

Chap.5. La liaison chimique

5.1 La liaison ionique

5.2 La liaison covalente

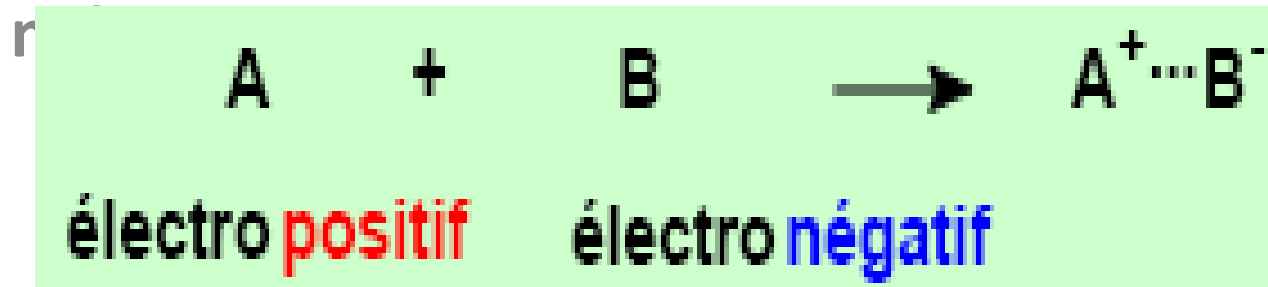
5.3 L' électronégativité

5.4 Les liaisons non covalentes

Chap.5. La liaison chimique

5.1 La liaison ionique

Principe: Elle associe les métaux aux non



Transfert d'électron(s) d'un atome à l'autre, avec formation d'un cation et d'un anion.

La liaison est ainsi assurée par une force électrostatique

Ce type de liaison se forme entre deux atomes ayant des affinités électroniques très différentes, l'un électropositif et l'autre électronégatif

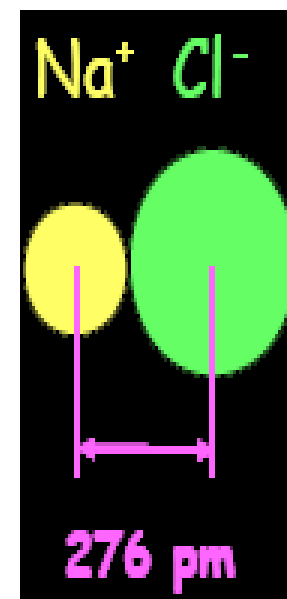
Elle est caractéristique des sels et des oxydes

Chap.5. La liaison chimique

5.1 La liaison ionique

Exemple type: le chlorure de sodium, NaCl

a) Structure électronique



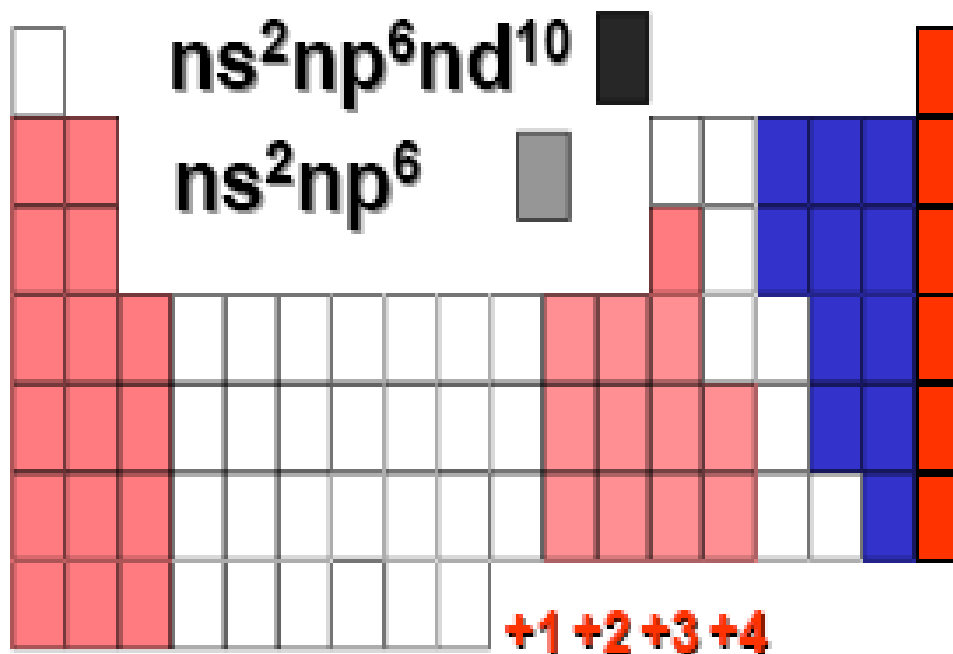
Les deux ions formés sont isoélectroniques

Leur configuration électronique, particulièrement stable est celle d'un gaz rare: ns^2np^6

Chap.5. La liaison chimique

+1 +2 +3

+3 -3 -2 -1



Autres configurations électroniques stables

$ns^2np^6nd^{10}$

pseudo gaz rare

$ns^2np^6nd^5$

$\frac{1}{2}$ sous -couche d

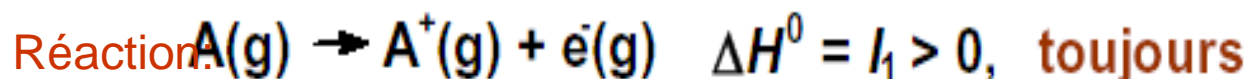
$ns^2np^6nd^{10}(n+1)s^2$ paire inerte (Sn^{2+})

Fe^{3+} , Mn^{2+} plus stables que Fe^{2+} , Mn^{3+}

Chap.5. La liaison chimique

b) Aspect énergétique

Énergie d'ionisation: énergie nécessaire pour arracher un électron



I = énergie ou potentiel d'ionisation

en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ou eV

1 eV correspond à $1,6\cdot 10^{-19}$ J

1 eV $\cdot\text{mol}^{-1}$ correspond à

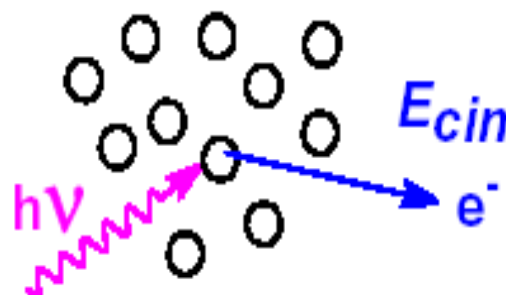
$$1,6\cdot 10^{-19} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 96,4 \cdot \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

I_1 varie entre ≈ 500 et $2000 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$I_2 > I_1, \text{ etc.} : I_{n+1} > I_n$

Mesure

phase gazeuse



$$h\nu = E_{cin} + I$$

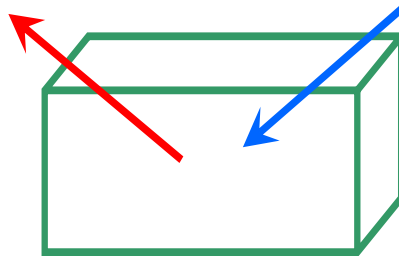
A. Einstein
1905

Chap.5. La liaison chimique

Note

ΔH est une grandeur thermodynamique (voir chapitre suivant) qui représente l'énergie sous la forme de chaleur

Convention de signe : par rapport au système



La réaction **dégage** de l'énergie: le système **perd** de l'énergie, ΔH est **négatif** (réaction **exo**énergétique)

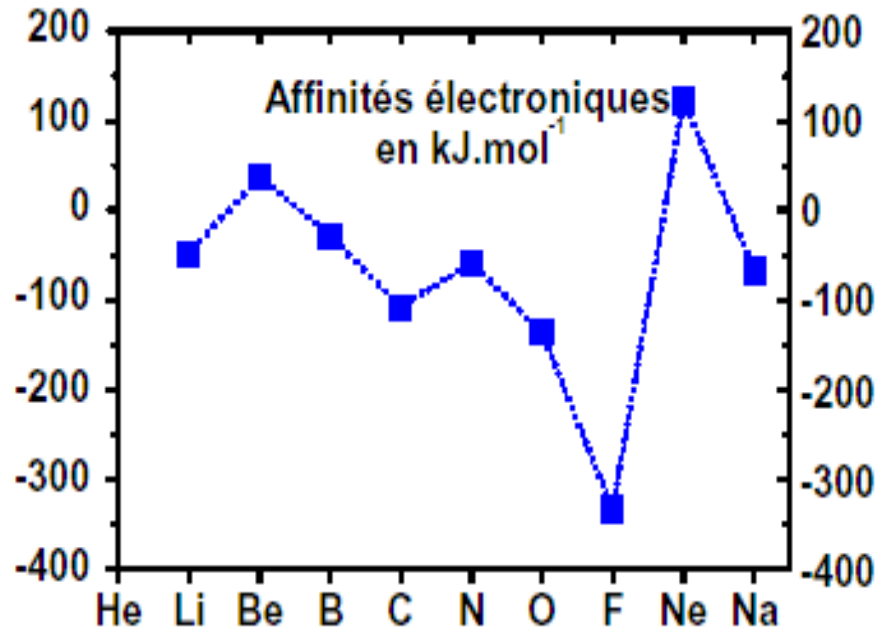
La réaction **consomme** de l'énergie: le système **gagne** de l'énergie, ΔH est **positif** (réaction **endo**énergétique)

Chap.5. La liaison chimique

Affinité électronique : énergie nécessaire pour ajouter un électron



Réaction:



Les AE sont plus petites que les I

$AE_n > AE_{n-1}$ et pour $n \geq 2$, $AE_n > 0$

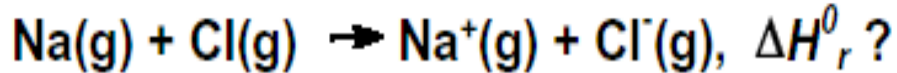
O $AE_1 = -141 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $AE_2 = +703 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

S $AE_1 = -199 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $AE_2 = +328 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Chap.5. La liaison chimique

Calculs pour NaCl

a) Formation des ions



$$\Delta H_r^0 = I(\text{Na}) + AE(\text{Cl}) = +496 - 348 = +148 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} > 0$$

Le processus est **endo**énergétique (donc non favorable)

b) Énergie d'interaction (**exo**énergétique)

Loi de Coulomb

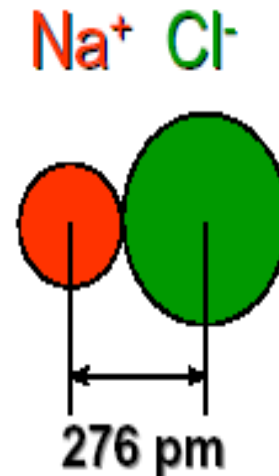
$$E_{\text{él}} = \varepsilon \cdot \frac{Z_1 \cdot Z_2}{d}$$

$$\varepsilon = 2,31 \cdot 10^{-16} \text{ J}\cdot\text{pm}$$

Z en unités de charges d' e^-
et d en pm

$$E_{\text{él}} = 2,31 \cdot 10^{-16} \cdot (-1) / 276 = -8,37 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_{\text{él}} = -8,37 \cdot 10^{-19} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = -504 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



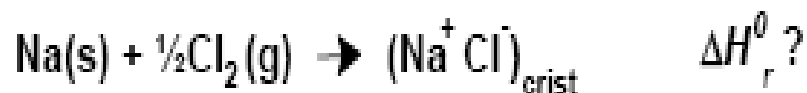
Chap.5. La liaison chimique

c) Bilan pour la formation de Na^+Cl^- en phase gazeuse



$$\Delta H_r^0 = -504 + 148 = -356 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

d) Formation à partir des éléments dans leur état standard



$$\Delta H_{\text{vap}}^0(\text{Na}) + \frac{1}{2}\Delta H_{\text{diss}}^0(\text{Cl}_2)$$



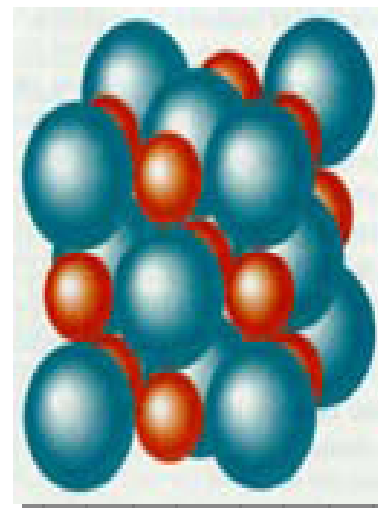
$$I(\text{Na}) + AE(\text{Cl})$$



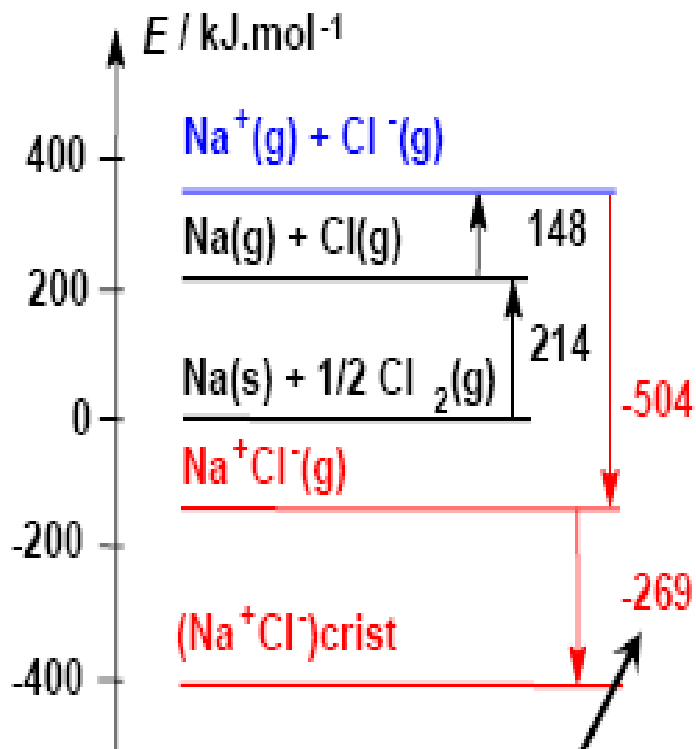
$$E_{el}(\text{Coulomb})$$



$$\Delta H_{\text{crist}}^0 \ll \text{« énergie de réticulation »}$$



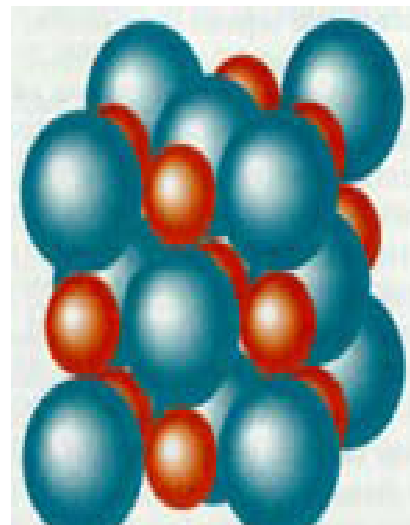
Chap.5. La liaison chimique



$$\Delta H_r^0 = -411 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$(-504 - 269 + 148 + 214)$$

Dans certains cas, cette contribution l'emporte largement



Chap.5. La liaison chimique

Remarque

Rayons ioniques r_i :

cation < rayon atomique r_A

anion > rayon atomique r_A

$$\Sigma r_i = d_{\text{liaison}}$$

$$\text{Na} \quad r_A = 190 \text{ pm} \quad r_i = 95 \text{ pm}$$

$$\text{Cl} \quad r_A = 99 \text{ pm} \quad r_i = 181 \text{ pm}$$

$$d(\text{Na}^+\text{Cl}^-) = 95 + 181 = 276 \text{ pm}$$

Chap.5. La liaison chimique

5.2 La liaison covalente

C'est la mise en commun d'une ou de +s paires d'électrons par 2 atomes



($\cdot \cdot$: doublet liant ou liaison covalente)



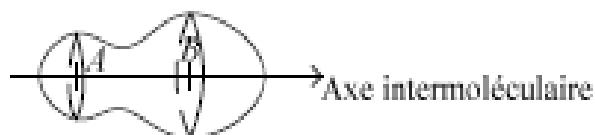
($\cdot \cdot$: liaison de coordination ; cas particulier d'une liaison covalente)

Chap.5. La liaison chimique

Interprétation quantique

Les électrons du doublet liant appartiennent simultanément aux deux atomes.

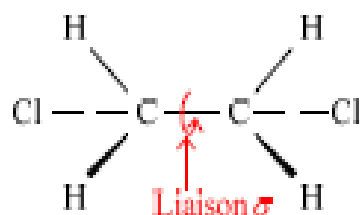
- Orbitales moléculaires σ :



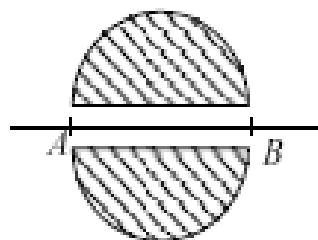
On a une symétrie de révolution autour de l'axe.

La liaison σ peut tourner autour de son axe.

Exemple : molécule de dichloro 1,2-éthane (pas d'isomère)



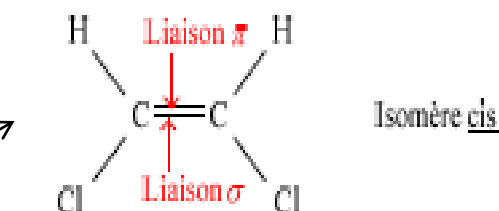
- Orbitales moléculaires π :



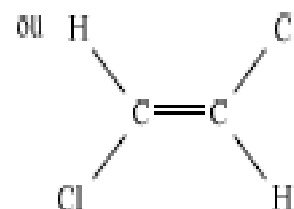
Il n'y a pas de symétrie de révolution.

→ aucune rotation possible autour de l'axe intermoléculaire.

Exemple : molécule de dichloro 1,2-éthène :



Isomère cis



Isomère trans

Chap.5. La liaison chimique

Modèle de G.N. Lewis (USA, 1916)

Concept : paires d'électrons

- les e^- se groupent par paires
- 1 liaison = 1 paire « liante »
1 e^- de chaque atome
- autres e^- : « paires libres »
- C, N, O, F, gaz rares
s'entourent de 4 paires (règle de l'octet)

Représentation: 1 paire d' e^- = — ou ••

Règle de l'octet :

extension à IA et IIA, VIIB (anions halogénures)

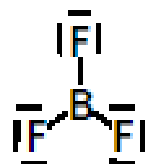
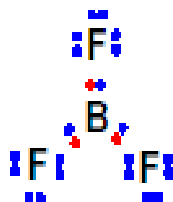
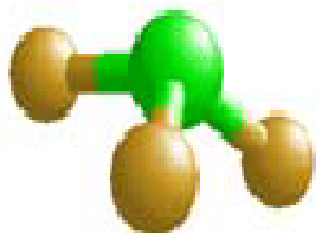
Modèle simple, mais limité

Chap.5. La liaison chimique

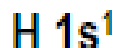


3 e^- de valence

7 e^- de valence

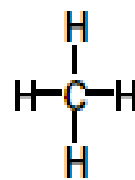
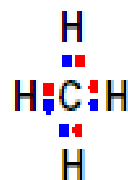


B : 6 e^- F : 8 e^-



1 e^- de valence

4 e^- de valence



C : 8 e^- H : 2 e^-
tétraédrique

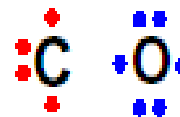
La règle de l'octet est satisfaite pour les deux éléments

Chap.5. La liaison chimique

CO₂

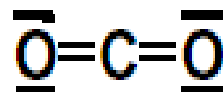
C 2s²2p²

4 e⁻ de valence

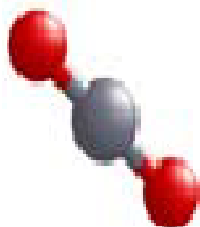


O 2s²2p⁴

6 e⁻ de valence



C : 8 e⁻ O : 8 e⁻



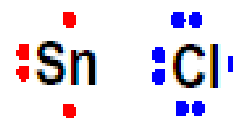
La molécule est linéaire

La règle de l'octet est satisfaite

SnCl₂

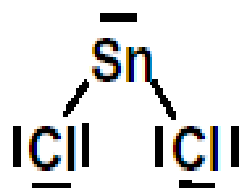
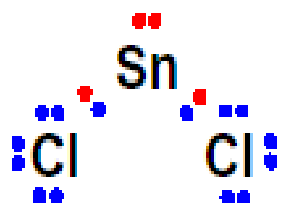
Sn 5s²5p²

4 e⁻ de valence

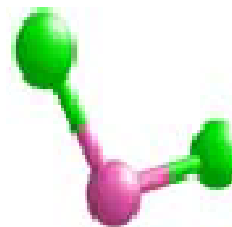


Cl 3s²3p⁵

7 e⁻ de valence



Sn : 6 e⁻ Cl : 8 e⁻



Chap.5. La liaison chimique

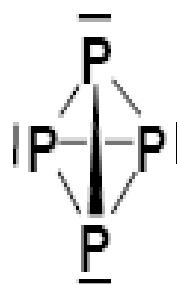
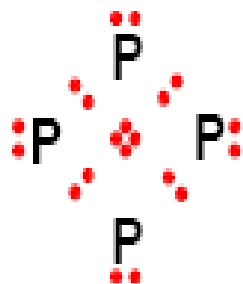


Sn a un défaut d' e^- , c'est un **acide de Lewis** (accepteur d' e^-)

Les atomes avec un excès d' e^- ou des paires « libres » sont des **bases de Lewis** (donneurs d' e^-)



5 e^- de valence



P : 8 e^- tétraèdre

Cette forme allotrope du phosphore, dit phosphore blanc, est très réactive

Chap.5. La liaison chimique

Difficultés

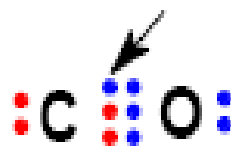
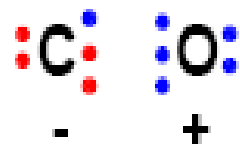
CO C $2s^2 2p^2$ 4 e⁻ de valence

O $2s^2 2p^4$ 6 e⁻ de valence



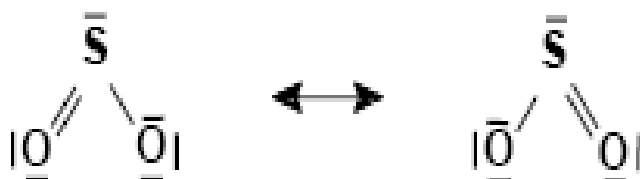
C : 4 e⁻ O : 6 e⁻

Mais exp.: $d(\text{C}\dots\text{O}) < d(\text{C}=\text{O})$



C : 8 e⁻ O : 8 e⁻

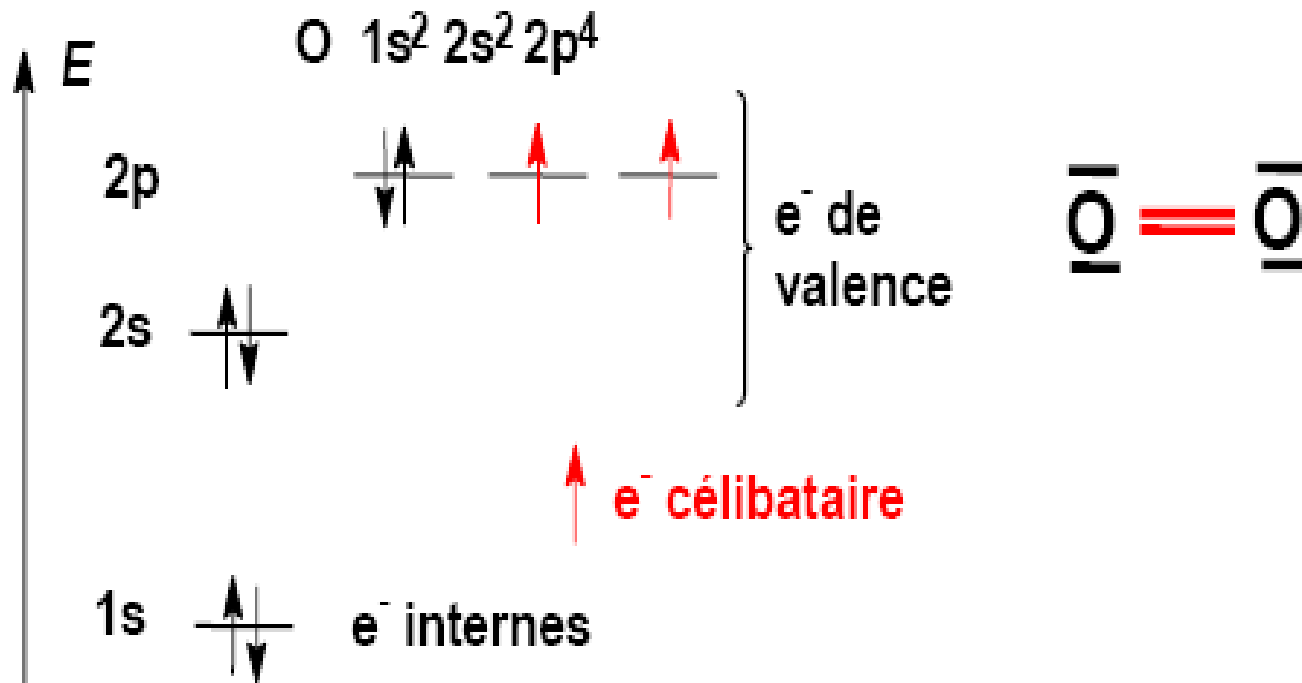
SO₂ Exp.: 2 liaisons S-O identiques et intermédiaires entre simples et doubles liaisons



Formules de résonance

Chap.5. La liaison chimique

Le cas de l'oxygène O₂



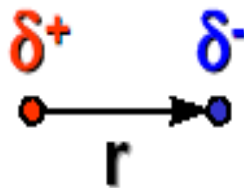
La théorie de Lewis prédit que tous les électrons sont appariés

Mais expérimentalement, l'oxygène est une substance **paramagnétique !!**

Chap.5. La liaison chimique

Mesure de la polarité d'une molécule (et d'une liaison)

Moment dipolaire électrique μ



$$\mu = \delta \cdot r \text{ en C}\cdot\text{m}$$

debye

$$1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$$

Exemple : CO

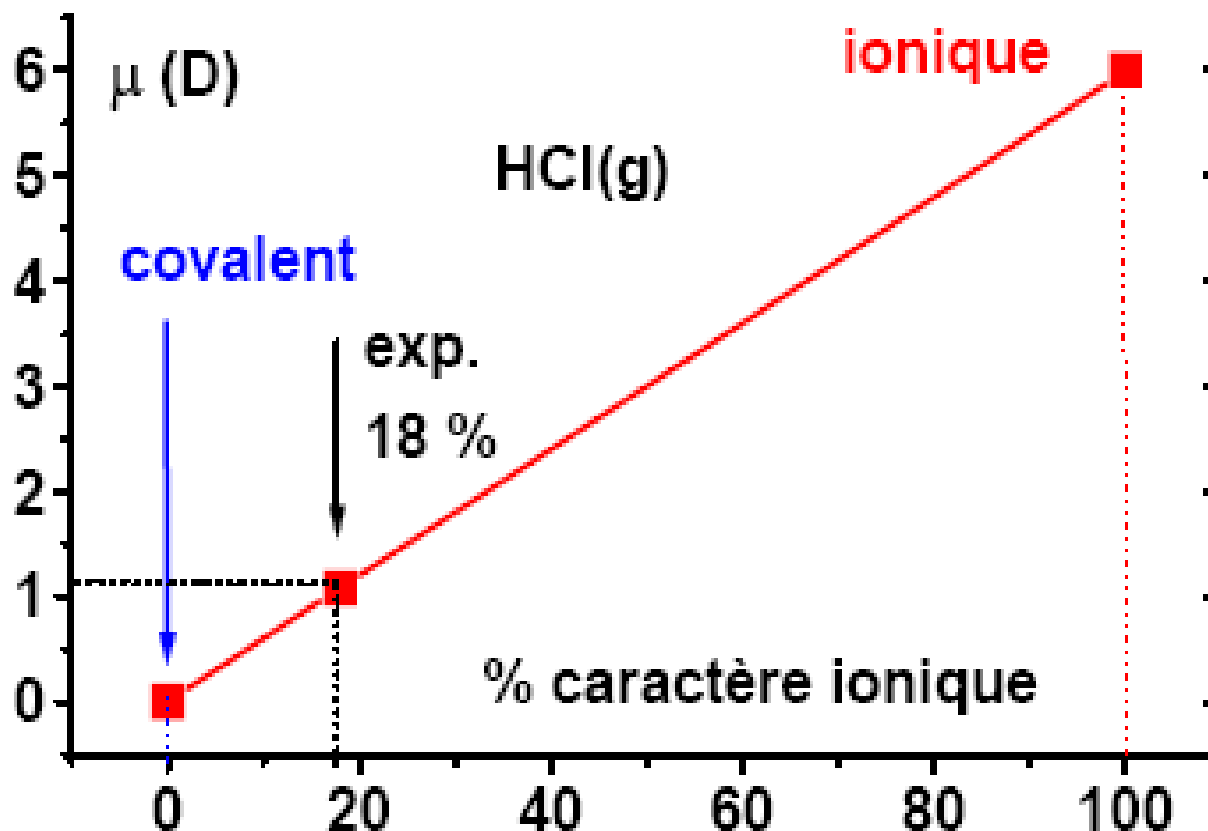
$$r_{\text{CO}} = 112,8 \text{ pm et } \mu = 0,112 \text{ D}$$

$$\begin{aligned} \delta &= \frac{\mu}{r} = \frac{0,112 \cdot 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}}{112,8 \cdot 10^{-12} \text{ m}} \\ &= 0,331 \cdot 10^{-20} \text{ C} \end{aligned}$$

$$\delta = \frac{0,331 \cdot 10^{-20}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 0,02 \text{ e}^-$$



Chap.5. La liaison chimique



Charge δ : $1,08 / 6,1 = 0,18 e^-$

$0,18 e^-$ est transférée de H sur Cl



Chap.5. La liaison chimique

Pour pouvoir prédire le caractère ionique d'une liaison, on attribue une grandeur, l'électronégativité, à chaque élément

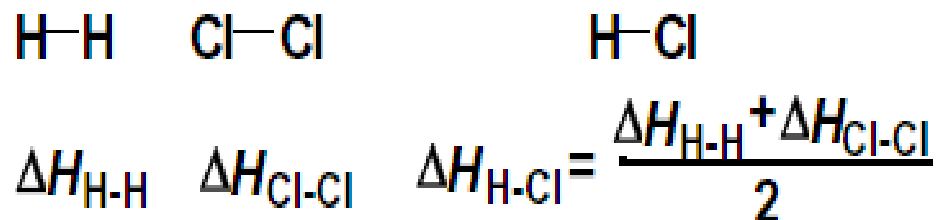
Électronégativité χ de Pauling (1932)

Linus Pauling (USA, Nobel en 1954 et 1962)

χ = facilité d'attraction des électrons des autres éléments

Échelle

basée sur les considérations énergétiques suivantes



Chap.5. La liaison chimique



Excès de stabilité» de HCl:

$$\Delta(\Delta H_r^0) = -92.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Attribué au transfert partiel de charge, donc à la polarité de la liaison.

Chap.5. La liaison chimique

Pour une liaison A-B: relation phénoménologique proposée par L. Pauling

$$|\chi_A - \chi_B| = 0,102 \cdot \{|\Delta(\Delta H_f^0)|\}^{1/2}$$

$$\chi_H = 2,1 \text{ (origine)}$$

% caractère ionique

$$\% = 100 \cdot \left[1 - e^{-\frac{(\chi_A - \chi_B)^2}{4}} \right]$$

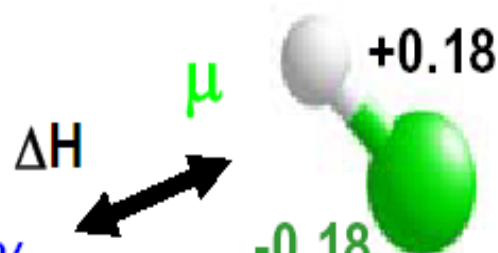
Chap.5. La liaison chimique

Pour HCl

$$|\chi_{\text{Cl}} - \chi_{\text{H}}| = 0,102 \cdot (92,3)^{1/2} = 0,98$$

$$\chi_{\text{H}} = 2,1, \text{ donc } \chi_{\text{Cl}} = 3,08$$

$$\% = 100 \cdot [1 - e^{-0,25 \cdot (0,95) \cdot (0,95)}] = 20 \%$$



Les valeurs de χ varient entre 0,7 (Fr) et 4 (F)

$$\text{Si } |\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}}| > 1,7, \quad \% > 50 \%$$

La liaison la plus polaire est Fr-F :

$$|\chi_{\text{F}} - \chi_{\text{Fr}}| = 3,3 \quad 93,5 \% \text{ ionique}$$

Pour NaCl, en utilisant les nouvelles valeurs de χ

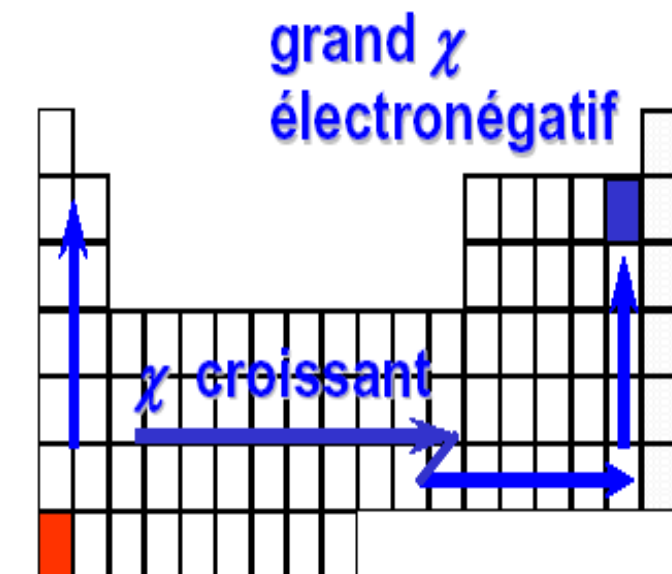
$$\chi_{\text{Na}} = 0,93$$

$$\chi_{\text{Cl}} = 3,16$$

$$|\chi_{\text{Cl}} - \chi_{\text{Na}}| = 2,23 \quad 71\% \text{ ionique}$$

Chap.5. La liaison chimique

Variation de l'électronégativité dans le système périodique



**petit χ
électropositif**

**grand χ
électronégatif**

χ croissant

Pourcentage de caractère ioniques de quelques liaisons simples:

Composés organiques

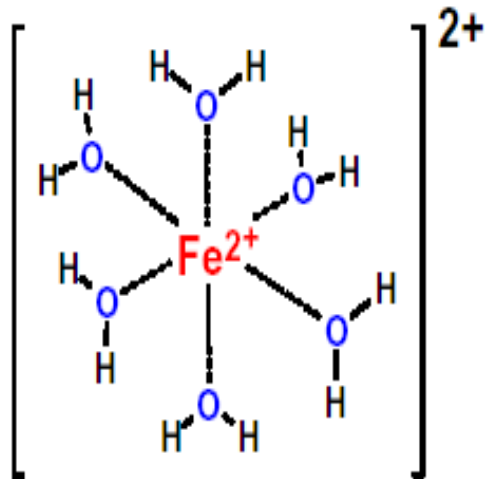
H	2,2	C-H	3 %	ionique
C	2,55	N-H	16 %	
N	3,04	O-H	32 %	
O	3,44	C-O	18 %	
S	2,58	C-N	6 %	
		C-S	≈0 %	

Chap.5. La liaison chimique

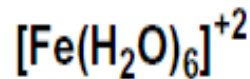
5.4 Les liaisons non covalentes

La chimie classique travaille essentiellement avec les liaisons covalentes et ionique. Depuis 30 ans cependant, Les chimistes essaient de maîtriser des liaisons plus Subtiles, dans le cadre de la chimie supramoléculaire, qui assemble des supermolécules à partir de molécules

Liaisons ion-dipôle



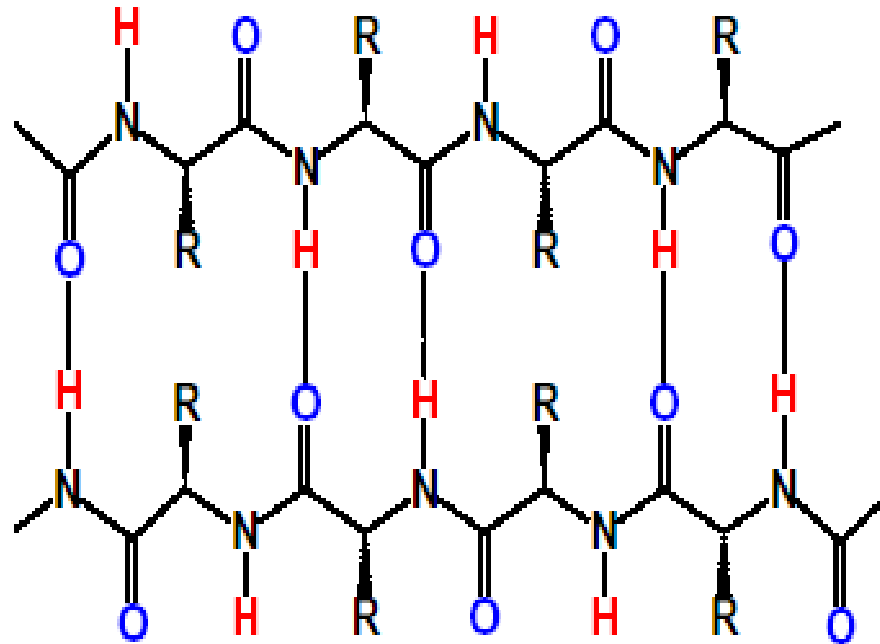
Liaisons de coordination



Chap.5. La liaison chimique

Liaisons dipôle-dipôle

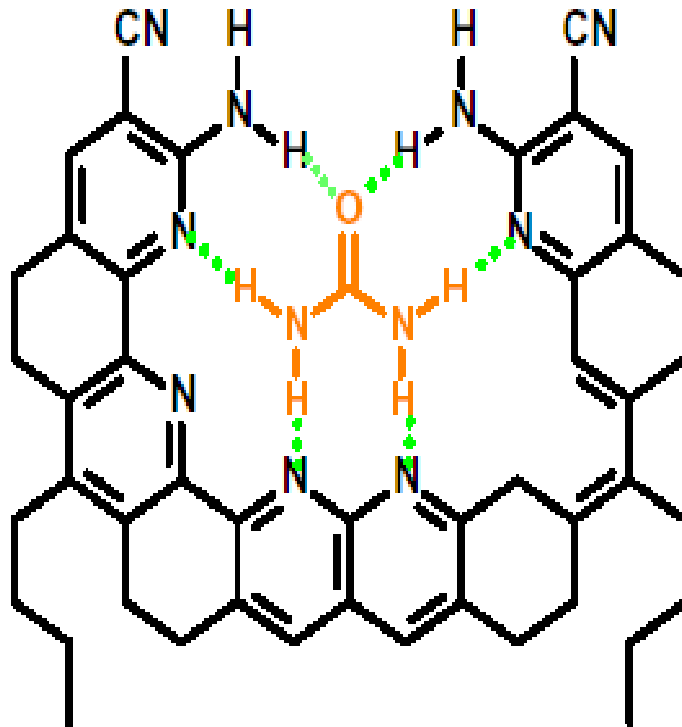
La liaison hydrogène



couche β

Liaison peptidique

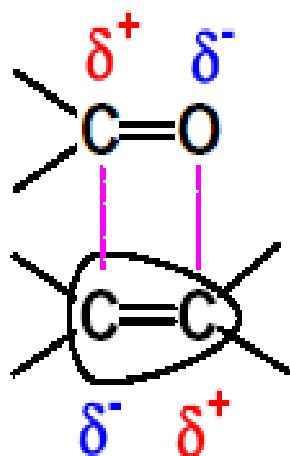
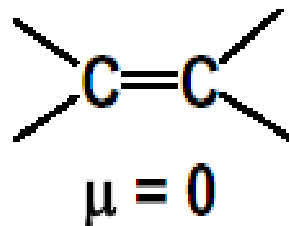
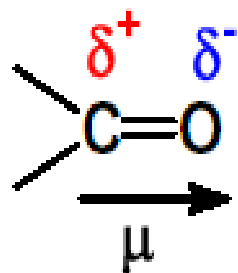
Chap.5. La liaison chimique



Récepteur pour
l'urée

Chap.5. La liaison chimique

Autres interactions dipôle-dipôle

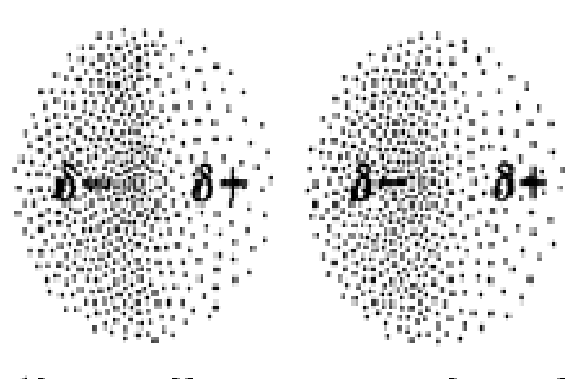


induction
d'un dipôle

Une molécule non
polaire peut être
polarisée par interaction
Avec une molécule
polaire

Chap.5. La liaison chimique

Forces de dispersion (ou de London)



Elles sont proportionnelles au nombre d'électrons

Forces de van der Waals

Ce sont les forces d'attraction entre molécules qui regroupent les forces de London et les forces dipolaires (dipôle-dipôle)

Chap.5. La liaison chimique

Résumé

Interactions possibles et leur énergie

Interaction	Exemple	$E / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
ion - ion	Na^+Cl^-	400-500
ion - dipôle	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	200-400
Liaison H	H_2O , peptide	40-60
Dipôle-dipôle	Cl_2CO	20-40
London	CH_4 , Ar	5-20