

6.1. Introduction :

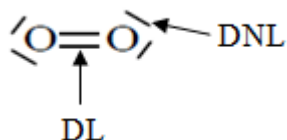
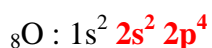
Les atomes s'associent entre eux pour former des molécules, des ions moléculaires ou des cristaux. Selon le type de ces associations d'atomes, la matière peut se présenter sous divers états physiques : solide, liquide ou gazeux.

Les électrons qui participent à la formation des liaisons sont les électrons de valence (électrons de couche externe de l'atome).

*** Règle de l'octet :**

Elle est fondée sur l'hypothèse que les atomes qui s'associent pour former des molécules doivent être entourés d'un *octet* d'électrons au maximum : 8 électrons (4 doublets d'électrons liants (DL) ou non liants (DNL)), pour acquérir la configuration électronique la plus stable qui est celle du gaz rare le plus proche dans la classification périodique.

Exemple : La molécule O₂



Chaque atome d'oxygène a 4 doublets [2 doublets liants (DL) et 2 doublets non liants (DNL)], donc 8 électrons (règle de l'octet est vérifiée).

Remarque :

- Les électrons qui participent à la formation de liaison sont les électrons liants (DL).
- Les électrons qui ne participent pas à la formation de liaison sont les électrons non liants (DNL).

6.2. Diagramme de Lewis :

a/ Diagramme de Lewis des atomes :

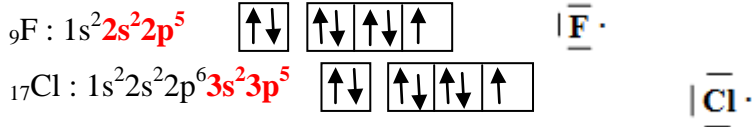
Dans la représentation de Lewis de la liaison covalente, seuls les électrons de valence participent à l'édification de la liaison et sont figurés par **des points**. On associe les électrons de valence des atomes en paires (ou doublets) représentés par **des traits**.

Atome	Configuration électronique	Structure de valence	Cases quantiques de la structure de valence	Diagramme de Lewis
${}_{12}\text{Mg}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	$3s^2$	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	Mg
${}_5\text{B}$	$1s^2 2s^2 2p^1$	$2s^2 2p^1$	$\boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow} \quad \boxed{} \quad \boxed{}$	B•
${}_{14}\text{Si}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	$3s^2 3p^2$	$\boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow} \quad \boxed{\uparrow} \quad \boxed{}$	Si :

Remarque :

Les éléments du même groupe ont la même structure de valence, donc, ils ont le même diagramme de Lewis.

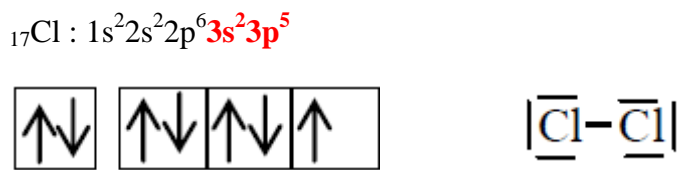
Exemple : ${}_{9}\text{F}$ et ${}_{17}\text{Cl}$ sont des halogènes (groupe VIIA).



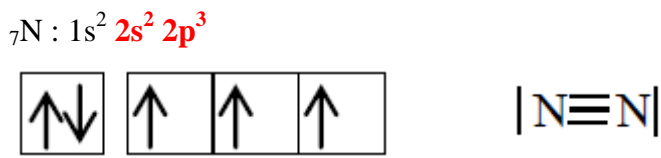
b/ Diagramme de Lewis des molécules :

Pour faire le diagramme de Lewis des molécules, il faut connaître le diagramme de Lewis de ses atomes.

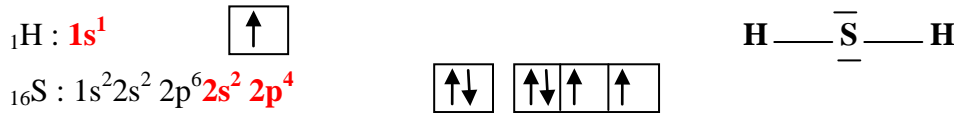
Exemple 1 : La molécule Cl_2



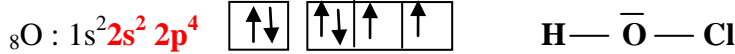
Exemple 2 : La molécule N_2



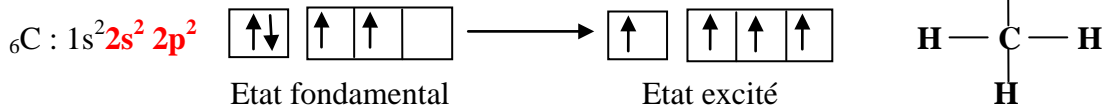
Exemple 3 : La molécule H_2S



Exemple 4 : La molécule HOCl



Exemple 5 : La molécule CH_4

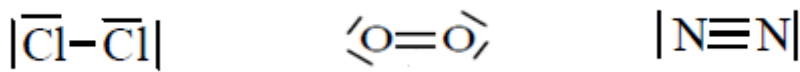


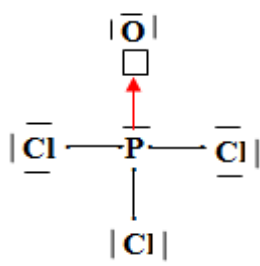
6.3. Différents types de liaisons :

a. Liaison covalente :

La liaison covalente est un doublet d'électrons commun entre deux atomes identiques chacun participe par un électron de valence.

Exemples :





d. Liaison ionique :

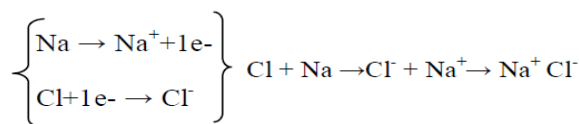
Si les deux atomes A et B de la molécule A-B ont une différence importante d'électronégativité, l'élément le plus électronégatif accapare (prend) un électron de l'autre élément le moins électronégatif. La molécule est constituée de deux ions A⁺ et B⁻.

Il n'y a plus une mise en commun d'électrons entre les deux atomes qui forment la liaison, mais transfert d'électron d'un atome à un autre.

Exemple : Chlorure de sodium NaCl

¹¹Na perd un électron → Na⁺ : 1s²2s²2p⁶

¹⁷Cl gagne un électron → Cl⁻ : 1s²2s²2p⁶ 3s²3p⁶

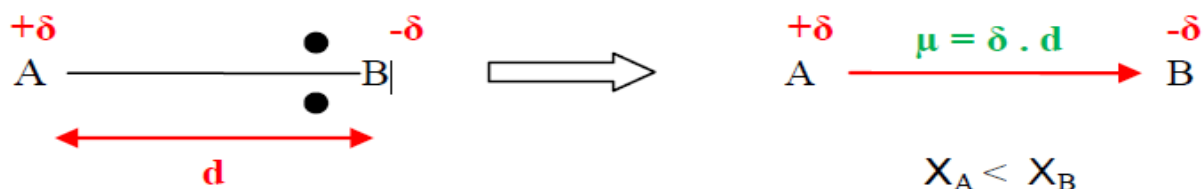


Remarque : La liaison ionique s'établit entre des éléments très peu électronégatifs qui sont des *donneurs* d'électron (I_A, II_A), et des éléments très électronégatifs qui sont des *accepteurs* d'électron (VI_A, VII_A).

6.4. Moment dipolaire et caractère ionique partielle de la liaison :

a. Moment dipolaire :

Le moment dipolaire (μ) d'une molécule A-B, où l'atome B est plus électronégatif que A, est la tendance que possède le doublet d'électron à se rapprocher de l'atome le plus électronégatif (atome B). La charge (δ) est inférieure à (e) car l'atome B attire vers lui l'électron de l'atome A mais il ne l'accapare pas totalement. Il est caractérisé par un vecteur et orienté, par convention, de la charge positive vers la charge négative.



Le moment dipolaire est donné par : **μ = δ · d**

Où :

δ : la charge électrique partielle partagée entre les deux atomes (δ < e).

d : la distance séparant les deux charges (longueur de liaison) (m).

Dans le système d'unité SI, μ s'exprime en *Coulomb-mètre* (C.m), ou en *Debye* (D) :

1D = 3,336 · 10⁻³⁰ C.m

Molécules apolaires (molécules A₂) :

$\mu = 0$

Exemple : Cl₂

Molécules polaires (molécules AB) :

$\mu \neq 0$

Exemple : HCl

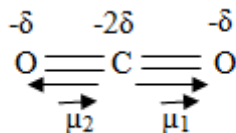
Molécules AX₂ :

Le moment dipolaire permanent d'une molécule poly atomique est la somme vectorielle des moments dipolaires de liaisons.

Molécules AX₂ linéaires :

$\mu = 0$

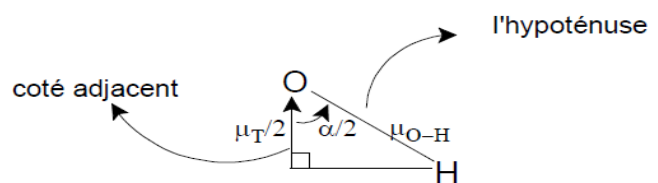
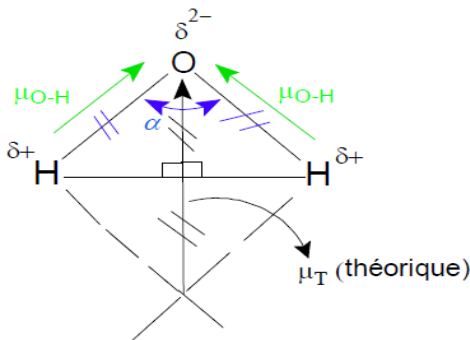
Exemple : CO₂



$\vec{\mu}_{CO_2} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 = 0 \implies \|\vec{\mu}_1\| = \|\vec{\mu}_2\|$

Molécules AX₂ angulaires :

Exemple : H₂O



Puisque la bissectrice forme un triangle rectangle donc :

$\cos (\alpha/2) = (\mu_T/2) / \mu_{O-H} \Leftrightarrow \mu_T = 2 \cdot \mu_{O-H} \cdot \cos (\alpha/2)$

b. Caractère ionique partiel de la liaison :

La détermination du caractère ionique d'une liaison nécessite la connaissance du moment dipolaire de celle-ci. Il est donné par la relation suivante :

C.I = ($\mu_{exp} / \mu_{theorique}$) * 100 = ($\delta \cdot d / e \cdot d$) * 100 = (δ / e) * 100

Si :

C.I = 50 % ($\delta / e = 0,5$) : la liaison est 50% ionique,

C.I = 100 % ($\delta = e$) : la liaison est purement ionique,

C.I = 0 % ($\delta = 0$) : la liaison est purement covalente.

Exemple : Molécule HCl dont $d = 1,28 \text{ \AA}$ et $\mu_{\text{exp}} = 1,07 \text{ D}$

$$\text{C.I} = \mu_{\text{exp}} / \mu_{\text{théorique}} = (1,07 * 3,33 \cdot 10^{-30}) / (1,6 \cdot 10^{-19} * 1,28 \cdot 10^{-10}) = 0,17$$

La liaison dans la molécule HCl est à 17% ionique et à $100 - 17 = 83\%$ covalente.

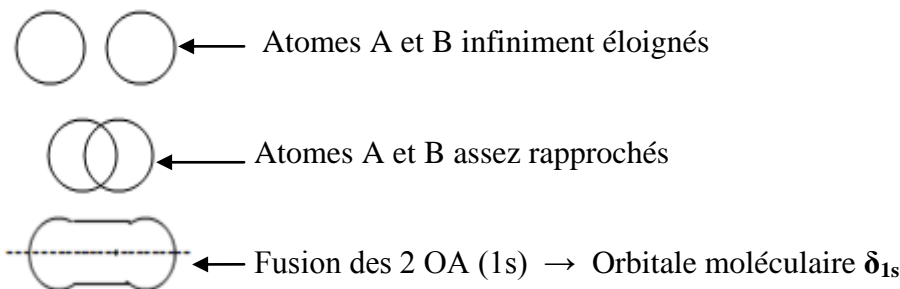
6.5. Liaison chimique dans le modèle quantique :

6.5.1. Théorie des orbitales moléculaires (méthode CLAO) :

Cette théorie est basée sur la Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques (CLOA). A partir de deux orbitales atomiques provenant de deux atomes, on construit deux orbitales moléculaires qui formeront la molécule.

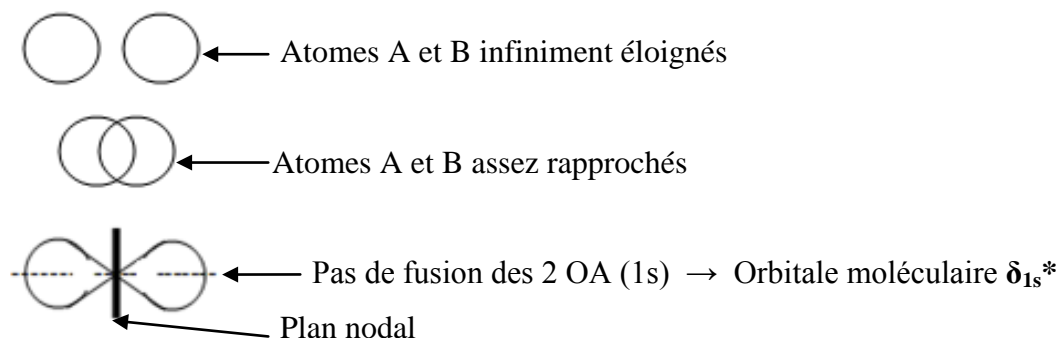
a/ Orbitale moléculaire liante :

$1e^-$ de l'atome A d'OA $1s_A$, et, $1e^-$ de l'atome B d'OA $1s_B$



Orbitale liante δ ; $\delta_{1s} = 1s_A + 1s_B$

b/ Orbitale moléculaire antiliante :



Orbitale antiliante δ^* ; $\delta_{1s}^* = 1s_A - 1s_B$

6.5.2. Formation et nature des liaisons :

***Recouvrement axial :** Ce type de recouvrement concerne les orbitales atomiques de type s et p, et conduit à la formation de liaisons de type σ .



***Recouvrement latéral :** Ce type de recouvrement ne concerne que les orbitales p, et conduit à la formation de liaisons de type π .

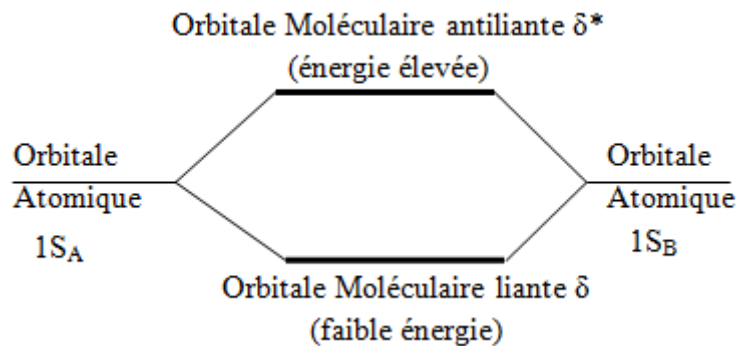


La liaison σ est plus forte que la liaison π car elle correspond à un meilleur recouvrement.

6.6. Généralisation aux molécules diatomiques homo-nucléaires et hétéro-nucléaires :

a) Diagramme énergétique des orbitales moléculaires :

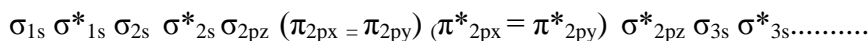
A partir de deux orbitales atomiques (OA) de même énergie, on construit deux orbitales moléculaires (OM) (1OM liante et 1OM anti-liante). Elles sont représentées sur un diagramme d'énergie comme suit :



Le principe de Pauli, le principe de stabilité et la règle de Hund sont applicables aux orbitales moléculaires.

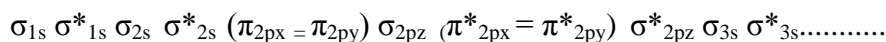
Il est possible alors d'écrire la configuration électronique d'une molécule homo-nucléaire A_2 ou hétéro-nucléaire AB,

***Pour $[2Z_A \text{ ou } (Z_A + Z_B)] \geq 16$, on aura :**



L'énergie de l'OM σ_{2pz} est supérieure à celle de $\pi_{2px,y}$

***Pour $(Z_A + Z_B) < 16$, on aura inversion des OM : σ_{2pz} et $(\pi_{2px} = \pi_{2py})$, selon :**



L'inversion des OM est due au fait que la différence d'énergie des orbitales atomiques 2s-2p est assez faible. On dit encore qu'il y a interaction de ces orbitales, d'où l'inversion.

b) Ordre de liaison (OL) (nombre de liaisons) :

$$\text{OL} = 1/2 (n - n^*)$$

n : nombre d'électrons liants.

n* : nombre d'électrons antiliants.

***Nature de liaison :**

Cet ordre est général, il contient à la fois le nombre de liaison σ et π

Dans le cas où O.L = 1 : une simple liaison est obligatoirement une liaison σ .

Dans le cas où O.L = 2 : une double liaison formée d'une liaison σ et une liaison π .

Dans le cas où O.L = 3 : une triple liaison constituée d'une liaison σ et deux liaisons π_x, π_y .

Dans le cas où O.L = 0 : cette molécule hypothétique ne peut pas exister car l'ordre de liaison est nul donc pas de formation de liaison.

- pour les liaisons σ :

$$\text{O.L} = 1/2 [n(\sigma) - n^*(\sigma^*)]$$

- pour les liaisons π :

$$\text{O.L} = 1/2 [n(\pi) - n^*(\pi^*)]$$

c) Stabilité des molécules :

Plus l'ordre de liaison est important (valeur élevée) plus la molécule est stable, une molécule qui possède un O.L qui est égale à 1 est moins stable qu'une molécule avec un O.L = 2

Exemple :

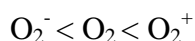
Pour les trois molécules suivantes on a :

$$\text{- O.L (O}_2) = 12 [(8) - (4)] = 2$$

$$\text{- O.L (O}_2^+) = 12 [(8) - (3)] = 2,5$$

$$\text{- O.L (O}_2^-) = 12 [(8) - (5)] = 1,5$$

Donc d'après les valeurs de l'O.L, on classe la stabilité des molécules selon l'ordre croissant suivant :



d) Caractéristiques de la liaison covalente :

d.1) Longueur de liaison (d) :

Est une grandeur expérimentale égale à la **distance internucléaire d'équilibre**. La **longueur de liaison** est d'autant **plus petite** que l'**ordre de liaison** est **plus grand**.

d.2) Energie de dissociation :

Est l'énergie qu'il faut fournir pour dissocier la molécule gazeuse en atomes ou ions gazeux. L'énergie de dissociation de liaison est d'autant **plus grande** que l'**ordre de liaison** est **plus grand**.

e) Propriétés magnétiques :

***Molécule diamagnétique :**

La molécule n'a pas d'électrons célibataires (nombre pair d'électrons).

*** Molécule paramagnétique :**

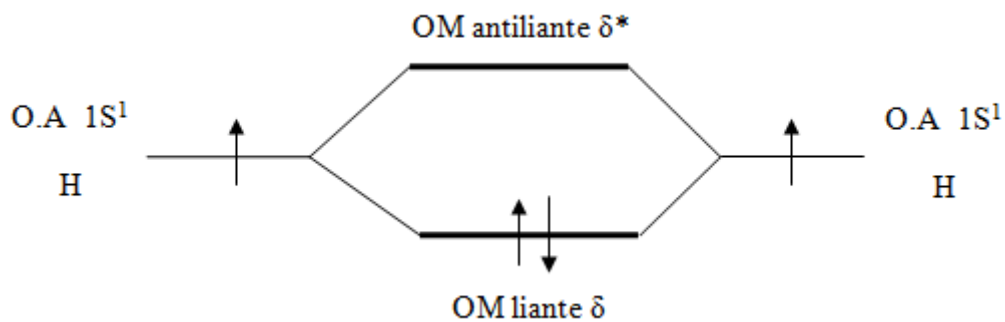
La molécule a des électrons célibataires (nombre impair d'électrons).

f) Diagramme énergétique des molécules diatomiques homo-nucléaires (symétriques) :

***Molécule H₂ :**

$1\text{H} : 1s^1 \qquad 2Z_A = 2 < 16$

La configuration électronique des OM est : σ_{1s}^2

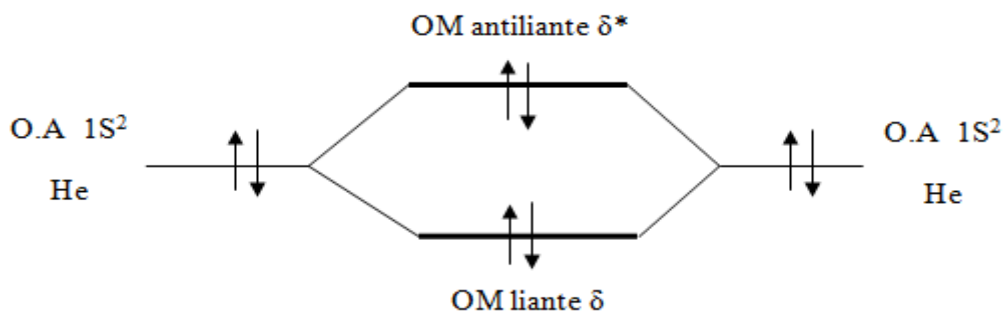


L'ordre de liaison OL = $\frac{1}{2} (2 - 0) = 1$ liaison pour la molécule d'hydrogène (1 liaison σ très forte).

***Molécule He₂ :**

$2\text{He} : 1s^2 \qquad 2Z_A = 4 < 16$

La configuration électronique des OM est : $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2}$

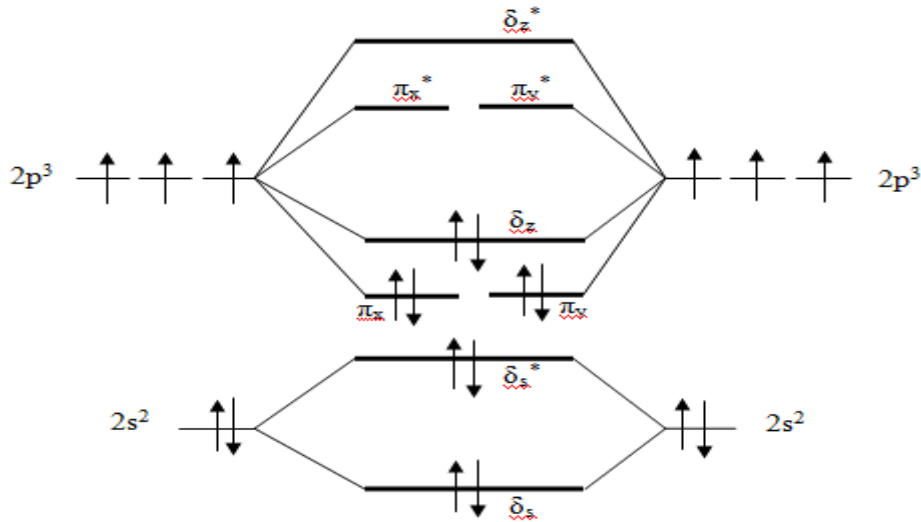


L'ordre de liaison OL = $\frac{1}{2} (2 - 2) = 0$ liaison pour la molécule d'hélium (He₂ ne peut être obtenue).

***Molécule N₂ :**

${}^7\text{N} : 1s^2 2s^2 2p^3$ $2Z_A = 14 < 16$ (inversion des OM)

La configuration électronique des OM est : $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2px}^2 \pi_{2py}^2 \sigma_{2pz}^2$



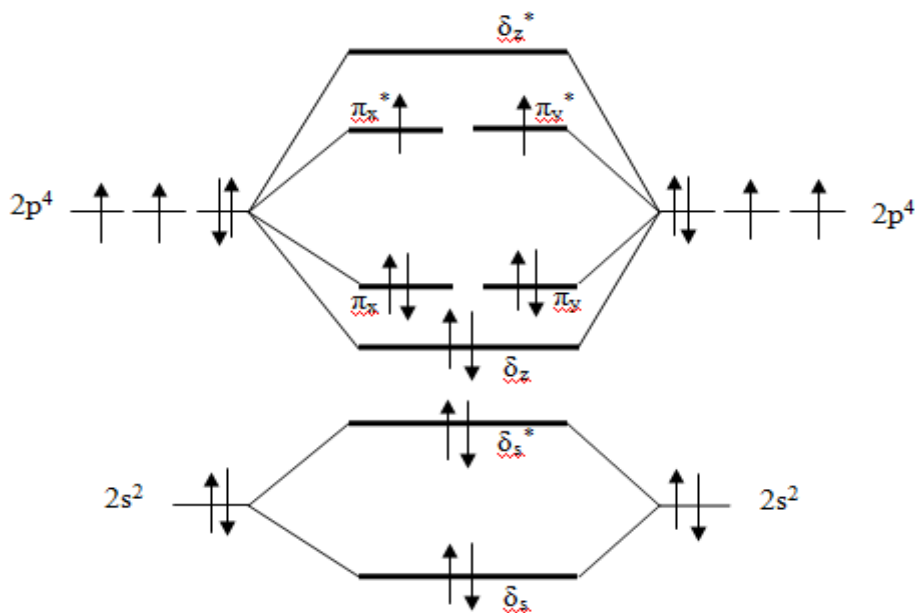
L'ordre de liaison $OL = \frac{1}{2} (8 - 2) = 3$ liaisons pour la molécule d'azote (1 liaison σ et 2 liaisons π).

Il n'apparaît pas d'électrons célibataires → la molécule N₂ est diamagnétique.

***Molécule O₂ :**

${}^8\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$ $2Z_A = 16$ (pas d'inversion des OM)

La configuration électronique des OM est : $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2pz}^2 \pi_{2px}^2 \pi_{2py}^2 \pi_{2px}^{*1} \pi_{2py}^{*1}$



L'ordre de liaison $OL = \frac{1}{2} (8 - 4) = 2$ liaisons pour la molécule d'oxygène (1 liaison σ et 1 liaison π).

g) Diagramme énergétique des molécules diatomiques hétéro-nucléaires (asymétriques) :

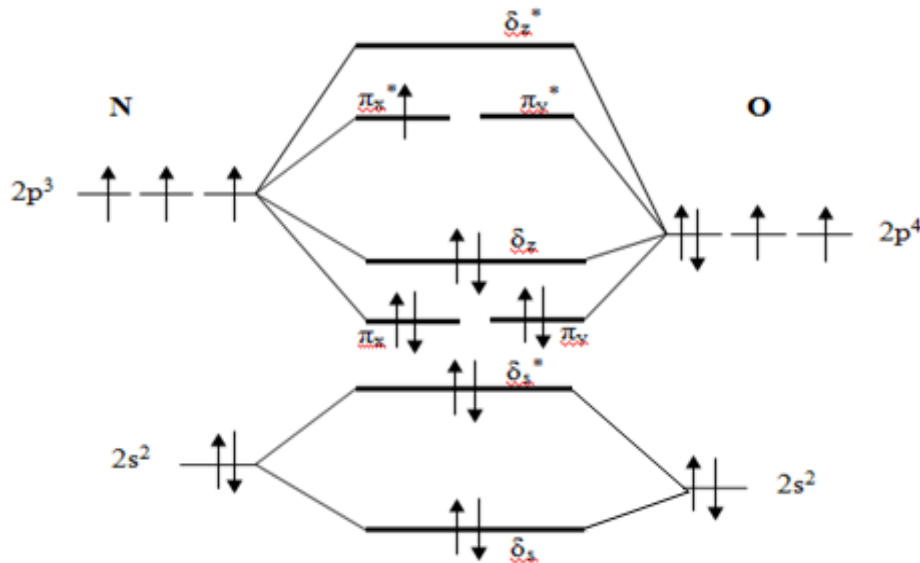
Les molécules sont formées d'atomes différents. Les « orbitales de valence » ne sont pas au même niveau d'énergie ce qui a pour conséquence une asymétrie du diagramme d'énergie.

Exemple : la molécule NO



La configuration électronique des OM est : $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2px}^2 \pi_{2py}^2 \sigma_{2pz}^2 \pi_{2px}^{*1}$

L'orbitale 2p de l'O est à un niveau d'énergie inférieur à celui de 2p de N.



L'ordre de liaison $OL = \frac{1}{2} (8 - 3) = 5/2$ liaisons pour la molécule de NO.

Cette valeur met en évidence un électron célibataire → la molécule NO est paramagnétique.

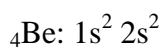
6.7. Molécules poly atomiques-théorie d'hybridation des orbitales atomiques :

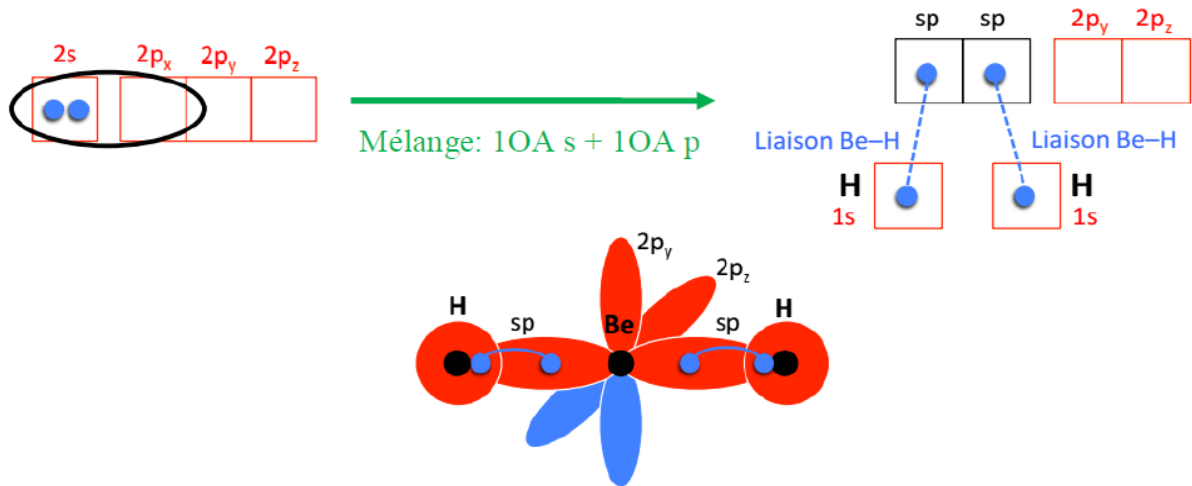
L'hybridation est la combinaison d'orbitales atomiques (OA) d'un atome pour former un ensemble de nouvelles orbitales atomiques, soit des *orbitales hybrides ou mixtes*.

a. Différents types d'hybridation :**a.1. Hybridation « sp » :**

L'hybridation **sp** met en jeu le mélange d'une OA **s** et d'une OA **p**. La combinaison de ces deux OA donne lieu à deux orbitales hybrides **sp** équivalentes orientées à 180° l'une de l'autre. L'hybridation **sp** intervient dans les molécules de type AX₂ (ou AXE) dont la figure de répulsion est **linéaire**.

Exemple : Molécule BeH₂

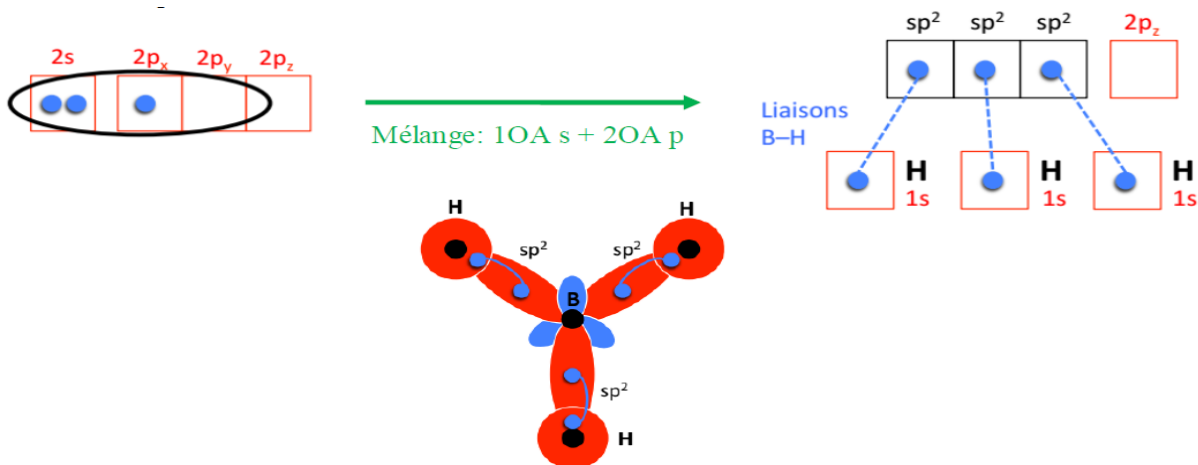
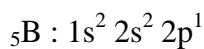




a.2. Hybridation « sp² »:

Elle résulte de la combinaison linéaire d'une OA s avec 2 OA p d'un même atome. Il y aura formation de 3 orbitales hybrides sp². Ces derniers sont situés dans un plan et dirigés vers les sommets d'un triangle équilatéral (angle de 120° entre chaque lobe). L'hybridation sp² intervient dans les molécules de type AX₃ (ou AX₂E ou AXE₂), dont la figure de répulsion est **triangulaire**.

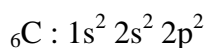
Exemple : Molécule BH₃

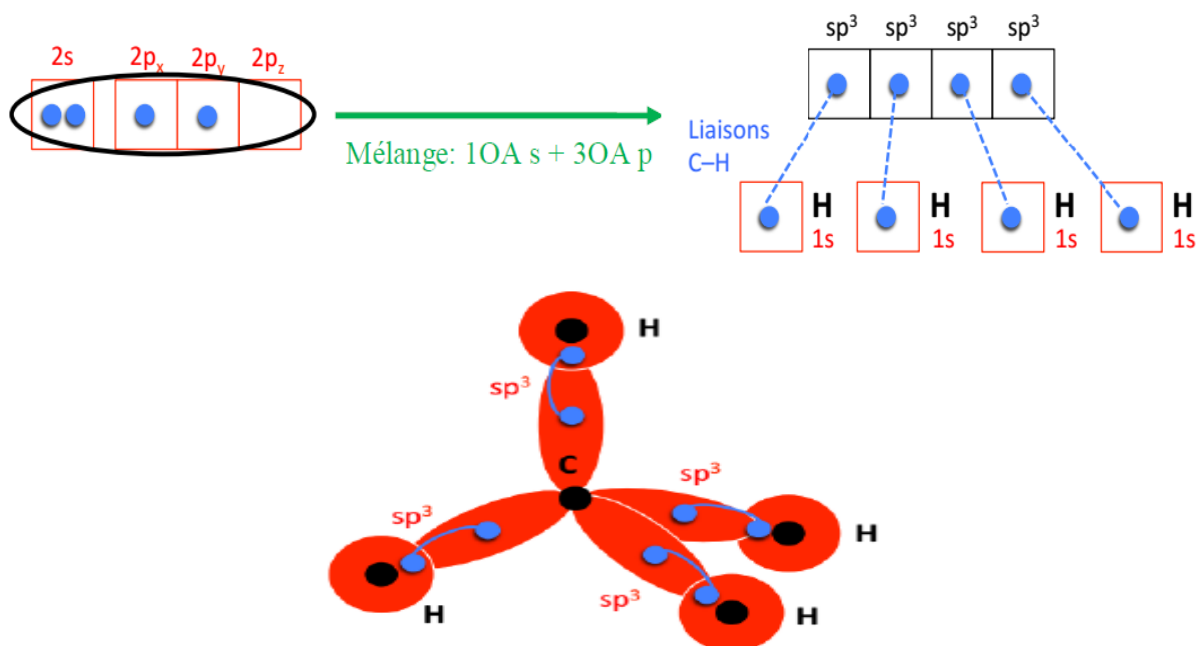


a.3. Hybridation « sp³ »:

L'hybridation sp³ met en jeu le mélange d'une OA s et de 3 OA p. La combinaison de ces quatre OA donne lieu à quatre orbitales hybrides sp³ orientées à 109,5° l'une de l'autre. L'hybridation sp³ intervient dans les molécules de type AX₄ (ou AX₃E, AX₂E₂, etc.), dont la figure de répulsion est **tétraédrique**.

Exemple : Molécule CH₄





b. Géométrie des molécules : théorie de Gillespie ou VSEPR :

Il est possible de prévoir la géométrie d'une molécule en appliquant les règles de Gillespie fondées sur la méthode V.S.E.P.R (Valence Shell Electron Pairs Repulsion, soit, Répulsion des Paires Electronique de la couche de Valence).

*Utilisation de la Méthode V.S.E.P.R :

*Règle 1 :

On s'intéresse à tous les doublets d'électrons de la couche de valence de l'atome central « A ». On écrit : AX_nE_m

Où :

A : l'atome central

X : doublets participant à une liaison avec l'atome central A (doublets liants (DL))

n : nombre de liaison (nombre de DL)

E : doublets libres ne participant pas à une liaison avec l'atome central A (doublets non liants (DNL))

m : nombre de DNL.

La somme (**n+m**) appelé **nombre total de doublets**. Il renseigne sur l'**état d'hybridation**.

Comment choisit-on l'atome central ?

1^{ère} condition : On choisit l'atome dont le coefficient stœchiométrique le plus petit.

Sinon, passer à la deuxième condition.

2^{ème} condition : On choisit l'atome dont le nombre d'électrons célibataires est le plus élevé.

Sinon, passer à la troisième condition.

3^{ème} condition : On choisit l'atome dont le numéro atomique Z est le plus élevé.

Exemple de la molécule CH_4 : L'atome central est $\text{C} \Rightarrow \text{A}$ (la 1^{ère} condition a été suffisante pour choisir l'atome C). L'atome lié est H , avec $n = 4$ doublets liants $\Rightarrow \text{X}_4$. L'atome C dans cette molécule ne présente pas de doublets non-liants ($m = 0$) $\Rightarrow \text{E}_m = 0$.

CH_4 , hybridé sp^3 aura la forme géométrique AX_4 .

***Règle 2 :**

Si la molécule a des liaisons multiples (liaison double π ou triple δ, π), chaque liaison sera considérée comme étant simple (liaison δ) :

$\text{C}=\text{C} \Rightarrow 2$ liaisons simples $\Rightarrow 1$ doublet liant.

$\text{C}\equiv\text{C} \Rightarrow 3$ liaisons simples $\Rightarrow 1$ doublet liant.

Exemple de la molécule C_2H_4 :

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$: chaque atome de carbone aura une hybridation sp^2 .

L'atome central est $\text{C} \Rightarrow \text{A}$

L'atome C est lié à 2 H et 1 C , avec $n = 3$ doublets liants $\Rightarrow \text{X}_3$.

$m = 0$ (pas de doublets libres) $\Rightarrow \text{E}_m = 0$.

C_2H_4 , hybridé sp^2 aura la forme géométrique AX_3 pour chaque atome de carbone.

***Règle 3 :**

Dans la molécule, les doublets d'électrons n'ont pas la même équivalence :

1. Un doublet libre (ou non-liant) est plus gênant qu'un doublet liant.
2. Une liaison multiple (double, triple) est plus gênante qu'un doublet liant.
3. Un atome électro-négatif est plus gênant qu'un atome électro-positif.

Exemple :

$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_4 \Rightarrow 109^\circ \\ \text{NH}_3 \Rightarrow 107^\circ \\ \text{H}_2\text{O} \Rightarrow 104^\circ \end{array} \right\} \text{Hybridation } \text{sp}^3$

Cette diminution de l'angle est due à l'effet répulsif du doublet non-liant de NH_3 et des 2 doublets non-liants de H_2O .

Pour connaître l'hybridation d'une molécule à partir de sa géométrie AX_nE_m , la procédure est la suivante :

-Si $m + n = 2 \Rightarrow$ Hybridation d'une OA s et une $\text{OA p} \Rightarrow$ Hybridation sp .

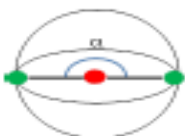
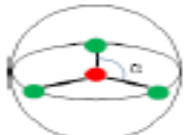
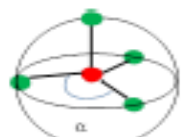
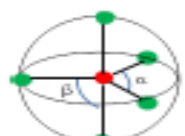
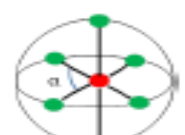
-Si $m + n = 3 \Rightarrow$ Hybridation d'une OA s et deux $\text{OA p} \Rightarrow$ Hybridation sp^2 .

-Si $m + n = 4 \Rightarrow$ Hybridation d'une OA s et trois $\text{OA p} \Rightarrow$ Hybridation sp^3 .

-Si $m + n = 5 \Rightarrow$ Hybridation d'une OA s, trois OA p et une OA d \Rightarrow Hybridation sp^3d .

-Si $m + n = 6 \Rightarrow$ Hybridation d'une OA s, trois OA p et deux OA d \Rightarrow Hybridation sp^3d^2 .

c. Différents types de géométries :

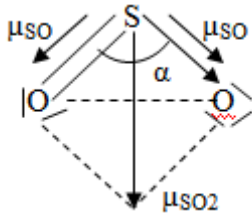
AX_nE_m	$n+m$	n	Géométrie	Exemple	Figure de répulsion
AX_2	2	2	Linéaire	BeH_2, CO_2	 $\alpha = 180^\circ$
AX_3	3	3	Triangulaire plane	$BF_3, AlCl_3$	 $\alpha = 120^\circ$
AX_2E_1		2	Coudée ou forme en V	$SnCl_2, SO_2$	
AX_4	4	4	Tétraèdre	$CH_4, SiCl_4$	 $\alpha = 109^\circ 28'$
AX_3E_1		3	Pyramide	NH_3, PCl_3	
AX_2E_2		2	Coudée en forme de V ou angulaire	H_2O, H_2S	
AX_5	5	5	Bipyramide trigonale	PCl_5, PF_5	 $\alpha = 120^\circ$ et $\beta = 90^\circ$
AX_4E_1		4	Bipyramide	SF_4, TeF_4	
AX_3E_2		3	Forme en T	ICl_3, ClF_3	
AX_2E_3		2	Linéaire	XeF_2	
AX_6	6	6	Octaèdre	SF_6, TeF_6	 $\alpha = 90^\circ$
AX_5E_1		5	Pyramide	BrF_5, IF_5	
AX_4E_2		4	Carré	XeF_4	

Exercice :

Dans la molécule de dioxyde de soufre SO_2 , l'angle de liaison OSO est de 119° et la longueur de la liaison SO est de $1,45 \text{ \AA}$, sachant que le moment dipolaire de cette molécule est égal à $1,65 \text{ D}$. Calculer :

1. Le moment dipolaire de la liaison.
2. Les charges partielles portées par S et par O.

3. Le caractère ionique partiel de la liaison SO.
4. Que peut-on dire sur le caractère covalent de la liaison SO.

Corrigé :**1. Moment dipolaire :**

$$\cos(\alpha/2) = \mu_{SO2}/2 * \mu_{SO} \Rightarrow \mu_{SO} = \mu_{SO2} / 2 * \cos(\alpha/2) = 1.65/2 * \cos(119/2) = \mathbf{1.62 \text{ D}}$$

2. Charges partielles portées par S et par O :

$$\mu_{SO} = \delta \cdot d \Rightarrow \delta = \mu_{SO} / d = 1.62 * 3.33 \cdot 10^{-30} / 1.45 \cdot 10^{-10} = 3.68 \cdot 10^{-20} \text{ C}$$

$$S = +2\delta = +2 * 3.68 \cdot 10^{-20} = \mathbf{7.37 \cdot 10^{-20} \text{ C}}$$

$$O = -\delta = \mathbf{-3.68 \cdot 10^{-20} \text{ C}}$$

3. Caractère ionique partiel de la liaison SO :

$$CI(\%) = (\mu_{\text{expérimentale}} / \mu_{\text{théorique}}) * 100 = (\mu_{SO} / e \cdot d) * 100$$

$$CI(\%) = (1.62 * 3.33 \cdot 10^{-30} / 1.6 \cdot 10^{-19} * 1.45 \cdot 10^{-10}) * 100 = \mathbf{23.25 \%}$$

4. La liaison SO est **23.25% ionique** et $100 - 23.25 = \mathbf{76.75\% \text{ covalente}}$.