Chapitre VI - La liaison chimique

Introduction

Les atomes n’existent que très rarement à l’état isolé (Gaz rares, H).

Ils s’associent pour former des molécules

Pourquoi les atomes s’associent-ils

Pour former des édifices plus stables que les atomes isolés

-La variation d’énergie totale qui interviennent lorsque 2 atomes d’hydrogène se rapprochent l’un de l’autre.

Les 2 orbitales (OA 1s dans le cas de H) vont se rapprocher l’une de l’autre, et se recouvrir et ainsi former un espace ou les électrons des deux hydrogènes vont pouvoir se mouvoir.

L’apparition du recouvrement va provoquer la baisse de l’énergie du système jusqu’à une distance qu’on appelle distance d’équilibre  et ensuite la répulsion nucléaire va prendre le dessus et l’énergie remonte pour devenir répulsive.

Revenons sur le point ou l’énergie totale du système est la plus basse. Cette énergie correspond à l’énergie de liaison de la  molécule H2 : 436KJ.mol-1

(sens thermo +)

Plus cette énergie est grande plus la liaison est forte. (difficile à casser)

La distance d’équilibre qui correspond à la distance ou l’énergie est minimale est dans le cas de l’hydrogène égale à 74 pm ou 0,74Å

Comment s’associent-ils ?

Par la formation de liaisons chimiques

Ce terme est flou, mais on peut distinguer 2 grandes catégories  de liaison chimique

des liaisons que l’on peu décrire par une mise en commun d’électron :

             -liaisons covalentes

             -liaisons donneur-accepteur ou liaison de coordination ou liaison dative

des liaisons que l’on peut décrire par le biais d’interactions électrostatiques entre charges de signes opposés.

             -liaisons ioniques : il y a un transfert complet d’électrons de valence d’un atome vers l’autre.

ex NaCl=Na+,Cl-

             -liaisons intermoléculaires de faibles énergies

Quelquefois une liaison n’a pas un caractère unique et un mélange de plusieurs catégories

ex Dans la molécule HF on parle de liaison covalente à caractère ionique partiel.

I-Modèle de Lewis

a)LA liaison  covalente

La description la plus simple de la liaison à été proposée par Lewis en 1915 : la liaison entre deux atomes provient du partage (ou de la mise en commun de deux électrons de valence. Selon les cas :

 chaque atome lié apporte un électron pour former la liaison

 Les 2 électrons proviennent du même atome.

ex Cas de H2la liaison se forme par la mise en commun des deux électrons du système.On peut représenter les deux électrons qui assurent la liaison soit par deux points soit pat un trait reliant les deux atomes. Les deux électrons assurant la liaison forme ce qu’on appelle une paire de liaison ou une paire liée.

H+H H  H  H - H

Quand un atome possède plus d’un électron de valence il peut s’engager dans plusieurs liaison avec différents atomes.

ex BeH2

H+Be+H H Be H  H -Be- H

De même le carbone qui possède 4 électrons de valence pourra engager 4 liaisons avec quatre liaisons hydrogène pour former CH4

Les doublets non liants :

U n atome peut participer à un nombre de liaisons inférieur à ce que peut lui permettre son nombre d’électron de valence. Il reste alors sur cet atome  des électrons qui ne participent à aucune liaison et qui sont appelés électrons non liants  Ces électrons se regroupent 2 par 2 et formes des paires libres ou paire non liantes

ex NH3

ex H2O

ex HF

Le schéma représentant l’ensemble des liaisons et des paires libres au sein d’une molécule porte le nom de structure Lewis.

structure de Lewis=description simple de la structure électronique.

Dans  d’autres molécules deux atomes peuvent mettre en commun plusieurs paires d’électrons

formation de liaisons multiples

La multiplicité de la liaison est directement reliée à la force de l’interaction entre les deux atomes, plus les liaisons sont nombreuses plus les atomes sont fortement liés.

Ceci se traduit d’un point  de vue géométrique par une diminution de la distance entre les atomes

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|   | d en pm | E en KJ.mol-1 |
| H3C-CH3 | 154 pm | 351 |
| H2C=CH2 | 134 pm | 623 |
| HC**≡**CH | 120 pm | 834 |

La règle de l’octet

cas de N2

La stabilité maximale d’une molécule est obtenue lorsque chaque atome de la deuxième ou troisième période est entouré de quatre paires d’électrons (libres ou liées). Les atomes de la première période ne cherchent  à s’entourer que d’une paire d’électron.

Cette règle trouve sa justification dans la très grande stabilité chimiques des gaz rares qui s’entourent de 8 électrons (sauf He).

Technique pour écrire une structure de Lewis

Disposer les atomes les uns par rapport aux autres, l’atome le moins électronégatif est souvent l’atome central.

Calculer le nombre total d’électron de valence

répartir les doublets de façon à représenter les liaisons simples entre atomes

si il reste des électrons, placer des doublets de façon à respecter la règle de l’octet

                           -par ajout de nouvelles liaisons (création de liaisons doubles, triples liaisons)

                           -par ajout de paires libres sur les atomes

ex C2H4,C2H2,HCHO

Les exceptions

les composés déficients en électron

Il est parfois impossible d’entourer chaque atome de quatre paires d’électron.

ex BH3

au mieux le bore sera entouré de 6 électrons = 3 paires

on symbolise ce déficit en électron par une case vide.

Les composés hypervalents

les éléments de la troisième période (Si-P) peuvent former des composés dans lequels ils sont entourés de plus de 4 paires d’électrons.

ex PCl5 et SF6

Conséquences et réactivités

Les radicaux

Il n’est pas toujours possible de regrouper les électrons par paires. C’est le cas des molécules qui ont un nombre impair d’électrons de valence.

Le radical méthyl possède 7 électrons de valence. Trois des quatre électrons du carbone s’associe avec les électrons des atomes d’ hydrogène, il en reste donc un tout seul qui ne trouve pas de partenaire. Les molécules qui gardent un électron célibataire sont des radicaux .

Un radical est une entité très réactive il cherchera a compléter son nombre d’électron de valence pour respecter la règle de l’octet.

CH3. + .CH3=CH3-CH3

Les radicaux sont très impliqués dans les réactions en chaîne.

Les acides et les bases de Lewis

Les acides de Lewis sont des entités qui possède un atome présentant au moins un deficit d’une paire d’électron. Les composés déficients en électrons sont des acides de Lewis.

Comme les radicaux les acides de Lewis tendent à compléter leur couche de valence pour respecter l’octet. L’idéal pour eux est de réagir avec une molécule possédant des doublets libres ou paires libres. Les molécules possédant des paires libres sont appelées des bases de Lewis.

BF3+ |NH3=BF3-NH3

On a formation d’un adduit.

b) Liaison donneur-accepteur

La formation d’un  adduit lors d’une réaction acide –base au sens de Lewis est un exemple parfait de liaison donneur-accepteur.

Une liaison donneur-accepteur est une liaison où les deux électrons de la liaison sont fournis par le même atome. L’atome donneur possède un doublet libre et l’atome accepteur une déficience en paire d’électrons.

Attention valable pour les trois premières périodes.

Pour les périodes suivantes c’est la règle des 18 électrons qui prend le dessus.

II-Moment dipolaire des molécules diatomiques

Le moment dipolaire d’un système globalement neutre provient de l’existence de deux charges  +q et –q localisées en deux points distincts de l’espace. C’est une grandeur vectorielle dont la norme est égale au produit de la charge q par la distance d qui sépare ces deux points

             

Par convention on le représente par une flèche dirigée de la charge positive vers la charge négative.

unité : c’est le Debye :D 1D=3,34 10-30C.m

Molécule diatomique homonucléaire

Dans une molécule diatomique homonucléaire telle que H2 ou Cl2les deux électrons qui forment la liaison sont également distribués entre les deux noyaux puisque les atomes sont identiques.

IL n’existe donc pas de moment dipolaire dans H2 ou Cl2.

Ces deux molécules ne présentent pas de moment dipolaire la liaison est dite covalente pure.

Molécule diatomique hétéronucléaire

Lorsque qu’une molécule est constituée  de deux atomes d’électronégativité différente.

Les électrons seront attirés par l’atome le plus électronégatif, les électrons ne seront plus également répartis entre les deux atomes, il y aura un déséquilibre de charge plus ou moins important en fonction de la différence d’électronégativité qui existe entre les deux atomes.

ceci se traduira  par l’existence d’un moment dipolaire. On dit que la liaison est polaire

L’atome possédant un excès d’électron sera repéré par le symbole -.

L’atome dépossédé de ses électrons sera repéré par le symbole +.

Ex LiH

H est plus électronégatif que Li.

Donc H attire les électrons de Li.

+Li-H -

Lorsque la différence d’électronégativité est telle que les deux électrons de la liaison sont déplacés sur l’ atome le plus électronégatif la liaison devient purement ionique.

C’est ce qui se passe dans le cas de NaCl.

La cohésion de ces molécules est assurée par des interactions électrostatique qui se développe

entre ions de charges opposés.

Les liaisons purement ioniques ou purement covalentes sont donc des cas extrêmes de la liaison chimique.

       H-H                           N-H             O-H                    F-H                           NaCl

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  | http://www.ressources-pedagogiques.ups-tlse.fr/cpm/Webb/Chapitre%206/Chapitre%20VI_fichiers/image004.gif |  | http://www.ressources-pedagogiques.ups-tlse.fr/cpm/Webb/Chapitre%206/Chapitre%20VI_fichiers/image005.gif |  | http://www.ressources-pedagogiques.ups-tlse.fr/cpm/Webb/Chapitre%206/Chapitre%20VI_fichiers/image006.gif |  | http://www.ressources-pedagogiques.ups-tlse.fr/cpm/Webb/Chapitre%206/Chapitre%20VI_fichiers/image007.gif |  | http://www.ressources-pedagogiques.ups-tlse.fr/cpm/Webb/Chapitre%206/Chapitre%20VI_fichiers/image008.gif |



             0 (exp=0)                                                                                    (exp=ion)                                                                                                                                    Différence

                                                                                                            d’électronégativité

Dans le cas des liaisons N-H,O-H,F-H, le transfert des électrons entre les deux atomes est

partiels. Ces liaisons ne sont ni purement covalente, ni purement ionique.

Pour les caractériser on utilise le caractère ionique partiel (CIP).

Le CIP est déterminé en faisant le rapport entre le moment dipolaire expérimental

et le moment dipolaire qu’aurait cette liaison si elle était purement ionique.

exemple CIP de HF

Données : distance de liaison dans HF=92pm

exp=1,82D                                                                                                                                   CIP=41%, =0,41

CIP LiF

III-Géométrie des molecules-VSEPR

Valence Shell Electron Pair Repulsion

Selon cette théorie développé par Sidgwick, Nyholm et Gillespie, la forme d’une molécule peut être prédite à partir du décompte des paires de liaison et des paires libres portées par chaque atome.



Doublets (ou paires) de liaisons : X

Doublets ( ou paires) libres / E

Autour de chaque atome, les paires d’électrons de valence (libres ou liées) s’éloignent le plus possible les unes des autres de façon à minimiser leur répulsion.

IL suffit de connaître la structure de Lewis d’une molécule pour pouvoir prédire sa géométrie. (vrai pour les trois premières périodes).

A partir de la structure de Lewis on détermine le type moléculaire :

                                        AXnEmm=nombre de doublets

libres de l’atome central

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |
|  | http://www.ressources-pedagogiques.ups-tlse.fr/cpm/Webb/Chapitre%206/Chapitre%20VI_fichiers/image013.gif |  | http://www.ressources-pedagogiques.ups-tlse.fr/cpm/Webb/Chapitre%206/Chapitre%20VI_fichiers/image014.gif |
|  |  |  |

atome central            n=nombre d’atomes liés à l’atome central

et de la on en déduit la géométrie



p=2

 AX2

 Pour minimiser la répulsion entre les deux paires de liaison autour de A il suffit de les placer à l’opposé l’une de l’autre.

Géométrie linéaire



 p=3 :

La minimisation de la répulsion entre les trois paires est obtenue lorsque la molécule AX3 est plane avec des angles de 120° (360/3).

Géométrie trigonale plane ou triangle équilatéral





Rq Dans les cas AX5 et AX6, l’atome central ne respecte pas la règle de l’octet.

cas des molécules hypervalentes.

C-Molécules à liaisons multiples

Les paires associées aux doubles ou triples liaisons seront traitées comme des paires de liaisons simples pour déterminer les angles entre liaisons dans molécule.

ex CO2

structure de Lewis    

Pour déterminer sa géométrie O=C=O sera traitée comme une molécule fictive O-C-O

on identifie la famille de rattachement à AX2

⇒ Géométrie linéaire

D-Molécules substituées dissymétriquement

En général, l’atome central A porte des substituants différents. On va négliger l’effet de ces substituants différents et assimiler ces substituants à un seul et même type de substituants.

ex angle H-C-Cl dans CH3Cl

H-C-Cl=H-C-H :on prévoit avec la VSEPR 109,5°, l’expérience (rX) 108,9°

ex H-C-C dans CH2=CH2

H-C-C=H-C-H

on prévoit avec la VSEPR 120°, l’expérience (rX) 122°

F-Géométrie des ions

On applique les mêmes lois.

Attention par contre aux radicaux, les situations se compliquent alors souvent (hors programme)

G-Moment dipolaire d’une molécule polyatomique

AlCl3  structure de Lewis

VSEPR: AX3=triangle équilatéral

Chaque angle Cl-Al-Cl a une valeur de 120°



       soit 0 la norme de ces vecteurs

la projection sur x :

la projection sur y :

tot=0

Les trois liaison Al-Cl sont polaires pourtant le moment dipolaire calculé de cette molécule est nul. c’est ce que prévoit la VSEPR.

et  Expérimentalement exp=0. !!!!!!!!

La VSEPR  a prévu le bonne Géométrie pour AlCl3.