

CHAPITRE V

LA LIAISON CHIMIQUE

Les molécules existent à cause, de l'existence des forces intramoléculaires attractives, entre les atomes qu'on appelle les liaisons chimiques.

En 1916, deux classes de liaisons chimiques ont été décrites : la liaison ionique par Walther Kossel (Allemagne) et la liaison covalente par G. N. Lewis (Université de Californie). Ils se basent sur l'idée qu'un noyau chargé positivement est entouré d'électrons ordonnés en couches ou niveaux d'énergie concentriques. Sur chaque couche, il y a un nombre maximum d'électrons, deux dans la première, 8 dans la deuxième, 18 dans la troisième ou 8 si c'est la dernière couche, et ainsi de suite. La stabilité maximale est obtenue quand la couche externe est remplie, comme dans les gaz rares ou nobles (8 e⁻ sur la dernière couche). Avec les liaisons ioniques comme avec les liaisons covalentes, les atomes ont tendance à acquérir une configuration électronique stable.

Classés en **liaisons fortes** et **liaisons faibles**:

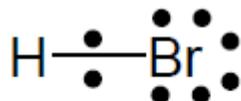
En fonction de l'énergie de liaison qui permet de mesurer « la force » de la liaison

A . Les liaisons

I. Règle de l'octet.

Les gaz rares possèdent 8 e⁻ sur la dernière couche (sauf He qui en possède 2) ce qui leur confère une stabilité particulière. Ils ont une réactivité chimique très faible. Tous les autres éléments ne possèdent pas 8 e⁻ sur leur dernière couche, ceux-ci auront donc tendance à former des molécules de manière à atteindre la configuration électronique de type gaz rare.

EX : HBr



II . Liaisons fortes

- énergie de dissociation pour briser des liaisons fortes: de 200 à 500 kJ.mol⁻¹

- 3 types limites de liaisons fortes:

liaison covalente: se forme entre atomes d'électronégativités voisines

liaison ionique: se forme entre atomes d'électronégativités très différentes

liaison métallique: - se forme entre atomes d'électronégativités voisines

- assurée par un nombre d'électron inférieur à une paire

- beaucoup plus faible que les 2 autres

II . 1.Liaison covalente

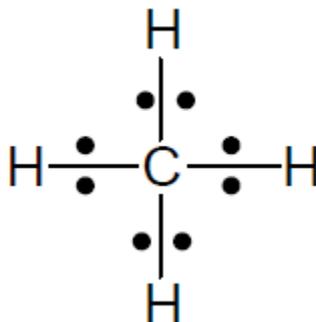
Formule de Lewis

Une liaison covalente peut être décrite, comme la mise en commun d'une paire d'électrons par deux atomes. Les atomes forment des liaisons pour acquérir la configuration électronique des gaz rares (règle de l'octet).

C'est un système de représentation par paire de points électroniques.

1) Dessiner le squelette de la molécule.

Ex. CH₄



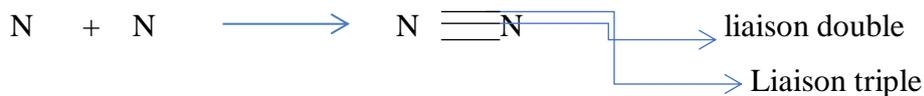
Parfois, les électrons de valence sont tels que les structures avec les liaisons simples ne satisfont pas la règle de l'octet. Dans ce cas, nous avons besoin des liaisons doubles ou triples.





Cette représentation est appelée la représentation de Lewis

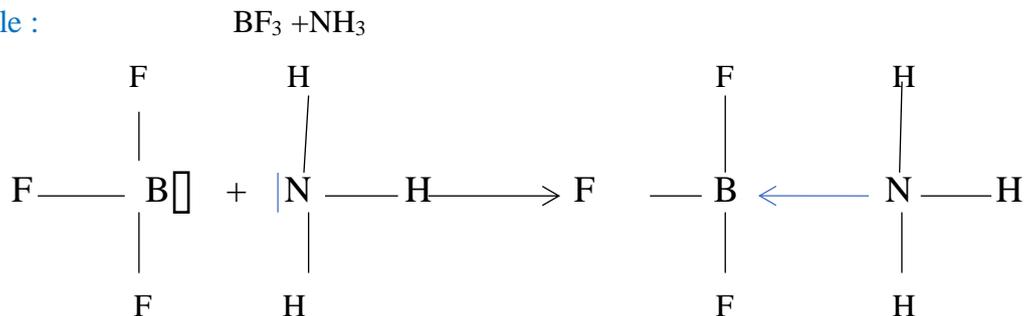
Liaisons multiples



II . 2. Liaison dative

Dans ce type de liaison on a un atome donneur et un atome accepteur.

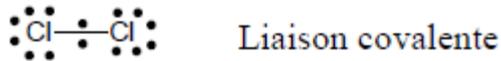
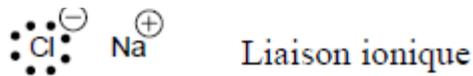
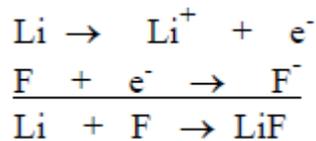
Exemple :



II . 3. La liaison ionique

Cette liaison résulte d'un transfert d'électron(s).

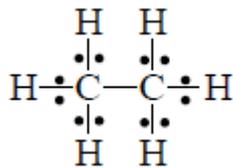
Par exemple, dans la formation de LiF, l'atome de Li a 2 e⁻ dans sa couche interne et 1 e⁻ sur sa couche externe ou couche de valence; la perte d'un électron laisserait le lithium avec une couche externe complète de 2 e⁻. L'atome de F a 2 e⁻ dans la couche interne et 7 e⁻ dans sa couche de valence. Le gain d'un électron donnerait au fluor une couche externe complète avec 8 e⁻. Le fluorure de lithium se forme donc par le transfert d'un électron du Li au F. Le lithium a maintenant une charge (+) et le fluor une charge (-). L'attraction électrostatique entre ions de charge opposée s'appelle *liaison ionique*. Elle est typique dans les sels formés par combinaison des éléments métalliques (électropositifs) de la gauche du tableau périodique avec les éléments non métalliques (électronégatifs) de droite.



Selon l'atome auquel il est lié, l'atome de chlore peut former soit une liaison ionique soit une liaison covalente. Il doit cette propriété à sa position sur le tableau périodique.

Le carbone, par contre, n'a pas le choix : perdre 4 électrons pour ressembler à l'hélium ou gagner 4 pour ressembler au néon lui coûte trop d'énergie, seules les liaisons covalentes lui sont autorisées.

Ex. CH₃-CH₃ (éthane)



Moment dipolaire

On calcule le moment dipolaire théorique ou ionique, c.a.d le moment dipolaire qu'aurait la liaison si elle était ionique avec la même distance entre les atomes par la relation

$\mu = q \cdot d$ (ou q est la charge et d la distances entre les atomes) , ou μ est mesuré en Coulomb.m (C.m) ou en Debye adaptée au grandeurs atomiques : $1\text{D}=3.336 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

Caractere ionique d'une liaison covalente

Les liaisons covalentes formées entre atomes d'électronégativités différentes sont polarisées .La liaison présente un certain caractère ionique qui est d'autant plus fort que la différence d'électronégativité est grande

$$\% \text{caractère ionique} = \frac{\mu_{\text{expérimentale}}}{\mu_{\text{théorique}}} \cdot 100$$

Exemple : La molécule du fluorure d'hydrogène HF a pour moment dipolaire expérimentale $\mu_{exp} = 1.82 \text{ D}$, et pour longueur de liaison $d = 0.92 \text{ \AA}$

$$\% \text{ caract\`ere ionique} = \frac{\mu_{\text{exp\`erimentale}}}{\mu_{\text{th\`eorique}}} \cdot 100 = \frac{1.82}{4.8 \cdot 0.92} \cdot 100 = 42\%$$

III . 4.Liaison m\`etallique

- s'\`etablit entre atomes d'\`electron\`egativit\`es faibles et poss\`edant peu d'\`electrons sur leur couche externe (1, 2 ou 3 \`electrons)
 - mise en commun d'\`electrons non pas sur 2 atomes mais sur un nombre illimit\`e d'atomes: ph\`enom\`ene de d\`elocalisation des \`electrons dans tout l'\`echantillon
- les atomes m\`etalliques perdent, dans l'\`etablissement de la liaison, l'influence sur leurs \`electrons externes: ils deviennent donc des ions positifs dont les positions, si le m\`etal est solide, sont fixes les unes par rapport aux autres.

Mod\`ele de la liaison m\`etallique:

les \`electrons externes sont d\`elocalis\`es et se comportent comme s'ils \`etaient libres, tout en restant dans l'\`echantillon.

Un m\`etal peut \`etre d\`ecrit comme un assemblage d'ions positifs baignant dans un nuage (ou mer) \`electronique faible et dont les \`electrons sont facilement mobiles, d'o\`u la grande conductibilit\`e \`electronique des m\`etaux.

- non dirig\`ee dans l'espace

Les m\`etaux sont connus pour leur conductibilit\`e thermique qui est tr\`es importante.

Si le m\`etal est chauff\`e en un point, la d\`elocalisation des \`electrons permet un transfert de l'\`energie thermique par leur agitation. D'o\`u une propagation de la chaleur dans tout le m\`etal provoquant ainsi une \`elevation de la temp\`erature du solide dans sa totalit\`e.

Les m\`etaux sont aussi de bons conducteurs \`electroniques. Sous l'effet d'un champ \`electronique, m\`eme faible, on assiste au passage d'un courant. Ceci est li\`e \`a la facilit\`e qu'ont les \`electrons \`a se d\`eplacer dans le solide. mer \`electronique

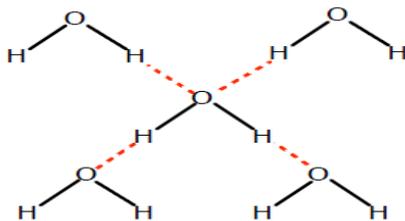
IV . Liaisons faibles

- ont des \`energies de dissociation inf\`erieure \`a 50 kJ.mol^{-1}

- sont dues à des forces de cohésion qui s'exercent entre des atomes incapables de former des liaisons de valence ou entre des molécules où les possibilités de liaisons fortes sont déjà saturées.

IV . 1 . Liaison hydrogène

- Se produit lorsqu'un atome électronégatif (avec un ou plusieurs doublets libres) se trouve à proximité d'un atome d'hydrogène lié de façon covalente à un autre atome électronégatif.
- dirigée dans l'espace.
- liaisons H intramoléculaires et intermoléculaires.



IV . 2 . Liaisons de van der Waals

- en général très faibles
- proviennent de l'attraction entre dipôles électriques permanents (pour les molécules polaires) ou induits dans les atomes ou molécules
- non dirigées dans l'espace
- énergie proportionnelle à $-Cste/r^6$

3 types de liaisons de van der Waals:

Attraction entre les dipôles permanents dans les molécules polaires.

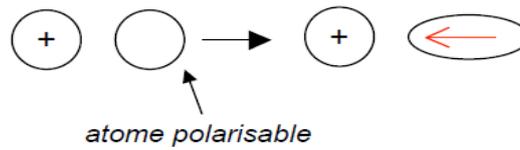
Attraction entre les dipôles permanents (molécules polaires) et les dipôles induits dans des molécules non polaires (induits par les dipôles permanents des molécules polaires).

Attraction entre molécules non polaires, due à la polarisabilité des molécules ou des atomes: interaction la plus fondamentale des 3 puisqu'elle existe toujours.(même si les molécules ou les atomes ne sont pas polaires, les dipôles induits existent toujours à cause de la polarisabilité des atomes ou des molécules, c'ad la capacité de déformation du nuage électronique d'un atome ou d'une molécule sous l'influence électrique d'un autre atome ou molécule. Si les atomes ou molécules sont suffisamment proches, ils vont influencer mutuellement leur distribution de charge, les déformer et créer de petits dipôles qui vont s'attirer faiblement.

la liaison entre atomes ou molécules non polaires sera d'autant plus forte que

les atomes ou les molécules seront polarisables.

interaction charge - dipôle induit:



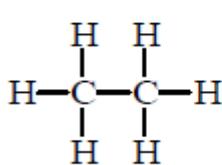
interaction dipôle - dipôle induit:



V. L'électronégativité

Elle est définie comme la tendance relative d'un atome à attirer à lui les électrons d'une liaison. Plus la différence d'électronégativité est forte entre deux atomes, plus la liaison est dite polarisée. Les éléments le plus électronégatifs se trouvent dans le coin supérieur droit du tableau périodique (F, O, N, Cl) et les électropositifs se trouvent à gauche de celui-ci.

Ex. Ethane



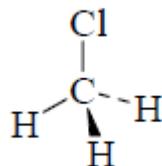
Atome
C
H

EN
2.55
2.10

Différence faible:
composé apolaire

Ex. CF₄

Dans les liaisons polarisées, le centre de la densité électronique est déplacé vers l'atome le plus électronégatif. Cependant CF₄ est une molécule complètement apolaire ! La géométrie de la molécule provoque l'annulation globale des dipôles. Mais dans le cas de chlorure de méthyle (CH₃Cl) la polarité de la liaison C-Cl fait que cette molécule est polaire ($\mu = 1.86 \text{ D}$, D= Debye).



Donc, la polarité d'une molécule ne dépend pas seulement de la polarité des liaisons individuelles, mais aussi de la structure de la molécule

Electronégativités dans l'échelle de Pauling

H 2,1												
Li 1,0	Be 1,5						B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	
Na 0,9	Mg 1,2						Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	
K 0,8	Ca 1,0	Cr 1,6	Fe, Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	
Rb 0,8	Sr 1,0	Mo 1,8		Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5	
Cs 0,7	Ba 0,9	W 1,7		Pt 2,2	Au 2,4	Hg 2	Tl 2	Pb 1,9	Bi 2	Po 2	At 2,2	
Fr 0,7	Ra 0,9											

Représentation de Lewis

- 1-Lewis représente les structures en tenant compte de la Règle de l'Octet .Chaque atome doit être entouré d'un octet (8 è)
- 2- l'atome centrale est l'atome qui fait toutes les liaisons : on le représente en grils ,ou souligné
- 3- On fait la distribution électronique pour chaque atome
- 4-On représente la couche extérieure par des cases quantiques
- 5-Chaque é célibataire est représenté par un point
- 6- Chaque doublet d'é est représenté par un tiret
- 7- Certains atomes doivent subir un état d'excitation et d'autre un réarrangement électronique