

LA LIAISON CHIMIQUE

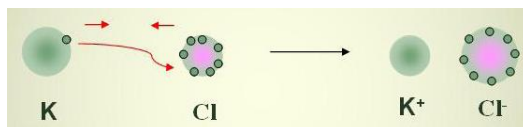
I) La liaison ionique

1) Formation d'une liaison ionique

On appelle composé ionique des combinaisons électriquement neutre d'anion et de cation. La liaison ionique résulte de l'attraction mutuelle des charges des anions et des cations. La liaison ionique est une force d'attraction, **ce n'est pas de la matière**.

a) Formation d'une paire d'ion (état gazeux)

K appartient au premier groupe donc un électron de valence, le chlore appartient au 7^{ème} groupe il a donc 7 électrons de valence. A une certaine distance, il y a transfert de l'électron du potassium vers le chlore pour donner deux espèces chargées.



Contribution énergétique ΔH en KJ/mol :

Contributions énergétiques		ΔH (kJ.mol ⁻¹)
énergie d'ionisation	$K(g) \rightarrow K^+(g) + e^-$	+ 418
énergie d'attachement électronique	$Cl(g) + e^- \rightarrow Cl^-(g)$	- 348
$K(g) + Cl(g) \rightarrow K^+(g) + Cl^-(g)$		+ 70

Les valeurs positives nous informent qu'il faut fournir de l'énergie, les charges négatives libèrent de l'énergie.

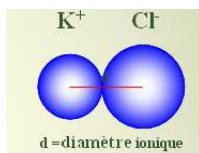
Energie potentielle :

$$E = \frac{z_A \cdot z_B}{d} \cdot 1,39 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

d distance entre les deux ions et z_A et z_B = nombre de la charge.

Energie potentielle quand $d = 2000 \text{ pm}$?

$$E = \frac{(+1) \cdot (-1)}{2000} \cdot 1,39 \cdot 10^5 \text{ kJ} = -70 \text{ kJ}$$



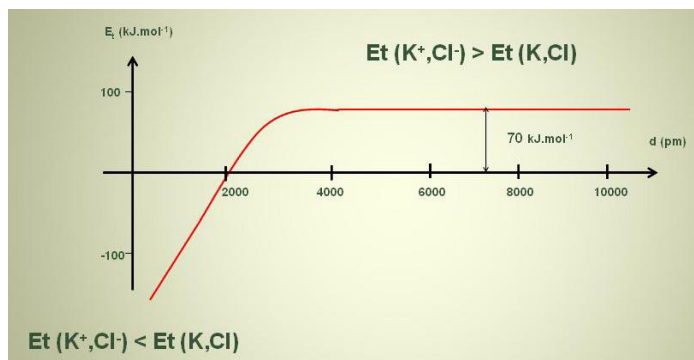
si $d < 2000 \text{ pm}$

$$E_t(K^+, Cl^-) < E_t(K, Cl)$$

si les ions sont en contact,

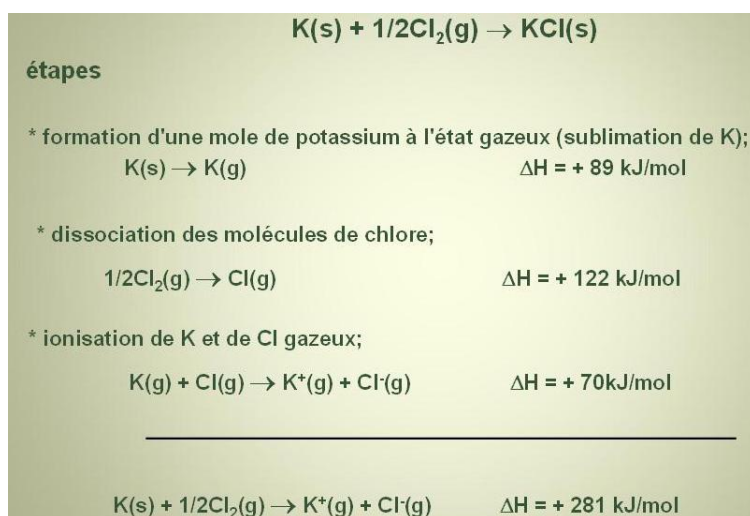
$$d = 314 \text{ pm et } E = -443 \text{ kJ}$$

$$E_t = +70 - 443 = -373 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



La distance joue donc un rôle fondamental dans la formation de composé ionique.

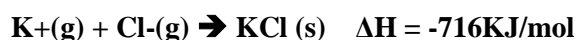
b) Formation d'un solide ionique



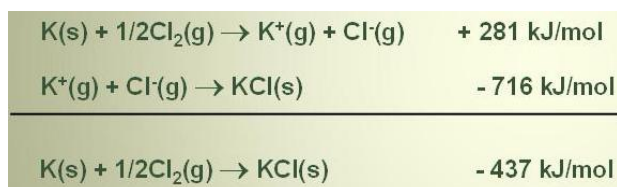
Toutes ces étapes nécessitent de l'énergie.

Contribution de l'énergie potentielle

L'énergie potentielle tient compte de l'attraction d'ion de même charge et la répulsion de charge opposée.

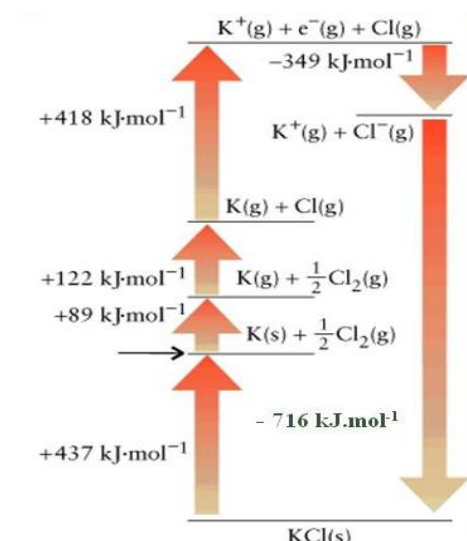


Dans un cristal chaque ion K est entouré de 6 ions Cl.



Formation exothermique car se fait avec dégagement de chaleur. La variation d'enthalpie de formation des gaz K^+ et Cl^- à partir de KCl, cette variation d'enthalpie est appelée **réticulaire**, et elle est égale à + 437 kJ/mol car c'est la réaction inverse à celle-ci-dessus.

Schéma Bilan



La différence entre la ligne de départ et la ligne d'arrivée représente le bilan énergétique de la formation de KCl.

c) Facteur favorisant la liaison ionique

Un composé ionique possède nécessairement un composé fortement électropositif et électronégatif. La liaison est d'autant plus forte que l'enthalpie réticulaire est élevée, donc que les espèces sont plus petites et chargées.

bloc s	groupe I	+1	Na ⁺
	groupe II	+2	Ca ²⁺
	gauche groupe III	+3	Al ³⁺
	groupe IV	+4	Sn ⁴⁺
bloc p		4-2	Sn ²⁺
	droite groupe VI	6-8	O ²⁻
	groupe VII	7-8	Cl ⁻

La charge représente au numéro du groupe.

Prédire la formule la probable du strontium (Sr) et du soufre (S)

Le composé sera ionique:			
Sr	bloc s	groupe II	Sr ²⁺
S	droite bloc p	groupe VI	S ²⁻
SrS			

d) Représentation de Lewis

Elle permet de représenter le comportement des électrons de valence. Il comprend le symbole de l'élément et des points qui représente le nombre d'électron de valence.



Un point représente un électron seul dans une orbitale, les doublets sont appariés dans une orbitale.

Exemple de l'Azote



Formule de Lewis de KCl



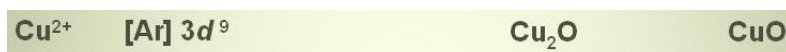
Les deux atomes tendent à avoir la configuration $s^2 p^6$ et tentent à réaliser leur octet soit par perte ou par gain d'électron.

2) Valence variable

a) Valence variable dans le bloc d



Autres possibilités car énergie de deuxième ionisation faible.



Réaction de dismutation



b) Valence variable dans le bloc p



On ne peut pas arracher les trois électrons du thallium bien qu'il soit dans le groupe 3.

II) La liaison covalente

1) Liaison par appariement électronique

Elle correspond au partage d'une paire d'électron par deux atomes, cette liaison correspond à des électrons et donc de la matière.

Le plus souvent chaque électron participe à une liaison où l'un des deux peut fournir les deux électrons de la liaison covalente.

liaison ionique: $\Delta\chi > 2$ un des éléments \in bloc s

liaison covalente: $\Delta\chi \leq 1$ les 2 éléments \in bloc p

Déterminer si la liaison CCl_4 est ionique ou covalente

$$\chi_{\text{C}} = 2,5$$

$$\chi_{\text{Cl}} = 3,0$$

$$\Delta\chi = 0,5$$

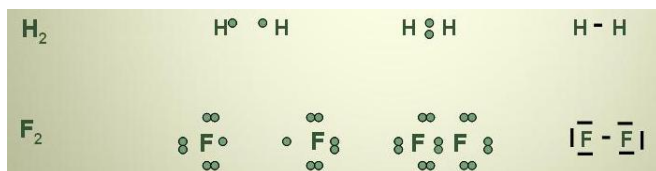
La liaison est covalente

a) Règle de l'octet

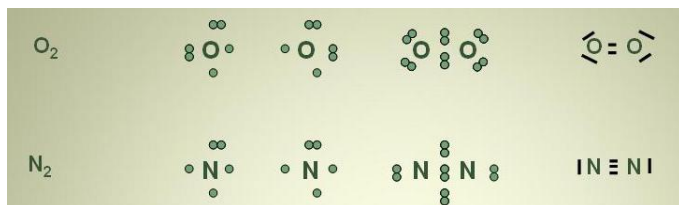
Il cherche à réaliser la configuration des gaz rare en partageant autant de doublet d'électron nécessaire à la réalisation de l'octet.



b) Structure de Lewis des molécules diatomiques



La molécule de fluor possède des doublets d'électrons qui ne sont pas engagés dans la liaison, ce sont des doublets libres, des paires libres ou doublets non liants.



Ils se forment des doubles liaisons entre les atomes d'oxygène ou triple avec l'azote. Une triple liaison est solide ce qui entraîne une faible réactivité du diazote.

Cas général

- Chercher le nombre d'électron de valence de chacun des atomes
- On place les électrons de manière à assurer son octet à chacun

Exemple monoxyde de carbone :



Formation d'une triple liaison

2) Structure de Lewis de molécule polyatomique

Chaque atome va réaliser son octet par le partage doublet d'électron avec ses voisins.

a) Ecriture des structures de Lewis

Comment écrire CO_2 ?

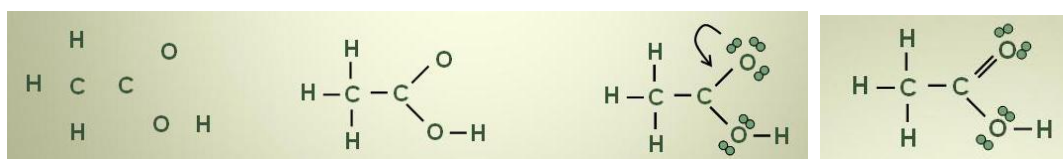


Très généralement l'atome central est le moins électronégatif.

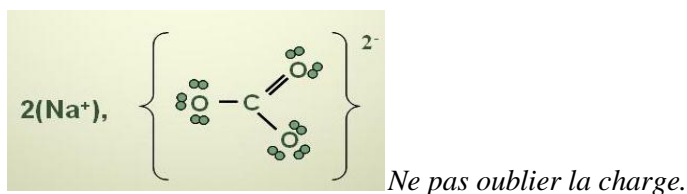
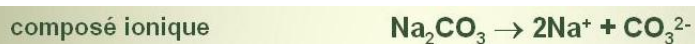
Structure de Lewis de l'acide acétique CH_3COOH



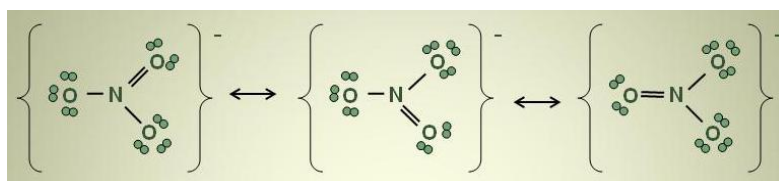
Il faut placer 12 paires d'électrons sur la molécule



Pour les composés ioniques



b) Résonnance



Il est possible de représenter cet ion sous la forme de cette structure. En réalité c'est un **mélange de ces trois structures**, la structure qui résulte de ce mélange est un hybride de résonance. Les 3 liaisons ont strictement la même longueur. Quand on écrit une forme de résonance, l'arrangement des noyaux doit être le même, la différence résulte de l'arrangement des électrons.

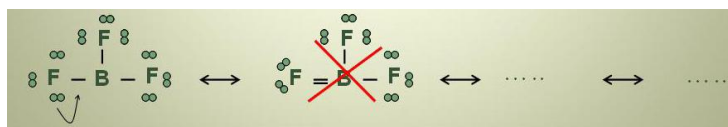
c) Molécule à nombre impair d'électron



La règle de l'octet ne peut être satisfaite, il y a un électron célibataire. Ces espèces, notamment les radicaux libres ont une courte durée de vie ils sont très réactifs.

d) Octet incomplet

Il existe des composés dans lesquels certains atomes, surtout les éléments à gauche du bloc p possède un octet incomplet.

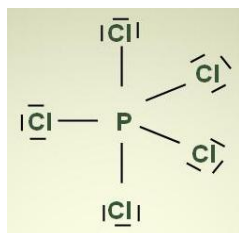


On remarque que c'est la première structure, où le bore a un octet incomplet qui est la plus stable.

e) Les octets étendus

Les éléments les plus courants du tableau ne possèdent que des orbitales 2s et 2p pour former des liaisons. Leurs couches de valence ont besoin de couche 8 électrons.

Les éléments de la troisième période possèdent des orbitales 3d inoccupées, ces orbitales peuvent accueillir des électrons supplémentaires.



La molécule est entourée de 10 électrons et occupe les orbitales 3s. Elle présente un octet étendu.

La taille de l'atome centrale joue un rôle important, il faut que l'atome central soit assez volumineux pour s'entourer de 5 atomes de chlore.

3) Paramètre de la liaison covalente

a) Force de la liaison

La stabilité d'une molécule peut être reliée aux forces des liaisons covalentes qu'elle contient. On mesure la force de liaison avec l'enthalpie de liaison qui est la variation d'enthalpie provoqué par la rupture de cette liaison.



L'enthalpie de liaison est la quantité de chaleur à pression de constante qu'il faut fournir pour la dissociation de la liaison de la molécule.

L'enthalpie de liaison est notée (B) de molécules diatomiques.

Une enthalpie de liaison dépend de son environnement. L'enthalpie dans le méthanol est différente, elle tient donc compte de l'environnement. Elle reste cependant faible, car les paires liantes sont situées entre les atomes.

On définit pour les liaisons une enthalpie moyenne de liaison. Si l'enthalpie de liaison est positive, il faut fournir de l'énergie pour casser une liaison. De l'énergie est libérée quand il se forme une liaison. Une liaison est d'autant plus forte que son énergie est élevée.

HO-H	492 kJ.mol ⁻¹	CH ₃ O-H	435 kJ.mol ⁻¹
Enthalpie moyenne de liaison			

	kJ.mol ⁻¹		kJ.mol ⁻¹	Molécules	kJ.mol ⁻¹
C-H	412	N-H	388	H ₂	436
C-C	348	N-N	163	N ₂	944
C=C	612	N=N	409	O ₂	496
C-C	518 dans le	N-O	210	F ₂	158
C=C	benzène	N=O	630	Cl ₂	242
C≡C	837	N-F	195	Br ₂	193
C-O	360	N-Cl	381	I ₂	151
C=O	743	O-H	463	HF	565
C-N	305	O-O	157	HCl	431
				HBr	366
				HI	299
				CO	1074

Tableau à ne pas savoir

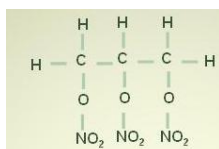
Une énergie carbone-carbone simple possède une énergie inférieure à une liaison carbone-carbone triple.

Une molécule qui fait des liaisons fortes est plus stable qu'une molécule qui a des liaisons faibles.

liaisons faibles	< 200 kJ.mol ⁻¹
liaisons moyennes	~ 500 kJ.mol ⁻¹
liaisons fortes	> 800 kJ.mol ⁻¹

Application les explosifs

- La décomposition de la molécule doit être très exothermique, elle doit libérer une grande quantité de chaleur.
- Les produits de la décomposition doivent être gazeux.
- La décomposition doit être rapide.
- Les liaisons de l'explosif doivent posséder des liaisons de faibles énergies pour donner des liaisons de fortes énergies.



Dans le cas de la nitroglycérine, il suffit d'apporter de l'énergie mécanique pour

produire une réaction : $4\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9(\text{l}) \rightarrow 6\text{N}_2(\text{g}) + 12\text{CO}_2(\text{g}) + 10\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

Calcul des enthalpies de réaction $\Delta H_{\text{réac}}$

$$\Delta H_{\text{réac}} = \sum \text{des B dissociées} - \sum \text{des B formées}$$

Enthalpie de formation de HCl(g)	
rupture de H ₂ (g) et Cl ₂ (g)	
formation de H-Cl(g)	
	kJ/mol
H ₂ (g) → 2H(g)	435
Cl ₂ (g) → 2Cl(g)	243
2H(g) + 2Cl(g) → 2HCl(g)	2(- 431)
<hr/>	
H ₂ (g) + Cl ₂ (g) → 2HCl(g)	-187
 ΔH _{réac} = -187 kJ/mol réaction énergétiquement favorable	

La réaction de formation est de -187KJ/mol, elle est négative donc énergétiquement favorable.

b) Longueur de liaison

C'est la distance entre deux atomes liés. La taille des atomes et la force de liaison influence sa longueur.

Liaison	longueur (pm)
C-H	109
C-C	154
C=C	134
C-C dans le	139
C=C benzène	
C≡C	120
C-O	143
C=O	122
O-H	96
N-H	101

Plus la liaison est forte plus la liaison est petite.

La longueur d'une liaison varie peu d'une molécule à une autre. Une liaison C-H sera souvent de la même longueur suivant les différentes molécules.

III) Distribution des charges dans les molécules

A-B	liaison ionique pure $\chi_A \gg \chi_B$
	liaison covalente pure $\chi_A = \chi_B$
	cas habituel $\chi_A \neq \chi_B$

Dans le cas le plus fréquent, les électronégativités sont différentes et on obtient une liaison qui est plus ou moins ionique et plus ou moins covalente, c'est une situation intermédiaire.

1) Estimation de la distribution des charges

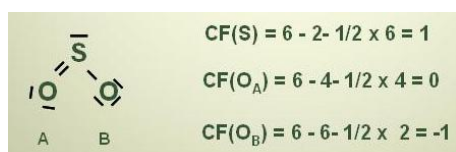
a) Charge formelle

On attribue à chaque atome la totalité de ses doublets libres, et la moitié de ses électrons de liaisons. S'il possède plus d'électrons dans la molécule qu'à l'état libre alors il porte une charge formelle négative et vice versa.

$$\text{CF} = \text{nbr } e^- \text{ de valence} - \text{nbr } e^- \text{ des DL} - 1/2 \text{ nbr } e^- \text{ des PL}$$

Les structures chimiques les plus stables sont celles qui présentent les charges formelles les plus voisines de 0 et présenteront les charges négatives sur les atomes les plus électronégatifs. Dans ces structures le réarrangement des électrons est le plus faible.

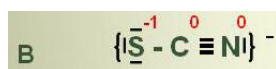
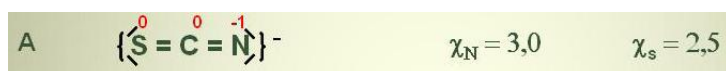
Exemple



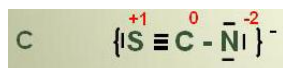
b) Charge formelle et structure plausible

Une structure de Lewis est favorisée quand les charges formelles sont les plus petites.

Exemple Ion thiocyanate SCN⁻



Les deux structures sont correctes.



Les charges formelles sont plus élevées que les molécules A et B.

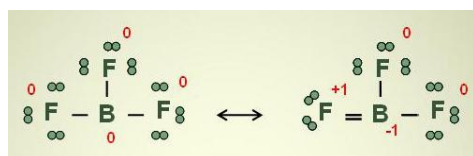
Dans les structures de Lewis, le thiocyanate sera plus proche des structures A et B que la molécule C. On aura même une préférence pour la structure A car la charge -1 se trouve sur l'atome le plus électronégatif, c'est-à-dire l'azote.

$$\text{S} - \text{C} = 165 \text{ pm}$$

$$\text{C} - \text{N} = 117 \text{ pm}$$

Les longueurs de liaisons sont compatibles aux structures de Lewis.

Exemple cas du BF₃



Si on impose un octet au Bore, on fait apparaître une charge -1 qui est moins électronégatif que le fluor. Cela nous confirme que le Bore possède un octet incomplet.

Arrangement vraisemblable des atomes

OCO ou COO ?

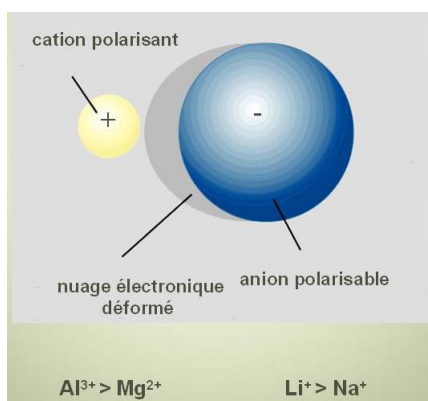


La première forme est la plus probable

2) Polarisation

a) Polarisabilité et pouvoir polarisant

Les atomes et les ions qui se déforment facilement sont polarisables. Cela provoque des déformations, suivant le pouvoir polarisant de l'espèce. Un anion est générale d'autant plus polarisable qu'il sera de taille élevée.. Un cation petit chargé aura un pouvoir polarisant élevé.



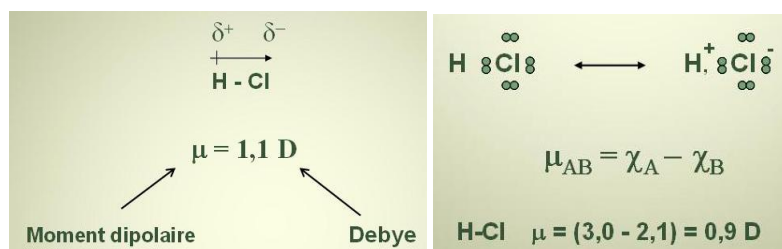
De gauche à droite cation de plus en plus petit et chargé et donc polarisant.

b) Moment dipolaire

Dans la molécule HCl la liaison est covalente mais la paire d'électron est déplacée vers l'atome le plus électronégatif, le chlore. On dit que le chlore porte une charge partielle négative et l'hydrogène une charge partielle positive. On dit que HCl porte **un dipôle électrique**. Un dipôle est un couple de charge responsable de la formation d'un dipôle. On exprime la force d'un dipôle par un moment dipolaire et l'unité est **le Debye**.

On représente le moment dipolaire par un vecteur :

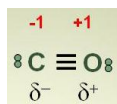
- Du pôle – vers le pôle + en physique
- Du pôle + vers le pôle – en chimie



Quand une liaison covalente lie deux atomes porteurs d'une charge partielle, on dit que c'est une liaison polaire. Une liaison polaire se trouve entre une liaison ionique et entre une liaison covalente.

On peut calculer le moment dipolaire en faisant la soustraction des moments dipolaires.

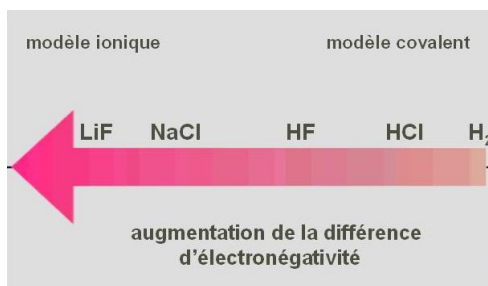
Exception CO



Il reste un doublet libre, le carbone moins électronégatif porte la charge formelle -1.

Dans une liaison polaire l'élément le plus électropositif perdrait le contrôle de la paire liante, cela serait une liaison ionique. Ce cas là n'existe pas, il y a dans la grande majorité des cas une gradation du caractère ionique et du caractère covalent, c'est un modèle intermédiaire.

Cl-Cl liaison non polaire => Modèle covalent parfait.



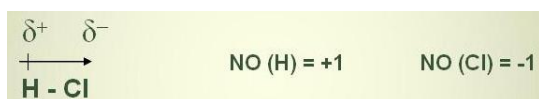
c) Nombre d'oxydation

Soit une liaison covalente du type AB



A a perdu une partie de ses électrons, il est partiellement oxydé et B est partiellement réduit.

On suppose que le transfert d'électron est complet et que l'on impose une liaison à caractère ionique pure.

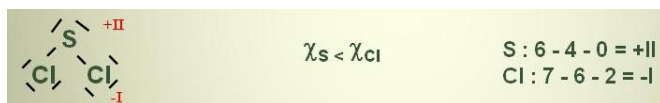
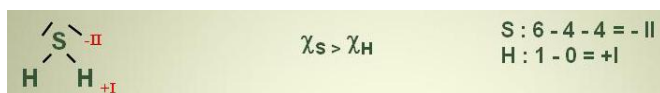


Le chlore a gagné un e- son nombre d'oxydation est -I.

Pour le calcul du nombre d'oxydation, on suppose que les deux électrons d'une paire liante sont attribués à l'élément le plus électronégatif. Si les deux atomes sont identiques il y a partage des électrons.

$$\text{NO} = \text{nbr e}^- \text{ de valence} - \text{nbr e}^- \text{ des DL} - \text{nbr e}^- \text{ des PL attribué à l'atome}$$

Exemples



d) Charge partielle d'un atome

$$\delta_A = \text{nbr } e^- \text{ de valence} - \text{nbr } e^- \text{ des DL} - \text{nbr } e^- \text{ des PL} \cdot [\chi_A / \chi_A + \chi_B]$$

Exemple HF

$$\delta_F = 7 - 6 - 2[4, 2/4, 2+2, 3] = -0,29$$

$$\delta_H = 1 - 0 - 2[2, 3/4, 2+2, 3] = +0,29$$