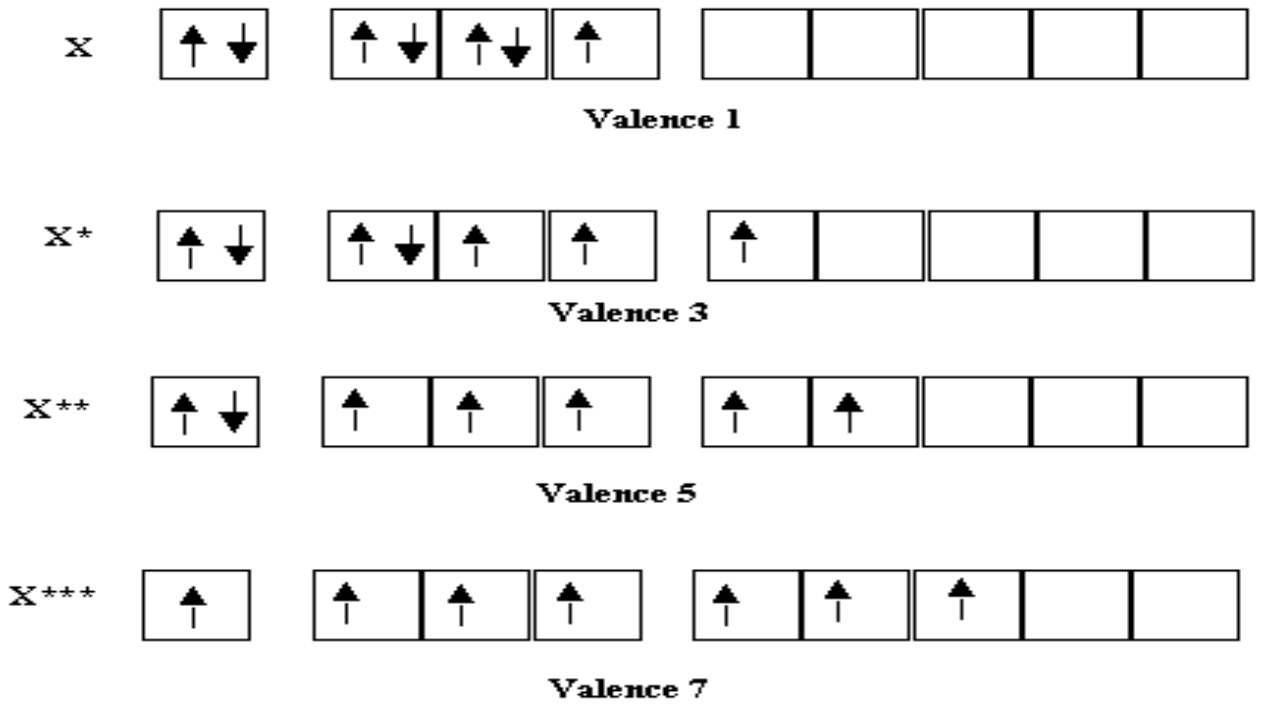


- Un autre grand type d'excitation consiste à faire intervenir un niveau vide de la couche de valence (le plus souvent des cases p ou d), on parle dans ce cas d'expansion de la couche de valence.

Exemple des halogènes

Les halogènes (excepté le Fluor) : A l'état fondamental ils ont pour valence 1, mais il leur est possible d'acquérir les valences 3, 5 et 7 par des excitations successives sur leurs niveaux d.

Exemple : Cl (Z = 17) : [Ne] $3s^2 3p^5 (3d^0)$

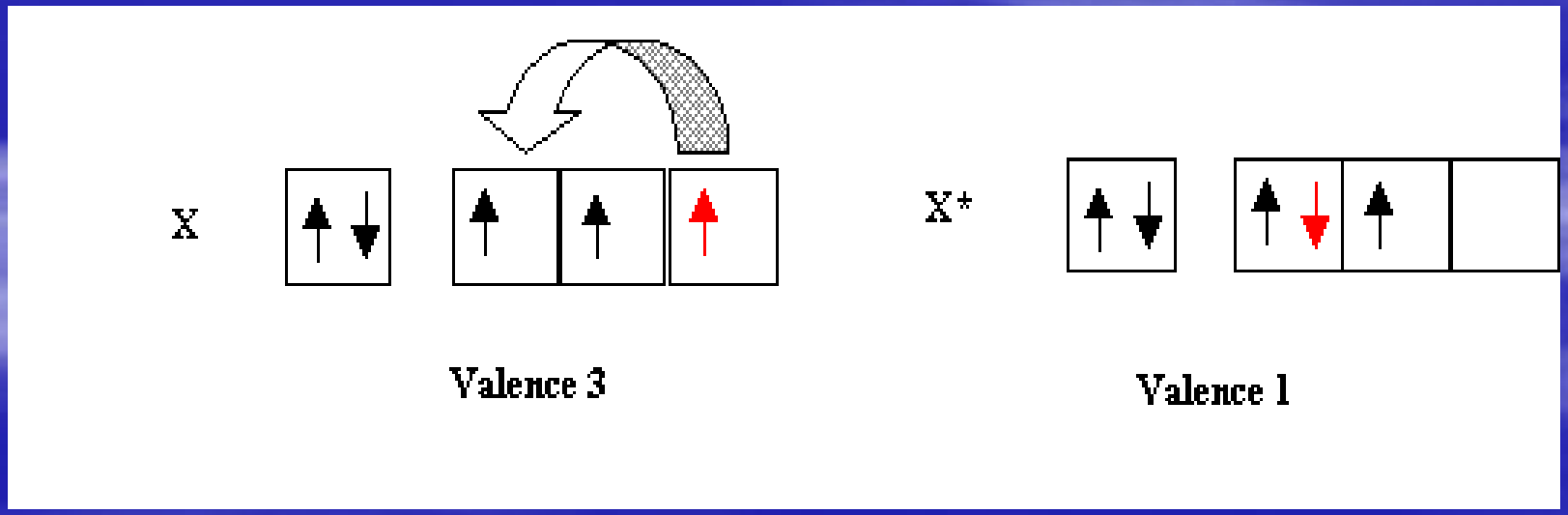


Remarque : Les états excités sont signalés par des étoiles (*) **placées en exposant**. Le nombre d'étoiles correspond au nombre d'excitations.

- L'excitation de la couche de valence peut être aussi par diminution de la valence, on parle de contraction de la couche de valence (c'est le cas de l'oxygène, de l'azote par exemple)

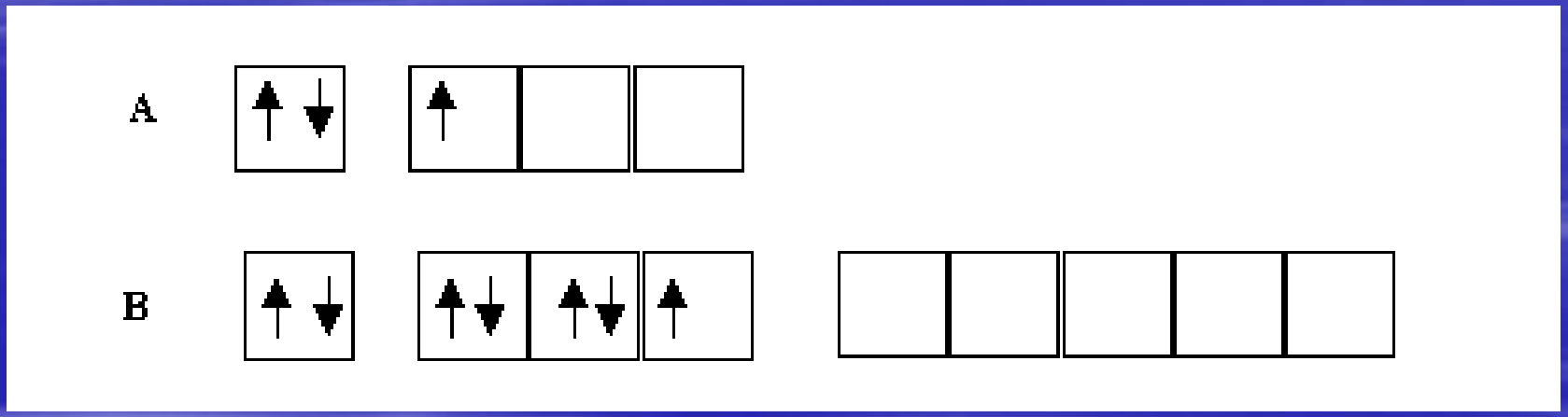
Exemple: Atome d'azote

$_{7}$**N : [He] 2s^{2}2p^3**



III- CONSTRUCTION DES SCHÉMAS MOLÉCULAIRES DE LEWIS

Supposons qu'il existe une molécule (tout à fait hypothétique) de formule AB, entre deux atomes A et B de configurations électroniques de valence respectives :



- B possède un niveau d accessible, alors que A élément de la 2ème période n'en possède pas ;
- Le principe de construction consiste à associer les deux atomes par la création de liaisons de covalence (normales et/ou datives) entre eux.

- Il y a généralement plusieurs méthodes pour arriver au résultat. Bien souvent ces voies différentes conduiront à des schémas de Lewis moléculaires parfaitement identiques. Parfois deux voies conduiront à des schémas de Lewis moléculaires différents, on parlera alors de formes mésomères différentes.

.

Dans cet exemple on peut envisager les démarches suivantes :

- 1ère démarche :

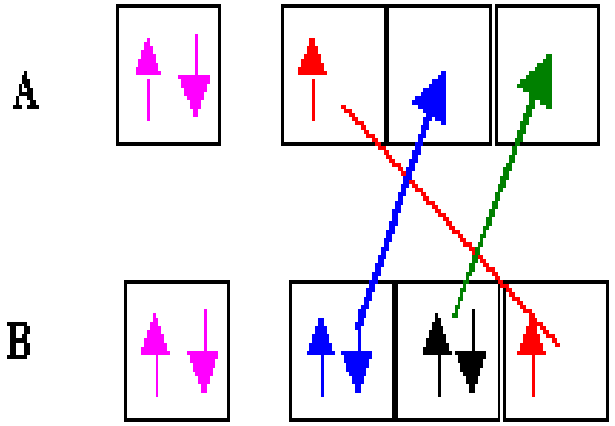


Schéma de Lewis moléculaire
" cases quantiques "

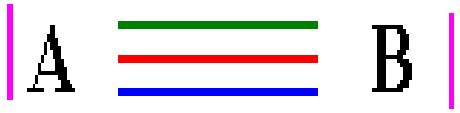
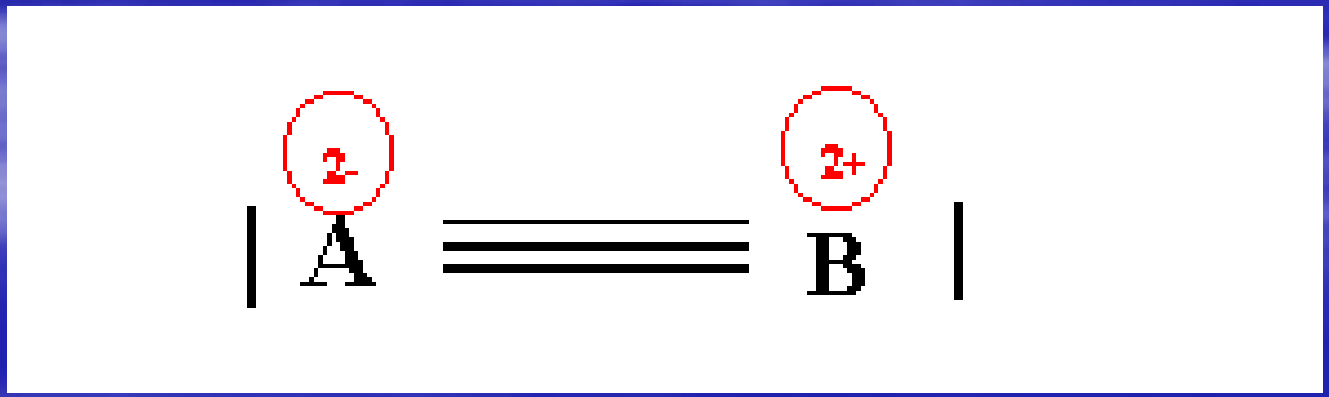


Schéma de Lewis moléculaire "standard"

Notion de charges formelles

- On constate qu'à cause des liaisons datives l'atome B a "donné" 2 électrons à l'atome A. L'atome B a donc "perdu" 2 électrons, et porte donc 2 charges positives. Inversement l'atome A a reçu 2 électrons et porte donc 2 charges négatives.

En réalité ces charges sont fictives et n'existent que sur le papier, mais on ne doit pas oublier de les faire figurer sur le schéma de Lewis moléculaire.



-Une autre façon de retrouver ces charges formelles à partir du schéma de Lewis moléculaire "standard" : comparer pour chaque atome le nombre d'électrons avant et après avoir fait les liaisons .

Remarques:

- Dans le cas d'un ion moléculaire, la charge est formellement placée sur l'atome central.

Exemple : l'ion carbonate CO_3^{2-} : l'atome de carbone de structure électronique $1s^2$ $2s^2$ $2p^2$ récupère formellement les deux charges négatives pour avoir 6 électrons de valence.

- Si on a des problèmes pour voir ces charges formelles (q) une règle simple permet leur calcul à priori :

$$q_i = n_i - l_i - 2e_i$$

n_i = nombre d'électrons de la couche de valence de l'atome i considéré dans son état normal isolé.

l_i = nombre de liaisons formées par l'atome i considéré dans la molécule étudiée.

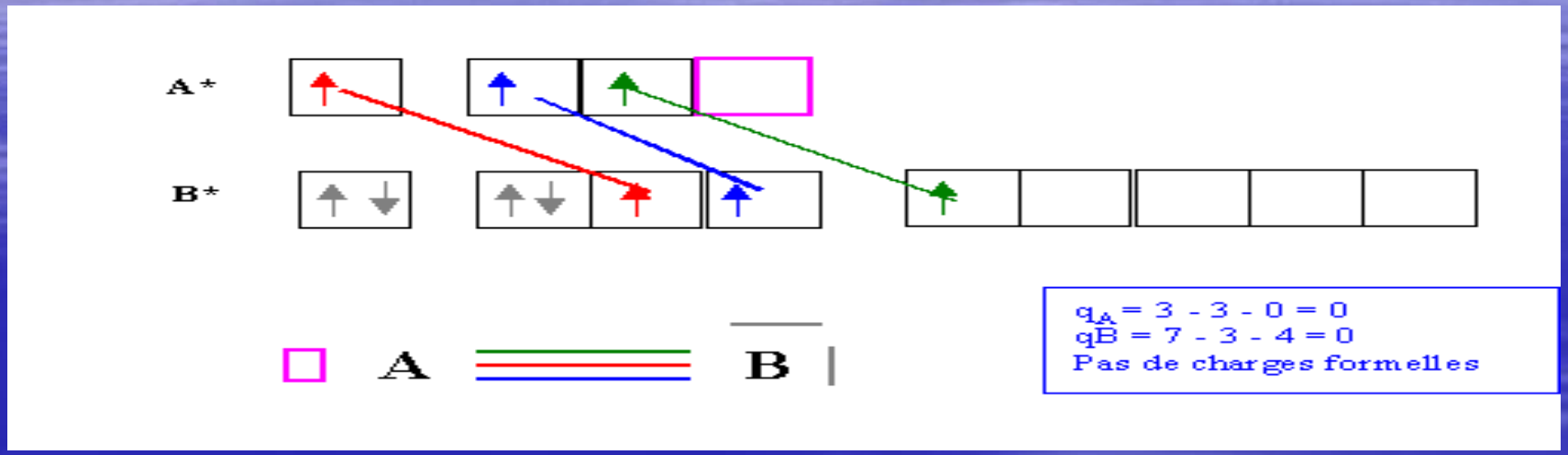
e_i = nombre de doublets libres pour l'atome i considéré dans la molécule étudiée (1 électron célibataire est compté ½ doublet).

Par exemple pour la molécule AB hypothétique :

$q_A = 3 - 3 - (2x1) = -2$ et $q_B = 7 - 3 - (2x1) = +2$

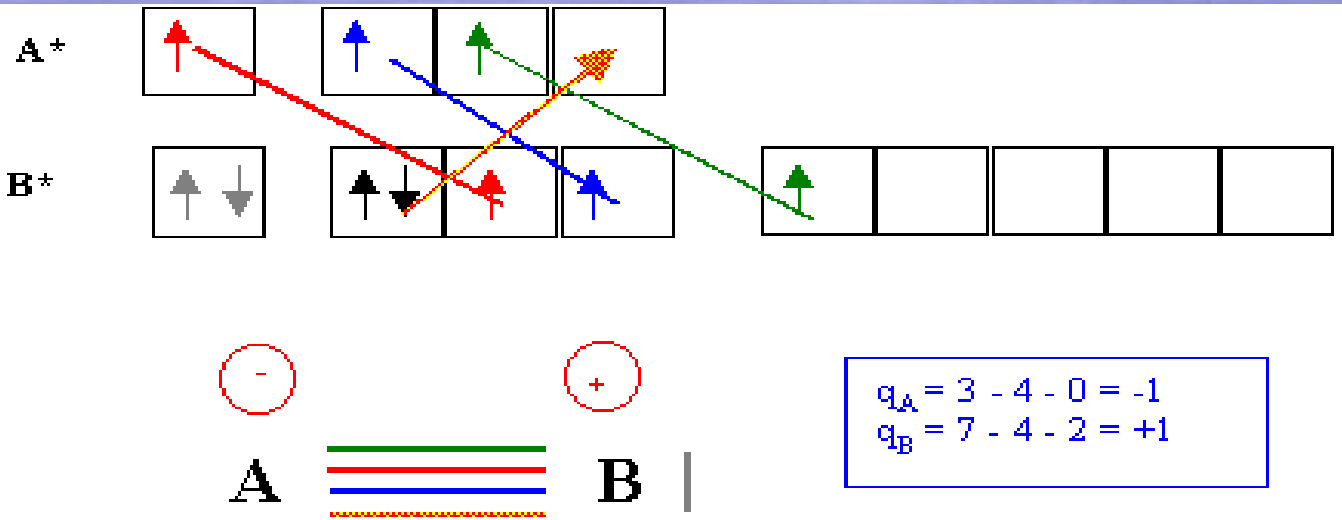
- 2ème démarche :

On peut envisager la démarche suivante faisant intervenir des états excités :



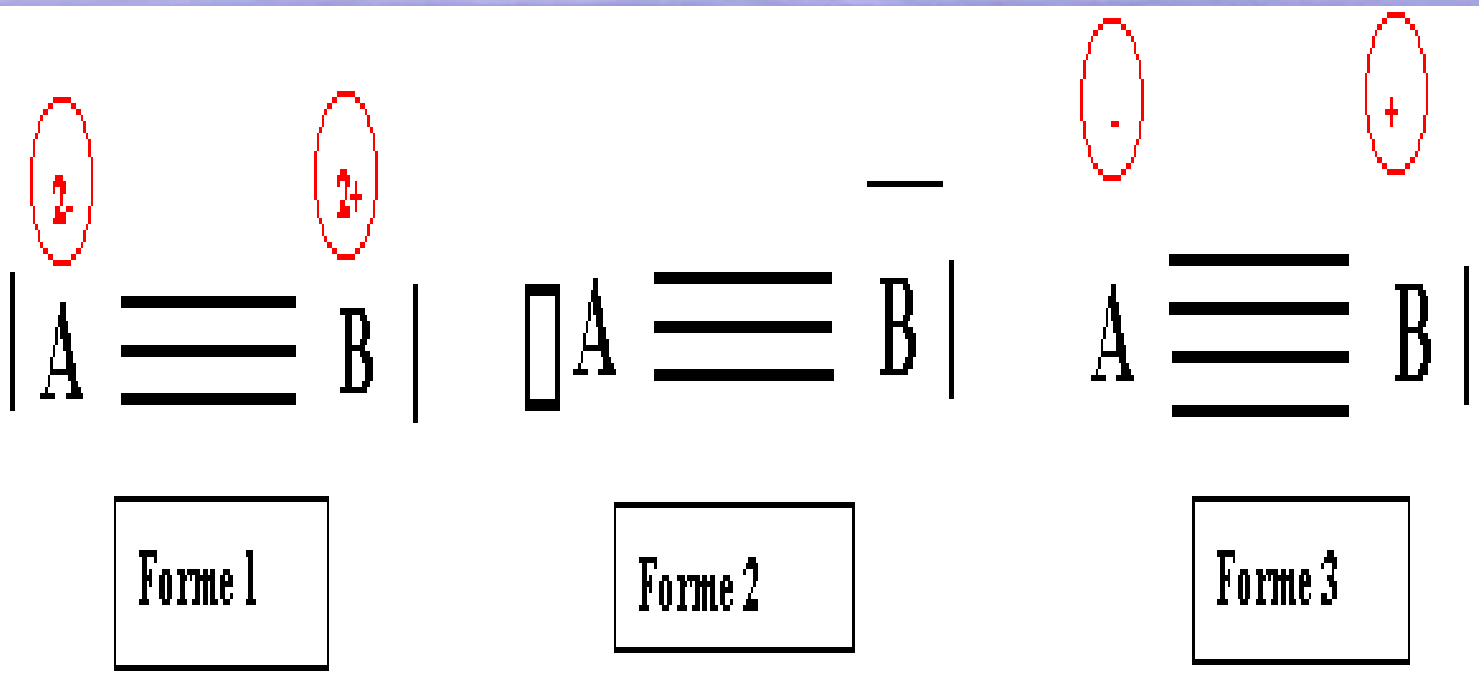
Remarque : Par convention on représente les cases quantiques vides des niveaux p, mais jamais les cases quantiques vides des niveaux d (car il y en aurait trop !). Cela ne signifie pas que les cases quantiques vides de type d n'interviennent pas dans la chimie des composés (voir complexes des métaux de transition par exemple).

- **3ème démarche** : On ajoute une liaison dative au cas précédent.

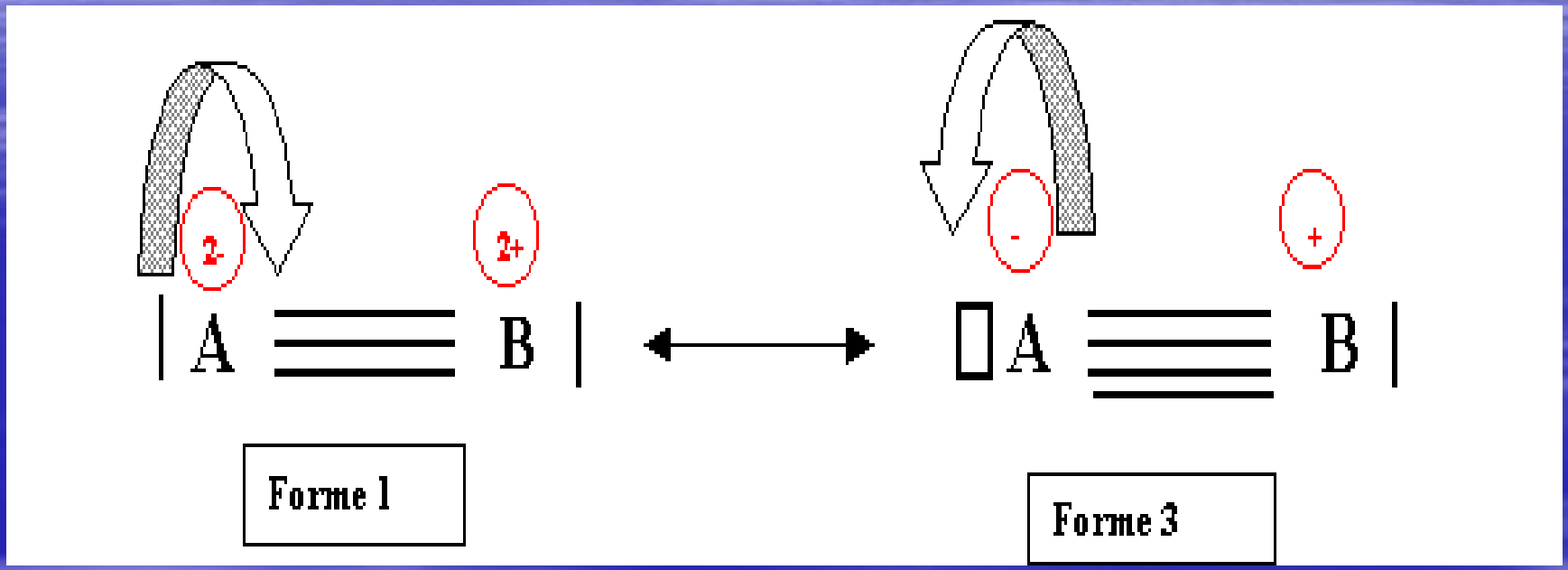


Le nouveau schéma de Lewis moléculaire obtenu comporte une quadruple liaison entre A et B. B ne possède plus qu'un doublet libre et A ne possède plus de case vide. A possède 4 électrons (soit A^-) et B en possède 6 (soit B^+).

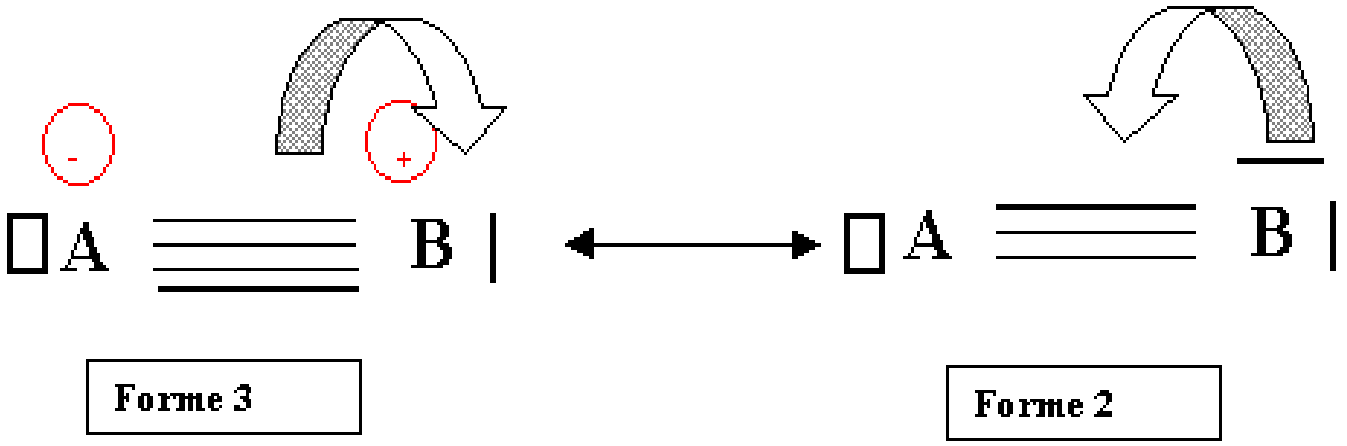
Comment choisir entre ces trois possibilités ?



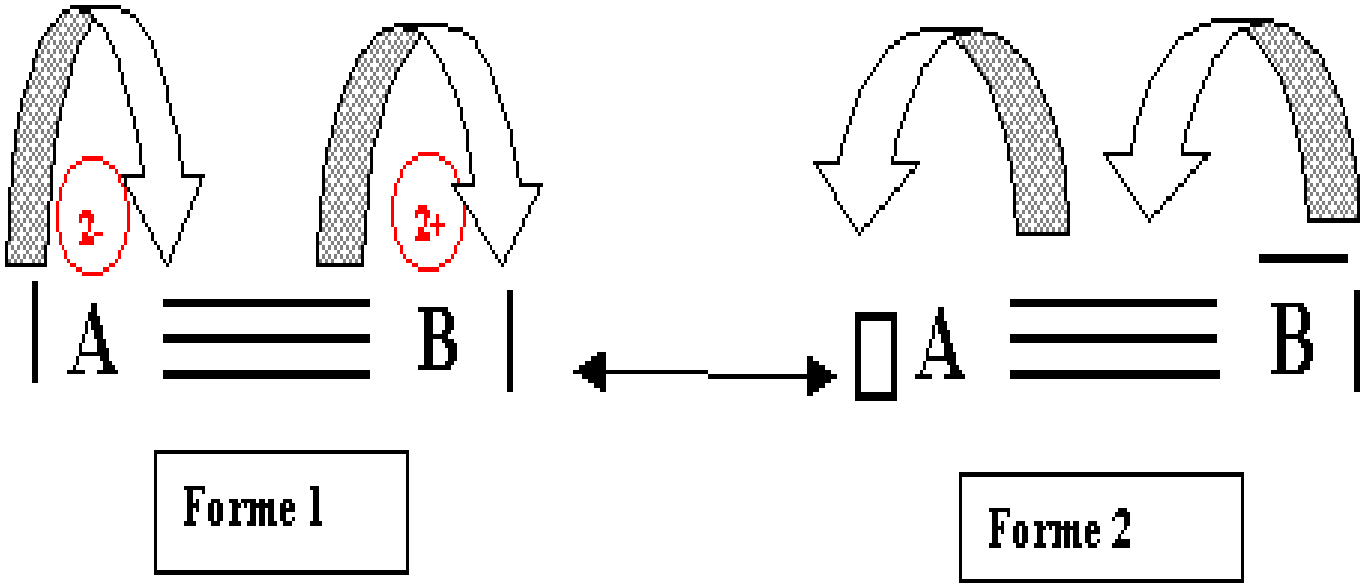
Passage de la forme 1 à la forme 3 :



Passage de la forme 3 à la forme 2 :



Passage de la forme 1 à la forme 2 :



Notion de Formes Mésomères

Les trois schémas de Lewis moléculaires peuvent donc être déduits les uns des autres par des déplacements électroniques. On dit qu'il s'agit de trois formes mésomères de la molécule AB. Ce cas de figure est fréquemment rencontré quand on a affaire à des liaisons multiples ; on parle de délocalisation des électrons.

La molécule réelle n'est parfaitement décrite par aucune de ses formes mésomères. Chaque forme mésomère peut être utilisée pour décrire un aspect de la réactivité de la molécule, mais ne peut décrire à elle seule la totalité des propriétés chimiques de la molécule réelle.

La molécule réelle est un hybride de toutes ses formes mésomères : c'est l'hybride de résonnance. Chaque forme mésomère est une **forme limite de résonance**.

Remarque :

Les doubles flèches utilisées ( ) ne signifient pas qu'il y a un équilibre chimique entre les diverses formes comme dans une réaction chimique . Ce symbolisme signifie simplement que la molécule réelle est intermédiaire entre toutes ces formes limites. De même les déplacements électroniques utilisés pour passer d'une forme à une autre ne sont pas des déplacements réels. Ils symbolisent seulement notre ignorance de leur localisation réelle.

Quels sont les critères permettant de prévoir le poids statistique des diverses formes mésomères ?

- Toutes les formes limites n'ont pas le même pouvoir descriptif, certaines décrivent beaucoup mieux la molécule réelle que d'autres. On dit que les diverses formes n'ont pas le même poids statistique ou la même probabilité d'existence.

- Voici quelques règles simples qui permettent de classer les diverses formes limites selon leur poids statistique.

1) Il n'existe que des liaisons simples, doubles ou triples.
Dans notre exemple la forme 3 n'a aucune existence réelle, son poids statistique sera nul.

2) Les atomes C, N, O, et F doivent si c'est possible respecter la règle de l'octet. Ce critère existe encore pour les autres atomes mais il est moins important.

3) Minimum des charges formelles : la somme des valeurs absolues des nombres de charges formelles doit être minimale et les charges formelles de même signe doivent préférentiellement être portées par des atomes éloignés.

4) Le signe des charges formelles doit être en accord avec les électronégativités des éléments mis en jeu. Ainsi, s'il y a une charge formelle négative elle doit être portée par l'atome le plus électronégatif.

Remarques :

- Pour les atomes des lignes n ≥ 3 c'est le critère d'absence ou de minimum de charges formelles qui devient prépondérant.

- Plus le nombre de mésomères est important plus la délocalisation électronique est importante et plus l'édifice est stable.

IV- RECHERCHE ET REPRÉSENTATION D'UNE STRUCTURE COVALENTE

Méthode 1 (*à conseiller pour les débutants*)

- Représenter les couches de valence de chaque atome sous forme de cases quantiques,

- Chercher les atomes centraux et latéraux et leur état de valence adéquate. L'atome central est celui le plus électropositif et/ou à valence maximale ;

Exemple : l'état de valence fondamental de $_{6}C$ ($2s^2\ 2p^2$) peut se transformer en état de valence ($2s^1 2p^3$) pour expliquer les quatre liaisons que forme d'habitude l'atome de carbone.

- Symboliser les liaisons par un schéma soit de covalence, soit de coordinence ;
- Etablir un bilan de charges théoriques et attribuer pour chaque atome sa charge formelle si elle existe.

Méthode 2 (*méthode rapide, utilisée par ceux qui maîtrisent la méthode 1*)

-On décompte l'ensemble des électrons de valence de l'atome central, soit **n** ce nombre.

-Attribuer à l'atome central un nombre d'électrons correspondant à la charge **q** de l'entité étudiée (ion ou molécule). Le nombre d'électrons de valence de l'atome central sera donc : $N = n \pm q$

- On suppose que les atomes latéraux ne forment que des liaisons de covalence normale et n'utilisent que leurs électrons célibataires pour faire des liaisons :

1 électron célibataire : 1 simple liaison,
2 électrons célibataires : 1 double liaison,
3 électrons célibataires : 1 triple liaison.

- On calcule le nombre de liaisons fait par l'atome central, soit **L** ce nombre. Le nombre d'électrons utilisé par l'atome central est égal à **L** et par conséquent le nombre de ses doublets libres **e** est :

$$e = \frac{1}{2}(N - L) = \frac{1}{2}(n \pm q - L)$$

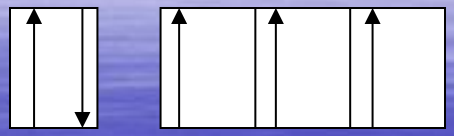
-On positionne les atomes terminaux et les atomes centraux. L'atome central est celui le plus électropositif à valence maximale et proposer une 1ère structure de Lewis hypothétique.

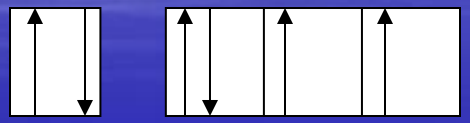
-On établit un bilan de charges théoriques et on attribue pour chaque atome sa charge formelle si elle existe.

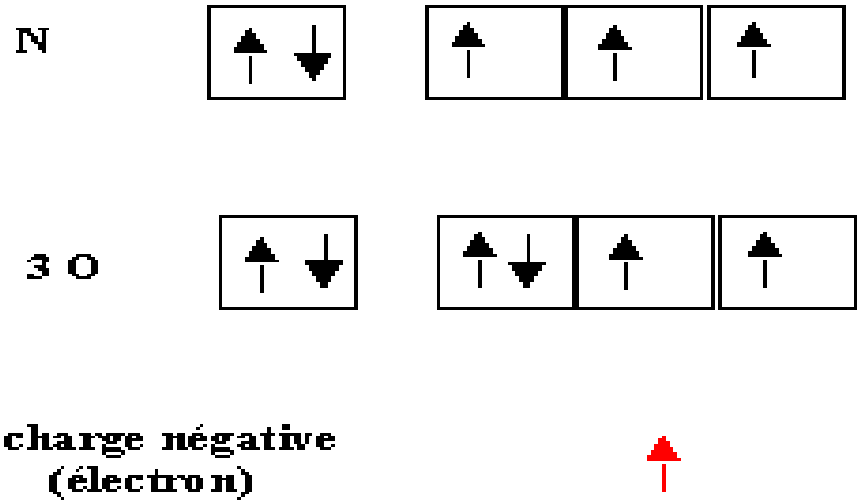
- Remarque : Avant d'appliquer une méthode on examine la molécule et éventuellement les données.

V- APPLICATIONS

- L'ion Nitrate NO_3^- : 1 N, 3 O et 1 charge négative (1 électron)

N (Z=7) : [He] $2s^2 2p^3$  v = 3

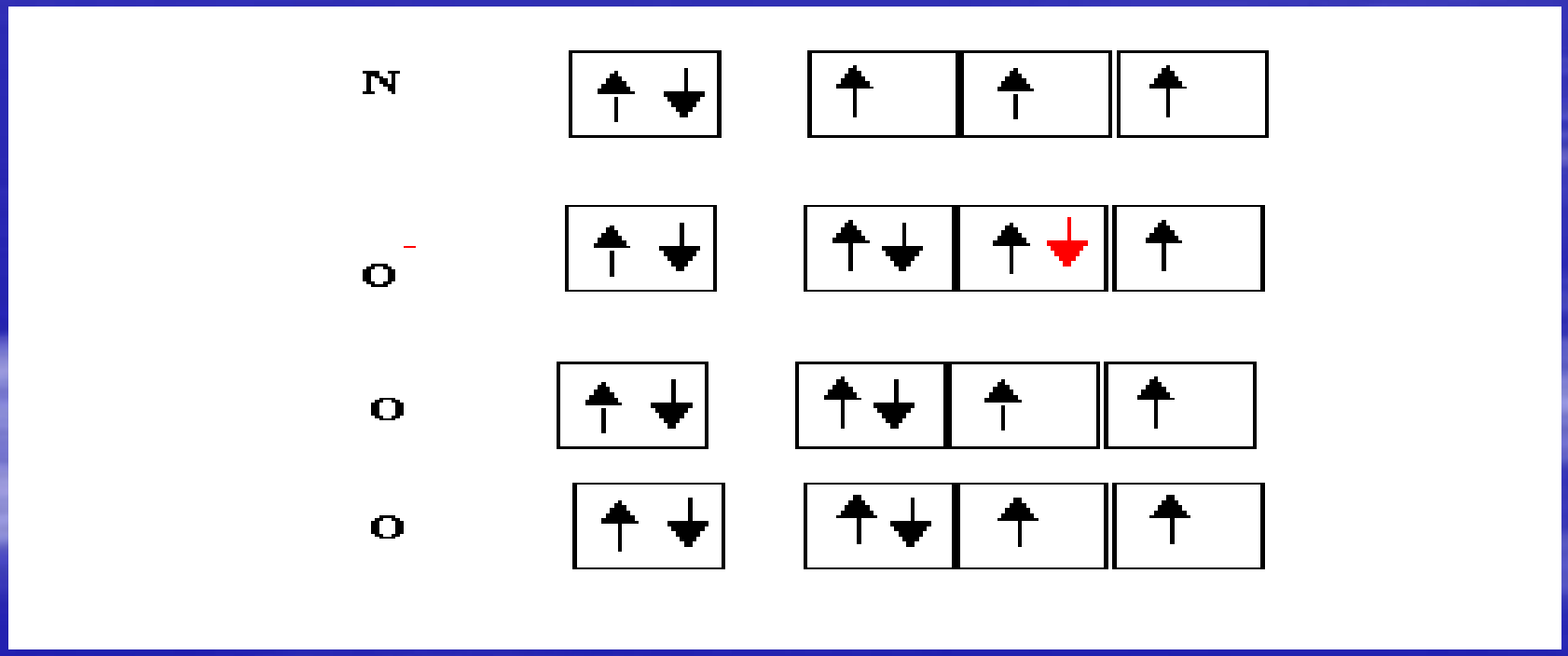
O (Z=8) : [He] $2s^2 2p^4$  v = 2



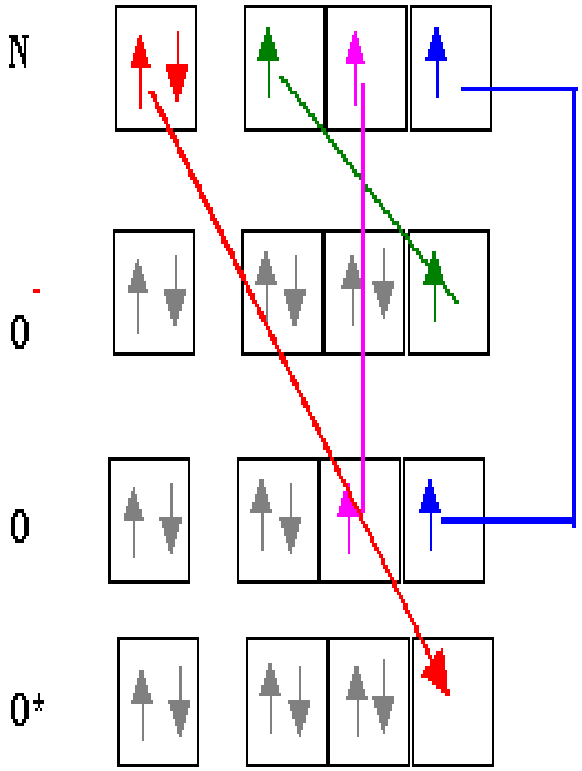
- Or, l'oxygène étant plus électronégatif que l'azote, c'est à lui qu'il vaut mieux attribuer l'électron supplémentaire

.

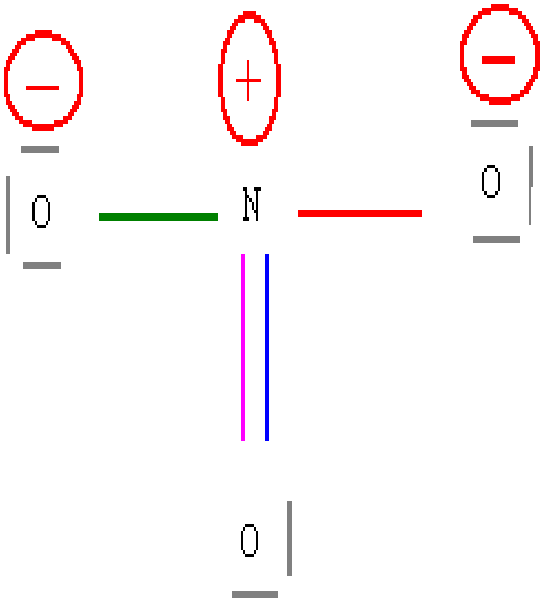
- Azote : atome central car plus électroposif et à valence supérieure.



Il nous faut maintenant construire les liaisons. L'azote étant l'atome central il devra être lié aux trois atomes d'oxygène, il possède 3 électrons célibataires alors que les oxygènes en possèdent 5. Comme le modèle de Lewis exige des appariements d'électrons il ne doit normalement rester aucun électron célibataire. Comme l'azote et l'oxygène sont des éléments de la deuxième période, ils ne possèdent pas de niveaux d et on ne peut donc augmenter leur valence par excitation. Il nous reste donc la solution de diminuer la valence d'un des atomes d'oxygène.

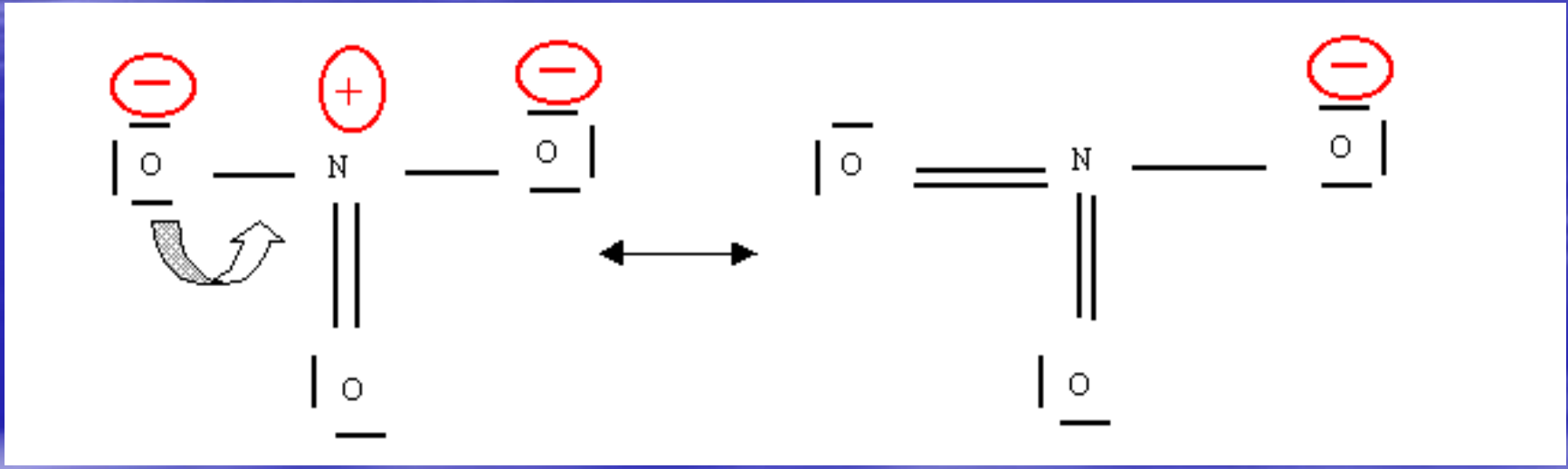


qO = 6 - 1 - 6 = -1 (O simplement lié)
qO = 6 - 2 - 4 = 0 (O doublement lié)
qN = 5 - 4 - 0 = +1



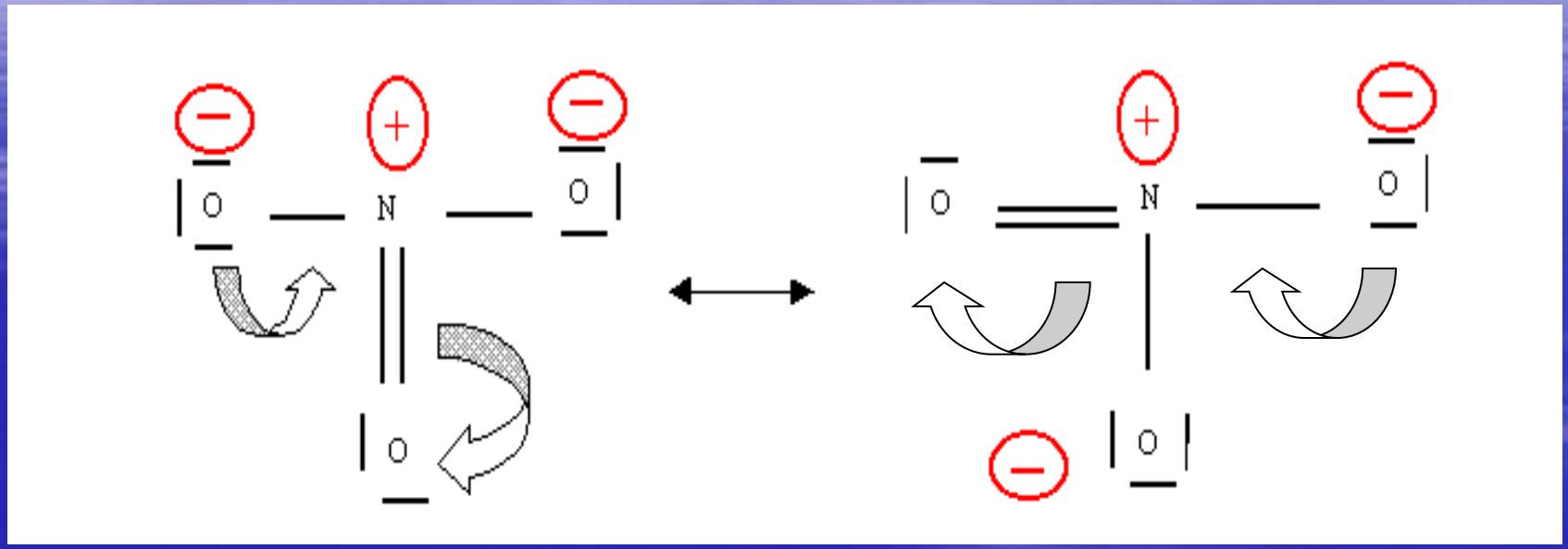
Il reste à envisager l'existence d'éventuelles formes mésomères par des déplacements électroniques.

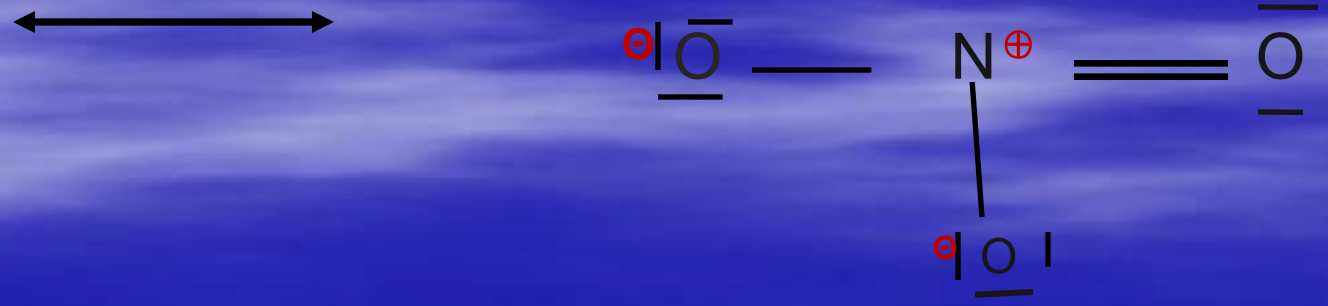
Les seuls doublets susceptibles de se déplacer sans provoquer une cassure de la liaison sont les doublets libres ou les doublets appartenant à des liaisons multiples (double, triple)..



Cette dernière forme limite est néanmoins impossible puisque dans ce cas l'atome d'azote ferait 5 liaisons ce qui lui est interdit de par son appartenance à la deuxième période.

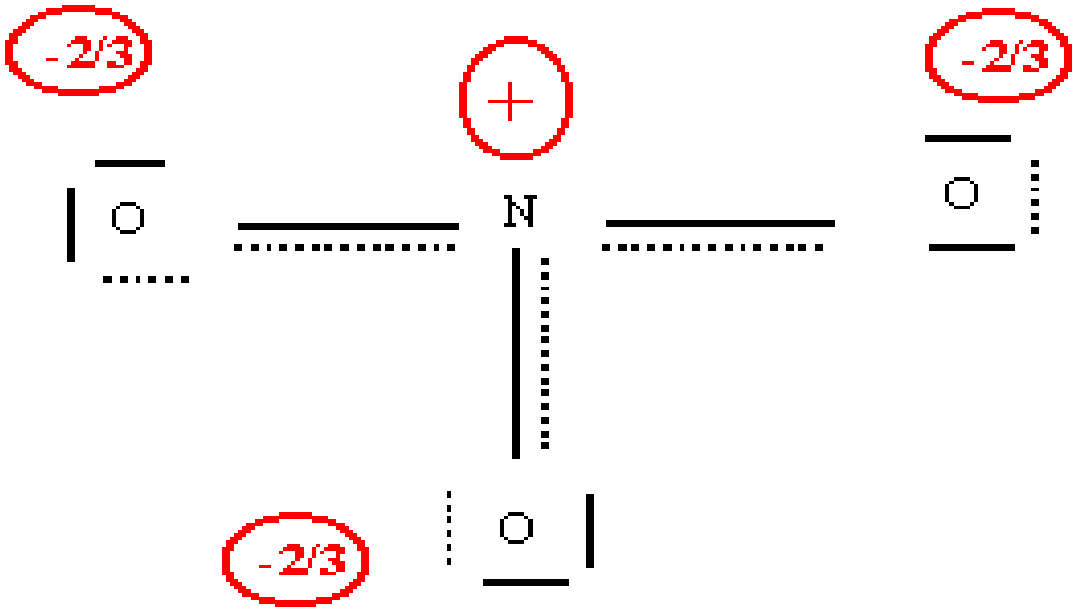
On peut avoir aussi :





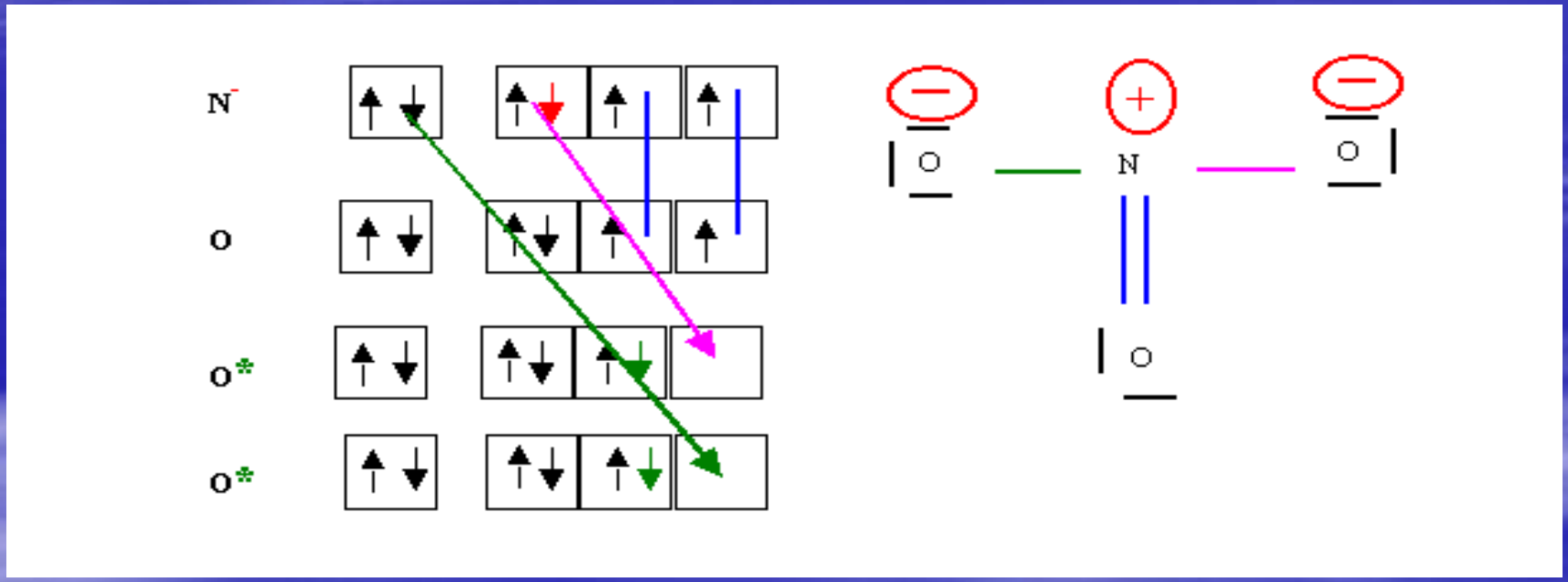
Ces trois formes **sont identiques**.

On résume souvent ces observations par le schéma suivant qui essaie d'être représentatif de la molécule réelle : hybride de résonnance.



Maintenant, il reste à vérifier que cette forme respecte bien les diverses règles énoncées plus haut.

Remarque : On aurait pu procéder par une autre manière : on attribue la charge - à N :



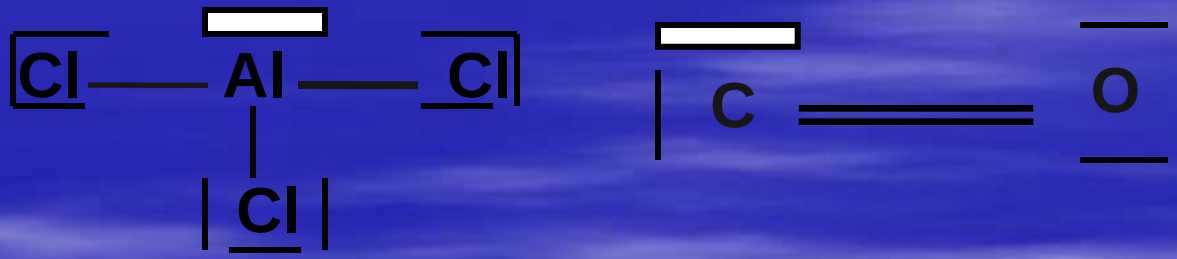
On obtient le même résultat qu'avant.

- **VI- PROPRIETES DE QUELQUES MOLÉCULES TYPES**

VI-1 Acides de Lewis

Ce sont des entités moléculaires dont l'atome central possède une case quantique vide.

Exemple : CO, $AlCl_3$

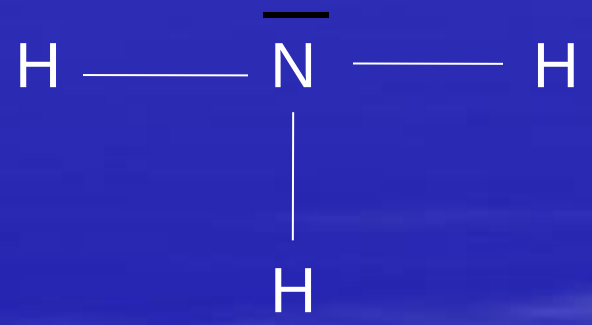


Les acides de Lewis sont **des électrophyles** car ils sont avides d'électrons (pour compléter leur couche de valence).

VI-2 Bases de Lewis

Toute molécule dont l'atome central possède un doublet libre, sera appelée base de Lewis.

Exemple : NH_3, H_2O



- Les bases de Lewis sont au contraire **des nucléophyles** à cause de leur affinité pour les charges positives (noyaux).

- Les bases de Lewis font facilement des **liaisons datives** avec les acides de Lewis. Ce type de réactions peut expliquer les réactions acido-basiques classiques et la formation des complexes chimiques.

VI-3 Les radicaux

Ce sont des molécules qui possèdent un nombre impair d'électrons célibataires sur leur couche de valence autrement dit un électron célibataire. Ce dernier est symbolisé par un point.

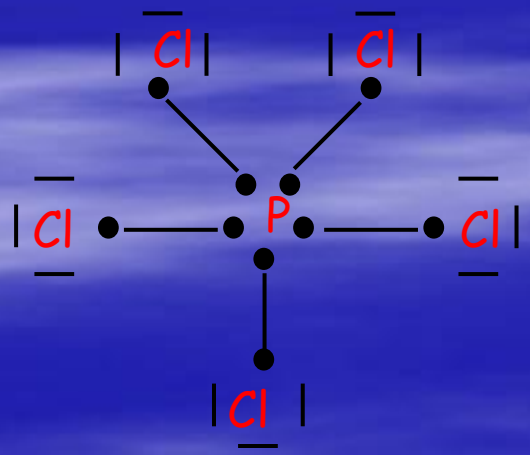
Exemple : NO

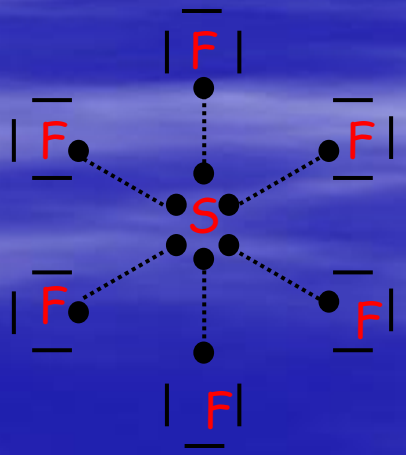
Les radicaux sont généralement **très instables** et **très réactifs**. On remarque aussi que les atomes isolés sont dans leur grande majorité des radicaux. Ils sont donc instables et ont tendance à former des molécules afin de se stabiliser.

VII- LIMITES ET INSUFFISANCES DU MODÈLE DE LEWIS

En fait, la règle de l'octet qui présente la base du modèle de Lewis présente de très graves faiblesses, car elle n'envisage jamais l'entrée en jeu des orbitales d.

Ainsi les molécules PCl_5 et SF_6, sont très stables du point de vue chimique ; le phosphore se trouvant entouré par 10 électrons et le soufre par 12 électrons. Ces deux molécules ne respectent pas la théorie de Lewis.





Aussi le modèle de Lewis se trouve-t-il incapable d'expliquer, par exemples, pourquoi les quatre liaisons de CH_4 sont identiques ou l'existence de l'ion moléculaire H_2^+ (liaison assurée par un seul électron) ou le paramagnétisme de O_2.

Le modèle des orbitales moléculaires apportera un certain nombre de réponses à ces questions.

VIII- CONCLUSION

Le modèle de Lewis ne permet pas d'expliquer toutes les propriétés moléculaires, il est beaucoup trop "simpliste" pour cela. Un modèle beaucoup plus complexe appelé **Modèle Quantique** à été développé qui rend mieux compte de la réalité moléculaire.

Mais avant d'entamer l'étude du Modèle Quantique, nous allons aborder une théorie qui nous permettra de déterminer la géométrie des molécules : **la théorie ou modèle V.S.E.P.R**.