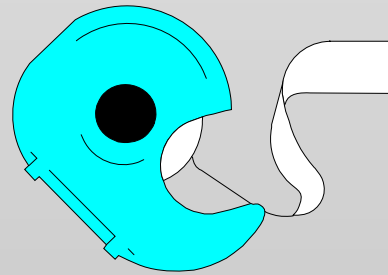


« I feel that chemical bonding has not one nature but many. »  
R. S. Mulliken



## *Liaisons chimiques*



## □ Préambule

- électrons des couches internes plus difficiles à enlever que ceux des couches externes
  - processus chimiques courants impliquent la redistribution des électrons des couches périphériques ou électrons de valence
- formation d'une liaison : atomes A et B interagissent mutuellement pour former un groupe ou molécule AB qui tire sa cohésion de l'interaction entre A et B (état moléculaire doit être plus stable que l'état non combiné, sinon les atomes se détacheraient et retourneraient à l'état non combiné)
- quelques concepts relativement simples concernant la nature de l'interaction entre les atomes A et B sont suffisants pour avoir une bonne compréhension de la situation.

# *Notions générales*

□ Liaison : définition

ensemble des **forces** assurant les **liens**  
entre atomes permettant de former des  
**molécules**

*forces = énergie*

*lien = attache*

*molécule = assemblage*

forte - faible

création - réaction chimique

stable

# *La liaison chimique*

## □ Caractère universel

liaison repose sur interaction électromagnétique et résulte donc :

- des attractions (surtout)
  - et des répulsions (beaucoup moins)
- } entre charges électriques

## □ Caractère spécifique

selon sa nature et énergie mise en jeu, liaison conditionne :

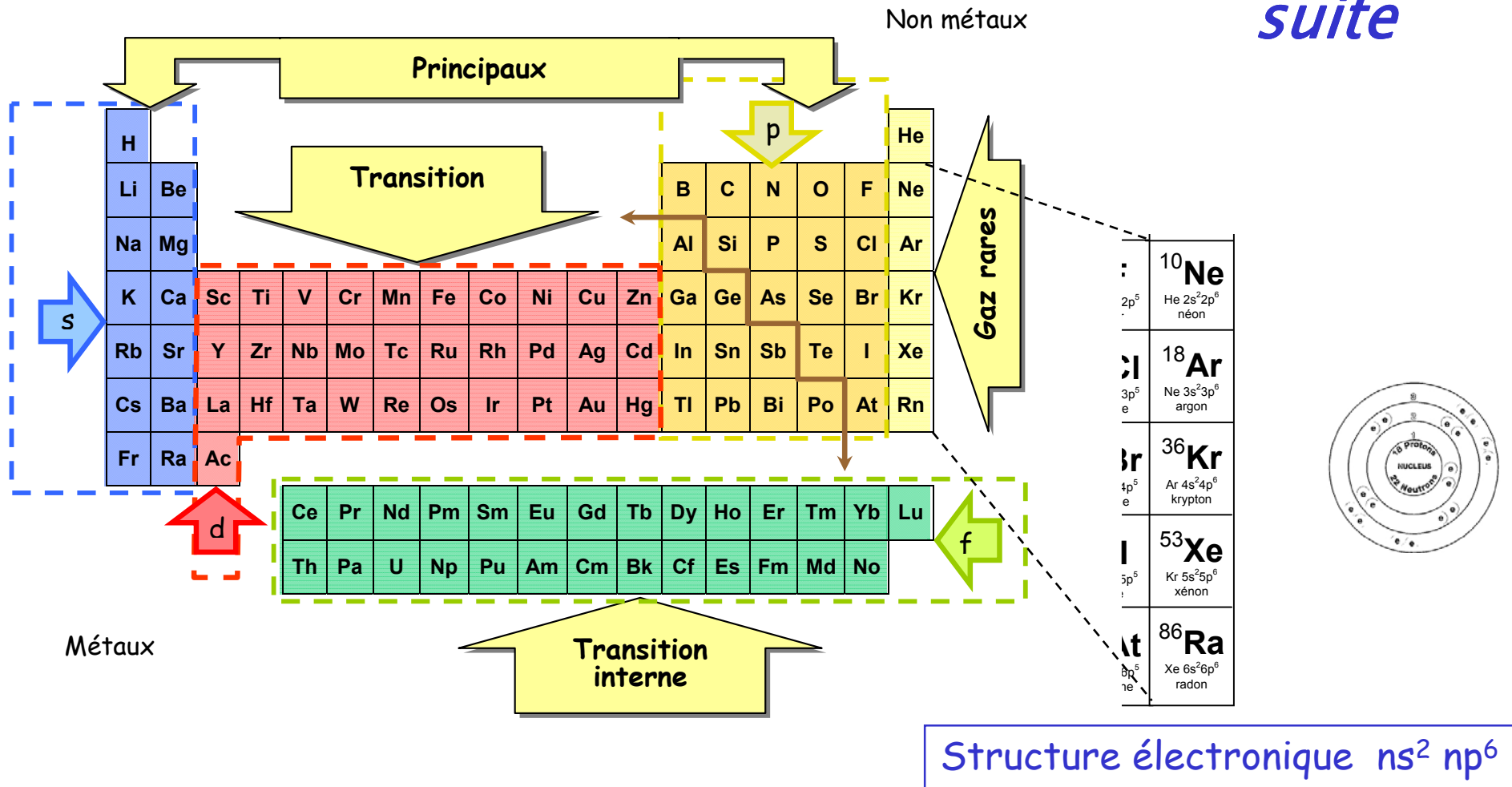
- réactions chimiques
- propriétés physiques de la matière
- certaines propriétés des molécules biochimiques

*suite*

## □ Notion de stabilité

- Gaz rares (hélium, néon, argon...)
  - seuls éléments chimiques stables ne s'associant jamais, présents dans la nature sous forme d'atomes isolés
  - caractérisés par couche électronique externe saturée (que des paires d'électrons)
- Si union qcq d'atomes leur permet d'apparier des électrons pour avoir une structure électronique externe du type de celle des gaz rares → molécule stable (plus stable que les atomes séparés) susceptible d'exister indépendamment

*suite*



Structure électronique externe identique comportant 8 électrons tous appariés (4 x 2)

une paire d'électrons s  
trois paires d'électrons p

*suite*

## □ Notion de valence

- **Couche de valence** : ensemble des électrons les plus externes d'un élément
  - périodes 1, 2 et 3 : électrons s ou s et p → nombre maximal 8 électrons
- **Valence d'un atome** : nombre de possibilités de liaison d'un atome qui correspond au :
  - nombre d'électrons célibataires présents dans la couche de valence
  - nombre d'électrons de la couche de valence susceptibles d'être cédés
- **Règle de l'octet**
  - octet : configuration électronique où la couche externe renferme 8 électrons (octet)
  - tout atome, que ce soit pour s'ioniser positivement ou négativement ou pour se lier à d'autres éléments, tend à compléter sa couche extérieure ou couche de valence à 8 électrons (exception : hydrogène)

Utilisable pour les éléments des 3 premières périodes



Avec 1 électron en moins, configuration du proton

Avec 1 électron en plus, configuration de l'hélium

Avec 2 électrons en plus, configuration du gaz rare correspondant, néon ou argon

Avec 1 électron en plus, F<sup>-</sup> ou Cl<sup>-</sup> ou I<sup>-</sup> configuration du gaz rare correspondant, néon, argon ou xénon

Avec 4 électrons en plus, configuration du gaz rare correspondant, néon

Tendance à former des cations

1	H																		He
2	Li	Be										B	C	N	O	F			Ne
3	Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl			Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge		Se	Br		Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe

Avec 1 électron en moins, Na<sup>+</sup> ou K<sup>+</sup> configuration du gaz rare correspondant, néon ou argon

Avec 2 électrons en moins, Mg<sup>2+</sup> ou Ca<sup>2+</sup>, configuration du gaz rare correspondant, néon ou argon

Avec 2 électrons en moins, Mn<sup>2+</sup> .... configuration du gaz rare correspondant, argon

Avec 3 électrons en plus, configuration du gaz rare correspondant, néon ou argon

Tendance à former des anions



*suite*

## □ Exemples :

- Les gaz rares (ou nobles)

- hélium He

Z = 2 donc 2 électrons (K)<sup>2</sup>

- néon Ne

Z = 10 donc 10 électrons (K)<sup>2</sup>(L)<sup>8</sup>

- Exemples d'ions monoatomiques

- sodium Na

Z = 11, (K)<sup>2</sup>(L)<sup>8</sup>(M)<sup>1</sup> perd 1 électron pour donner Na<sup>+</sup> : (K)<sup>2</sup>(L)<sup>8</sup>

- magnésium Mg

Z = 12, (K)<sup>2</sup>(L)<sup>8</sup>(M)<sup>2</sup> perd 2 électrons pour donner Mg<sup>2+</sup> : (K)<sup>2</sup>(L)<sup>8</sup>

- oxygène O

Z = 8, (K)<sup>2</sup>(L)<sup>6</sup> gagne 2 électrons pour donner O<sup>2-</sup> : (K)<sup>2</sup>(L)<sup>8</sup>

- chlore Cl

Z = 17, (K)<sup>2</sup>(L)<sup>8</sup>(M)<sup>7</sup> gagne 1 électron pour donner Cl<sup>-</sup> : (K)<sup>2</sup>(L)<sup>8</sup>(M)<sup>8</sup>

*suite*

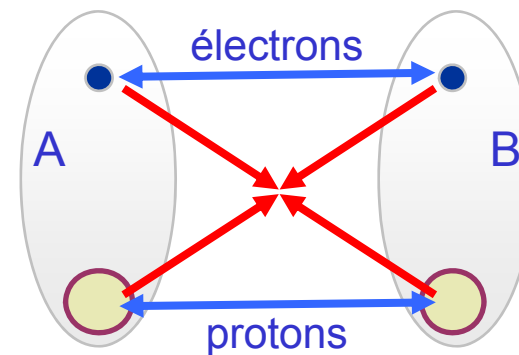
## □ Formation de la liaison (exemple $H_2$ )

Rapprochement de 2 atomes  $\rightarrow$  survenue de phénomènes de nature énergétique entre eux

3 aspects

### 1. Forces s'exerçant entre atomes

- de nature électrostatique (charge + des noyaux, charge - des électrons)
- attraction entre atomes éloignés  
entre proton de A et électron de B  
entre proton de B et l'électron de A
- répulsion entre atomes proches  
entre électron de A et électron de B  
entre proton de A et proton de B

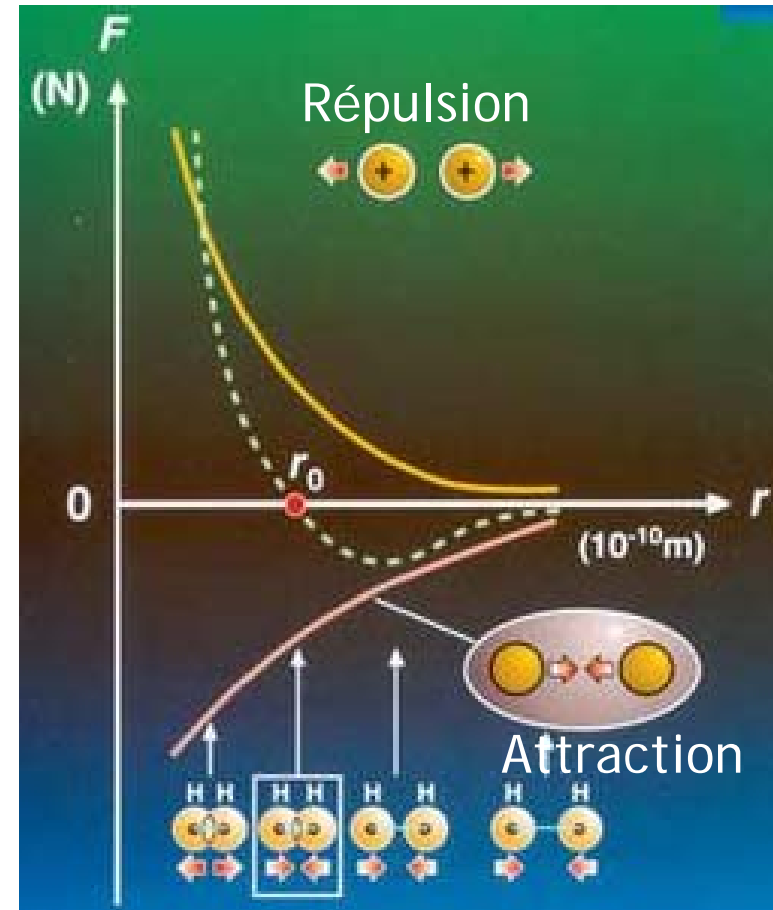


 *Attraction*  
 *Répulsion*

## □ Formation de la liaison (suite)

### 2. Rapprochement

- $r$  distance entre les noyaux diminue
- forces d'attraction (valeur absolue) augmentent
- forces de répulsion (valeur absolue) augmentent
- d'abord phénomène d'attraction puis phénomène de répulsion
- addition des 2  $\rightarrow$  courbe d'énergie faisant apparaître un minimum

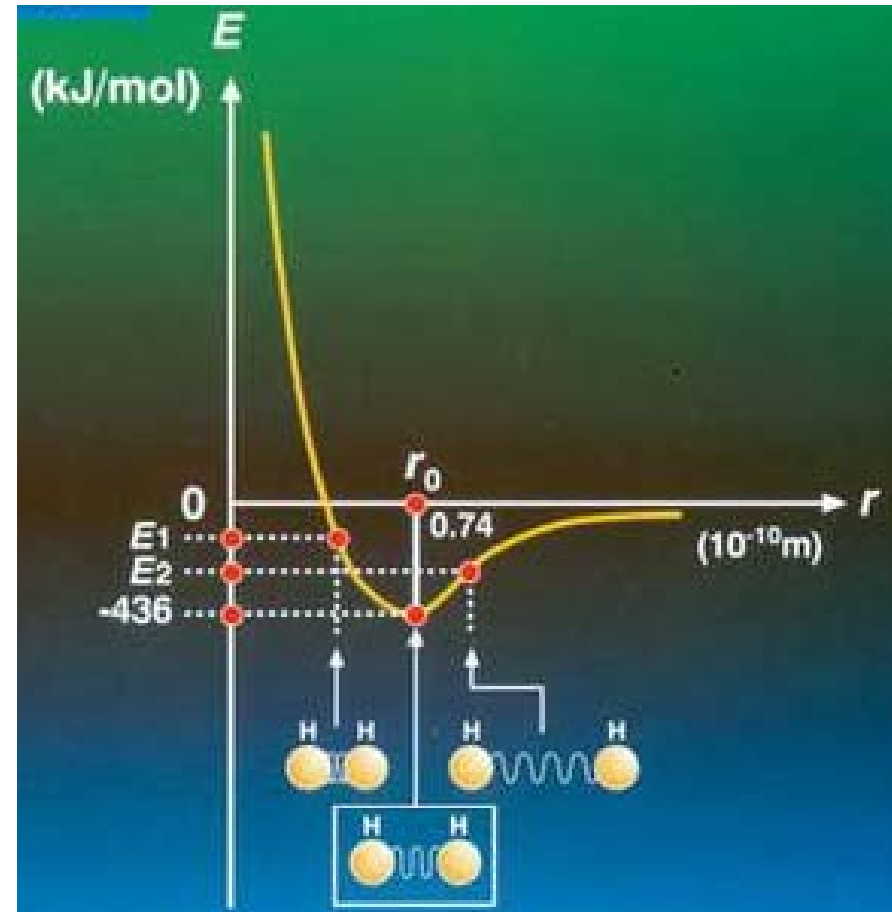


## □ Formation de la liaison (suite)

### 3. Formation de l'orbitale moléculaire

- minimum énergétique correspond à
  - état plus stable
  - position d'équilibre
  - distance optimale pour que les nuages électroniques fusionnent pour former une orbitale moléculaire

Molécule  $H_2$  existe parce que son énergie est inférieure à celle des 2 atomes séparés



*suite*

## □ Energie de liaison

énergie échangée au cours de la formation d'une liaison entre 1 mole de chacun des 2 atomes pris à l'état gazeux

toujours négative

exprimée en Joule  $\times \text{mol}^{-1}$

selon le type : entre - 250 et - 800  $\text{kJ} \times \text{mol}^{-1}$

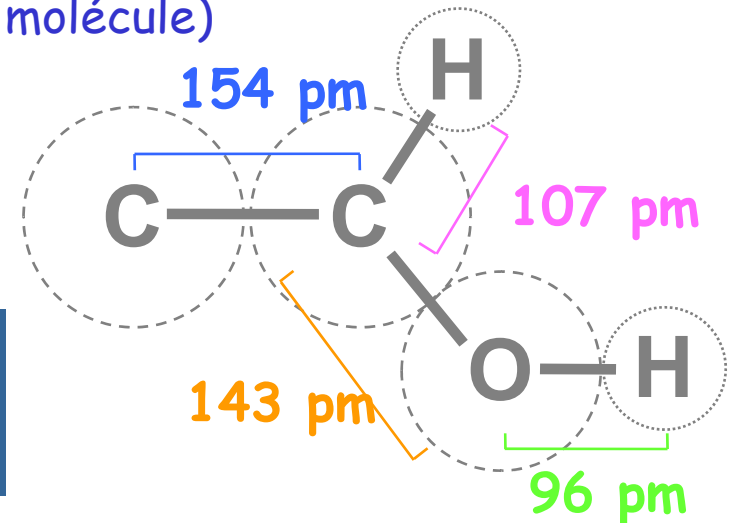
- Exemple : dihydrogène  $\text{H} - \text{H}$  énergie de liaison = - 436  $\text{kJ} \times \text{mol}^{-1}$

## □ Longueur des liaisons

rayon de covalence d'un atome A : moitié de la longueur de la liaison simple A — A (grandeur caractéristique de l'atome, reste sensiblement constante quelque soit la molécule)

- longueur liaison A — B  
=  $\Sigma$  rayons de covalence de A et B

Rayons covalence (pm)	H	C	N	O	S	P
	30	77	70	66	104	110



*suite*

## □ Différents types de liaison

### - Selon organisation électronique

- Covalente
- Ionique
- Métallique

### - Selon le caractère simple ou multiple

saturation de la couche de valence → atomes peuvent se combiner en échangeant plusieurs liaisons si nécessaire

- liaison simple :  $A - B$
- liaisons multiples : - liaison double  $A = B$       - liaison triple  $A \equiv B$

### - Selon les atomes impliqués

- entre deux atomes identiques → corps simples

cas des gaz diatomiques : dihydrogène  $H_2$ , dioxygène  $O_2$ , diazote  $N_2$ ...  
→ molécules diatomiques symétriques.

- entre atomes différents → des corps composés

→ molécules diatomiques dissymétriques, ex : monoxyde d'azote  $NO$

→ molécules polyatomiques comportant plusieurs atomes

- chimie du "carbone"

traitée à part, base des molécules biologiques

# Liaison covalente

## □ Définition

Liaison résultant de la mise en commun d'électrons par des atomes, sous forme de paire ou doublet

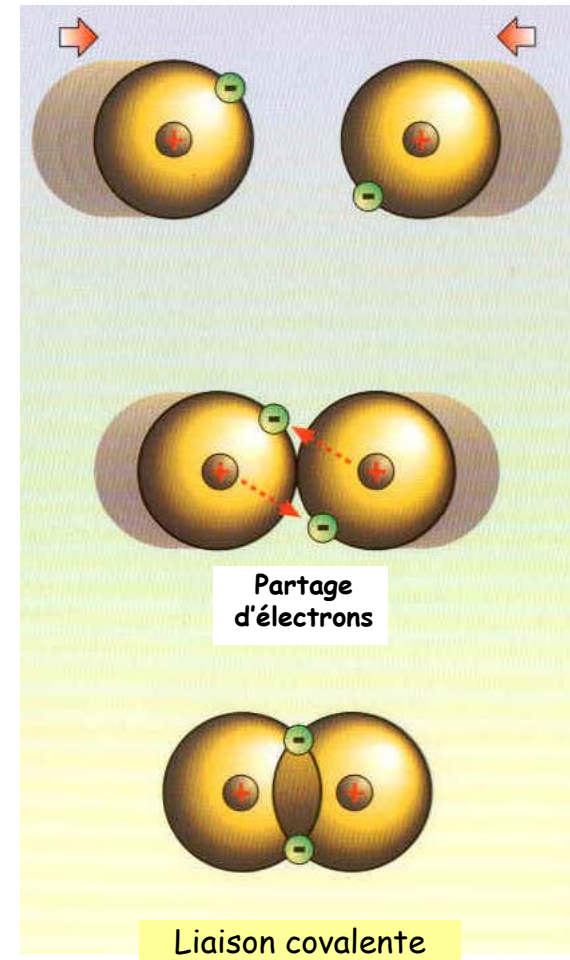
→ les 2 atomes acquièrent configuration de plus basse énergie potentielle, c'ad couche externe saturée

- exemple : dihydrogène

- chacun des deux atomes fournit 1 électron célibataire de sa couche externe
- 2 électrons appariés constituent le doublet commun aux deux atomes



doublet partagé symbolisé dans l'écriture par un tiret :  $\text{H} - \text{H}$

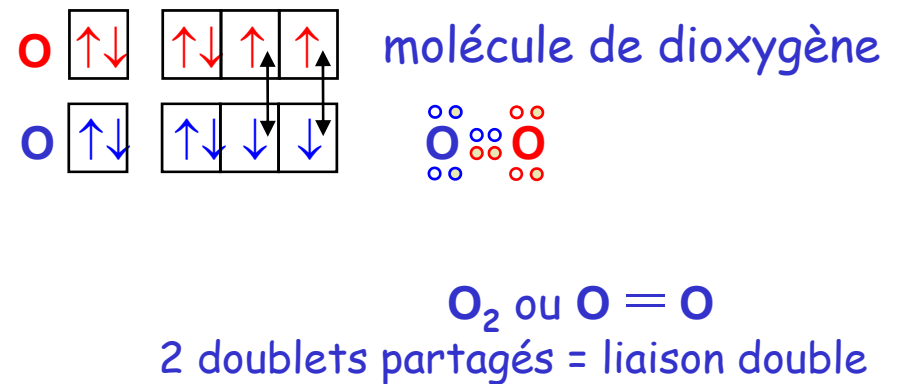
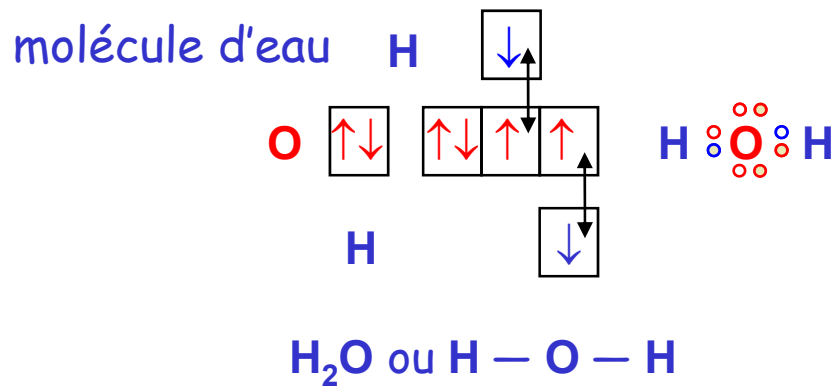




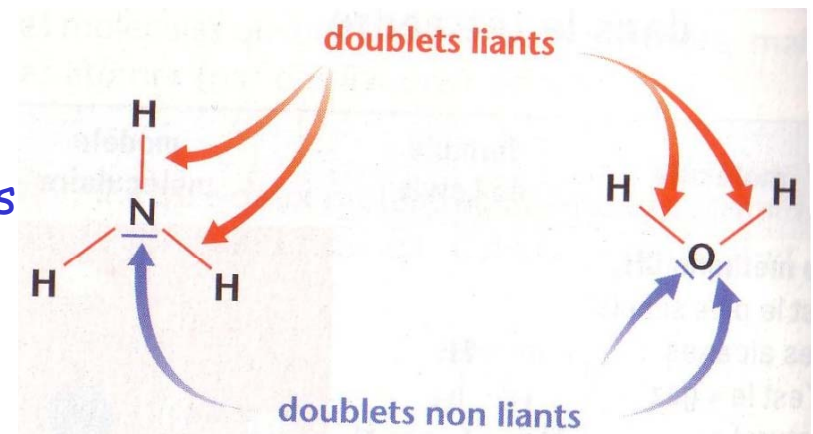
*suite*

## □ Représentation selon les formules de LEWIS

- A partir des électrons de valence des atomes liés
- Exemples :



Electrons participant à la formation des liaisons = électrons *liants*  
Electrons des autres paires inemployées = électrons *non liants*, appelés doublets libres, paires libres



*suite*

## □ Notion d'orbitale moléculaire

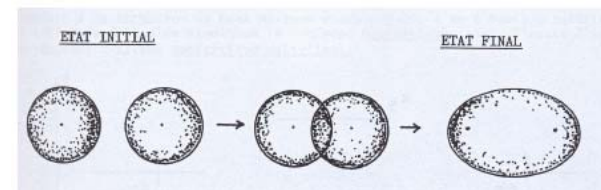
- Paire d'électrons se trouve sur une orbitale commune aux 2 atomes et entourant les 2 noyaux = orbitale moléculaire (OM)
- OM peut être décrite par une fonction mathématique
- Comparaison OM et OA

### Similitudes

- notion de probabilité de présence
- caractère directionnel
- ne peut contenir que 2 électrons à spins antiparallèles.
- état fondamental : orbitales de plus basse énergie occupées progressivement
- état excité : un ou plusieurs électrons sautent sur une ou plusieurs orbitales d'énergie supérieure

### Différences

- OA monocentrique, autour d'un noyau
- OM toujours polycentrique (électrons soumis à l'action simultanée des 2 noyaux)
- OA peut contenir électrons célibataires
- OM toujours occupée par un doublet d'électrons



*suite*

## □ Formation des orbitales moléculaires

par recombinaison entre les orbitales atomiques qui se mélangent

### - Contraintes

- deux OA d'énergie proche
- liaison d'autant plus forte que OA s'interpénètrent et se recouvrent davantage

### - Possibilités

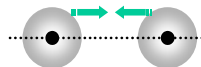
#### 1. Recouvrement axial : liaison $\sigma$ (sigma)

- concerne orbitales s et p
- recouvrement par

» mise en commun de leurs axes de symétrie  $\rightarrow$  axe de l'orbitale moléculaire

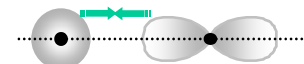
» interpénétration de

- deux orbitales s

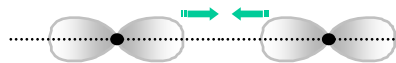


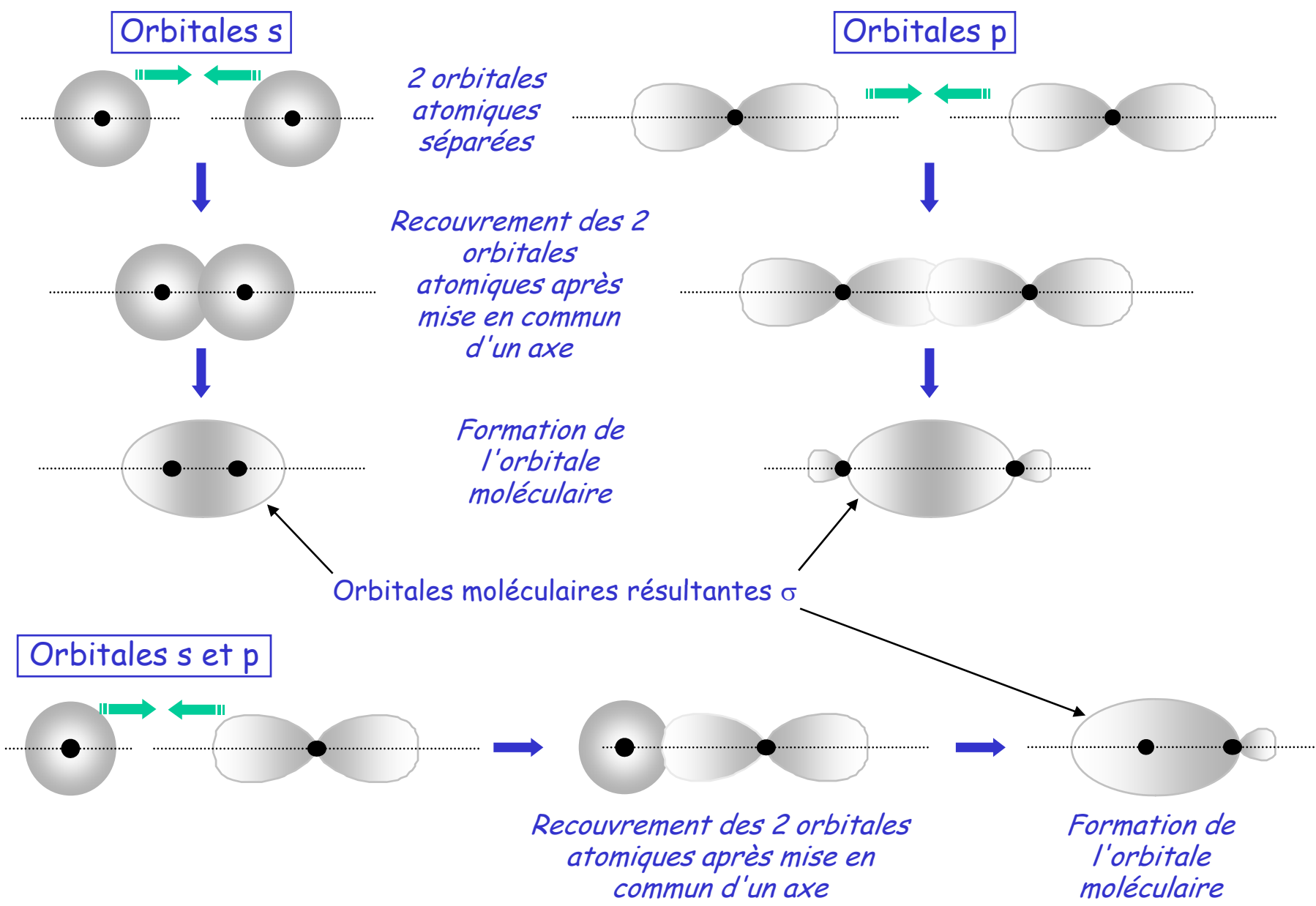
- deux orbitales p

- une orbitale s et d'une orbitale p



- densité électronique maximale dans la région de recouvrement
- recouvrement optimal  $\rightarrow$  liaison covalente "forte"

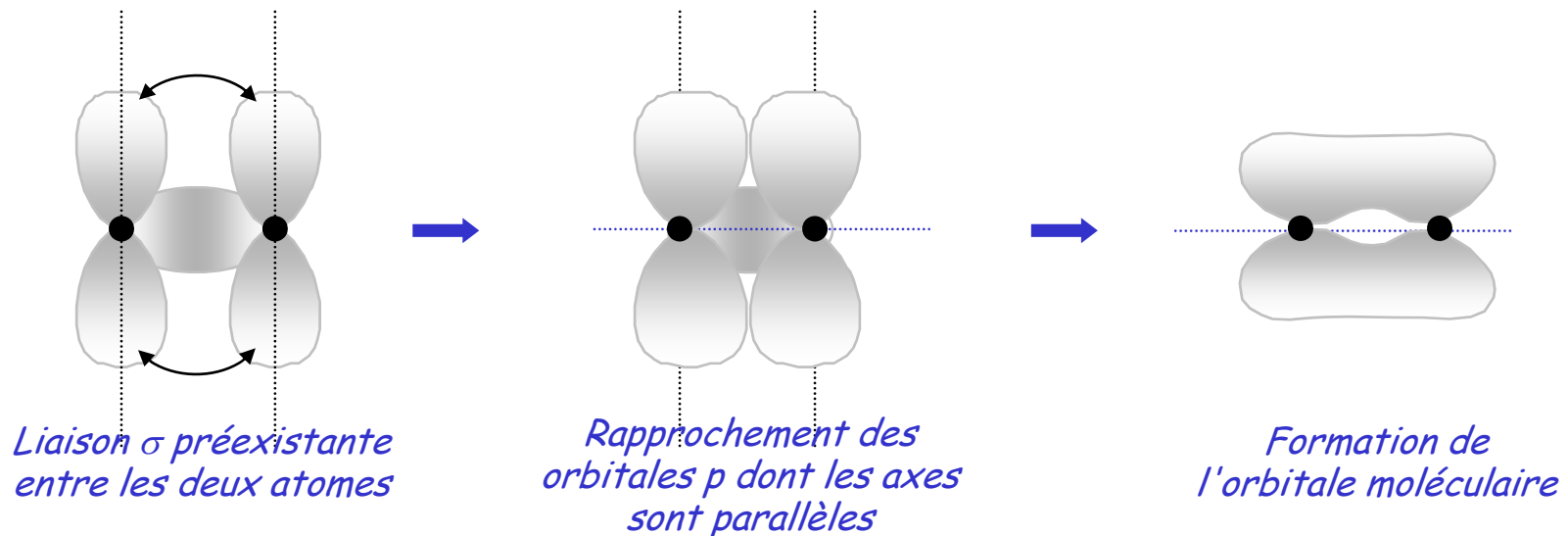




## - Possibilités (suite)

### 2. Recouvrement latéral : liaison $\pi$

- concerne uniquement orbitales directionnelles donc p
- 2 atomes sont liés par une liaison  $\sigma$ , les axes des orbitales p des deux atomes peuvent s'orienter de façon parallèle
- tendance des électrons à s'apparier pour occuper une orbitale moléculaire commune  $\rightarrow$  recouvrement latéral des 2 orbitales parallèles p = liaison  $\pi$
- recouvrement latéral beaucoup moins "fort" que le recouvrement axial  $\rightarrow$  liaison  $\pi$  moins "forte"

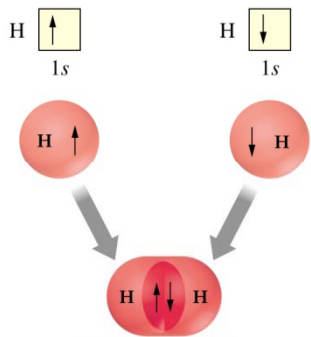


*suite*

## □ Liaisons covalentes simples et multiples

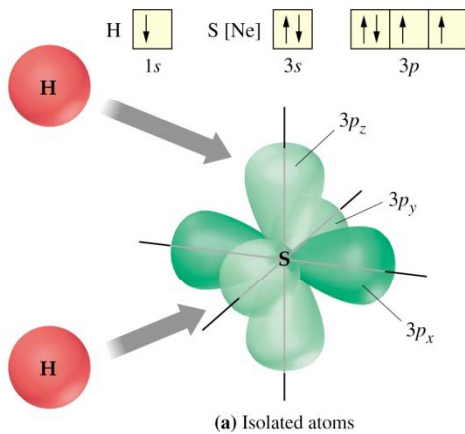
### - Orbitales moléculaires simples

- Résultent de recouvrements axiaux par combinaison entre :
  - 2 OA s ou 2 OA p
  - 1 OA s et 1 OA p (dans le cas d'orbitales d'énergie proche)
- 2 situations
  - atomes identiques → molécule diatomique symétrique : liaison homopolaire.



» pas d'attraction préférentielle des électrons par un atome

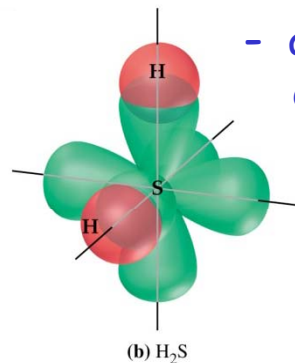
→ partage équitable des électrons entre les deux atomes



- atomes différents → molécule diatomique disymétrique : liaison hétéropolaire

» selon électronégativité des atomes, attraction des électrons par l'atome le plus électronégatif

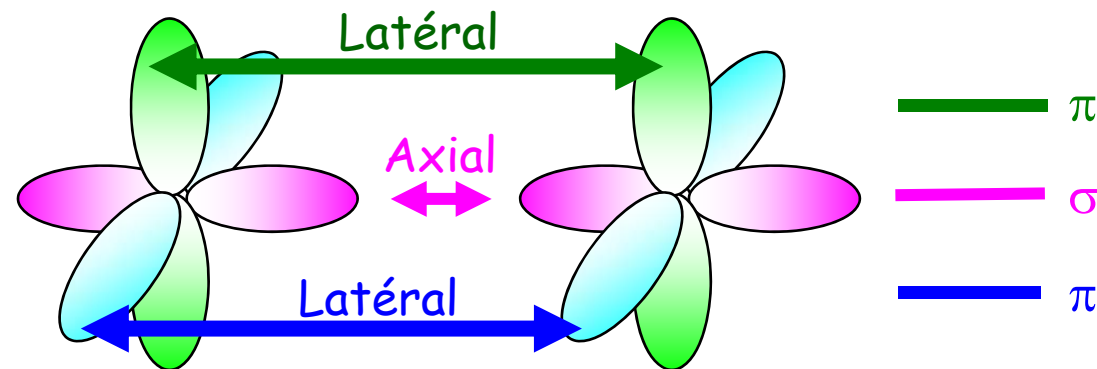
→ partage inégal des électrons entre les deux atomes



*suite*

## - Orbitales moléculaires multiples

- se forment si déjà une liaison  $\sigma$  entre les 2 atomes
  - recouvrement axial de la liaison  $\sigma$   $\rightarrow$  proximité des orbitales p permettant recouvrement latéral et mise en commun d'électrons
- $\rightarrow$  formation liaisons  $\pi$  qui se surajoute à la liaison  $\sigma$  = liaison multiple
- liaison double
    - » comprend 1 liaison  $\sigma$  et 1 liaison  $\pi$
    - » symbolisée par double tiret : molécule de dioxygène :  $O=O$  ou  $O_2$
  - liaison triple
    - » comprend 1 liaison  $\sigma$  et 2 liaisons  $\pi$
    - » symbolisée par triple tiret : molécule de diazote :  $N\equiv N$  ou  $N_2$





*suite*

□ Cas particulier : liaisons covalentes datives ou de coordinence

- liaison covalente entre :

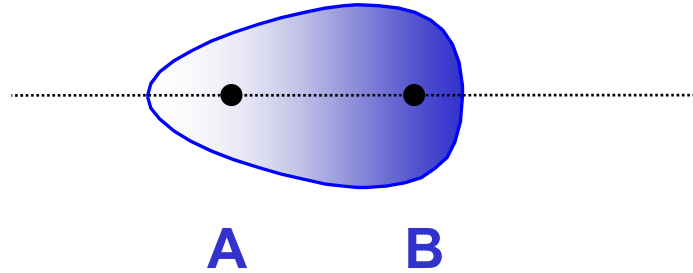
- atome donneur : donne doublet présent dans sa couche externe
- et atome accepteur : reçoit doublet dans case vide de sa couche externe



- Caractères

- liaisons datives également appelées liaisons "semi-polaires"
- fréquente en chimie de coordination : formation de complexes métalliques, dont les associations métaux - macromolécules

A—B



*suite*

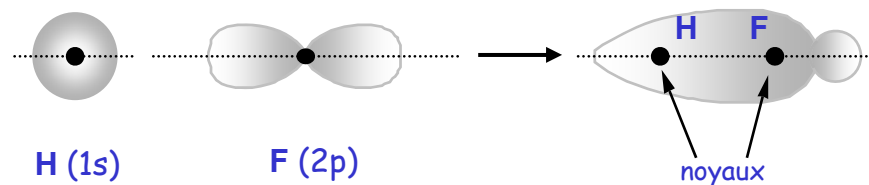
## □ Polarisation des liaisons

- liaison covalente avec des atomes différents (par le fait même électronégativités différentes),  
→ déformation du nuage électronique avec attirance des électrons vers l'élément le plus électronégatif
- exemple : acide fluorhydrique **H — F**

Hydrogène : 1 électron célibataire 1s

Fluor : 5 électrons célibataire 2p

- recouvrement axial entre orbitales s et p. En raison du caractère très électronégatif du fluor par rapport à l'hydrogène, → déplacement de la densité électronique internucléaire vers le fluor



# Liaison ionique

## □ Définition

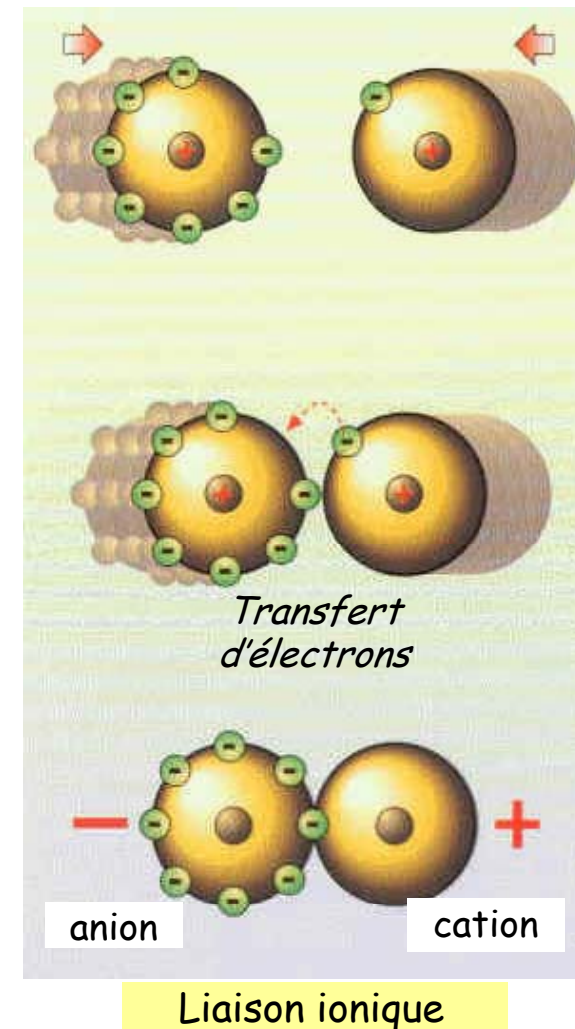
Liaison résultant de l'attraction électrostatique entre ions de charges opposées

- 2 atomes d'électronégativité très  $\neq$  :

- atome peu électronégatif peut perdre un (des) électron(s)  $\rightarrow$  cation
- atome très électronégatif peut capter un (des) électron(s)  $\rightarrow$  anion
- proximité entre atomes susceptibles de former facilement des ions facilite le passage à l'état ionique par perte et captation simultanées d'électrons

- exemple : chlorure de sodium

- Na : 1  $e^-$  sur couche 3s, perte de cet électron  $\rightarrow$  cation  $\text{Na}^+$  de configuration  $2s^2 2p^6$
- Cl : 7  $e^-$  sur couche externe  $3s^2 3p^5$ , gain d'un électron  $\rightarrow$  anion  $\text{Cl}^-$  de configuration  $3s^2 3p^6$
- présence simultanée de Na et Cl permet l'ionisation par transfert électron  $\rightarrow$  liaison ionique entre  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$

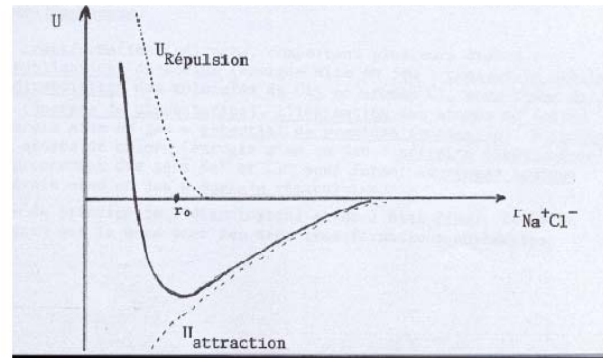


*suite*

## □ Caractères

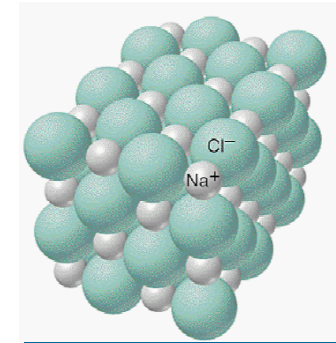
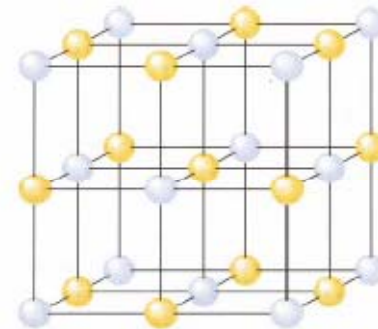
### - Formation

- Même courbe que pour les liaisons covalentes



L'énergie potentielle d'interaction ionique en fonction de la distance entre les 2 ions

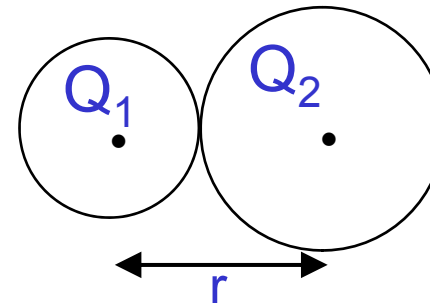
- ### - Forme réseau associant anions entourés de cations (et vice versa) → cristaux



### - Energie de la liaison

- Ions de charge Q<sub>1</sub> et Q<sub>2</sub>

$$F = - \frac{kQ_1Q_2}{r}$$

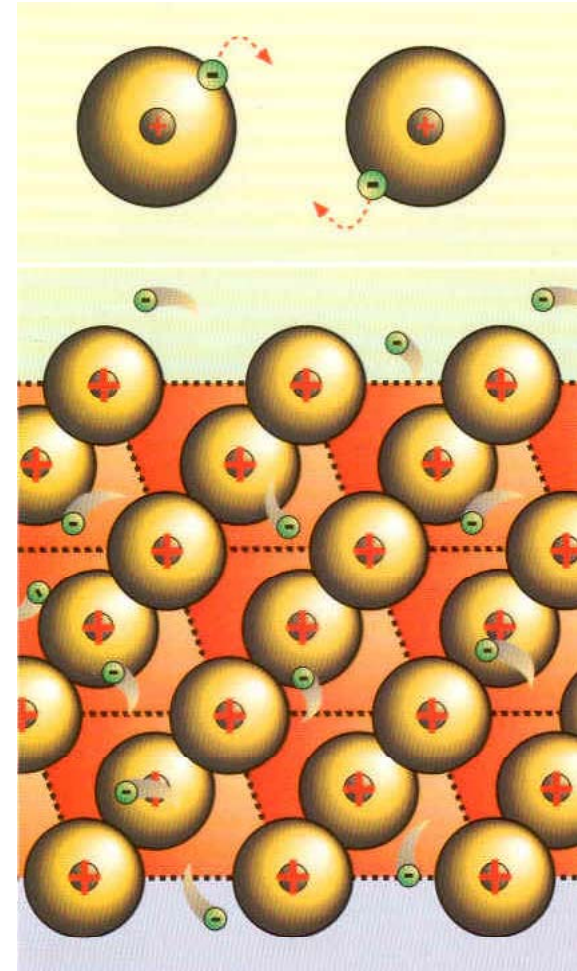


**pour mémoire**

*suite*

## □ Liaison métallique

- atome ayant petit nombre d'électrons de valence liés de façon relativement lâche
- configuration de gaz rare obtenue en cédant ces électrons → ions métalliques positifs (réseau métallique)
- électrons cédés en mouvement libre à travers le réseau métallique : charge négative maintient ensemble les ions métalliques positifs

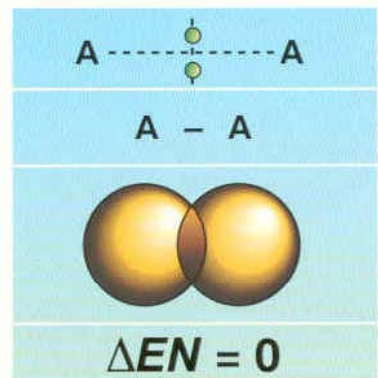


Liaison métallique

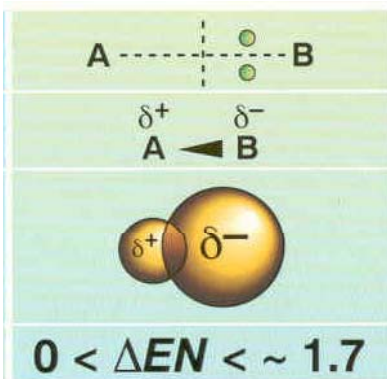
# Distinguer les possibilités

Type de liaison et son comportement déterminés par la différence d'électronégativité entre les atomes liés

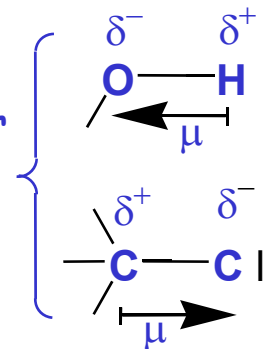
## □ 3 possibilités



- $\Delta EN = 0$  : même électronégativité des 2 atomes.
  - aucun n'attire davantage les électrons (paire(s) d'électrons de liaison partagée(s) équitablement entre les 2 noyaux)
  - liaison covalente pure.

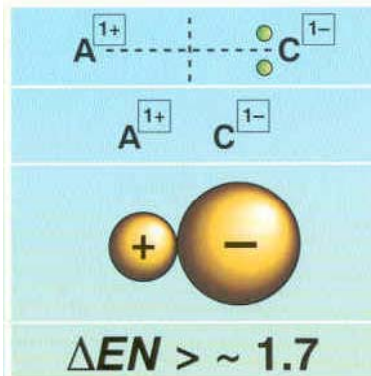


- $\Delta EN < 1,7$  :
  - différence d'électronégativité relativement minime, mais un des atomes attirera plus la paire d'électrons mise en commun
  - liaison covalente polaire
  - charge partielle négative ( $\delta^-$ ) sur atome le plus électronégatif et charge partielle positive ( $\delta^+$ ) sur l'autre
  - vecteur = moment dipolaire





## □ 3 possibilités (suite)



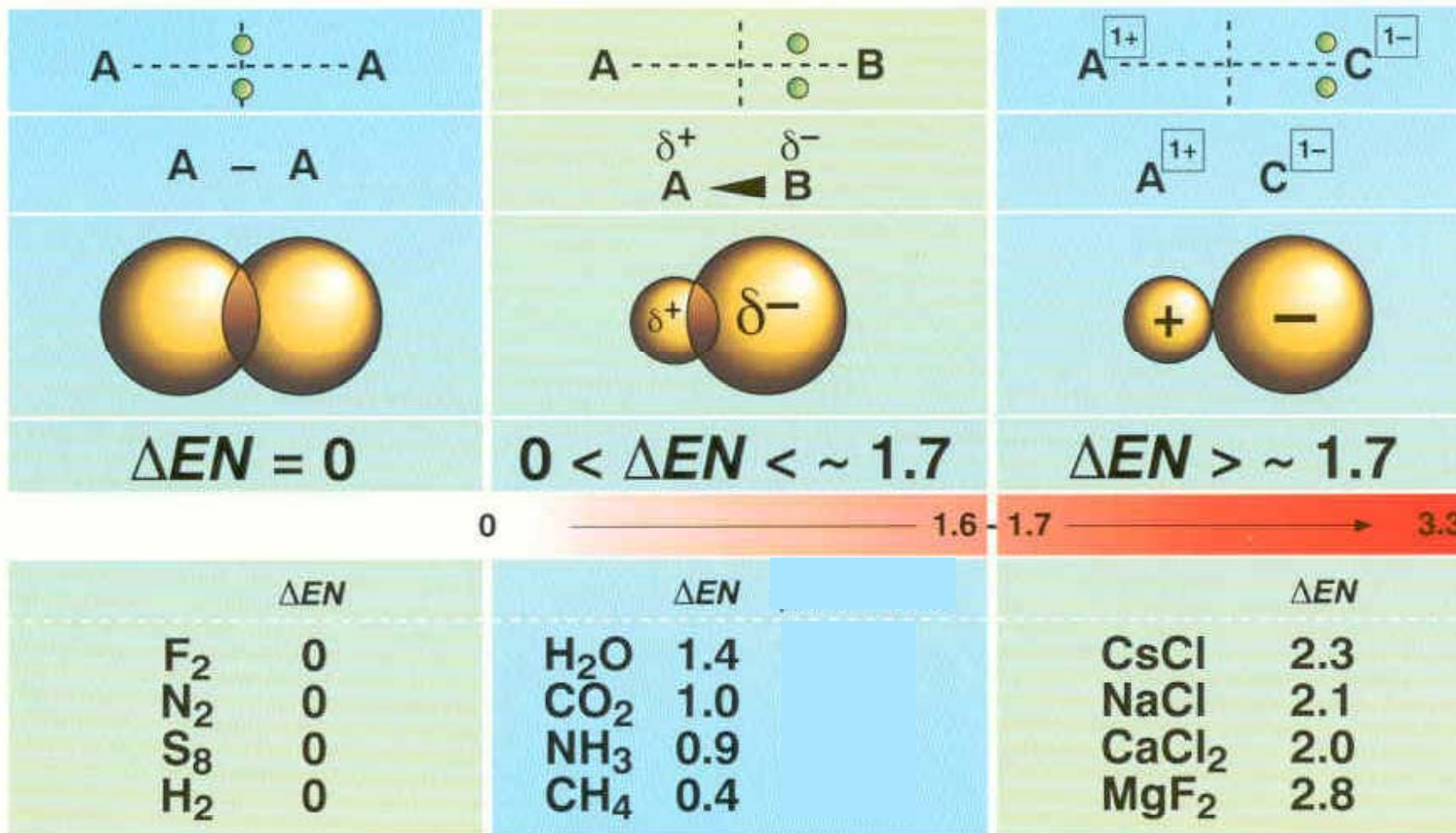
-  $\Delta EN > 1,7$

- différence d'électronégativité relativement grande, l'atome le plus électronégatif a capté un électron cédé par l'autre atome, formant un anion et un cation attirera plus la paire d'électrons mise en commun  
→ liaison ionique pure
- charge négative ( $1^-$ ) sur atome le plus électronégatif et charge positive ( $1^+$ ) sur l'autre

## □ Important

- limite de 1,7 est relativement arbitraire.
- pas de passage brusque d'un type de liaison à un autre
- plus  $\Delta EN$  est grand, plus la liaison chimique entre deux atomes est de type ionique
- plus  $\Delta EN$  est petit, plus la liaison chimique entre deux atomes est de type covalente
- facteur géométrique très important





	Liaison covalente	Liaison ionique	Liaison métallique
Caractères	Mise en commun d'électrons par recouvrement d'orbitales atomiques	Interaction coulombienne entre ions de charges opposées	Orbitales moléculaires étendues permettant délocalisation étendue des électrons sur un ensemble quasi infini de noyaux
Dépendance en distance	Longue distance	Longue distance	
Energie	100 - 800 kJ x mol <sup>-1</sup>	400 - 1 000 kJ x mol <sup>-1</sup>	
Exemples	Dihydrogène H <sub>2</sub>	Chlorure de sodium NaCl	Etain Sn

