

La liaison chimique

Introduction

Comment se forme la molécule H₂.
Est-ce que la molécule H₃ existe?
Pourquoi la molécule He₂ n'existe pas?

La notion de la molécule est l'un des concepts fondamentaux de la chimie. Une molécule est un groupe d'atome conservé lors des changements d'état physique.

Pour répondre aux questions précédentes, il est nécessaire d'avoir une bonne compréhension de la notion de liaison chimique et des règles imposés par la théorie de Lewis qui base essentiellement sur la topologie de la molécule.

I/ La liaison chimique

La liaison chimique est une interaction durable entre plusieurs atomes, ions ou molécules à une distance permettant la stabilisation du système et la formation d'une substance chimique.

Cette notion comprend une diversité de phénomènes façonnant la matière. Ainsi, la liaison chimique peut être covalente, ionique, métallique, de van der Waals, à hydrogène.....etc.

Selon l'énergie nécessaire à fournir pour rompre une liaison, cette dernière peut être classée en liaison forte ou liaison faibles.

1/ Définition

Une liaison chimique est la mise en commun de deux électrons entre deux atomes dans une molécule.

2/ La liaison localisée

La liaison chimique peut être localisée : il s'agit du cas où la distance entre le centre du nuage électronique qui assure le lien entre les deux atomes et leurs noyaux est constant, comme elle peut être délocalisée.

Exemple :

1/ Dans la molécule du chlorure d'hydrogène H-Cl le nuage électronique entre le chlore et l'hydrogène est toujours localisé dans une partie de l'espace fixe entre les deux atomes (figure 1).

2/ Dans la molécule du benzène C₆H₆ la densité électronique entre le carbone numéroté 1 et le carbone numéroté 2 n'est pas constante au cours du temps (figure 2).



Fig1 : Liaison localisée

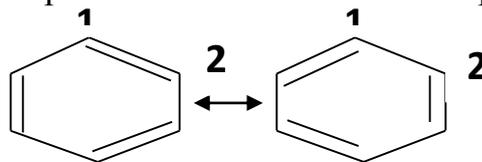


Fig2 : Liaison délocalisée

Remarque :

On doit noter que notre étude va porter essentiellement sur les liaisons localisées.

Selon l'énergie nécessaire à fournir pour rompre une liaison, cette dernière peut être classée en liaison forte ou liaison faibles.

3/ La liaison forte et la liaison faible

Les liaisons faibles sont expliquées, par des polarités entre des molécules alors que les liaisons fortes sont décrites par un partage ou un transfert d'électrons entre atomes.

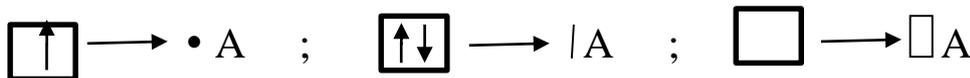
Les liaisons ioniques, covalentes et métalliques sont des liaisons fortes par contre les liaisons faibles sont représentées principalement par les liaisons de Van Der Waals et les liaisons à hydrogène.

II/ Représentation des liaisons chimiques

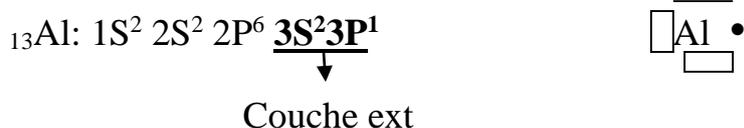
1/ Représentation de Lewis

Le schéma de Lewis est une représentation en deux dimensions de la structure électronique des atomes composants les molécules.

Dans cette représentation, un électron est indiqué par un point et un doublet électronique par un trait.



Exemple :



2/ construction des digrammes moléculaires de LEWIS

Pour établir le diagramme moléculaire de Lewis, on doit suivre les étapes suivantes :

- * Représenter les électrons de valence de chaque atome dans des cases quantiques puis sous forme de schéma atomique de Lewis.
- * Identifier l'atome central par :
 - il est généralement celui qui représente le centre de la molécule.
 - Si on ne peut pas l'identifier, on prendra celui qui possède le plus grand nombre d'électron célibataire.
 - Si deux atomes possèdent le même nombre d'électron de valence, l'atome central sera le moins électronégatif.
- * Attribuer la charge que porte la molécule, dans le cas des ions composé, à l'atome le plus électropositif si la charge est positive, si elle est négative elle sera attribuée à l'atome le plus électronégatif.
- * Exploiter la totalité ou le maximum des électrons de valence de l'atome central pour établir des liaisons avec les atomes latéraux.
- * Construire le schéma de Lewis avec les diverses liaisons unissant l'atome central aux autres atomes.
- * Dénombrer les électrons appartenant à l'atome central et ceux aux atomes latéraux pour vérifier la règle de l'octet.

3/ Règle de l'octet

Dans un composé, chargé ou neutre, chaque atome engagé dans une liaison cherche à acquérir la configuration électronique du gaz rare qui lui est le plus proche dans la classification périodique.

Exemple :

Représentation du schéma de Lewis des molécules :



III/ Les différents types de liaisons chimiques

Les liaisons chimiques ne sont qu'une manifestation d'interactions attractives entre atomes, dont l'origine est soit électrostatique (liaison ionique, liaison hydrogène), soit purement quantique (liaisons covalente et métallique, liaisons

de type Van der Waals/London). Dans ce paragraphe, on présente les différents types de liaisons et leurs signatures au niveau des structures atomiques.

1/ La liaison covalente

C'est la mise en commun d'un doublet électronique entre deux atomes identiques ou ayant des électronégativités voisines.



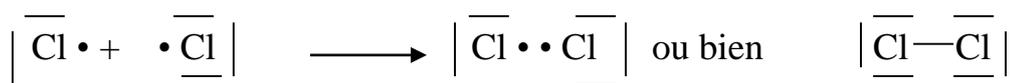
Exemple :

Représentation du schéma de Lewis des molécules et type de liaisons entre atomes : H_2 , Cl_2 , H_2O , BH_3 .

* H_2 : ${}_1H : 1S^1$ (1électron de valence) $H\cdot$



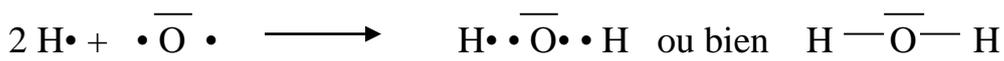
* Cl_2 : ${}_{17}Cl : {}_{10}[Ne]3S^2 3P^5$ (7électrons de valences) $\overline{\underline{Cl}}\cdot$



* H_2O : composé de deux éléments H et O

${}_1H : H\cdot$

${}_8O : {}_2[He]2S^2 2P^4$ (6électrons de valences) $\cdot\overline{\underline{O}}\cdot$



Remarque :

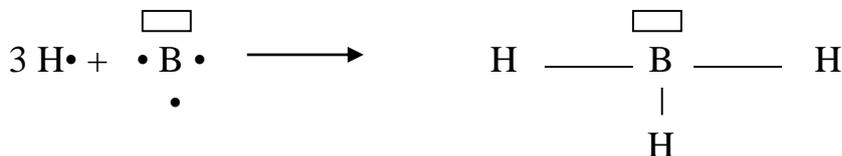
En réalité la molécule de H_2O n'est pas linéaire, elle est coudée et l'angle HOH est de $107^\circ 28'$.

* BH_3 : composé de deux éléments B et F

${}_5B : {}_2[He] 2S^2 2P^1$ (3électrons de valences) $\cdot\overline{\underline{B}} \begin{array}{l} \square \\ \square \end{array}$

${}_5B^* : {}_2[He] 2S^1 2P^2$ (3électrons de valences) $\cdot\overline{\underline{B}}\cdot$

${}_1H : H\cdot$



2/ La liaison covalente polarisé

Lorsque les deux atomes liés A et B possèdent des électronégativités différentes, on observe un déplacement du nuage électronique de l'atome le moins électronégatif, supposé B, vers l'atome le plus électronégatif A. Il y a apparition de charges partielles sur les deux atomes $+\delta$ et $-\delta$.

Dans ce cas la liaison est covalente polarisée et on note : $^{-\delta}A - B^{+\delta}$

Exemple :

Dans la molécule H—Cl, la liaison entre les deux atomes H et Cl est covalente polarisé.

Notation : $^{+\delta}H - Cl^{-\delta}$

3/ La liaison ionique

Lorsque la différence d'électronégativités des atomes liés A et B prend une valeur maximale, on observe un délassement total du nuage électronique vers l'atome le plus électronégatif, supposé A. Il y a partition de charge sur les deux atomes -1 et +1.

Dans ce cas on note : $^{-}A - B^{+}$

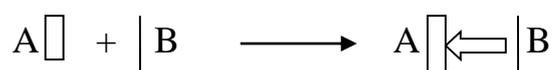
Exemple :

Dans la molécule du chlorure du sodium NaCl, la liaison entre les deux atomes Na et Cl est ionique.

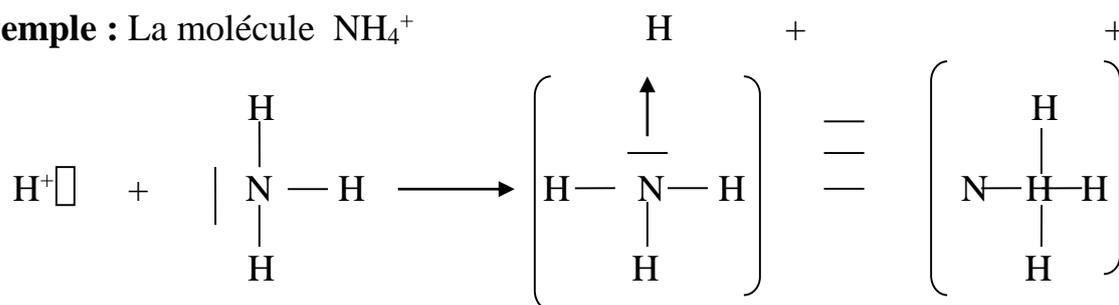
Notation : $Na^{+} - Cl^{-}$

4/ La liaison dative

C'est la mise en commun d'un doublet électronique entre un atome B qui dispose d'un doublet non liant et un atome A qui possède une case vacante.



Exemple : La molécule NH_4^{+}



IV/ Caractère ionique d'une liaison covalente polarisée.

1/ Notion du moment dipolaire

Dans une liaison covalente polarisée entre deux atomes A et B il ya un déplacement du nuage électronique vers l'atome le plus électronégatif et par conséquent partition de deux pôles de charges $+\delta$ et $-\delta$, d'où présence d'un moment dipolaire noté $\vec{\mu}_{AB}$ dirigé de la charge positive vers la charge négative.

$$|| \vec{\mu}_{AB} || = \mu_{AB} = | \text{charge} | \times \text{distance} = q \times d = | \delta \cdot e | \times d$$

Unité du moment dipolaire :

Dans le système MKSA μ_{AB} s'exprime en coulomb. Mètre (C.m).

μ_{AB} peut aussi s'exprimer en Debye (D) ($1D = 3,33 \cdot 10^{-30}$ C.m)

2/ Pourcentage du caractère ionique

A chaque liaison covalente polarisée est associée une valeur correspondante au pourcentage du caractère ionique.

La liaison covalente polarisée $^{-\delta}A - B^{+\delta}$ est liée à δ .

- Si $\delta = 0$ \longrightarrow La liaison est covalente pure.
- Si $\delta = 1$ \longrightarrow La liaison est ionique pure.

$$\% \text{ caractère ionique} = (\mu_{\text{réel}} / \mu_{\text{théorique}}) \times 100$$

V/ Géométrie des molécules : théorie VSEPR (règle de Gillespie)

Le théorie VSEPR (valence Shell electron pair repulsion) est conçu par Ronald Gillespie vers les années 1950 pour prévoir les géométries de petites molécules .

Cette méthode est basée essentiellement sur les répulsions des électrons issues des paires électroniques de la couche de valence.

1/ Principe de la théorie VSEPR

Le principe de la méthode issue de cette théorie repose sur le fait que les paires des électrons constitués de doublets non liants de la couche de valence de l'atome centrale d'un édifices polyélectronique se repoussent entre eux (même charge négative) et s'éloignent au maximum pour minimiser l'énergie et augmenter la stabilité du système chimique en question, ce qui permettra à la molécule d'acquérir une géométrie dans l'espace selon la nature des atomes constituants l'édifice chimique.

2/ Frontière limite de la théorie VSEPR

Cette théorie ne s'applique qu'aux molécules ou aux ions composés, de la forme AX_mE_n .

A représente l'atome centrale ; X : atome(s) lié(s) à A ; E : doublets libres.

m : nombre d'atome(s) X lié(s) à A ; n : nombre de doublet(s) libre(s) autour de A

Exemple :

Représenter selon le modèle de Lewis les molécules suivantes : CO_2 , H_2O .

Selon le modèle de Gillespie, à quelle géométrie correspond chaque molécule.

Exemple :

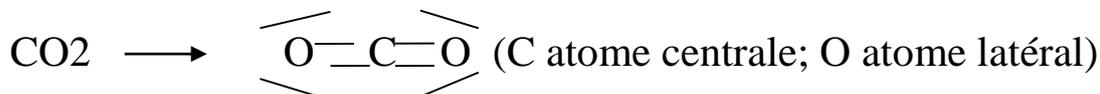
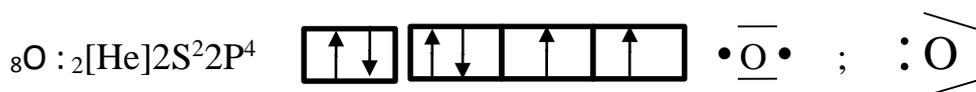
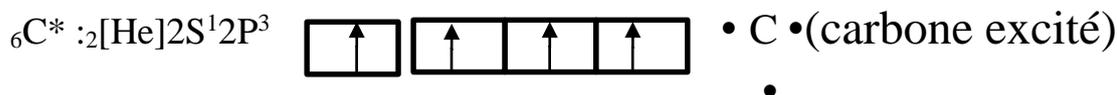
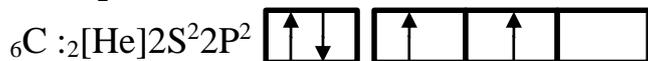
a/ Représenter selon le modèle de Lewis les molécules suivantes :

CO_2 et H_2O .

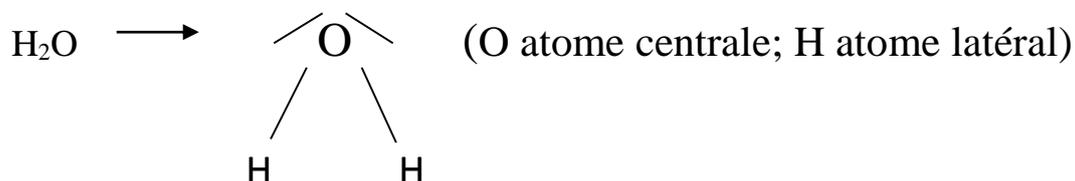
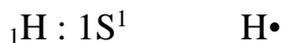
b/ A quelle géométrie correspond chaque molécule, selon le modèle de Gillespie.

a/ Représentation du schéma de Lewis

- CO_2 :



- H_2O :



b/ Géométrie moléculaire

- La molécule CO_2 est de la forme AX_2 ($\text{A}=\text{C}$, $\text{X}=\text{O}$, $m=2$ et $n=0$), alors :

$m+n=2+0=2 \longrightarrow$ Structure linéaire.

- La molécule H_2O est de la forme AX_2E_2 ($\text{A}=\text{O}$, $\text{X}=\text{H}$, $m=2$ et $n=2$), alors :

$m+n=2+2=4 \longrightarrow$ Structure coudée ou en V.

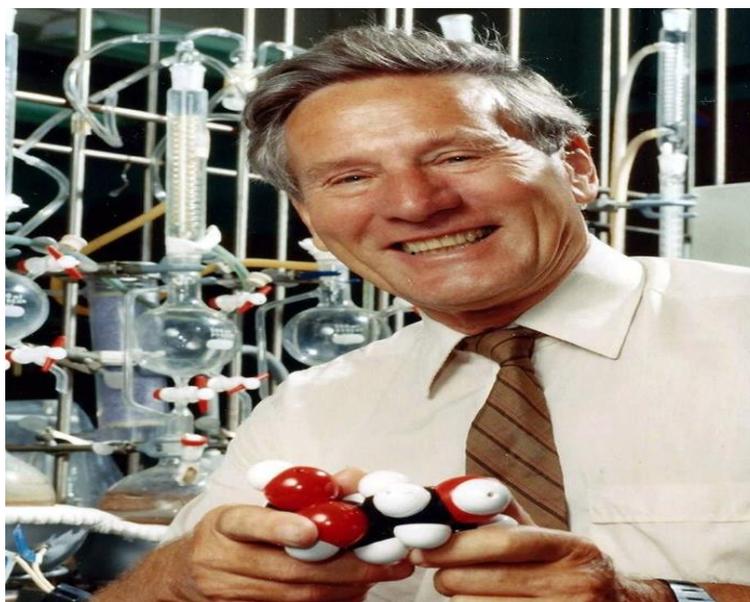
Annexe

Ronald J. Gillespie, C. M., né le 21 août 1924 à Londres et mort le 26 février 2021, professeur de chimie à l'Université McMaster au Canada, est spécialiste du domaine de la géométrie moléculaire. Il fut nommé membre de l'Ordre du Canada le 29 juin 2007.

Il a fait ses études à l'Université de Londres, où il a obtenu un baccalauréat en sciences en 1945, un doctorat (Ph. D.) en 1949 et un doctorat (D. Sc.) en 1957. Il était chargé de cours à l'University College de Londres en Angleterre de 1950 à 1958. En 1958 il déménagea à l'Université McMaster à Hamilton en Ontario (Canada), où il devint professeur titulaire en 1960. Il finit sa carrière comme professeur émérite. Il fut nommé membre de la Société royale du Canada en 1965.

Ronald Gillespie a travaillé sur le modèle VSEPR de la géométrie moléculaire, qu'il a développé lui-même avec le professeur Ronald Nyholm. Il a écrit plusieurs livres sur cette théorie.

Il a aussi travaillé sur l'interprétation du rayon de covalence de l'atome de fluor. Pour la plupart des atomes, le rayon de covalence égale la moitié de la longueur d'une liaison simple entre deux atomes identiques dans une molécule neutre. Le calcul est plus difficile au cas du fluor à cause de son électronégativité élevée et son petit rayon atomique. Gillespie a effectué une évaluation théorique de ce rayon de covalence à l'aide d'un examen des longueurs de liaison entre le fluor et plusieurs autres atomes.



Prévision de la géométrie des molécules selon la méthode VSEPR (Règle de Gillespie)

Géométrie de la molécule Globale AX_mE_n	(m) Nombre d'atomes X liés à A	(n) Nombre de doublets libres autour de A	(m+n)	Type d'hybridation	Représentation géométrie propre de la molécule	Exemple
AX_2	2	0	2	Sp		Linéaire $CO_2-C_2H_2$
AX_3	3	0	3	Sp^2		Triangle Equilatéral C_2H_4, BCl_3
AX_2E	2	1	3	Sp^2		Triangle en (V) inversé $SO_2, SnCl_2$
AX_4	4	0	4	Sp^3		Tétraèdre $CH_4, SiCl_4, NH_4^+$
AX_3E	3	1	4	Sp^3		Pyramide Trigonale NH_3, NF_3, PF_3
AX_2E_2	2	2	4	Sp^3		Forme en (V) inversé H_2O, H_2S
AX_5	5	0	5	Sp^3d		Pyramide base carrée PCl_5
AX_6	6	0	6	Sp^3d^2		Bipyramide base carrée SF_6