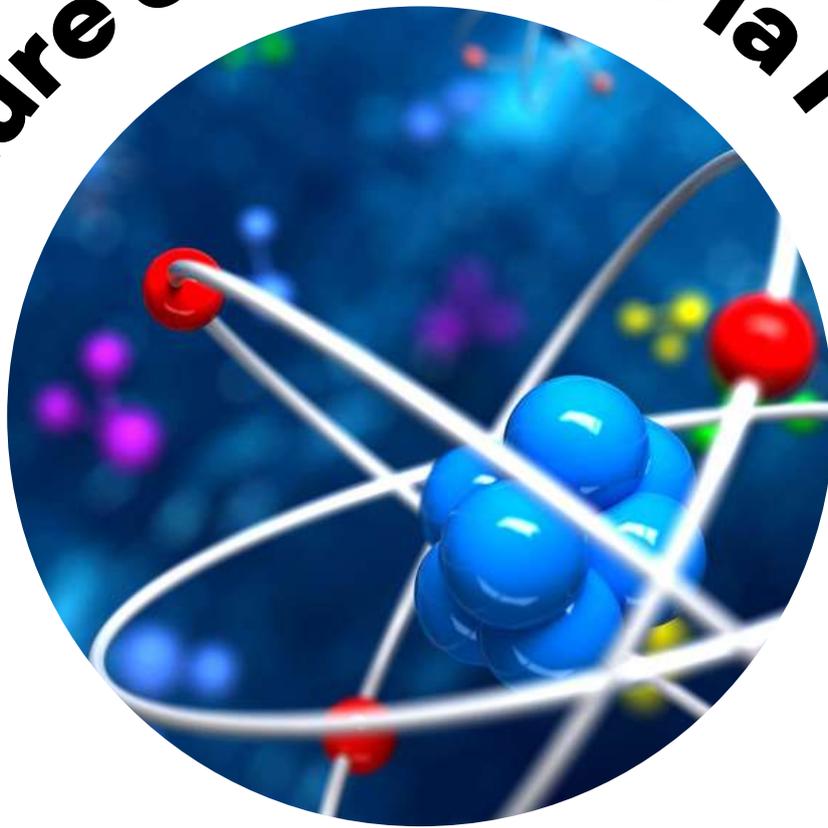


Structure et Etats de la Matière



Shop

- Cahiers de Biologie + Lexique
- Accessoires de Biologie



Etudier

Visiter [Biologie Maroc](http://www.biologie-maroc.com) pour étudier et passer des QUIZ et QCM en ligne et Télécharger TD, TP et Examens résolus.



Emploi

- CV • Lettres de motivation • Demandes...
- Offres d'emploi
- Offres de stage & PFE

Chapitre 5:
Introduction à la liaison
chimique

Introduction

La formation des molécules H_2 , O_2 , N_2 , NH_3 ,... à partir des atomes entraîne un réarrangement de la **couche électronique externe** de chaque atome. Elle s'accompagne d'une diminution de l'énergie, l'énergie de la molécule formée étant inférieure à la somme des énergies des atomes isolés. On dit alors qu'il se forme une liaison chimique entre les atomes.

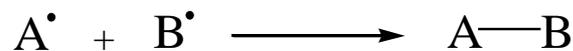
Une liaison chimique est le transfert ou le partage d'un ou plusieurs électrons entre deux atomes.

Dans une molécule, les électrons responsables de la liaison chimique sont soumis à une attraction plus ou moins forte de chaque atome. Cette attraction étant liée à l'électronégativité entre les atomes engagés dans cette liaison.

I. Types de liaison chimique

I. 1. Liaison covalente

Si la différence d'électronégativité entre deux atomes liés est très faible ou nulle, la liaison résulte de la mise en commun de deux électrons. Cette liaison est dite liaison covalente (ou liaison de covalence).



Exemple : H_2 , F_2 , Cl_2 ...

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

I. 2. Liaison ionique

Si la différence d'électronégativité entre deux atomes liés est grande ($|\Delta EN_{AB}| \gg 0$), il y a transfert total d'électrons de l'atome le plus électropositif vers l'atome le plus électronégatif. La liaison est ionique.

Exemple

NaCl : Na⁺, Cl⁻

Dans le modèle de la liaison ionique, un atome cède un électron de valence à l'autre, conduisant à une paire localisée sur l'atome le plus électronégatif (Cl) qui porte alors une charge entière négative (anion).



L'atome qui cède un électron (Na) porte une charge entière positive (cation).



On obtient des ions Na⁺ et Cl⁻ entre lesquels la liaison est essentiellement électrostatique.



I. 3. Liaison métallique

Une liaison métallique n'existe que dans un solide métallique (métaux). Dans la liaison métallique, les électrons sont mobiles. C'est la mobilité des électrons qui donne aux métaux le caractère de très bons conducteurs électriques et thermiques.

La liaison métallique se forme entre atomes d'électronégativités voisines ($|\Delta EN_{AB}| \cong 0$).

II. Représentation des molécules : liaison covalente

Pour représenter une molécule, on utilise la représentation plane de Lewis ou celle "tridimensionnelle" de Cram.

II.1. Modèle de Lewis :

Le modèle de Lewis représente la molécule dans un plan.

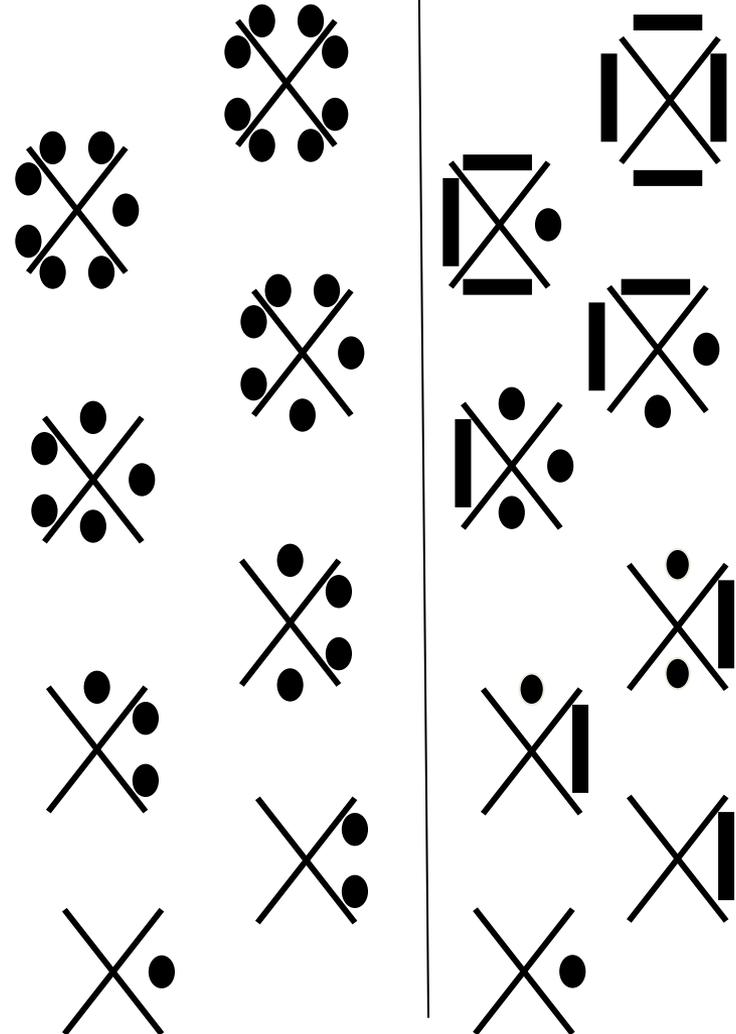
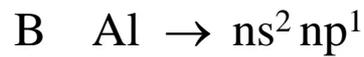
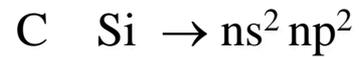
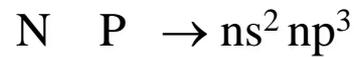
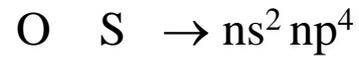
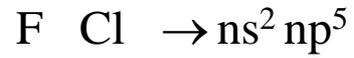
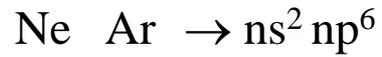
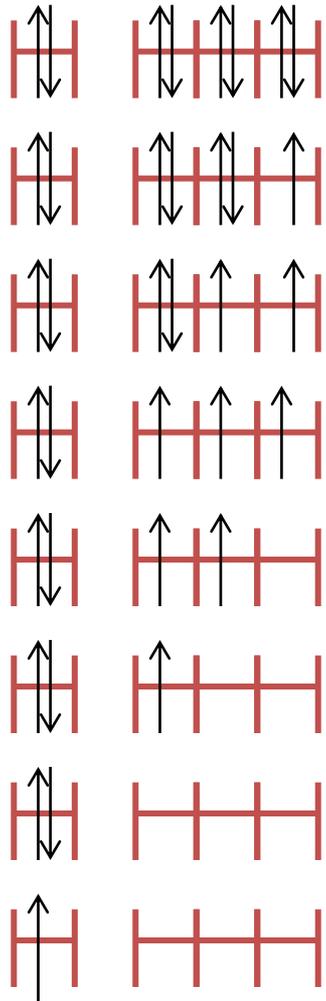
La représentation de Lewis décrit l'état des électrons de valence qui sont soit célibataires (\cdot), soit par doublets ($-$).

La théorie de Lewis est fondée sur trois notions fondamentales, à savoir,

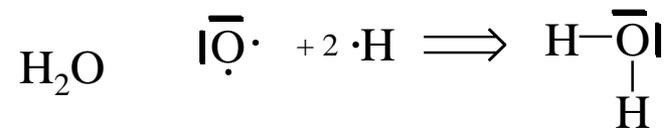
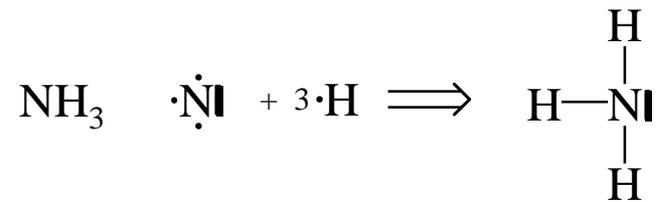
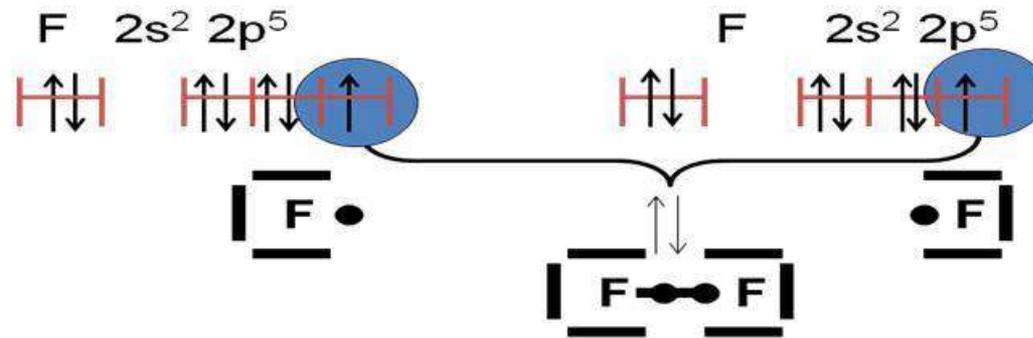
➤ Seule la dernière couche électronique participe à la formation de la liaison covalente.

➤ Règle de l'octet : tout atome engagé dans une ou plusieurs liaisons chimiques tend à saturer sa couche externe à 8 électrons pour avoir la configuration électronique du gaz rare le plus proche.

La structure de LEWIS des atomes



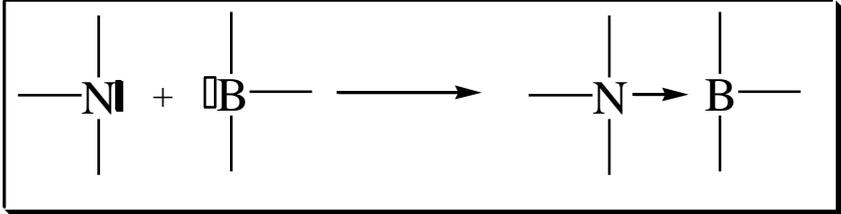
Exemple de liaison



➤ Il existe deux types de liaisons covalentes :

✦ Liaison covalente : chaque atome donne un ou plusieurs électrons pour mettre en commun les doublets électroniques.

✦ Liaison covalente dative : 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.

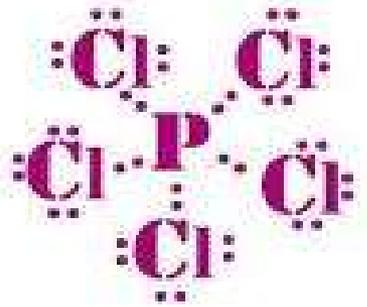


Les limites du modèle de LEWIS

Dans les molécules PCl_5 et SF_6 par exemple, la règle de l'octet n'est pas respectée.

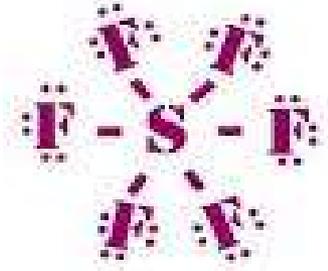
Dans PCl_5 ,

P est entouré de 10 électrons au lieu de 8



Dans SF_6 ,

S est entouré de 12 électrons au lieu de 8



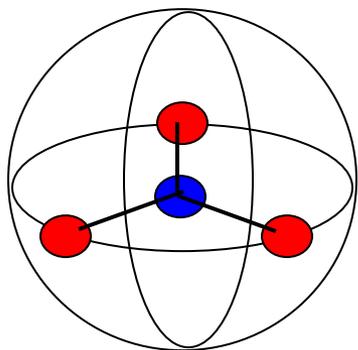
Méthode R.P.E.C.V

Répulsion des Paires Electroniques de la Couche de Valence

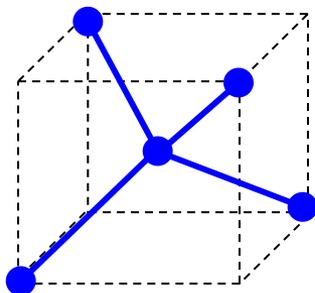
Géométrie des Molécules

Le modèle de Cram permet de modéliser la géométrie spatiale de la molécule. Cette représentation de Cram, s'obtient en tenant compte du fait que les doublets liants ou non liants, formés de deux électrons négatifs, se repoussent électriquement et se placent de façon à être le plus éloignés possibles les uns des autres.

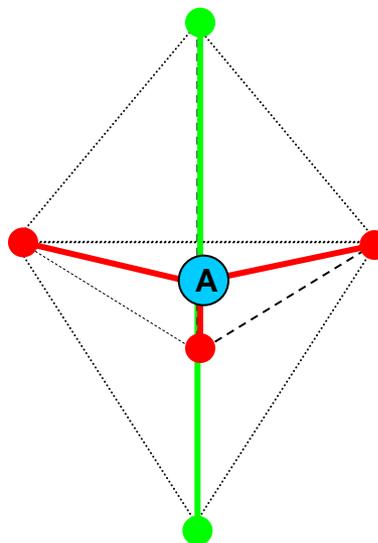
Méthode R.P.E.C.V (Répulsion des Paires Electroniques de la Couche de Valence) ou Méthode de GILLESPIE.



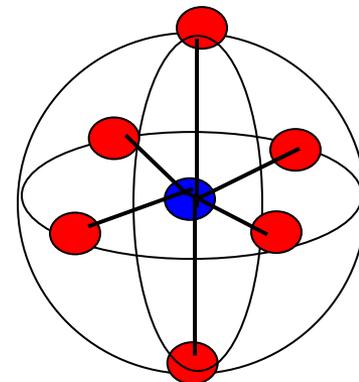
Triangle



Tétraèdre



Bi-pyramide à base triangulaire



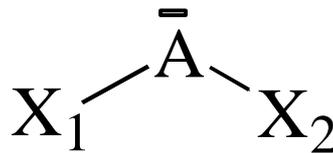
Octaèdre

Principe de la méthode

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

Doublets de liaisons (liants) : X

Doublets libres (non liants) : E (-)



Ces doublets électriquement chargés se repoussent.

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

Détermination du type moléculaire

A	: Atome central
AX_nE_m	n : nombre d'atomes liés à l'atome central
	m : nombre de doublets libres de l'atome central

P	Géométrie de la molécule	Angle de liaison
2	Droite	180
3	Triangle équilatéral	120
4	Tétraèdre	109° 27 '
5	Bi-pyramide à base triangulaire	120 et 90
6	Octaèdre	90

$$P = m + n$$

Représentation "tridimensionnelle" de Cram

Le modèle de Cram permet de modéliser la géométrie spatiale de la molécule.

Composé	Electrons externes	Modèle de Lewis	Modèle de Cram
H ₂ O Eau	O : 6 électrons externes H : 1 électron externe (1)2 + 6 = 8 électrons 2 doublets liants 2 doublets non liants		 Structure coudée
NH ₃ Ammoniac	N : 5 électrons externes H : 1 électron externe 5 + (1)3 = 8 électrons 3 doublets liants 1 doublet non liant		 Structure pyramidale à base triangulaire
CH ₄ Méthane	C : 4 électrons externes H : 1 électron externe 4 + (1)4 = 8 électrons 4 doublets liants		 Structure tétraédrique

Orbitales moléculaires (OM)

La liaison dans le modèle ondulatoire

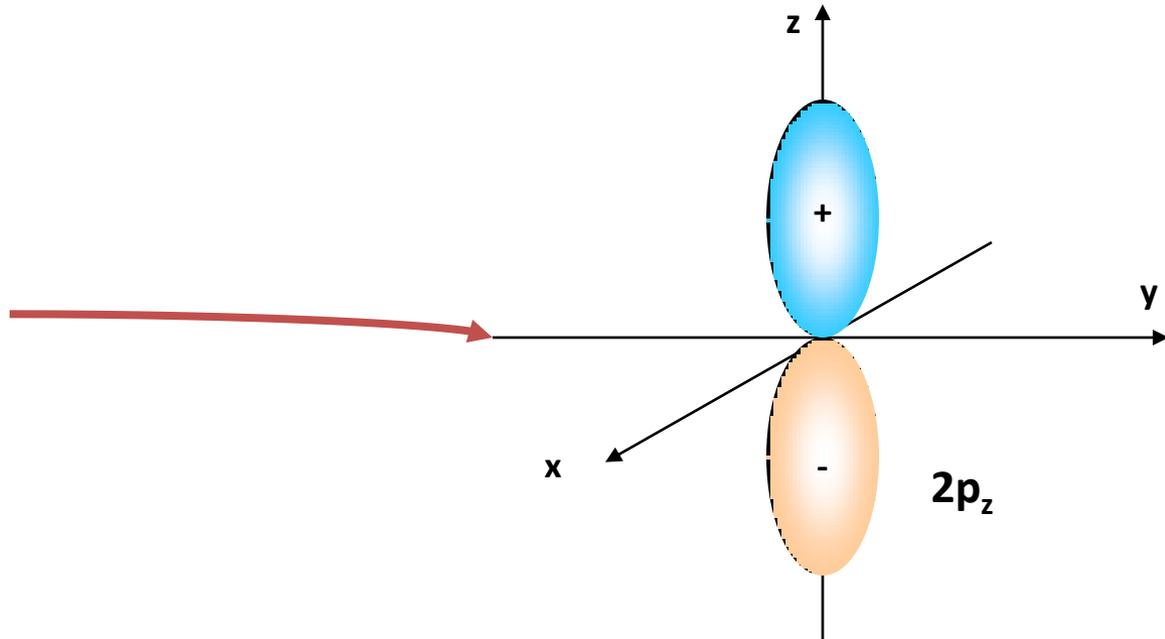
Rappel orbitales atomiques

► L'orbitale atomique est caractérisée par une combinaison de trois nombres quantiques n , l et m .

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



$n = 2, l = 1, m = 0$



La liaison dans le modèle ondulatoire

Rappel orbitales atomiques

- L'orbitale atomique est caractérisée par une combinaison de 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.

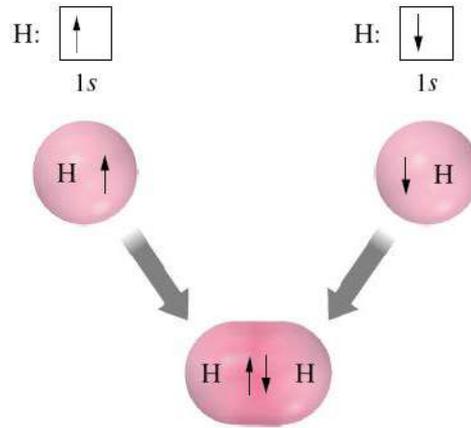
Théories des Orbitales Moléculaires

Pour expliquer la formation d'une molécule diatomique, plusieurs méthodes, basées sur des approximations, ont été proposées. Le principe de base de la méthode des O.M. consiste à admettre que l'électron dans une molécule est décrit par une fonction d'onde représentant une orbitale moléculaire, comme l'électron d'un atome qui est décrit par une fonction d'onde représentant l'orbitale atomique.

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

Dans cette approximation, une Orbitale moléculaire est obtenue par combinaison linéaire de deux OA des électrons de valence de chaque atome. La méthode LCAO-MO s'applique aux molécules symétriques ou homonucléaires de type (A-A) et aux molécules dissymétriques ou hétéronucléaires de type (A-B).

Ex: formation de H₂



- L'énergie de l'OM σ_{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 d'une 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.

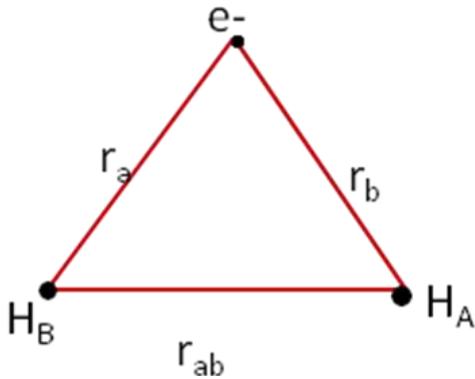
Etude des molécules diatomiques homonucléaires

► L'ion H_2^+

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{r_{AB}} \right)$$

$$H\phi = E\phi$$

ϕ est la fonction d'onde moléculaire ou OM.



L'électron se trouvant dans le champ de 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 $1s_B$)

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

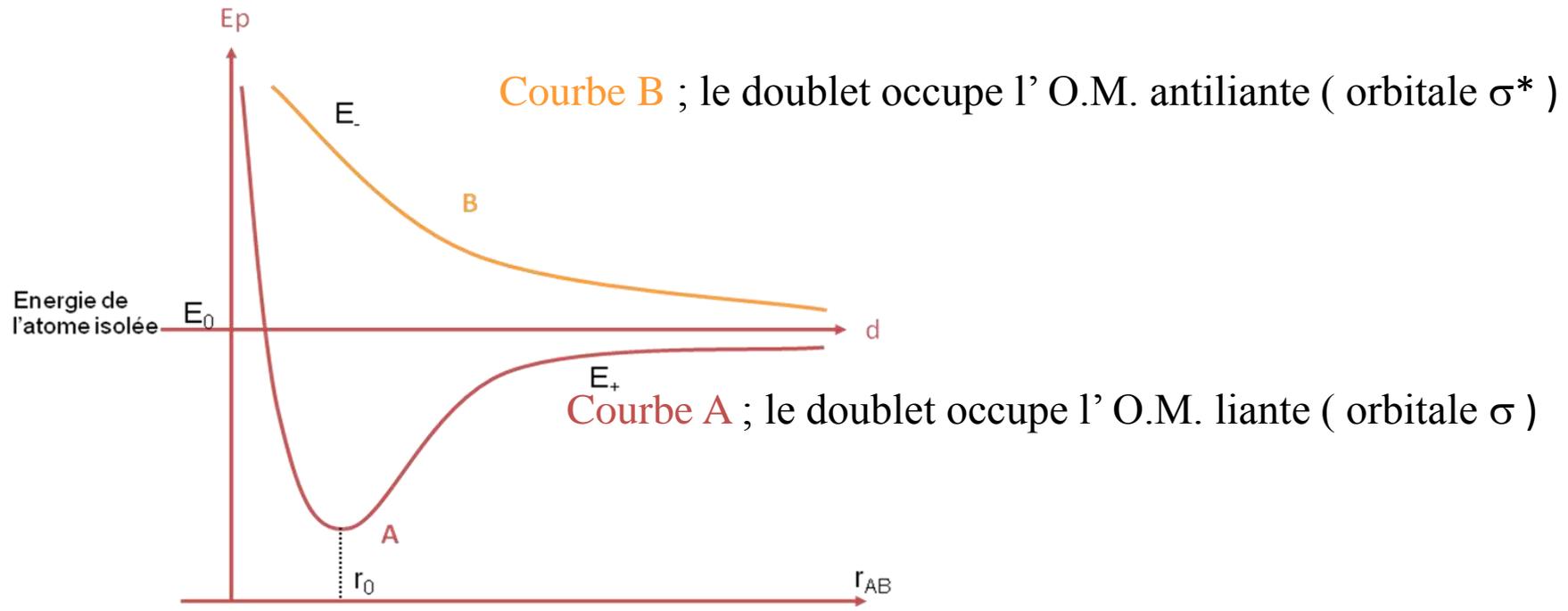
Comme les deux noyaux de l'ion H_2^+ sont identiques, on peut écrire : $C_1^2 = C_2^2 \Rightarrow C_1 = \mp C_2$

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_- :

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

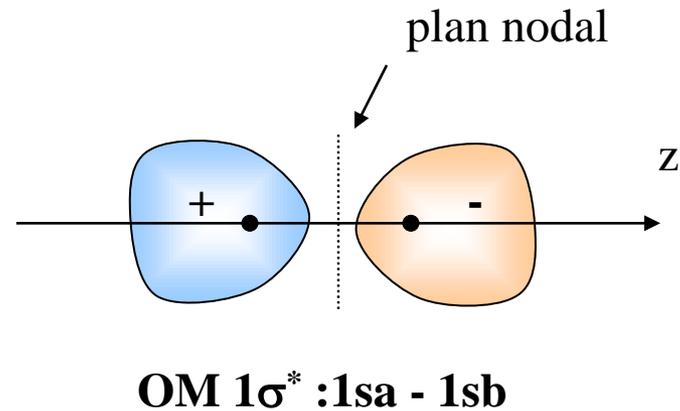
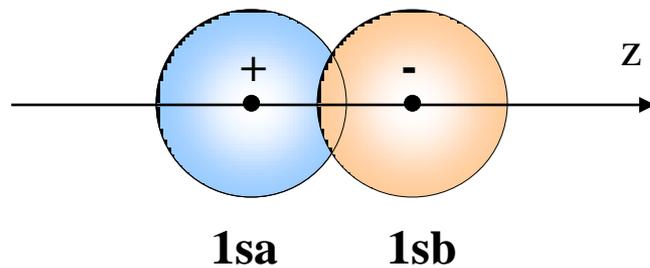
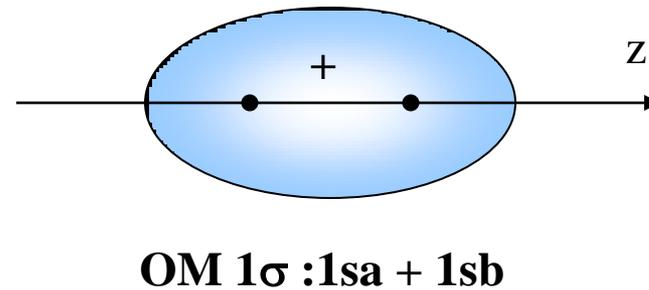
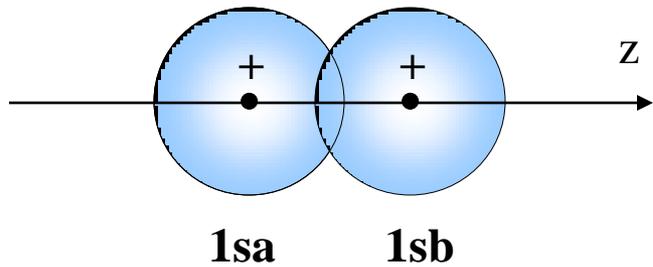
Les deux énergies E_+ et E_- dépendent de la distance internucléaire r_{AB} et leur représentation graphique est la suivante :



L'énergie E_+ passe par un minimum pour une valeur de $r_{AB} = r_0$

Etude des OM liante et antiliante

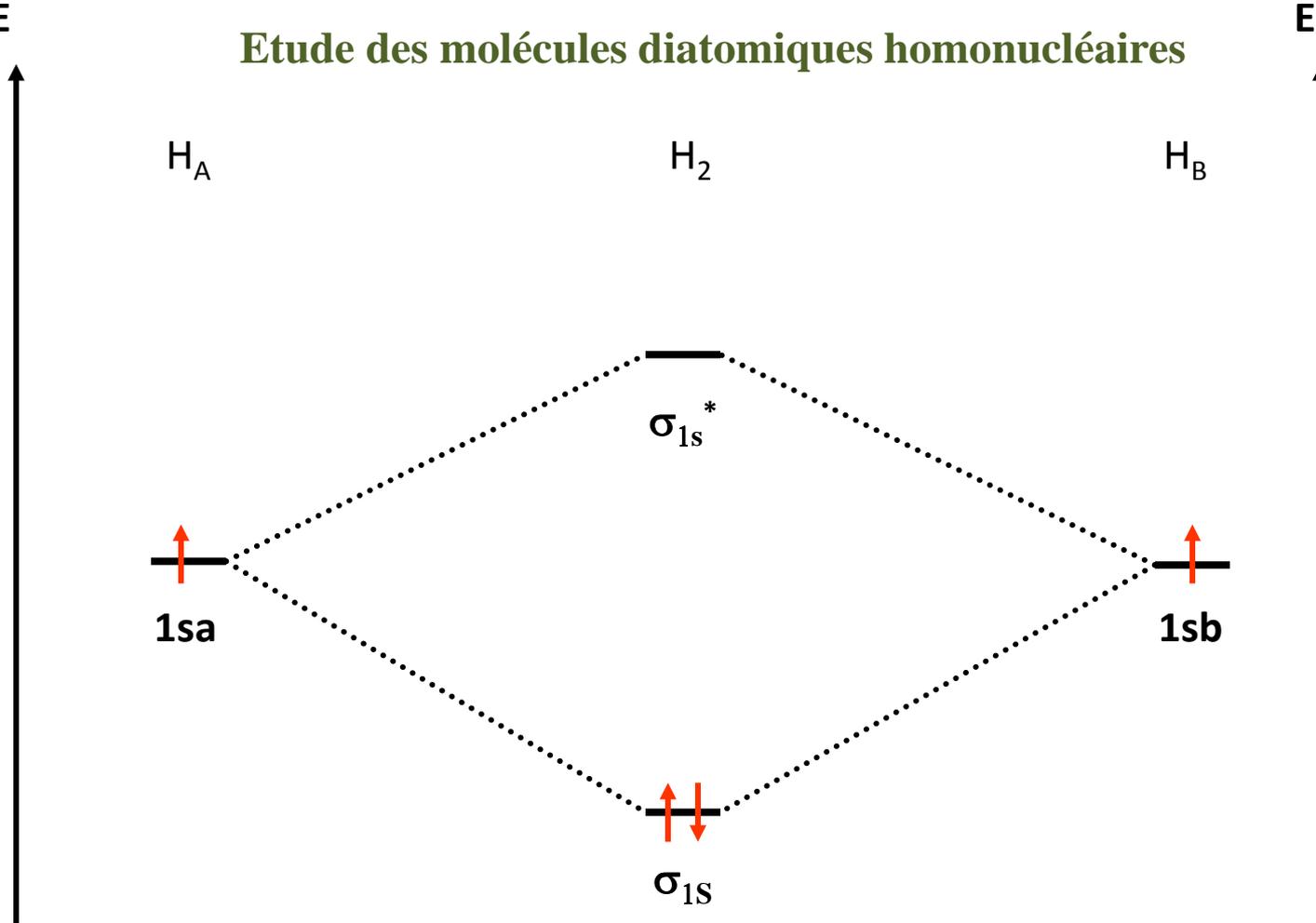
La représentation spatiale de ces 2 OM est la suivante :



Le recouvrement des deux OA $1s_A$ et $1s_B$ se fait suivant l'axe Oz .

Le recouvrement axial conduit à la formation de deux OM de type σ , 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. est égal au nombre d'O.A.

Remarque 2 : Le remplissage des OM obéit aux mêmes règles que celles des OA (principe de stabilité, principe d'exclusion de Pauli, règle de Hund...).

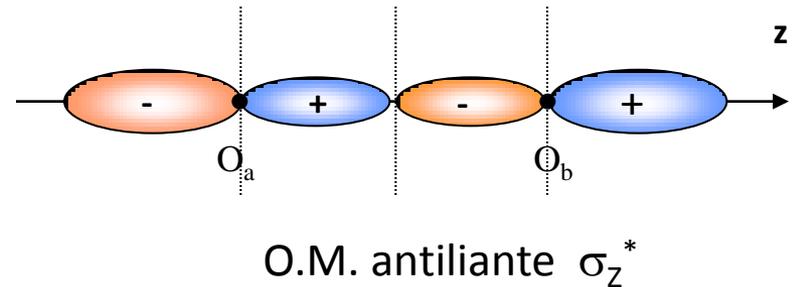
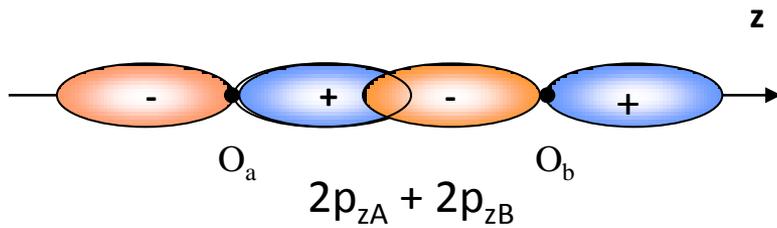
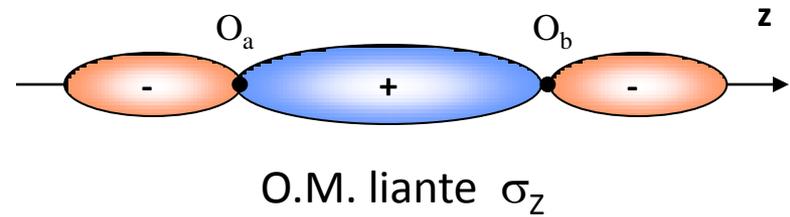
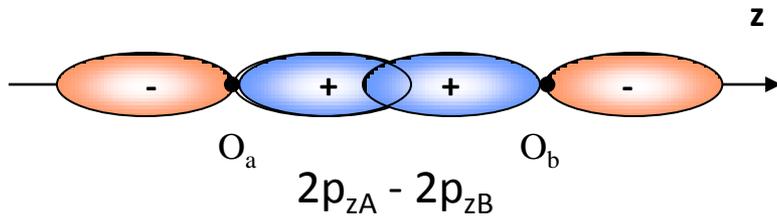
La configuration de la molécule H₂ est σ_{1s}^2 .

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

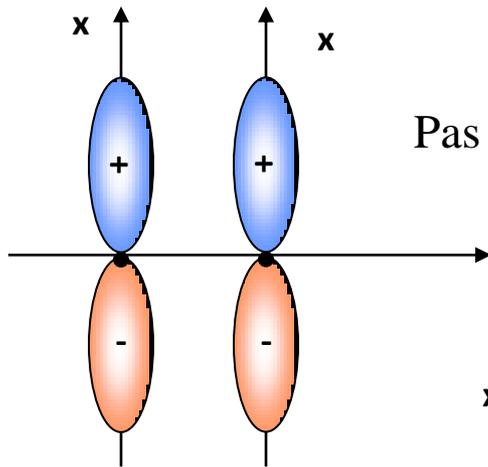
L'axe Oz étant l'axe de la molécule, les 2 OA $2p_{x_a}$ et $2p_{x_b}$, aussi bien que les orbitales $2p_{y_a}$ et $2p_{y_b}$, ne peuvent pas se recouvrir axialement, il y aura donc un recouvrement latéral conduisant aux OM de type π . Les OA $2p_{x_a}$ et $2p_{x_b}$ donneront des OM π_{2p_x} (liante) et $\pi^*_{2p_x}$ (antiliante). Pour les deux OA $2p_{y_a}$ et $2p_{y_b}$ donneront des OM π_{2p_y} (liante) et $\pi^*_{2p_y}$ (antiliante).

$$\pi_{2p_x} = N (2p_{x_a} + 2p_{x_b}),$$

$$\pi^*_{2p_x} = N^* (2p_{x_a} - 2p_{x_b}),$$

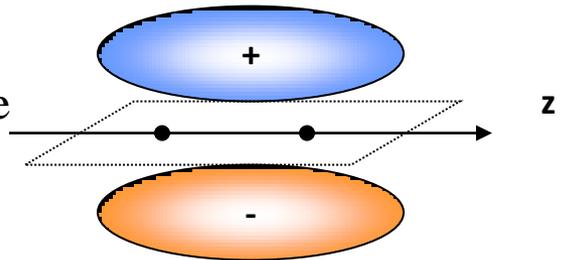
$$\pi_{2p_y} = N (2p_{y_a} + 2p_{y_b}),$$

$$\pi^*_{2p_y} = N^* (2p_{y_a} - 2p_{y_b}),$$

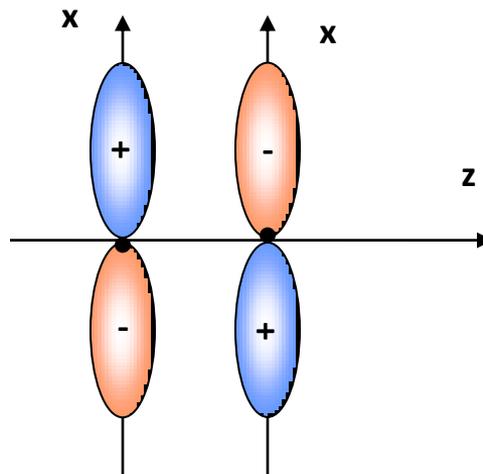


$$2p_{x_A} + 2p_{x_B}$$

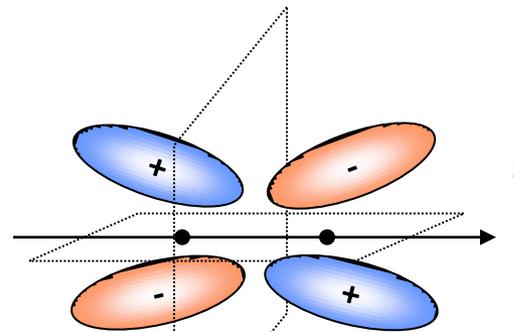
Recouvrement latéral
Pas de possibilité de libre rotation autour de
l'axe internucléaire



O.M. liante π_x



$$2p_{x_A} - 2p_{x_B}$$



O.M. antiliante π_x^*

Nombre ou indice de liaison

On définit le nombre ou indice de liaison i par la relation suivante :

$$i = \frac{1}{2} (n - n^*)$$

Avec, n est le nombre des électrons occupant les O.M liantes.

n^* est le nombre des électrons occupant les O.M antiliantes.

Plus l'indice de liaison est grande plus la molécule est stable.

Pour la molécule H_2 , l'indice de liaison est le suivant :

$$i = \frac{1}{2} (n - n^*) = \frac{1}{2} (2 - 0) = 1$$

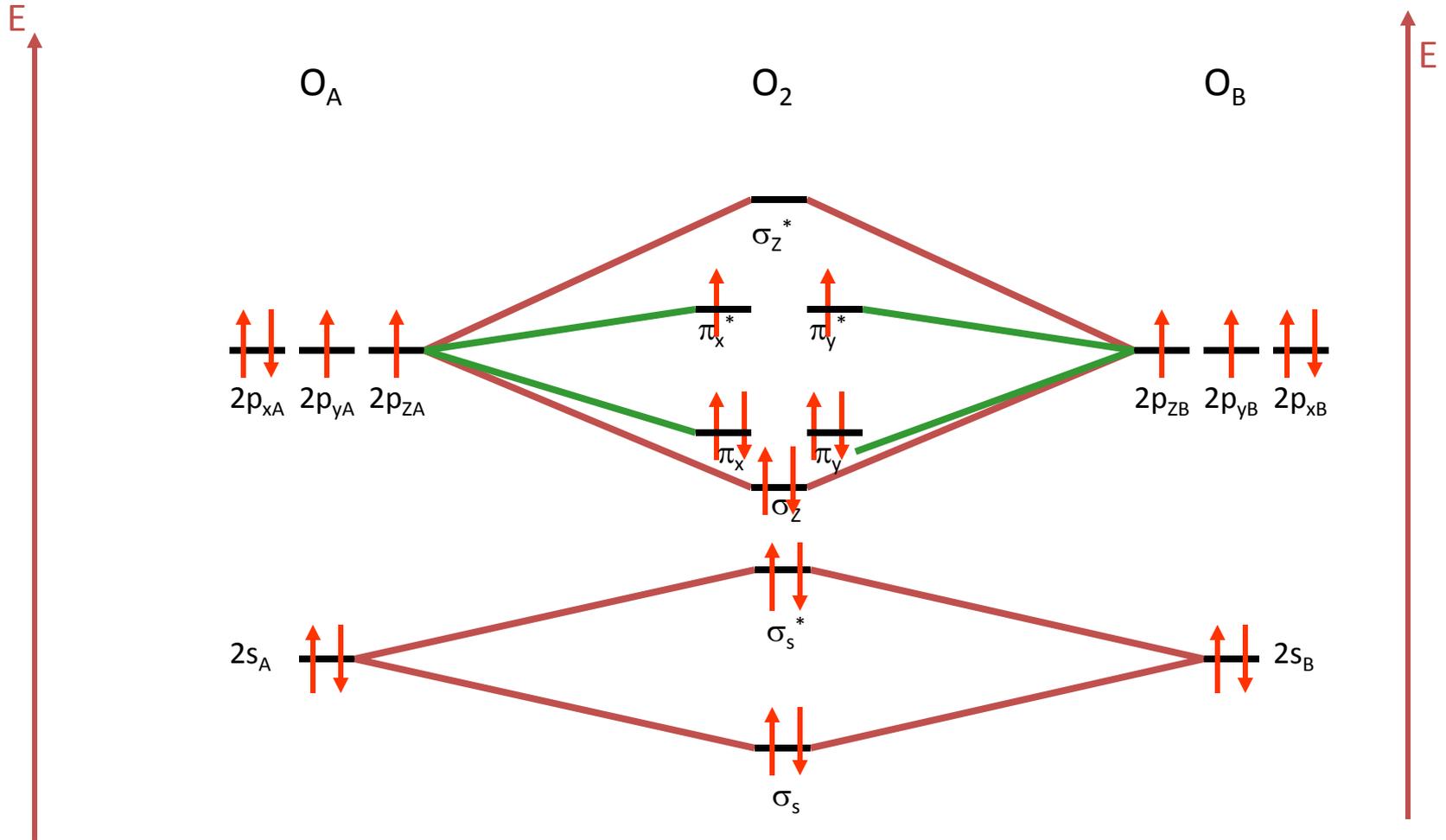
Remarque :

Les diagrammes d'énergie des OM des molécules de type A_2 de la deuxième période du T.P sont de 2 types :

► Diagrammes sans interaction s-p, il décrit les molécules formées à partir des éléments : O, F, Ne.

► Diagrammes avec interaction s-p, il décrit les molécules et ions formées à partir des éléments : Li, Be, B, C, N, dans ce cas la différence d'énergie entre les niveaux 2s et 2p_z est faible et il se trouve que les niveaux π_x et π_y sont plus stables que le niveau σ_{2p_z} .

Diagramme des énergies relatives des orbitales de molécules diatomiques homonucléaires ; cas de O₂

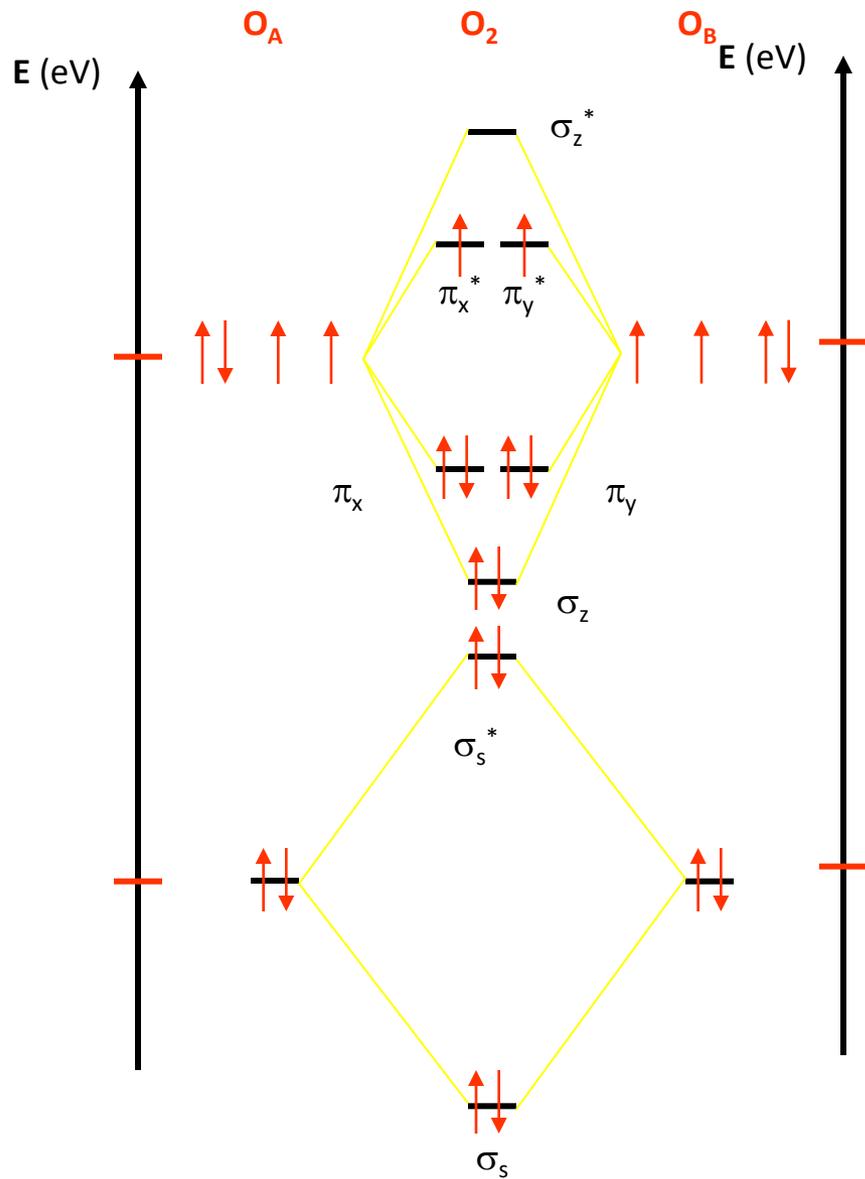


La configuration électronique de O₂ est la suivante : $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x \pi_y)^4 (\pi_x^* \pi_y^*)^2$

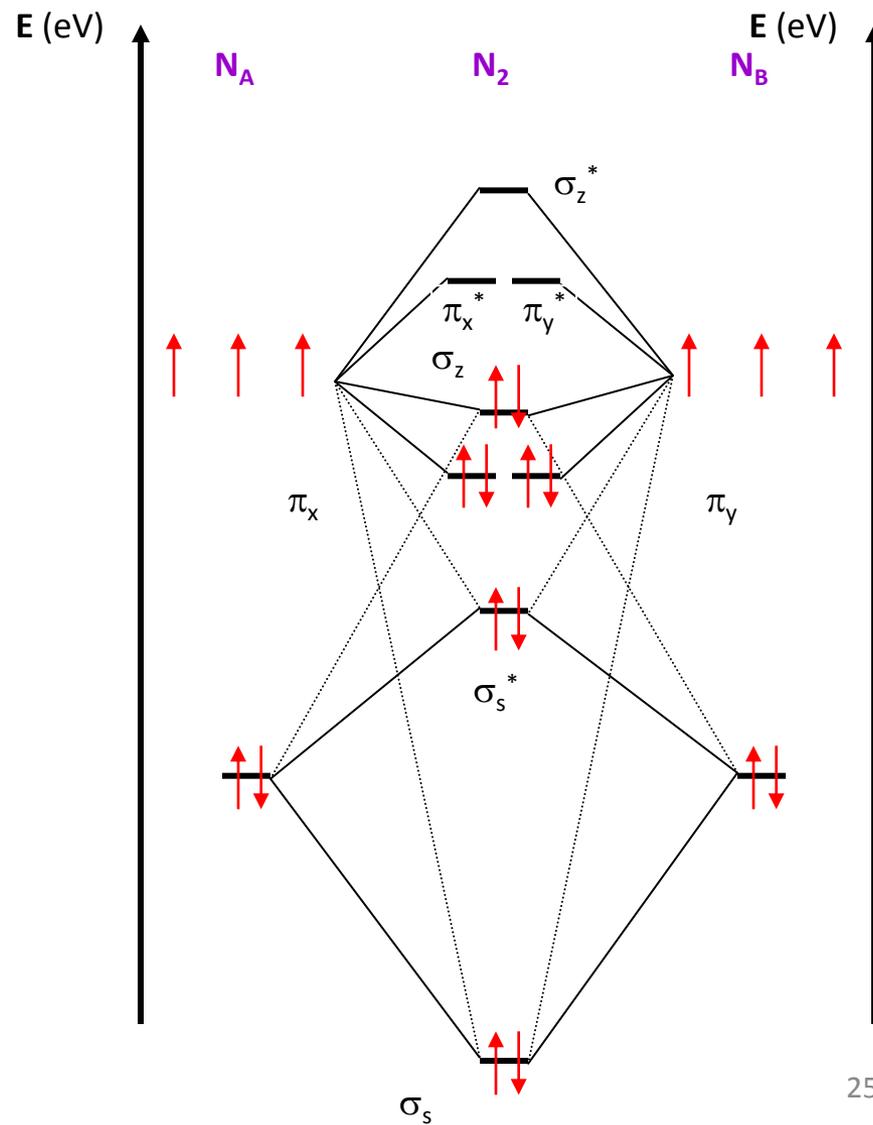
$$\text{ordre de liaison} = \frac{\text{nbre é liants} - \text{nbre é antiliants}}{2} = \frac{8 - 4}{2} = 2 \quad (\text{Une liaison } \sigma \text{ et une liaison } \pi).$$

La molécule O₂ est paramagnétique (Deux électrons célibataires).

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



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



Molécules diatomiques hétéronucléaires ou dissymétriques:

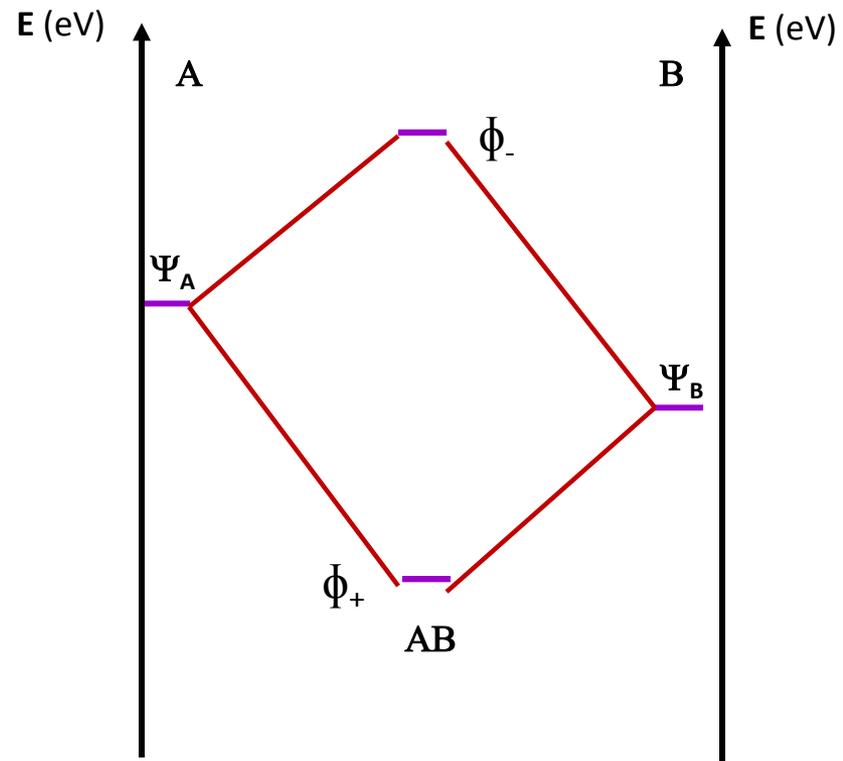
Ce sont les molécules formées à partir de deux atomes différents, comme CO, NO... Dans ces molécules, la différence d'électronégativité entre les deux atomes entraîne une dissymétrie dans le diagramme des niveaux d'énergie des orbitales, aussi bien atomiques que moléculaires.

Supposons que B est plus électronégatif que A, les OA de B ont une énergie inférieure à celle des OA de A. donc l'OA de B contribue de manière plus importante que A à la formation de l'OM liante : $\phi_+ = C_1 \Psi_A + C_2 \Psi_B$ avec $C_2 > C_1$

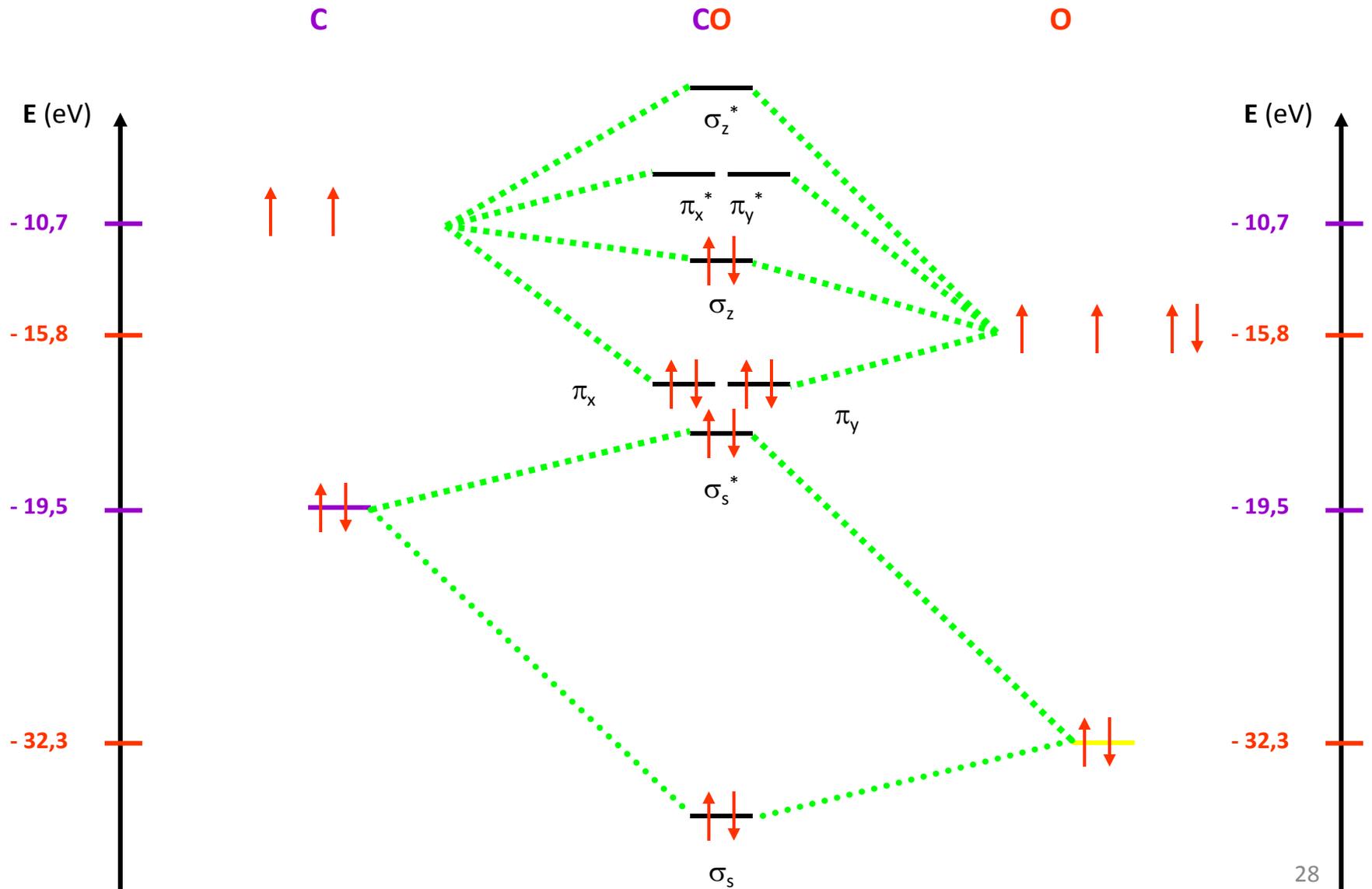
$C_2^2 > C_1^2$, les électrons de l'OM liante ont une probabilité de présence au voisinage de B (atome plus électronégatif) qu'au voisinage de A. par contre l'OA de A a une combinaison plus importante à la formation de ϕ_- : $\phi_- = C_1' \Psi_A - C_2' \Psi_B$ avec $C_1' > C_2'$

La densité électronique est maximale autour de B et la molécule formée se comporte comme un dipôle électrique ($(\delta^+) A - B (\delta^-)$), la liaison covalente possède alors un caractère ionique partiel.

Molécules diatomiques hétéronucléaires ou dissymétriques



Etude des molécules diatomiques hétéronucléaires ou dissymétriques



Propriétés magnétiques

Diamagnétisme : les atomes ou molécules ne possédant pas des électrons célibataires sont dits diamagnétique.

Paramagnétisme : les atomes ou molécules possédant des électrons célibataires sont dits paramagnétique.

Etude des molécules polyatomiques – Théorie de l'hybridation :

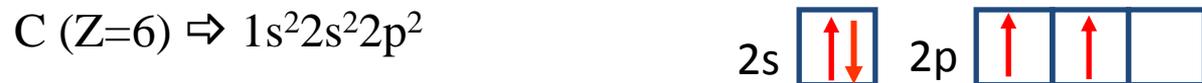
La théorie des orbitales moléculaires permet de préciser la structure électronique des molécules diatomiques. Lorsque la molécule est formée de plus de deux atomes (molécule polyatomique), les O.M. définies par l'approximation LCAO sont exprimés en fonction des O.A. de tous les atomes. Les diagrammes énergétiques deviennent très compliqués et difficiles à interpréter.

Pour expliquer l'existence et la géométrie des molécules polyatomiques, il faut faire appel à la notion de l'hybridation des OA. On se limitera aux hybridations : sp^3 , sp^2 et sp .

a. Hybridation sp^3 ou tétraédrique

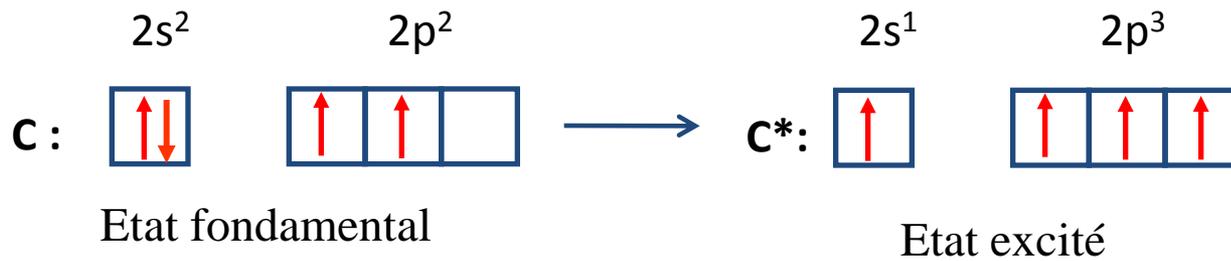
L'exemple le plus connu d'un atome présentant l'hybridation sp^3 des orbitales atomiques est celui du carbone dans la molécule CH_4 .

La structure électronique de l'atome de carbone à l'état fondamental est la suivante :

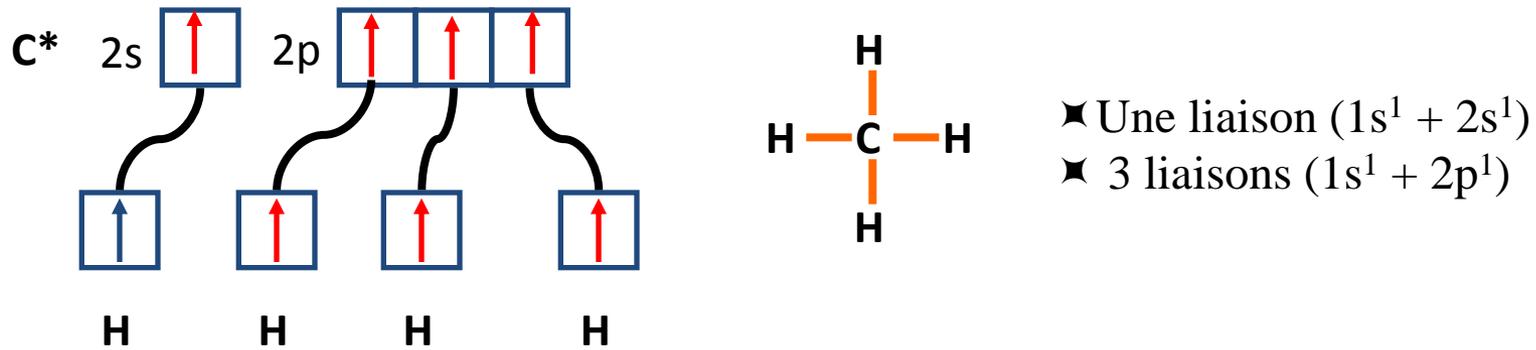


Dans ces conditions, C ne peut former que deux liaisons avec les atomes de l'hydrogène pour donner CH_2 . Or, cette molécule n'existe pas et l'expérience a mis en évidence l'existence de CH_4 .

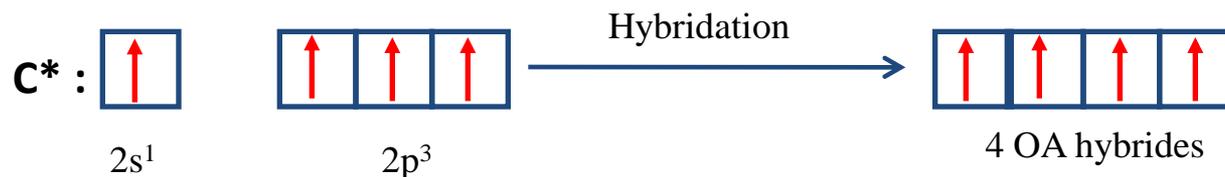
Pour expliquer la formation de la molécule de CH_4 , on admet que le carbone réagit à l'état excité.



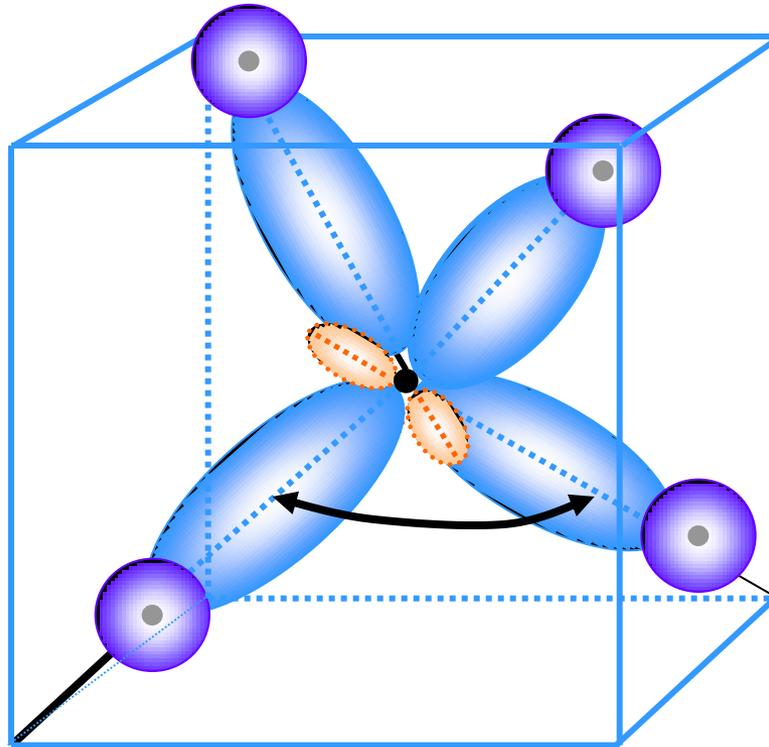
Une telle configuration fait apparaître la possibilité de formation de 4 liaisons,



Or dans la molécule CH_4 , les 4 liaisons C-H sont identiques, on admet donc que les 4 OA pures ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) de carbone se mélangent pour former 4 orbitales atomiques hybrides identiques : 1OA (s) et 3 OA(p) \rightarrow 4 OA (sp^3)



Les 4 OA hybrides sp^3 sont orientés suivant les sommets d'un tétraèdre régulier, l'angle entre 2 OA hybrides est de $109,27^\circ$, ce sont ces orbitales qui forment les 4 liaisons C-H avec les 4 atomes d'hydrogène.

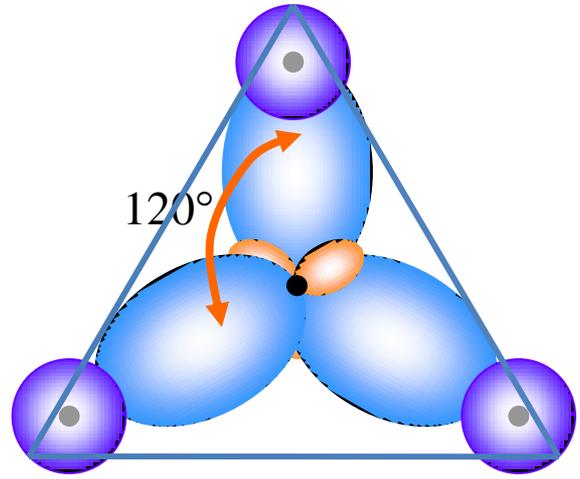
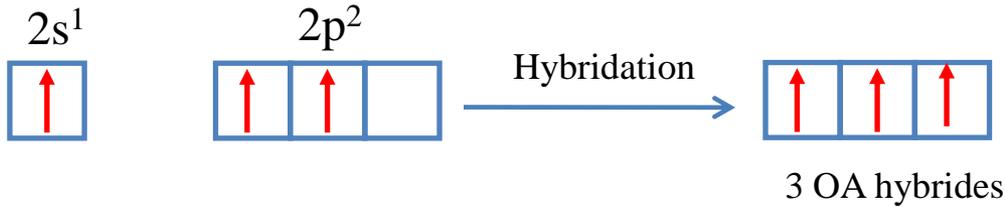
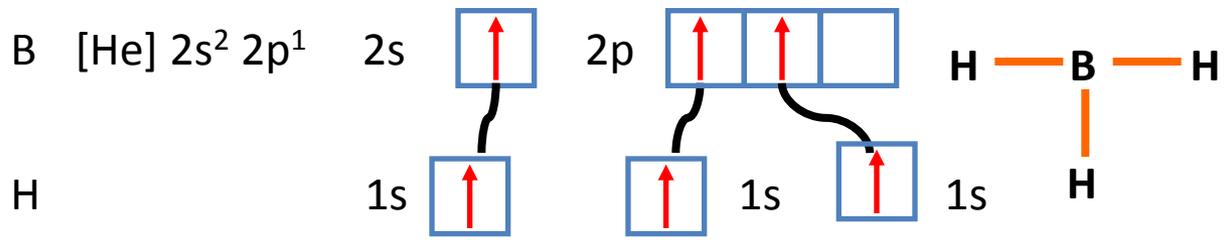


b. Hybridation sp^2 ou trigonale

Dans ce type d'hybridation, une OA s se combine avec deux OA p pour former 3 OA hybrides sp^2 , une OA étant restée pure (non hybridée).

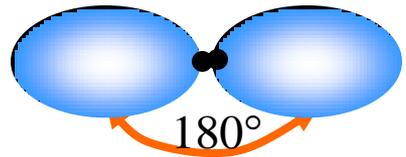
Les 3 OA hybrides sp^2 sont situées dans un même plan et font entre elles un angle de 120° . Elles sont dirigées vers les sommets d'un triangle équilatéral.

B (Z=5) : [He] $2s^2 2p^1$

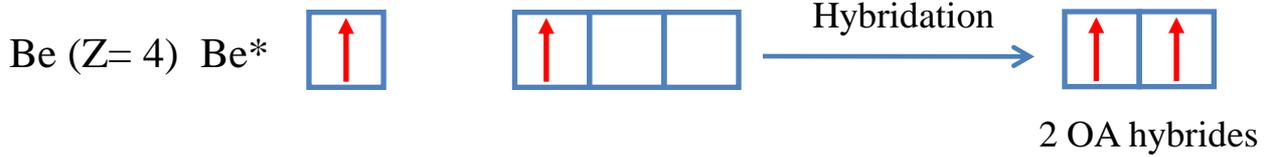


c. Hybridation sp (linéaire)

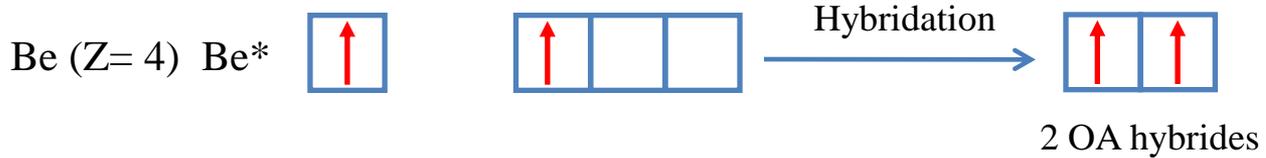
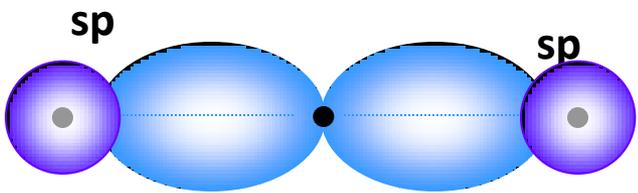
L'hybridation sp est le mélange d'une OA s et d'une OA p pour former deux OA hybrides sp , les deux autres OA restent pures. Les 2 OA hybrides forment entre elles un angle de 180° .

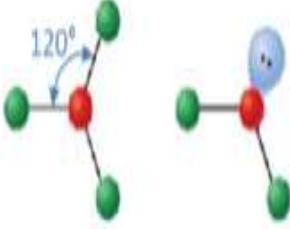
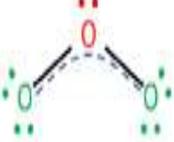
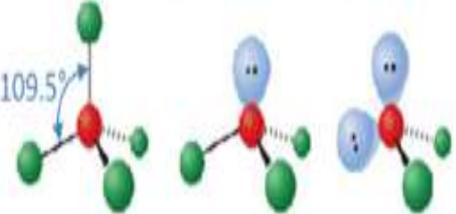


Exemple : BeH_2



Nous avons la formation de 2 liaisons Be-H, la molécule BeH_2 est linéaire.



Hybridation	Géométrie des molécules	Exemples
sp		$O=C=O$ dioxyde de carbone
sp^2		$H_2C=CH_2$ //  (éthylène // ozone)
sp^3		$CHCl_3$ // NH_3 // H_2O (chloroforme // ammoniac // eau)

Exemples de molécules construites par combinaison d'orbitales atomiques hybrides de type sp , sp^2 et sp^3 .

Bon courage



LIENS UTILES 🙌

Visiter :

1. <https://biologie-maroc.com>

- Télécharger des cours, TD, TP et examens résolus (PDF Gratuit)

2. <https://biologie-maroc.com/shop/>

- Acheter des cahiers personnalisés + Lexiques et notions.
- Trouver des cadeaux et accessoires pour biologistes et géologues.
- Trouver des bourses et des écoles privées

3. <https://biologie-maroc.com/emploi/>

- Télécharger des exemples des CV, lettres de motivation, demandes de ...
- Trouver des offres d'emploi et de stage

