

La liaison chimique

I- Notions générales

Le monde qui nous entoure est constitué de composés contenant différents types d'atomes liés les uns aux autres. Il existe des substances constituées d'atomes non liés ; ces derniers sont cependant très rares comme l'argon et l'hélium.

1. Liaison : définition

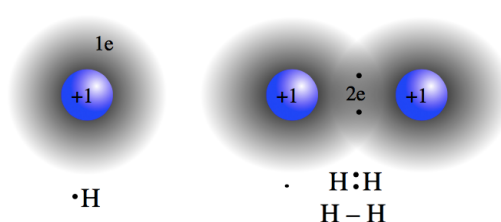
Ensemble de forces assurant les liens entre atomes permettant de former des molécules. Le système qui résulte est plus stable (a une énergie plus basse) que celle des atomes séparés. Selon la nature et l'énergie de la liaison, les composés formés présentent des propriétés variées :

- Réactions chimiques (quand le chlore et le sodium réagissent pour former NaCl, il y a transfert d'électrons entre les deux atomes).
- Propriétés physiques de la matière (les composés métalliques présentent une conduction électrique et thermique)
- Certaines propriétés des molécules biochimiques

Liaison covalente : (non métal—non métal)

Une mise en commun de 2 (ou plus) électrons appartenant à deux atomes. Elle peut être simple ou multiple, entre atomes identiques ou différents.

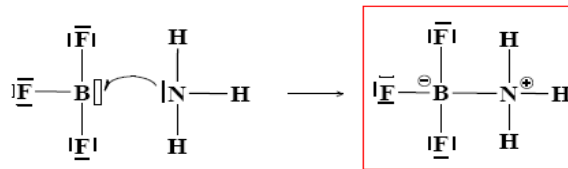
Un atome neutre d'hydrogène, possède un seul électron. Deux atomes d'hydrogène s'associent en donnant chacun leur électron pour former une liaison covalente. Dans cette liaison covalente, les électrons se retrouvent partagés entre les deux atomes d'hydrogène. Lorsque la liaison covalente se forme, on n'a plus deux atomes d'hydrogène distincts mais une seule molécule H₂



Liaison covalente de coordinence (dative).

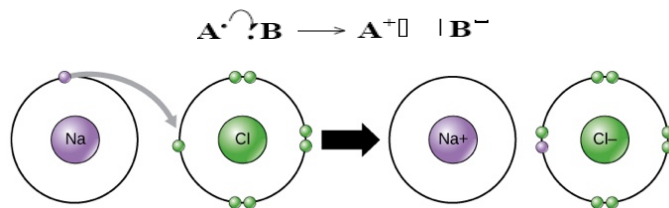
Dans ce cas deux atomes partagent 2 électrons (le doublet assurant la liaison est issu d'un seul atome). C'est une liaison entre un atome qui possède un doublet libre et un atome qui comporte une lacune électronique

Exp : le trifluorure de bore BF₃ et l'ammoniac NH₃ forment un composé d'addition.



Liaison ionique : (non métal—métal)

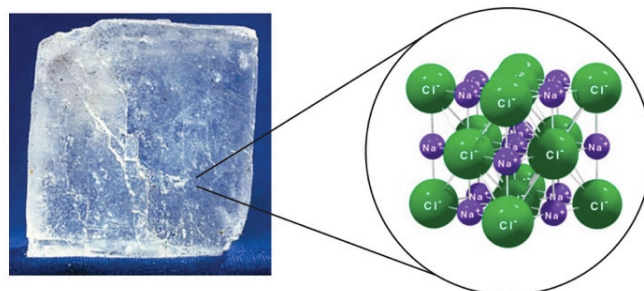
La liaison ionique s'établit entre deux éléments d'électronégativité très différente. Cette liaison se forme par un transfert complet d'un ou de plusieurs électrons d'un élément très EP vers un élément très EN, elle représente la force d'attraction qui lie l'ion A^+ à l'ion B^- .



Le schéma ci-dessus montre comment un électron est transféré du sodium au chlore pour former les ions Na^+ et Cl^- . Une fois la paire d'ions formée, il se crée une forte attraction électrostatique entre eux qui conduit à la formation d'une liaison ionique.

Lorsque le chlorure de sodium est dissout dans l'eau, il produit une solution qui conduit l'électricité, ce qui prouve qu'il est composé d'ions Na^+ et Cl^- . Le chlorure de sodium solide est un matériau très solide, dont le point de fusion est voisin de $800^\circ C$. Les forces responsables de cette grande stabilité thermique sont dues à l'attraction électrostatique entre des ions très rapprochés et de charges opposées.

Contrairement aux composés covalents, on ne peut pas parler de molécule pour un composé ionique. En effet, dans la nature $NaCl$ n'existe pas sous forme d'unité individuelle mais sous la forme d'une structure cristalline composée de plusieurs ions Na^+ et Cl^- ordonnés alternativement dans l'espace. La formule brute $NaCl$ se réfère à l'unité formulaire de ce composé.

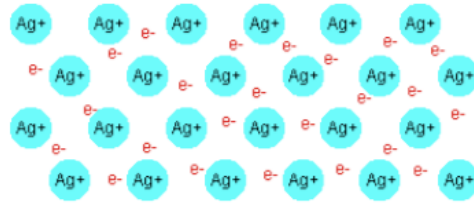


Un cristal de chlorure de sodium à l'échelle atomique

Liaison métallique : (métal—métal)

Tous les atomes métalliques partagent des électrons entre eux : les électrons de valence constituent un nuage électronique, dans lequel ces e^- se comportent comme les particules d'un gaz.

Un métal peut être décrit comme un assemblage d'ions positifs baignant dans un nuage (ou mer) électronique faible et dont les électrons sont facilement mobiles, d'où la grande conductibilité électrique des métaux



Propriétés

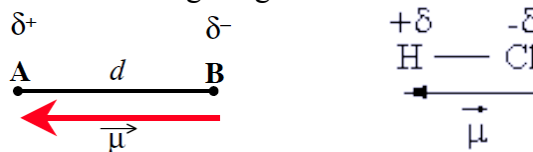
Propriétés	Composé ionique	Composé covalent	métaux
État à la t° ambiante	Solide cristallin	Liquide, gazeux ou solide	solide sauf Hg
Point de fusion	Élevé	Peu élevé	varie, assez élevé
Conductivité électrique à l'état liquide	Oui	Non	oui et à l'état solide
Solubilité dans l'eau	La plupart sont très solubles	La plupart sont peu solubles	non, soluble dans autres métaux (alliages)
Conductivité électrique en solution dans l'eau	Oui	Généralement : non	non soluble dans l'eau oui pour les alliages

II. Polarisation d'une liaison :

Dans le cas d'une liaison covalente pure : les deux atomes identiques se partagent également les e- ;

La liaison entre deux atomes de nature différente est covalente polarisée. L'élément le plus EN a une tendance à attirer les e-, ce qui conduit à un partage inégal des e-.

Exp : dans le cas de HCl : les électrons sont plus proches du chlore que de l'hydrogène. Il en résulte que la zone proche du chlore aura une charge négative supérieure à la charge de son noyau (-♥) et l'hydrogène aura une charge négative inférieure à son noyau (+♥).



L'orientation du moment dipolaire s'effectue vers les atomes les moins électronégatifs.

Il en résulte un moment dipolaire.

$$\|\vec{\mu}\| = |\text{charge}| \cdot \text{distance} \quad \|\vec{\mu}\| = |e \cdot \delta| \cdot d$$

♥ : charge partielle

d : distance entre les deux atomes

‡ : est exprimée en Debye : 1 D = 3,33564 × 10⁻³⁰ C X m

-Si les électronégativités sont proches, la liaison sera covalente.

-Si les électronégativités sont différentes, la liaison prend un caractère ionique.

Si la liaison est purement IONIQUE : $\Rightarrow \delta = 1 ; [A^+ ; B^-] \Rightarrow \mu_i = |e| \cdot d$ (en C.m)

$$\Rightarrow \mu_{\text{ionique}} \text{ (en C.m)} = \mu_i = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot d_{\text{(m)}} = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot d_{\text{(\AA)}} \cdot 10^{-10} = 1,6 \cdot 10^{-29} \cdot d_{\text{(\AA)}}$$

Détermination du pourcentage de caractère ionique (% i) d'une liaison covalente A-B polaire (A et B sont des éléments monovalents).

Le pourcentage de caractère ionique (% i) d'une liaison A-B est lié à la valeur de δ :

- si $\delta = 0$: la liaison est covalente à 100 % \Rightarrow (% i) = 100 $\delta = 0$ %
- si $\delta = 1$: la liaison est ionique à 100 % \Rightarrow (% i) = 100 $\delta = 100$ %

Comme : $\mu_{\text{réel}} = |\delta \cdot e| \cdot d$ on en déduit : $\delta = \frac{\mu_{\text{réel}}}{|e| \cdot d} = \frac{\mu_{\text{réel}}}{\mu_i}$

$$\text{(% i)} = 100 \delta = \frac{\mu_{\text{réel}}}{\mu_i} \times 100$$

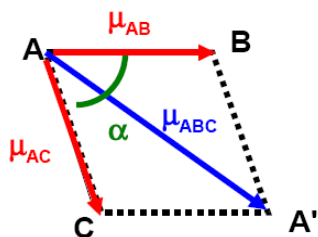
$$\text{avec : } \mu_{\text{réel}} = \frac{\text{(% i)}}{100} \cdot \mu_i$$

Liaison	R(Å)	μ (D)	%ionique	ΔX
H-F	0,92	1,98	45	1,9
H-Cl	1,28	1,03	17	0,9
H-Br	1,43	0,78	11	0,7
H-I	1,62	0,38	5	0,4
H-O	0,96	1,51	33	1,4
H-S	1,33	0,78	12	0,4
H-N	1,01	1,30	27	0,9

La polarisation des liaisons chimiques est un phénomène continu et graduel. On passe de la covalente pure (0%), par la covalente polarisée à la liaison ionique pure (100%).

Cas des molécules polyatomiques :

Le moment dipolaire est calculé à partir de la somme vectorielle des moments dipolaires partiels. Il peut être nul par compensation des moments dipolaires partiels dans les molécules symétriques.



$$\mu_{ABC}^2 = \mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 - 2 \mu_{AB} \mu_{AC} \cos (180 - \alpha)$$

$$\mu_{ABC}^2 = \mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 + 2 \mu_{AB} \mu_{AC} \cos \alpha$$

$$\cos (180 - \alpha) = - \cos \alpha$$

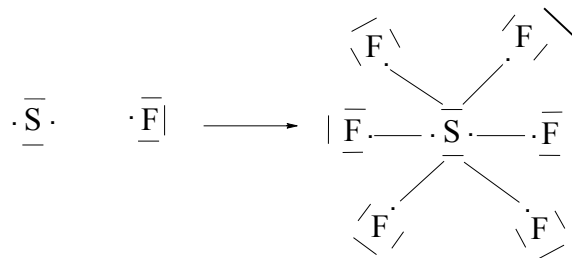
Exceptions de la règle de l'octet

a. L'hypervalence :

La règle de l'octet n'est pas confirmée pour tous les cas.

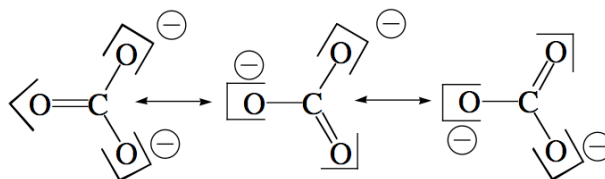
Au-delà de la 2ème période, la présence de sous-couches 3d, 4d, ... permet la promotion d'électrons de valence vers d'autres configurations. En conséquence, elles justifient l'existence des formules : PCl_5 ; SF_4 ; SF_6

Exp : SF_6



b. La résonance :

Lorsqu'une molécule est décrite par plusieurs formules de Lewis, aucune n'est adéquate. La structure réelle est intermédiaire entre celles-ci. On dit que ce sont des formules limites et que la structure réelle est une superposition pondérée de toutes ces formules, que la molécule résonne entre toutes ses structures. On définit ainsi le concept de résonance.



Limites et insuffisances du modèle de Lewis :

- Ce modèle n'explique pas le mécanisme de formation de la liaison, la nouvelle répartition des électrons au sein de la molécule (liaisons multiples, résonance)
- la différence de comportement entre les liaisons σ et les liaisons π .
- comment explique l'existence de PCl_5 (composé hypervalent)
- le caractère paramagnétique de certaines molécules telles que O_2 ne s'explique pas par le modèle de Lewis.

Cette théorie est complétée par la théorie de OM :

III. Théorie des orbitales moléculaires : Méthode C.L.O.A. (Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques).

III. 1. Formation de la liaison dans H_2

- Dans le modèle de Lewis (1916)

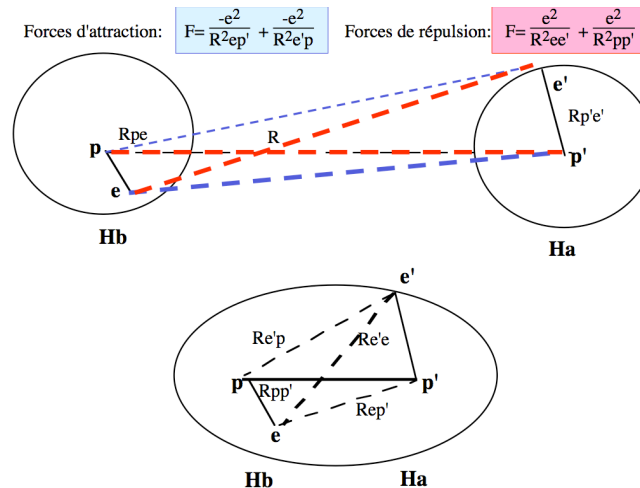
Les deux atomes d'hydrogène mettent en commun leurs électrons 1s pour former un doublet électronique appartenant à chacun des atomes (liaison covalente).

La méthode (CLOA) est une théorie à laquelle on fait souvent appel pour décrire les liaisons.

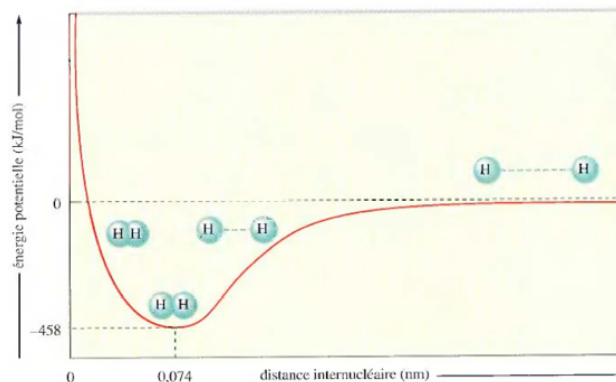
- **La molécule d'hydrogène dans le modèle ondulatoire**

Par des études spectroscopiques, il a été établi que la molécule est constituée de deux atomes d'hydrogène, liés à une distance de 0.74 Å ; Pour séparer les atomes (rompre la liaison) il faut fournir une énergie de 436 kJ/mol

Au départ les forces d'attraction (proton-électron) sont prépondérantes (prédominante), favorisant le rapprochement et entraînant une diminution d'énergie ; A partir d'une certaine distance, les forces de répulsion (proton-proton et électron-électron) entrent en jeu et finissent par équilibrer les forces d'attraction. L'énergie passe par une valeur minimale qui correspond à l'établissement d'une liaison



les nuages électroniques se recouvrent et les e⁻ s'échangent entre les deux atomes.



Variation de l'énergie potentielle en fonction de la distance qui sépare les noyaux des atomes d'Hydrogène.

On considère que la valeur de l'énergie est nulle quand les atomes sont infiniment éloignés l'un de l'autre.

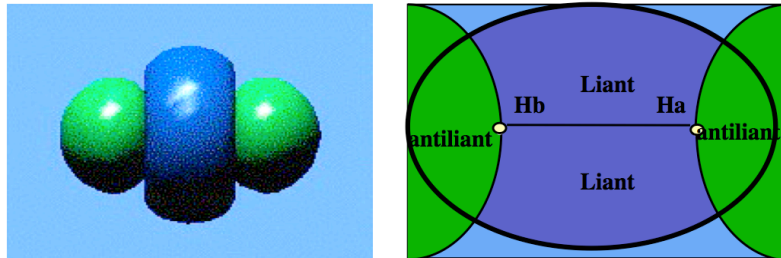
A très faible distance, l'énergie augmente de façon très rapide, à cause de l'importance des forces de répulsion qui accompagnent le rapprochement des noyaux.

La longueur d'une liaison est la distance qui sépare les noyaux quand le niveau énergétique du système est le plus bas.

Comment caractériser la liaison chimique qui s'est formée ? : localisation des e

A cause du caractère ondulatoire, les électrons ne peuvent être localisés : le carré de la fonction d'onde d'une O.M indique la probabilité de présence de l'e ;

- La probabilité de trouver les électrons entre les deux noyaux est plus grande que la probabilité de trouver les électrons au-delà des noyaux.
- La région entre les noyaux est liante ; la région au-delà des noyaux est antiliante.



La liaison chimique est due à une augmentation de la concentration en électrons entre les noyaux.

Les orbitales moléculaires sont les solutions de l'équation de Schrödinger décrivant le mouvement d'électrons d'une molécule comportant deux noyaux, ou plus

Le recouvrement de deux orbitales atomiques donne naissance à deux orbitales moléculaires.

Cas de la molécule du dihydrogène H₂, lorsqu'on résout les équations de la mécanique quantique, on trouve deux solutions, ou deux orbitales moléculaires,

$$\text{soit : } \begin{aligned} \text{OM1} &= 1S_A + 1S_B \\ \text{OM2} &= 1S_A - 1S_B \end{aligned}$$



La combinaison linéaire des 2 orbitales atomiques H_A et H_B conduit aux orbitales moléculaires de H₂.

L'orbitale OM₁, Ψ_s (σ_{1s}) : permet l'établissement de cette liaison elle est appelée orbitale liante.

L'orbitale OM₂ Ψ_a (σ^*_{1s}): s'oppose à l'établissement de cette liaison est appelée orbitale antiliante.

III. 2. Règles générales.

Construction du diagramme d'énergie des orbitales moléculaires.

La répartition des électrons de la molécule dans les orbitales moléculaires suit les règles données pour les orbitales atomiques : respecte les principes de construction et d'exclusion (Pauli) et la règle de Hund.

- remplissage prioritaire des niveaux d'énergie les plus bas (remplissage par énergie croissante);
- dans chaque orbitale, il ne peut y avoir qu'un seul électron d'un spin donné : chaque orbitale est doublement occupée par deux électrons de spin différents.
- sur un même niveau : remplissage du plus grand nombre possible d'orbitales avec des spins parallèles (Règle de Hund).

1) Les orbitales moléculaires sont obtenues par combinaison linéaire d'orbitales atomiques :
• d'énergies voisines ($DE < 12 \text{ eV}$)

- de symétries compatibles (recouvrement non nul)

2) Le nombre des orbitales moléculaires (O.M.) est égal au nombre des orbitales atomiques (O.A.) utilisées dans la combinaison linéaire.

3) Types d' O.M : O.M. liantes
 O.M. antiliantes

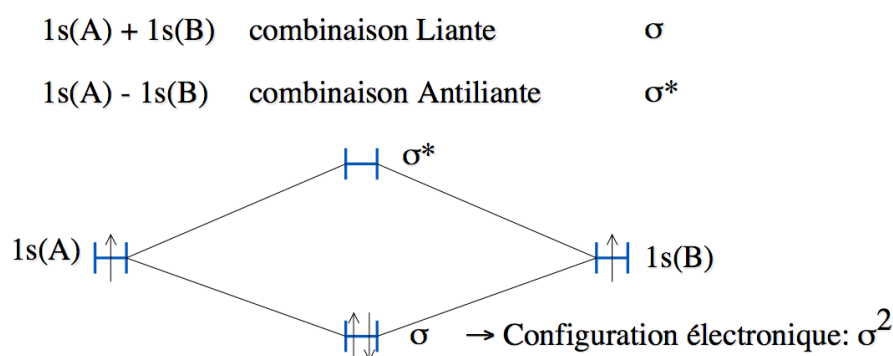
4) Le nombre des électrons dans les O.M. est égal au nombre des électrons dans les O.A.

5) la liaison σ est plus forte que la liaison π

III. 3. Diagramme énergétique des O.M

- **Molécules diatomiques homonucléaires :**

Construction du diagramme d'énergie de H_2



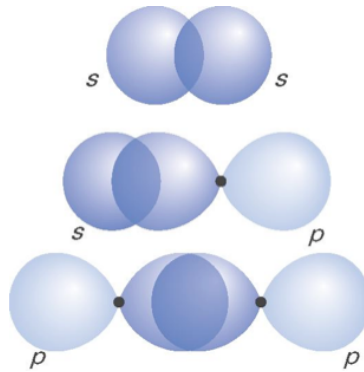
la symétrie des O. A joue un rôle très important dans la formation de la liaison :

- Recouvrement possible ou non
- La nature de l'O.M formée (sigma ou pi)

Orbitales moléculaires sigma

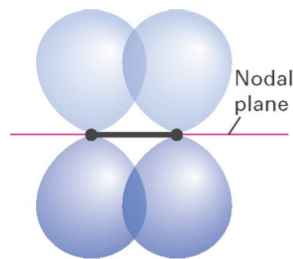
Orbitales moléculaires présentant une symétrie autour de l'axe nucléaire :

Recouvrement de deux O.A S recouvrement d'une O.A s et une O.A p ou recouvrement de deux O.A p orientées suivant l'axe internucléaire.



Recouvrement latéral : orbitales moléculaires pi

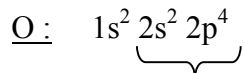
Lorsque l'on approche deux atomes, on a 2 orbitales p orientées suivant l'axe internucléaire et 4 orbitales p perpendiculaires à cet axe et parallèles deux à deux : possibilité de former des orbitales par recouvrement latéral pour ces 4 OA p.



Les OM formées par recouvrement latéral sont appelées pi (π)

Liaison entre deux atomes polyélectroniques OM σ - π :

Exp



Electrons de valence, participent à la formation de la molécule.

Deux types d'orbitales moléculaires seront formés :

2 orbitales s \implies formation de 2 OM sigma (1 liante et 1 anti liante)

6 orbitales p \implies formation de 2 OM sigma (1 liante et 1 anti liante)
et de 4 OM pi (2 liantes, 2 antiliantes)

Les combinaisons se feront entre orbitales proches en énergie.

Association des 2 O.A 2S :

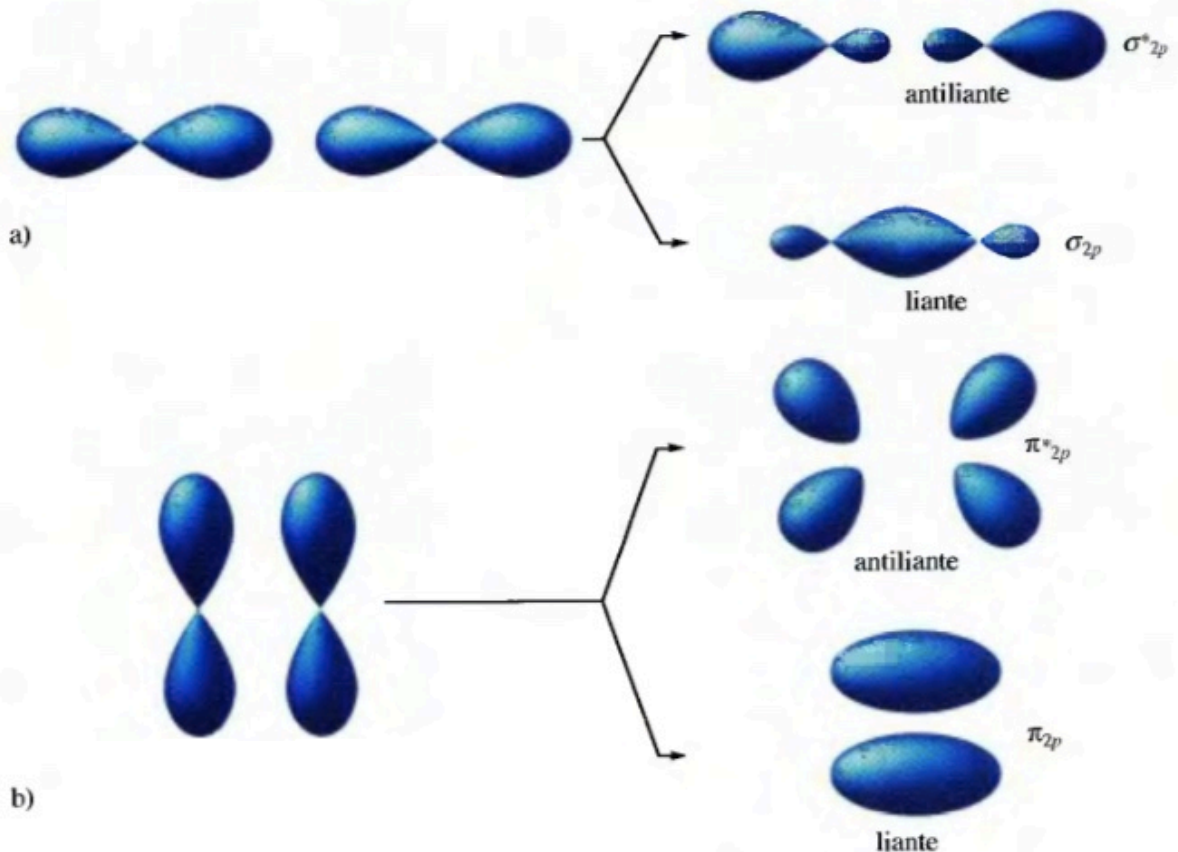
C'est la même chose que dans le cas de molécule de H_2 :



Association des O.A 2p :

Le principe du recouvrement maximum, implique que le recouvrement axial entre 2 OA ayant un même axe génère une liaison sigma plus forte.

Cette implication ne peut être remplie que pour un seul type d'O.A P: Py (a).



Les orbitales atomiques Pz peuvent se recouvrir latéralement pour former 2 O.M π : liante et antiliante (b).

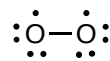
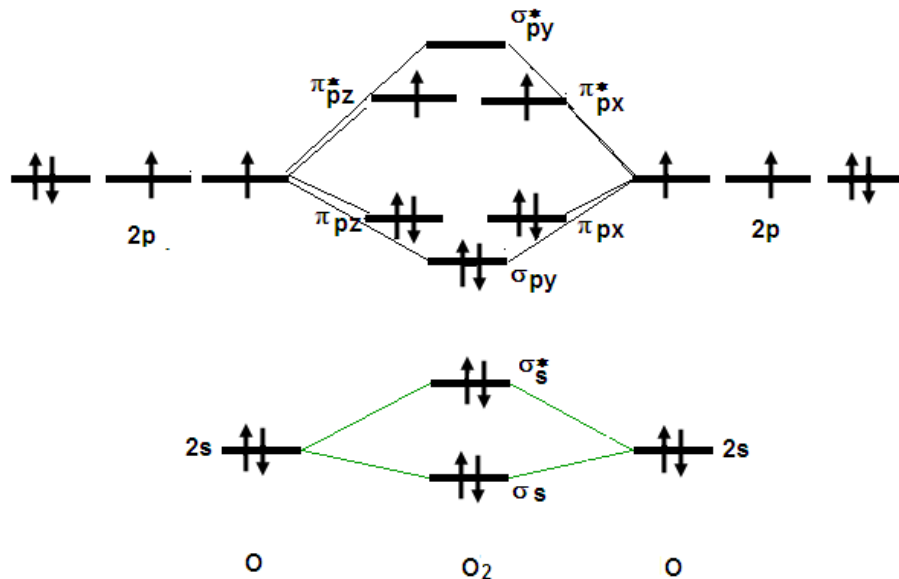
La même représentation des O.M liantes et antiliantes est obtenue dans le cas du recouvrement des O.A Px.

Les niveaux d'énergies des recouvrements de ces deux O.A (Pz et Px) sont équivalents \rightarrow les liaisons issues de ces recouvrements sont identiques.

Remarque : les liaisons issues du recouvrement des O.A 2s et 2Py sont plus fortes que celles issues du recouvrement 2Px et Pz

Exp1: Molécule d'O₂ : O : 1s² 2s² 2p⁴

Ceux qui vont Participer à la liaison



un biradical (molécule paramagnétique avec 2 e⁻ célibataires)

Configuration électronique de O₂ : $\sigma_s^2, \sigma_s^{*2}, \sigma_{py}^2, \pi_{px}^2 = \pi_{pz}^2, \pi_{px}^{*1} = \pi_{pz}^{*1}, \sigma_{py}^{*0}$.

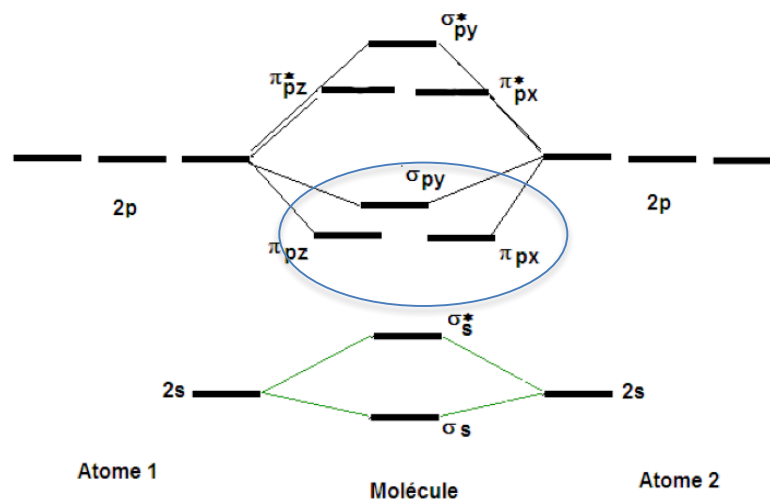
Indice de liaison

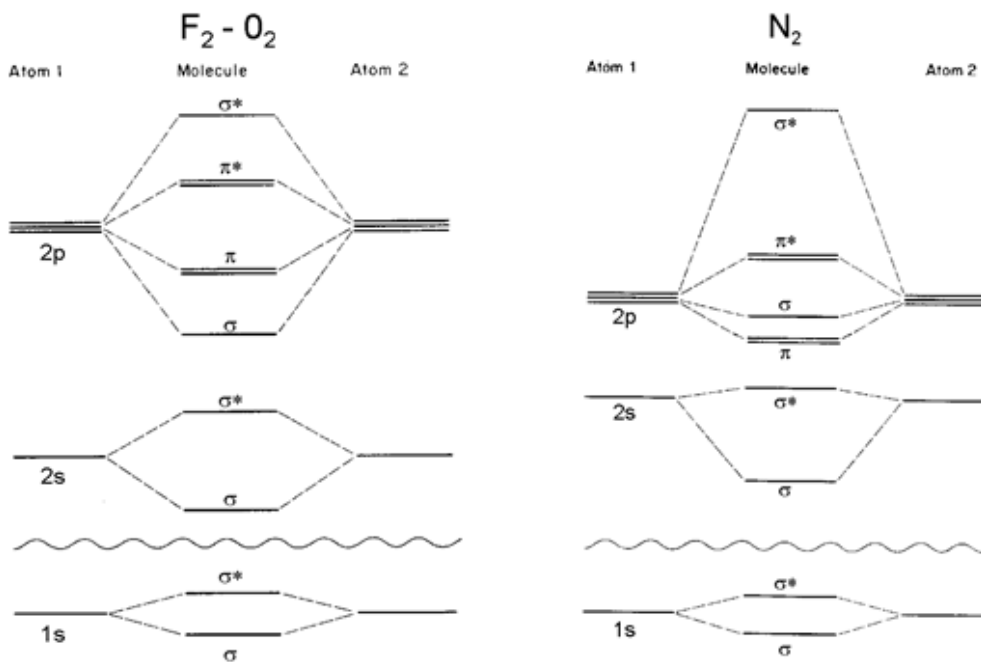
$$OL = \frac{Nb \text{ e}^- (\text{OM liantes}) - Nb \text{ e}^- (\text{OM antiliantes})}{2}$$

Exemple : H₂ n=1 (une seule liaison)
 He₂ n=0 (pas de liaison, la molécule n'existe pas)
 Plus l'indice est grand, plus la molécule est stable.

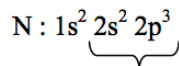
-Cas où il y'a recouvrement sp

Le diagramme énergétique, dans le cas d'un recouvrement sp, a la même allure que le précédent, à l'exception d'une inversion entre les niveaux de l'OM σ_{py} et les deux OM π_{px} et π_{pz} :

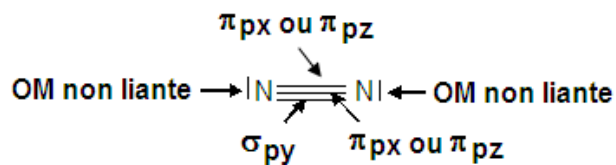
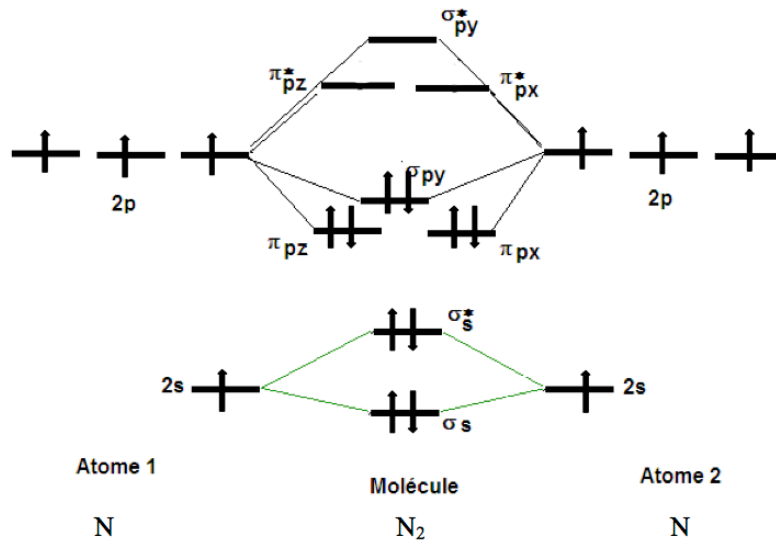




Exp: Molécule de N₂ :



Ceux qui vont Participer à La liaison

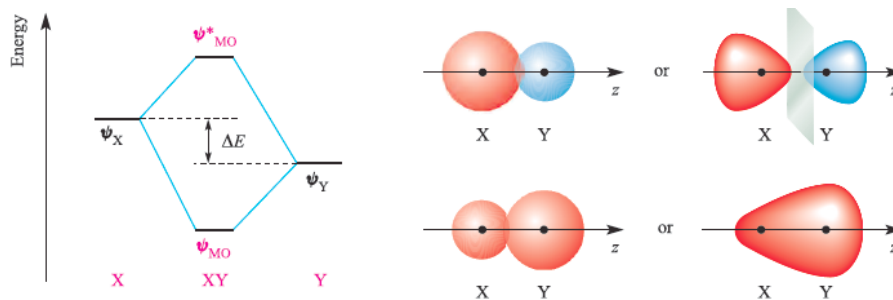


(Molécule diamagnétique : tous les e⁻ sont appariés)

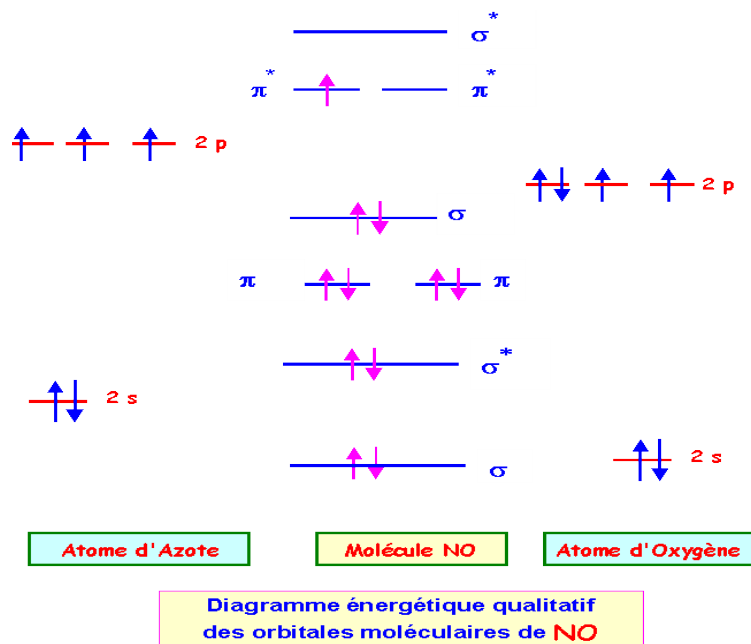
Configuration électronique de N₂ : $\sigma_s^2, \sigma_s^{*2}, \pi_{px}^2 = \pi_{pz}^2, \sigma_{py}^2, \pi_{px}^{*0} = \pi_{pz}^{*0}, \sigma_{py}^{*0}$.

- **Molécules diatomiques hétéronucléaires :**

Les O.M des molécules diatomiques hétéronucléaires diffèrent de celles des molécules diatomiques homonucléaires dans la mesure où les O.A des deux atomes contribuent de façon inégale. La contribution la plus importante à une O.M liante provient normalement de l'atome le plus électronégatif (Y) : la probabilité de présence des e de la liaison est donc plus grande au voisinage de cet atome. L'atome le moins électronégatif (X) contribue plus à l'orbitale antiliante, cela signifie que la probabilité de présence des e antiliants est plus grande au voisinage de cet atome.

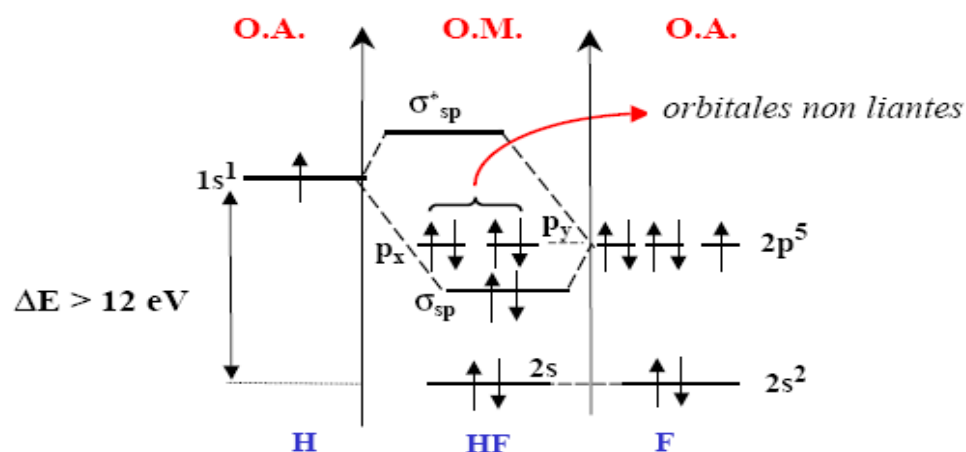


Le monoxyde d'azote :



Le fluorure d'hydrogène :

Pour illustrer ces principes généraux, considérons une molécule diatomique hétéronucléaire simple, HF. Les orbitales de valence disponibles pour la formation d'O.M sont l'1s de H et les orbitales 2s et 2p de F.



Longueurs de quelques liaisons

liaison	type de liaison	longueur de la liaison (pm)	énergie de liaison (kJ/mol)
C—C	simple	154	347
C=C	double	134	614
C≡C	triple	120	839
C—O	simple	143	358
C=O	double	123	745
C—N	simple	143	305
C=N	double	138	615
C≡N	triple	116	891

Energie de liaison moyennes (Kj/mol)

liaisons simples				liaisons multiples			
H—H	432	N—H	391	I—I	149	C=C	614
H—F	565	N—N	160	I—Cl	208	C≡C	839
H—Cl	427	N—F	272	I—Br	175	O=O	495
H—Br	363	N—Cl	200	S—H	347	C=O*	745
H—I	295	N—Br	243	S—F	327	C≡O	1072
		N—O	201	S—Cl	253	N=O	607
C—H	413	O—H	467	S—Br	218	N=N	418
C—C	347	O—O	146	S—S	266	N≡N	941
C—N	305	O—F	190	Si—Si	266	C≡N	891
C—O	358	O—Cl	203	Si—H	393	C=N	615
C—F	485	O—I	234	Si—C	360		
C—Cl	339	F—F	154	Si—O	452		
C—Br	276	F—Cl	253				
C—I	240	F—Br	237				
C—S	259	Cl—Cl	239				
		Cl—Br	218				
		Br—Br	193				