

# CHAPITRE I :

## LA LIAISON CHIMIQUE

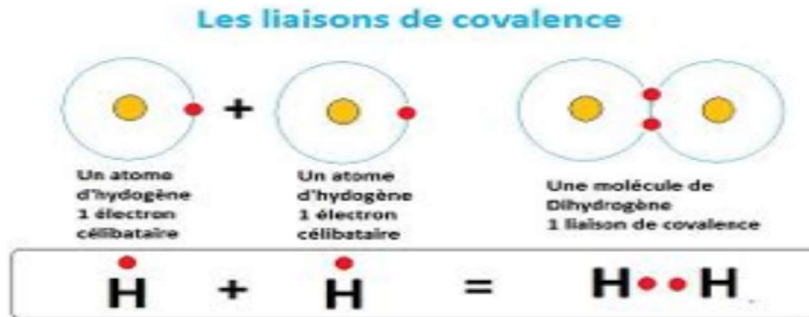
### Définition

1. La règle de l'octet
  - Exception de la règle de l'octet
2. Les liaisons chimiques
3. Les représentations de Lewis et Kekulé :
4. Théorie de l'hybridation
5. Méthode VSEPR

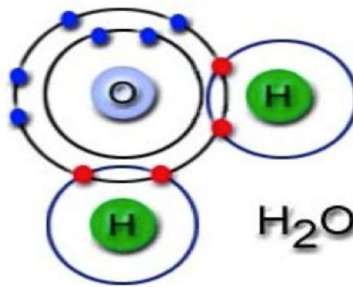
## Introduction

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

- **Molécule homonucléaire H-H**



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



## Type de liaisons

On distingue deux types de liaisons :

- *Les liaisons chimiques :*

Elles donnent naissance à une nouvelle entité chimique. Cette liaison est très forte (énergie de liaison), de plusieurs électrons Volt.

Ex : H (gaz) et O (gaz) donnent de l'eau  $H_2O$  (liquide).

- *Les liaisons physiques :* devoir (voir la fin du cours)

## 1- Principe : Règle de l'octet

On a remarqué que certains gaz (Ne, Ar, Kr, Xe) ont tous, sur leur couche périphérique, 8 électrons et sont chimiquement inertes. Et, dans leurs diverses combinaisons, les atomes ont tendance à acquérir la configuration électronique du gaz rare le plus voisin c'est-à-dire à avoir 8 électrons sur leur couche périphérique.

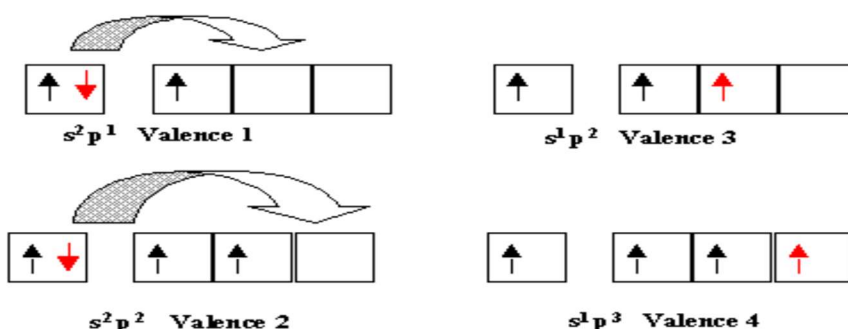
< 8 e<sup>-</sup> : la molécule réagit. Les atomes réagissent pour obtenir ces 8 électrons

soit par : perte ou gain d'électrons : **liaison ionique**, mise en commun d'électrons : **liaison covalente**, cas intermédiaires (covalent + ionique), **liaison métallique**.

## Classification périodique réduite

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

- Exception de la règle de l'octet
  - a) En tête du tableau périodique ; l'hydrogène (Z=1) et le lithium (Z=3) n'auront que deux électrons dans leur configuration électronique la plus stable.
  - b) Exemple : Le Bore ( $2s^2 ; 2p^1$ )



c) Dans le cas des éléments ayant le nombre quantique  $n \geq 3$ , les orbitales atomiques nd peuvent intervenir et permettre d'avoir plus de huit électrons dans la couche de valence. Par exemple dix électrons pour l'atome du phosphore dans  $\text{PCl}_5$ , douze électrons pour l'atome du soufre dans  $\text{SF}_6$ . Pour envisager une pentavalence ( $\text{PCl}_5$ ) ou hexavalence ( $\text{SF}_6$ ), un réarrangement de ( $\text{P} : 3s^2 3p^3$  ;  $\text{S} : 3s^2 3p^4$ ) permet d'obtenir ( $\text{P} : 3s^1 3p^3 3d^1$  ;  $\text{S} : 3s^1 3p^3 3d^2$ ).

## 2. Les liaisons chimiques

### 2.1 La liaison covalente

#### a) La liaison covalente simple.

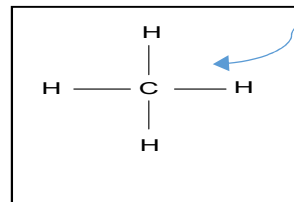
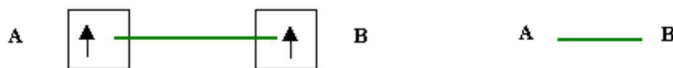
Elle est obtenue grâce à la mise en commun d'électrons apportés par deux atomes. Chaque atome fournit un électron de valence.

Exemple

$H_2,$

$F_2,$

$HCl, CH_4$



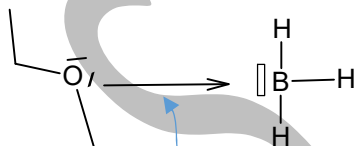
La liaison covalente

### b) La liaison covalente multiple.

Deux atomes peuvent s'unir entre eux par plusieurs liaisons simultanément, on parle alors de liaisons multiples. Il existe trois types de liaisons  
liaison simple A-B, exemple  $O_2$   $O=O$   
liaison double  $A=B$   $C_2H_4$   $H_2C=CH_2$   
et liaison triple  $A\equiv B$   $N_2$   $N\equiv N$   
qu'on symbolise par des traits.

### c) La liaison covalente dative (liaison covalente de coordination).

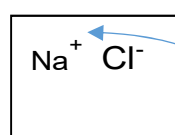
Lorsqu'une liaison se forme entre deux atomes et que les deux électrons proviennent du même partenaire, la liaison est dite dative.



La liaison dative

## 2.2 La liaison ionique:

Les métaux alcalins (Li, Na, K) perdent facilement leur seul électron périphérique s pour former un cation et acquérir la configuration du gaz rare le plus proche pour la même raison (règle de l'octet), les halogènes (F, Cl, Br, I) captent naturellement un électron ainsi les ions par exemple :  $Na^+ Cl^-$  s'associent par attraction électrostatique pour former « une liaison ionique ».



La liaison ionique

### 3. Les représentations de Lewis et Kekulé :

#### 3.1 Les structures de Lewis :

L'écriture des structures dites de Lewis permet la localisation des électrons. Les électrons de valence d'un atome sont représentés par un seul point et les électrons non partagés (doublets non liants) par deux points (..).

#### 3.2 Les structures de Kekulé:

les structures de Kekulé sont plus simples à figurer : les deux électrons d'une liaison covalente sont représentés par un trait (-). Les électrons doublets non liants sont notés d'un trait simple à côté de l'atome.

Structure électronique	Électrons de valence	Structures de
$1s^1$	H·	Lewis
$1s^2, 2s^2, 2p^2$	·C·	
$1s^2, 2s^2, 2p^4$	·Ö·	Kékulé
$1s^2, 2s^2, 2p^3$	·N·	

$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H} \cdot \cdot \text{C} \cdot \cdot \text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H} \cdot \cdot \text{C} \cdot \cdot \ddot{\text{O}} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\text{H} \cdot \cdot \text{C} \cdot \cdot \text{N} \cdot$
Méthane	Formaldéhyde	Acide cyanhydrique
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H} - \text{C} = \ddot{\text{O}} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\text{H} - \text{C} \equiv \text{N}$

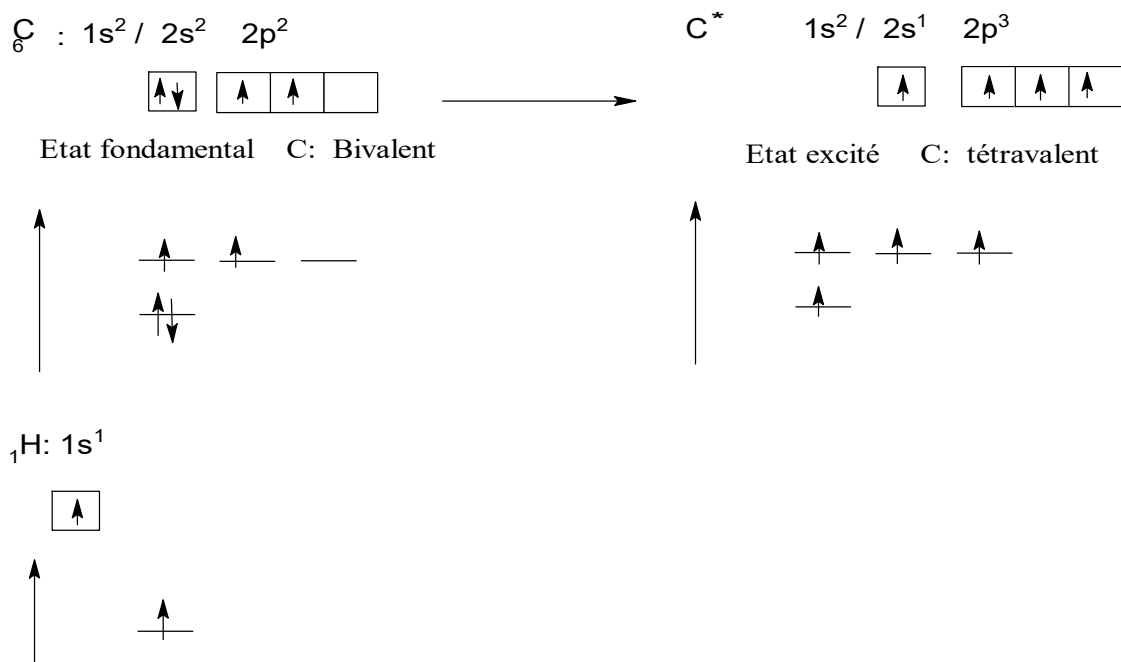
### 4. Théorie de l'hybridation

Une molécule contenant plus de deux atomes présente une géométrie bien déterminée. Les liaisons forment entre elles des angles bien définis et suivent certaines règles préétablies par la théorie des orbitales moléculaires.

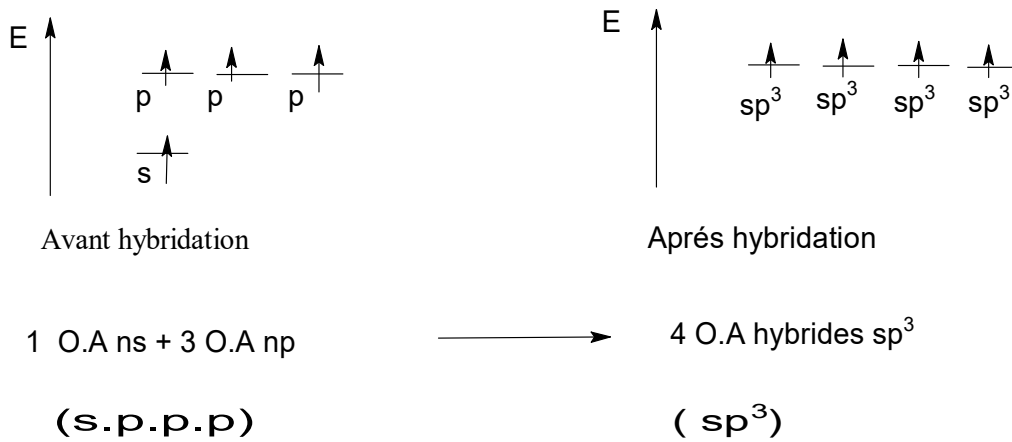
#### 4.1 Hybridation tétragonale ou $sp^3$

La théorie de l'hybridation permet d'expliquer la molécule de  $\text{CH}_4$ . L'atome de carbone est le centre de la molécule de  $\text{CH}_4$ .

L'atome de carbone possède 4 orbitales de valence (2s, 2px, 2py et la 2pz).



Avant d'engager des liaisons avec les atomes d'hydrogène, l'atome de carbone va hybrider ses orbitales de valence. Etant donné qu'on a mis au départ 4 orbitales atomiques, il en sortira 4 nouvelles orbitales hybrides  $sp^3$ .



L'atome de carbone engagé dans la molécule de méthane  $CH_4$  est hybridé  $sp^3$ . 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.



**Représentation schématique de la molécule de  $CH_4$  selon la projection de Cram.**

Les axes des O.A hybrides sont dirigés vers les sommets d'un tétraèdre régulier ( $\alpha = 109^\circ 28'$ )

La molécule sera formée de 4 liaisons  $\sigma(sp^3-1s)$  identiques.

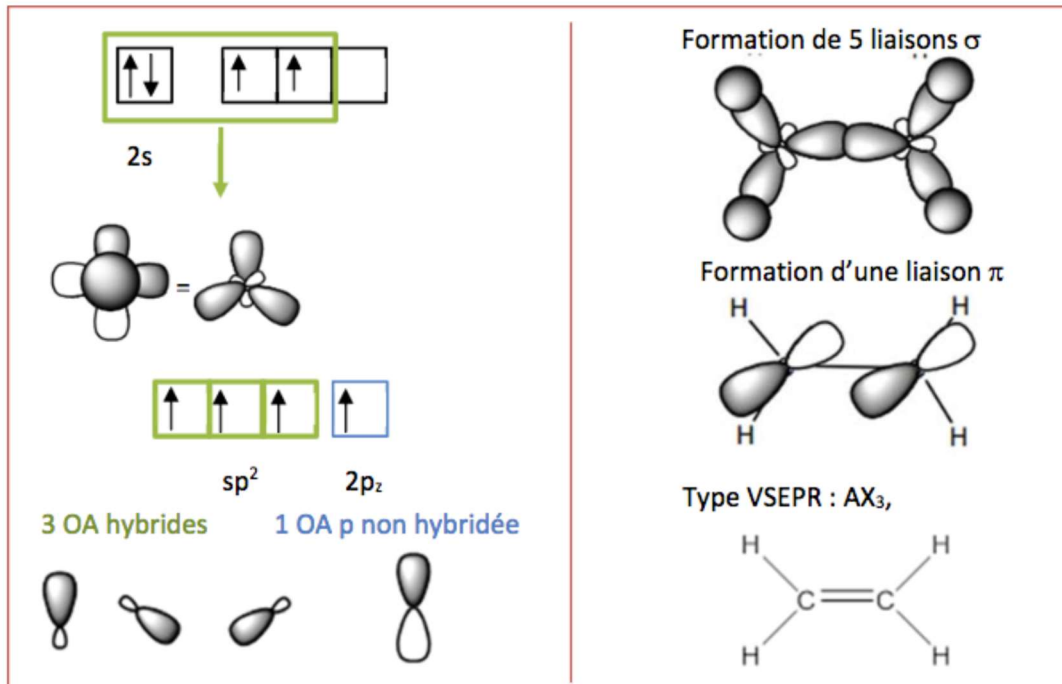
Les orbitales  $sp^3$  forment un tétraèdre régulier.

**On conclut que dans  $CH_4$ , le carbone est hybridé  $sp^3$ .**

## 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  $\pi$  de l'éthylène.

Exemple : la molécule d'éthylène  $C_2H_4$



La double liaison entre les carbones est constituée d'une liaison  $\sigma$  et d'une liaison  $\pi$ . Chaque carbone est entouré de 3 atomes (2H et 1C). Une liaison C-H est également une liaison  $\sigma$ . Pour expliquer la molécule d'éthylène, on va hybrider 3 orbitales atomiques de chaque atome de carbone (2s, 2p<sub>x</sub> et la 2p<sub>y</sub>). **La 2p<sub>z</sub> ne participe pas à l'hybridation.**

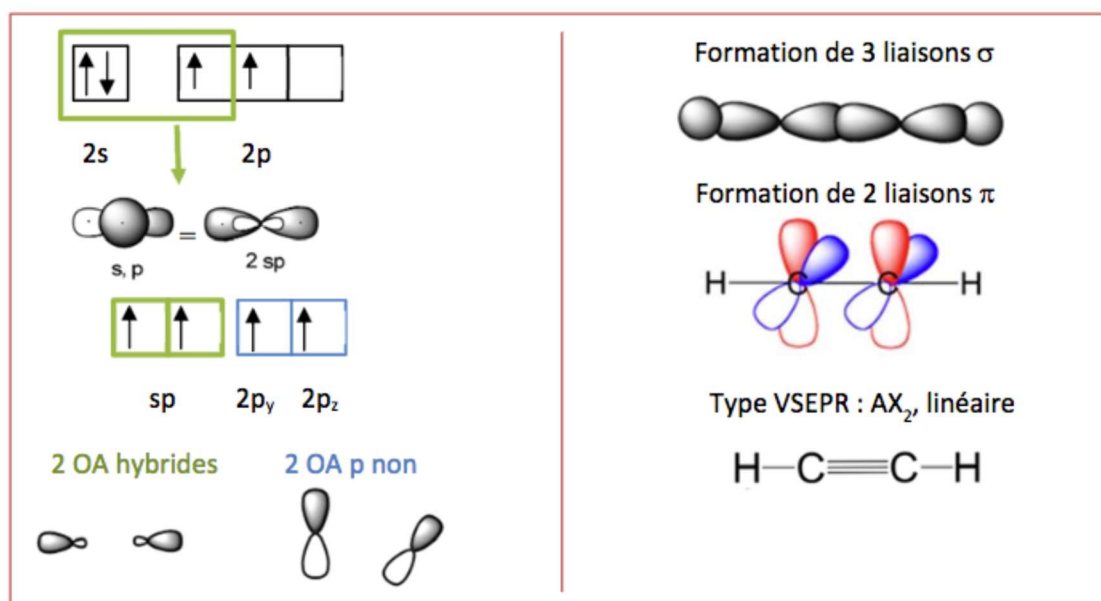
L'hybridation de ces 3 orbitales atomiques donnera naissance à 3 orbitales sp<sup>2</sup>. (**une orbitale s et 2 orbitales p**). Chaque carbone sera entouré de 3 orbitales hybrides sp<sup>2</sup>. Les liaisons  $\sigma$  de la molécule vont être :

- Combinaison sp<sup>2</sup> du C avec 1s de H
- Combinaison sp<sup>2</sup> du C avec 1s de H
  - L'orbitale 2p<sub>y</sub> de chaque carbone n'a pas participé à l'hybridation.
  - Ces 2 orbitales vont se combiner pour former la liaison  $\pi$ .

#### 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 :  $C_2H_2$ .



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  $HC\equiv CH$  (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).

## 5. Méthode VSEPR

La théorie dite VSEPR (valence shell electronic pairs repulsion) est une méthode permettant de prédire l'arrangement des atomes d'une molécule dans l'espace. Connue sous le nom de théorie de Gillespie (1957), elle stipule que toutes les paires d'électrons liants et non liants de la couche de valence se repoussent les unes les autres.

### 5.1 Exemple de géométrie déterminée par la théorie VSEPR

La détermination de la position des atomes autour d'un atome central (noté A) implique :

- De déterminer le nombre m d'atome X liés de façon covalente à A, que cette liaison soit simple ou multiple ;
- De déterminer le nombre n de doublets non liants E ( paires d'électrons de l'atome central A qui ne sont pas impliquées dans les liaisons ).
- On aboutit ainsi à une formule du type  $AX_mE_n$  qui permet de définir la géométrie autour de A.



		Atome central	Nombre d'atomes X	Nombre de doublets non-liants	Type de molécule	
BF <sub>3</sub>		<b>B</b>	3	0	AX <sub>3</sub>	<p>Structure trigonale, plane(ou triangulaire)</p>
NH <sub>3</sub>		<b>N</b>	3	1	AX <sub>3</sub> E	<p>Structure pyramidale</p>
H <sub>2</sub> O		<b>O</b>	2	2	AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	<p>Structure coudée</p>
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		<b>C</b>	3	0	AX <sub>3</sub>	<p>ou</p> <p>Carbones trigonaux</p>

## 5.2 Cas général

La géométrie pour quelques molécules de type **AX<sub>m</sub>En** (**A** atome central possédant **n** doublets non liants et **m** atomes **X** voisins), sera illustrée dans le tableau suivant.

m + n	m	n	AX <sub>m</sub> E <sub>n</sub>	Géométrie	Représentation	Angle X-A-X	Exemples
1	1	0	AX	linéaire	A-X	-	HCl
2	2	0	AX <sub>2</sub>	linéaire	X-A-X	180°	HCN, CO <sub>2</sub>
3	3	0	AX <sub>3</sub>	trigonale plane		120°	BF <sub>3</sub> , HCHO
3	2	1	AX <sub>2</sub> E	coudée		< 120°	SO <sub>2</sub>
4	4	0	AX <sub>4</sub>	tétraédrique		109°	CH <sub>4</sub> , POCl <sub>3</sub>
4	3	1	AX <sub>3</sub> E	pyramidale		107°	NH <sub>3</sub> , PBr <sub>3</sub>
4	2	2	AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	coudée		105°	H <sub>2</sub> O
5	5	0	AX <sub>5</sub>	bipyramide trigonale		90° et 120°	PCl <sub>5</sub>
5	4	1	AX <sub>4</sub> E	bascule		90° et 120°	SF <sub>4</sub>
5	3	2	AX <sub>3</sub> E <sub>2</sub>	structure en T		90°	ClF <sub>3</sub>
5	2	3	AX <sub>2</sub> E <sub>3</sub>	linéaire		180°	XeF <sub>2</sub>
6	6	0	AX <sub>6</sub>	octaédrique		90°	SF <sub>6</sub>

Pour une valeur de  $n + m$  ; ce tableau indique que l'augmentation de  $n$  entraîne une diminution de l'angle X-A-X, conséquence de la répulsion électronique entre les doublets non-liants et liants.

#### Devoir à faire

Les liaisons physiques sont des forces mais qui se développent entre molécules. Le résultat est un « état physique » (et non une nouvelle entité chimique), conduisant à une variation des propriétés physiques. Ces forces sont faibles, quelques dixièmes d'eV.

Exemple :

(1) M molécules d'eau à -10°C se rassemblent pour former de la glace.

(2) L'eau (H<sub>2</sub>O) devrait être un gaz à la t° ambiante (comme H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se) or ce n'est pas le cas.

Pourquoi ?

## 6. Références & Bibliographie conseillée

- P. ARNAUD. Cours : Chimie organique, 18<sup>ème</sup> éd. Dunod, (2009).
- P. ARNAUD. Exercices de chimie organique, 4<sup>ème</sup> éd. Dunod, (2010).
- K.P.C. VOLLHARDT, N. E. SCHORE, C. ESKENAZI. Traité de chimie organique, 5<sup>ème</sup> éd. De Boeck Université, (2009).
- J. McMURRY, E. SIMANEK. Chimie organique Les grands principes -Cours et exercices corrigés. 2<sup>ème</sup> éd., DUNOD, (2007)

S. Tadjani