

Chapitre 6:

Liaison chimique

Introduction

À part les gaz inertes (dernière colonne de la classification périodique), qui sont monoatomiques, tous les atomes sont engagés dans des liaisons chimiques, formant des molécules et/ou des solides ou des liquides. D'ailleurs, même les « gaz » inertes finissent par se condenser à très basse température (ou sous pression élevée). Pour classer les liaisons, les deux notions indispensables sont les énergies de liaison (ou leurs opposées : les énergies de dissociation) et les électronégativités des atomes lié, il existe deux types de liaisons, Les liaisons fortes et Les liaisons faibles

I. Les liaisons fortes

Pour briser les liaisons fortes, il faut fournir des énergies de dissociation de l'ordre de 200 à 500 kJ par mole de liaison diatomique (soit environ 50 à 100 kcal par mole ou environ 2 à 5 eV par liaison). On distingue quatre types limites de liaisons fortes:

- 1-La liaison covalente .Représentation de Lewis
- 2-La liaison ionique
- 3-La liaison ion-covalente .Moment dipolaire électrique
- 4 -La liaison métallique

La liaison covalente

Les liaisons covalentes (ou homopolaires) s'établissent entre atomes non ionisés et d'électronégativités semblables. Ces liaisons ne s'interprètent qu'en mécanique quantique : des électrons périphériques (électrons de valence, qui sont les électrons des dernières sous- couches) sont mis en commun et forment une ou plusieurs paires d'électrons.

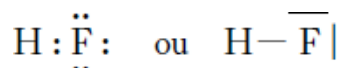
Les électrons de la paire peuvent provenir de chacun des partenaires de la liaison (exemple: O₂, N₂, CH₄, NH₃, H₂O, ...).

Exemples :selon la Représentation de Lewis

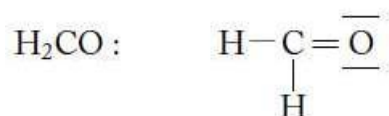
H₂ se représente par H : H ou H—H

Chaque atome H possède un électron, qu'il met en commun avec l'autre atome, pour former un doublet liant. Chaque atome H est ainsi entouré de 1 +1=2 électrons de valence.

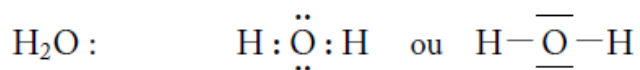
HF se représente par H:



L'atome F possède 7 électrons périphériques. Il en met 1 en commun avec H pour former une liaison covalente. Il est ainsi entouré de 7 + 1 =8 électrons périphériques. Alors que H₂ n'a aucun doublet électronique libre, F en a trois dans HF (formés par les 6 électrons non engagés dans la liaison).



Il faut noter que le schéma de Lewis ne donne pas d'indication sur la forme spatiale réelle des molécules. Ainsi l'eau sera représentée par :

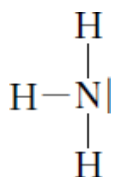


On sait en réalité que la molécule est coudée, avec un angle de 105°.

La molécule de dioxyde de carbone, en revanche, est effectivement linéaire:



L'ammoniac NH_3 , représenté:



A une forme pyramidale, l'angle entre deux liaisons N–H. L'ion NH_4 a une forme tétraédrique, comme CH_4 , mais avec N au centre.

La représentation de Lewis, très commode, ne décrit pas toujours exactement la structure réelle.

Composés halogénés

Si les liaisons supplémentaires formées sont assez fortes, l'énergie récupérée pourra compenser l'énergie de promotion au niveau d. On connaît en effet: PCl_5 , SF_6 , IF_5 , IF_7 , composés où la forte énergie de liaison avec un halogène permet d'utiliser des niveaux d. [23]

Complexes des métaux de transition

Si on dispose de niveaux d accessibles, la difficulté disparaît. Or c'est le cas des métaux de transition, qui possèdent des niveaux d partiellement occupés appartenant à la couche inférieure et l'énergie convenable, rappelons que ce sont eux qui se remplissent progressivement dans les séries de transition, ce qui montre qu'ils constituent alors les niveaux inoccupés d'énergie la plus basse.

Composés des gaz rares

- N'ont pas d'électron célibataire
- Ne peuvent en obtenir par promotion dans les niveaux d
- Ne peuvent accepter de doublets (provenant d'une covalence dative) dans ces mêmes niveaux.
- Ni en donner: cela revient à éloigner des électrons

La liaison ionique

Les liaisons ioniques (ou hétéropolaires) se forment entre ions de signes contraires (exemple: Na^+ et Cl^-). Ces liaisons mettent en jeu la force électrostatique classique.

Dans ce cas la liaison n'est pas dirigée dans l'espace: elle n'a pas de direction préférentielle.

Des liaisons ioniques se formeront entre atomes qui donneront facilement des ions positifs (énergie d'ionisation faible) et négatifs (grande affinité électronique).

La liaison ion-covalente. Les liaisons fortes covalentes ou ioniques sont des cas limites. Il existe tous les intermédiaires, pour lesquels on parle de liaison ion-covalente, c'est-à-dire partiellement ionique et partiellement covalente. Elle se produit lors de l'union d'un élément électronégatif avec un élément d'électronégativité inférieure.

En principe donc, lorsque la liaison se forme entre deux atomes différents, elle est toujours, à un certain degré, partiellement ionique. On peut prendre comme exemples typiques H_2O et HCl .

Dans la molécule H_2O , du fait de la forte électronégativité de O, les électrons des liaisons O-H sont attirés par l'atome O. Ces liaisons (covalentes) sont donc polarisées (c'est-à-dire partiellement ioniques), il apparaît une petite charge positive δ^+ sur H et une petite charge négative δ^- sur O ($\delta < 1$).

Liaison métallique

La liaison métallique s'établit entre des atomes d'électronégativités faibles et possédantes peu d'électrons sur leur couche externe, mais elle ne peut se former que s'il y a un nombre suffisamment grand de tels atomes. C'est pourquoi on ne l'observe guère que dans certains solides ou liquides. Comme la liaison ionique, ce n'est pas une liaison dirigée.

II. Les liaisons faibles

Les liaisons faibles ont des énergies de dissociation allant d'environ 1 à 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, en tout cas moins de 50 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces liaisons sont dues à des forces de cohésion qui s'exercent entre atomes incapables de former des liaisons de valence ou entre molécules où les possibilités de liaisons fortes sont déjà saturées. Il existe deux types de liaisons: La liaison hydrogène et Les liaisons de van der Waals .

La liaison hydrogène

La liaison hydrogène se produit entre un atome d'hydrogène déjà lié à un atome très électronégatif, et un autre atome très électronégatif qui est, lui aussi, déjà engagé dans une molécule.

En pratique, les atomes très électronégatifs susceptibles de participer à des liaisons hydrogène sont seulement F, O, N, et Cl. Ces atomes, bien que déjà liés, attirent également l'hydrogène des molécules voisines lorsqu'il est lui-même lié à un atome électronégatif.

L'hydrogène a ainsi tendance à se partager entre les deux molécules et forme entre elles une liaison hydrogène. On dit aussi que les deux atomes électronégatifs (O, F, etc.) sont reliés par un pont hydrogène: $F-H \cdots F, O-H \cdots O, O-H \cdots N, N-H \cdots N$, etc.

Exceptionnellement, la liaison H peut être forte au point de placer le proton à mi-distance des atomes des molécules auxquelles il est lié, c'est le cas dans l'ion $(F-H-F)$. En tous les cas, la liaison H est dirigée, comme la liaison covalente, et au contraire des liaisons ioniques, métalliques et de Johannes Diderik van der Waals connu sous le nom de la liaison de van der Waals.

Les liaisons de van der Waals

Les liaisons de van der Waals sont en général très faibles (exemples : He, Ne, Ar liquides ou solides), mais peuvent parfois être plus fortes (exemple : iode I_2 solide, un des deux types de liaison du graphite). Ce sont elles qui sont la cause de la condensation en liquide ou en solide de toutes les molécules ou atomes à basse température, lorsqu'il n'y a pas d'autres liaisons plus fortes à l'œuvre. Outre les «gaz» inertes, H_2 , O_2 , N_2 , F_2 , Cl_2 , etc. se condensent grâce aux liaisons de van der Waals entre les molécules.

Les liaisons de van der Waals proviennent de l'attraction entre dipôles électriques permanents (pour les molécules polaires) ou induits dans les atomes ou molécules.

Dr MOHAMMED CHERIF OUIZA

Exercices Chapitre VI

Exercice N° 1 :

1- Donner la notation de Lewis des molécules et ions suivants :

H_2 ; Cl_2 ; H_2O ; H_3O^+ ; NH_3 ; NH_4^+ ; CH_4 ;

C_2H_6 ; SF_4 ; SF_6 ; PCl_3 ; BF_3 ; PCl_5 .

C_2H_5Br ; C_2H_5Na ; C_2H_3N ; CH_2O .

Exercice N° 2 :

Donner les structures des molécules et Donner la notation de Lewis des molécules et ions suivants suivantes : CH_4 ; SiH_4 ; CCl_4 ; C_2H_4 ; C_2H_2 ; PCl_5 .

Exercice N° 3 :

Donner les structures des molécules suivantes et Donner la notation de Lewis des molécules et ions suivants : C_2H_5Br ; C_2H_5Na ; C_2H_3N ; CH_2O .

Dr MOHAMMED CHERIF OUIZA