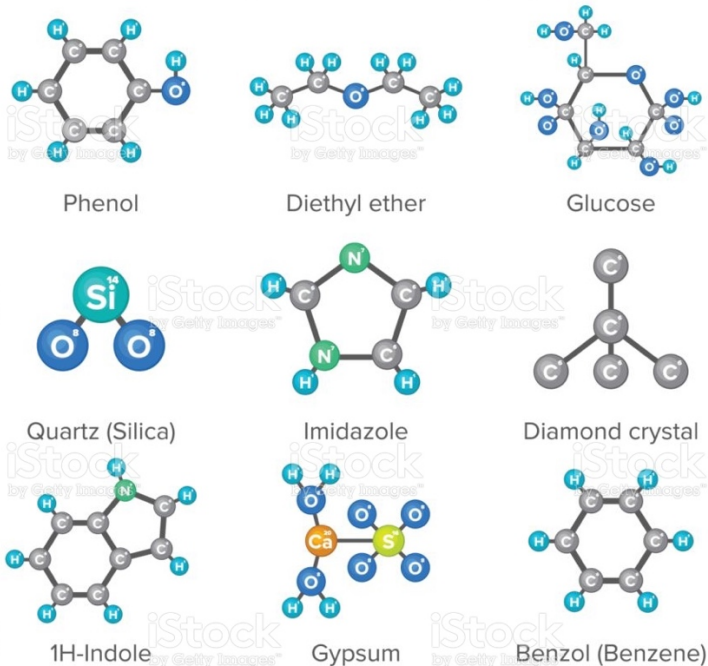


La liaison chimique

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.



Quelques exemples de molécules

1. La liaison dans les molécules : définition

Un 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

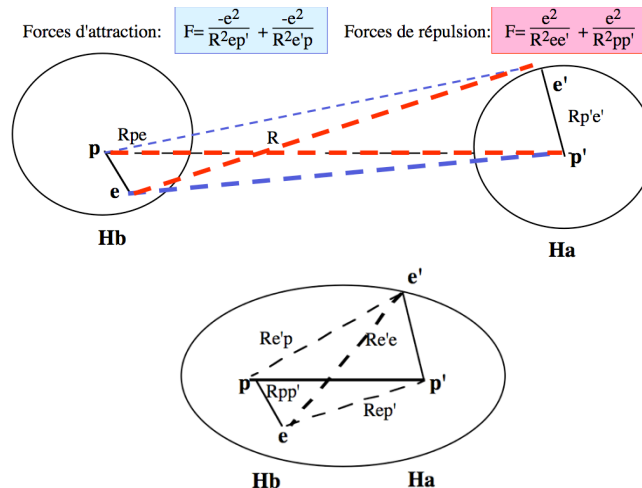
Selon la nature et l'énergie de la liaison, les composés formés présentent des propriétés variées:

- 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

- **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

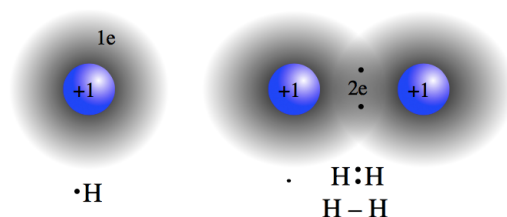
Au départ les forces d'attraction (proton-électron) sont prépondérantes (prédominante), favorisant le rapprochement et entraînant une diminution d'énergie ; A partir d'une certaine distance, les forces de répulsion (proton-proton et électron-électron) entrent en jeu et finissent par équilibrer les forces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



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.

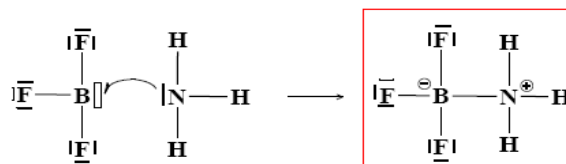
Un atome neutre d'hydrogène, possède un seul électron. Deux atomes d'hydrogène s'associent en donnant chacun leur électron pour former une liaison covalente. Dans cette liaison covalente, les électrons se retrouvent partagés entre les deux atomes d'hydrogène. Lorsque la liaison covalente se forme, on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



Quelques longueurs et énergies de liaisons sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Liaison	Longueur de la liaison (pm)	Énergie de liaison (kJ/mol)	Liaison	Longueur de la liaison (pm)	Énergie de liaison (kJ/mol)
H—H	74	436	C—O	143	360
H—C	110	414	C=O	120	736*
H—N	100	389	C—Cl	178	339
H—O	97	464	N—N	145	163
H—S	132	368	N=N	123	418
H—F	92	565	N≡N	110	946
H—Cl	127	431	N—O	136	222
H—Br	141	364	N=O	120	590
H—I	161	297	O—O	145	142
C—C	154	347	O=O	121	498
C=C	134	611	F—F	143	159
C≡C	120	837	Cl—Cl	199	243
C—N	147	305	Br—Br	228	193
C=N	128	615	I—I	266	151
C≡N	116	891			

*La valeur de l'énergie de liaison C = O dans CO₂ est tout à fait différente : elle est de 799 kJ/mol.

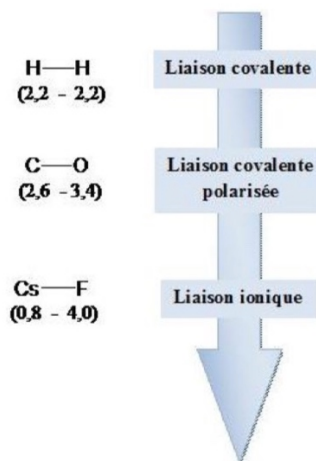
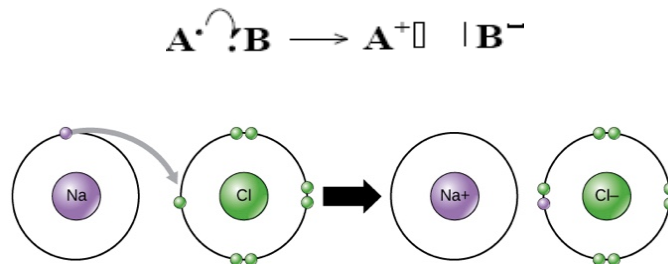


Fig. 1. Passage de la liaison covalente vers la liaison ionique.
L'électronégativité de certains exemples a été donnée entre parenthèse.

Liaison ionique : (non métal—métal)

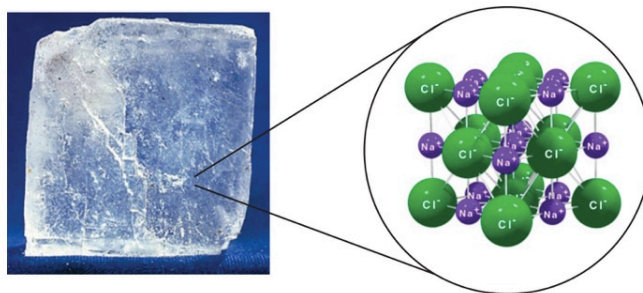
La liaison ionique s'établit entre deux éléments d'électronégativité très différente. Cette liaison se forme par un transfert complet d'un ou de plusieurs électrons d'un élément très électropositif vers un élément très électronégatif, elle représente la force d'attraction qui lie l'ion A⁺ à l'ion B⁻.



Le schéma précédent 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°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.



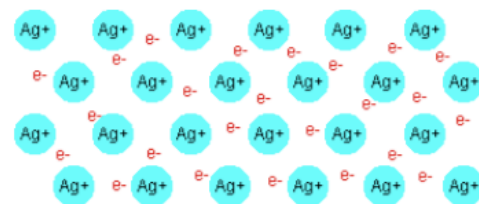
Un cristal de chlorure de sodium à l'échelle atomique

Liaison métallique : (métal—métal)

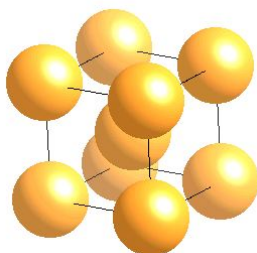
La liaison métallique concerne des atomes possédant un faible nombre d'électrons sur la couche externe « métaux ».

Ces électrons sont faiblement liés au noyau et ils peuvent facilement en être arrachés. Les atomes sont alors transformés en ions positifs. Les électrons arrachés aux atomes sont mis en commun entre tous ces atomes. Ils constituent un « nuage » ou « gaz » électronique qui assure la cohésion de l'ensemble

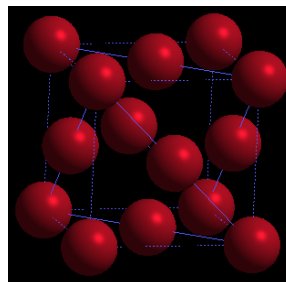
Un métal peut être décrit comme un assemblage d'ions positifs baignant dans un nuage (ou gaz) électronique faible et dont les électrons sont facilement mobiles, d'où la grande conductibilité électrique des métaux



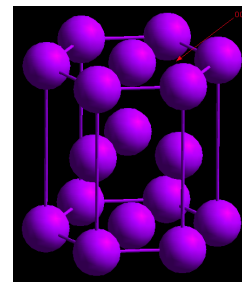
Quelques structures cristallines des métaux



Structure Cubique centrée
Ba, Fe, Cr, V, Mo, W...



Structure Cubique à faces centrées
Al, Ni, Cu, Ag, Au



Structure Hexagonale compacte
Mg, Ca, Sr, Ti, Co...

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

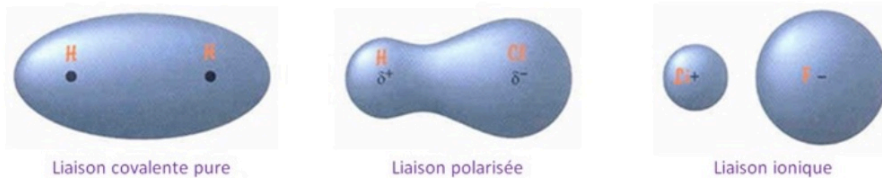
II. Polarisation d'une liaison :

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

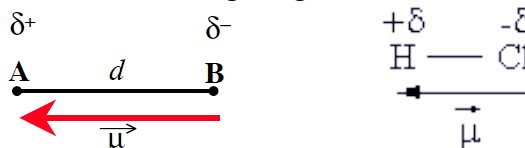
La liaison entre deux atomes de nature différente est covalente polarisée. L'élément le plus EN a une tendance à attirer les e-, ce qui conduit à un partage inégal des e-.

$\delta^+ \quad \delta^-$ A — B	$\delta^+ \quad \delta^-$ A — B	$+$ $-$ A B
Liaison covalente pure (molécule neutre)	Liaison covalente polarisée (molécule polaire)	Liaison ionique (molécule polaire)

Exemples :



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 ($-\delta$) et l'hydrogène aura une charge négative inférieure à son noyau ($+\delta$).



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

Il en résulte un moment dipolaire.

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

δ : charge partielle

d : distance entre les deux atomes

μ : est exprimée en Debye : $1 \text{ D} = 3,33564 \times 10^{-30} \text{ C X m}$

-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 : $\delta = \frac{\mu_{\text{réel}}}{|e| \cdot d} = \frac{\mu_{\text{réel}}}{\mu_i}$

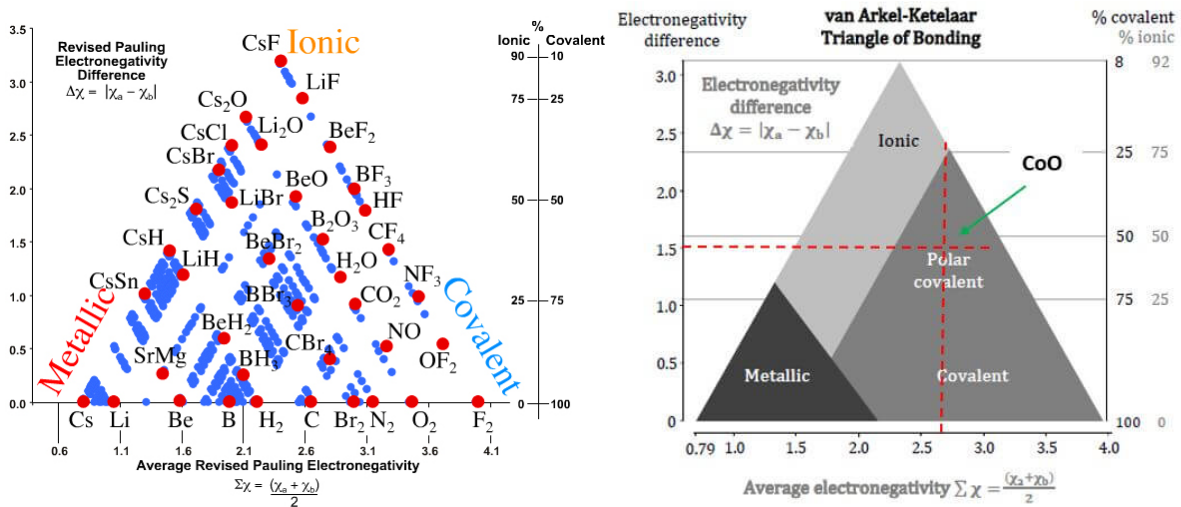
$$(\% \text{ i}) = 100 \delta = \frac{\mu_{\text{réel}}}{\mu_i} \times 100$$

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

Les moments dipolaires ainsi que les pourcentages ioniques de quelques molécules de formule E-H sont donnés dans le tableau ci-dessous :

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

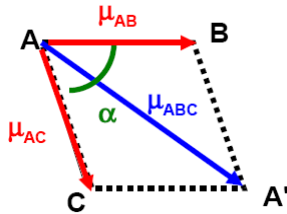
La polarisation des liaisons chimiques est un phénomène continu et graduel. On passe de la covalente pure (0%), par la covalente polarisée à la liaison ionique pure (100%).



Sur le triangle de van Arkel-Ketelaar les molécules sont classées selon la nature de la liaison (métallique, covalente, covalente polarisée ou ionique) en fonction de leurs : différence de l'électronégativité, l'électronégativité moyenne et le pourcentage ionique.

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.



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

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

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

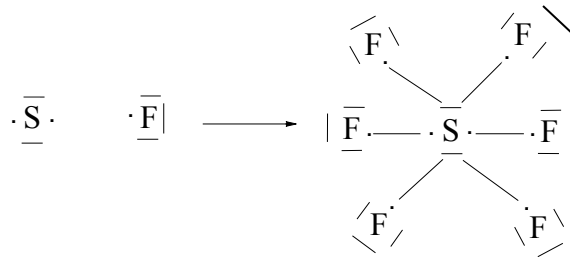
III. Exceptions de la règle de l'octet

a. L'hypervalence :

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

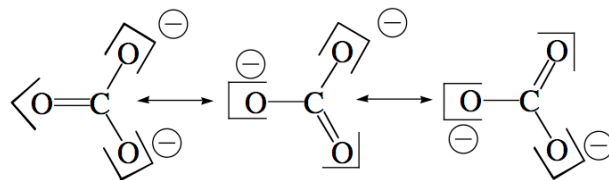
Au-delà de la 2ème période, la présence de sous-couches 3d, 4d, ... permet la promotion d'électrons de valence vers d'autres configurations. En conséquence, elles justifient l'existence des formules : PCl_5 ; SF_4 ; SF_6

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 expliquer 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 des Orbitales Moléculaires.