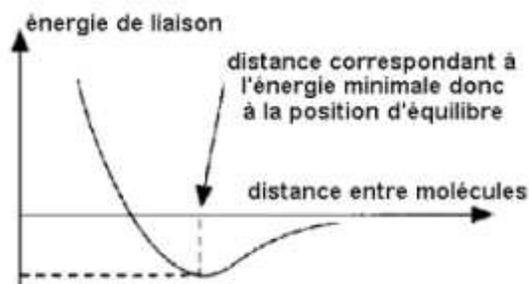


LIAISON CHIMIQUE

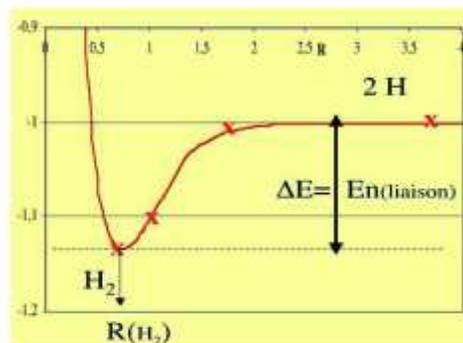
1. Introduction

On désigne par **liaison chimique** toutes les interactions mises en jeu pour maintenir les atomes ensemble, lorsqu'ils sont en présence les uns des autres, formant ainsi des molécules stables. La tendance des atomes à s'unir entre eux provient de la loi générale de la thermodynamique suivant laquelle tout système évolue spontanément vers l'état le plus stable où son enthalpie libre est minimale.

Lorsque deux atomes se rapprochent, les forces d'attractions sont prépondérantes, favorisant leur union et entraînant une diminution de leur énergie totale. A cette énergie minimale la liaison s'établit. A partir d'une certaine distance, les forces de répulsion nucléaire entrent en jeu et équilibrent les forces d'attraction. Par conséquent l'énergie totale du système augmente et atteint un maximum. L'énergie de liaison correspond à la différence d'énergie maximale et minimale.



Prenons comme exemple la formation de la molécule de dihydrogène (H_2). Il a été établi que pour former la liaison entre les deux atomes d'hydrogènes, le système libère une énergie de 436KJ/mol. La distance à l'équilibre est de $0,74\text{\AA}$.

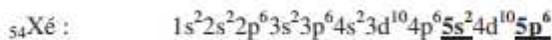
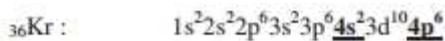
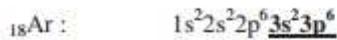


Quand deux atomes s'unissent, l'énergie du système résultant après formation de liaison est inférieure à la somme de celle des atomes pris séparément. Par conséquent, la formation d'une liaison dégage de l'énergie.

2. Stabilité et structure électronique externe

L'étude des énergies d'ionisations des gaz rares (Hélium, Néon, Argon, Crypton, Xénon) a permis de montrer qu'ils sont les plus stables dans leur forme atomique, même plus stable que les molécules qui seraient formées par l'union de ces atomes entre eux ou par leur union avec d'autres atomes.

Les configurations électroniques des atomes des gaz rares à l'état fondamental montrent que leur dernière couche est occupée par huit électrons, sauf dans le cas l'hélium dont sa dernière couche n'est occupée que par deux électrons. En plus, tous ces électrons sont appariés.



On peut en déduire que la formation de liaisons entre atomes n'est qu'une tendance de ces atomes à acquérir la structure électronique externe des gaz rares à travers leur union et former des molécules stables. Cette union se fait par l'appariement des électrons célibataires des atomes. On distingue plusieurs types de liaisons chimiques Selon la différence d'électronégativité entre les atomes intervenant dans cette liaison à savoir: liaison covalente, liaison ionique, liaison métallique et liaison intermoléculaires.

2.1. Liaison covalente

Elle correspond à la mise en commun de deux électrons célibataires apportés par deux atomes différents ou de même nature, afin de créer un doublet d'électrons qui les relient.

Si les deux atomes sont de même nature, elle est dite liaison covalente pure et la molécule formée est dite **homonucléaire**. S'ils sont différents, il ya une différence d'électronégativité entre eux, dans ce cas elle est dite liaison covalente polaire et la molécule formée est dite **hétéronucléaire**.

Pour pouvoir expliquer la formation de ce type de liaison, chaque atome doit être représenté par une écriture dite de « Lewis » dans laquelle sont représentés les électrons appariés et les électrons non-appariés (célibataires) de la couche de valence.

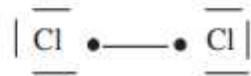
Exemples :

a. Molécules homonucléaires

- l'atome de chlore possède une couche de valence de type $3s^2 3p^5$. Il a 3 électrons appariés et 1 électron non-apparié :



La molécule de dichlore Cl_2 est composée de deux atomes de chlore liés par une liaison covalente simple. Cette liaison est formée en mettant en commun leurs électrons célibataires afin d'atteindre la configuration des gaz rares à 8 électrons de valence autour de chaque chlore.



Le doublet électronique qui assure la liaison est qualifié de liant, il est commun aux deux atomes. Les trois autres doublets autour de chaque chlore, ne participant pas à la liaison, sont appelés doublets libres.

- L'atome d'oxygène possède deux paires d'électrons et deux électrons célibataires.



Vu le nombre d'électrons célibataires, deux atomes d'oxygènes peuvent se lier par l'appariement deux à deux de ces électrons et former une liaison double.



- La molécule de diazote est composée de deux atomes d'azote. Chaque atome d'azote possède une paire d'électron et trois électrons célibataires.



De ce fait, la molécule est formée par une liaison covalente triple.



b. Molécules hétéronucléaires

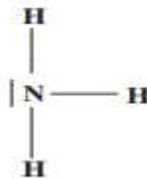
Dans les molécules hétéronucléaires les atomes sont différents. La liaison se forme de la même manière que dans le cas des molécules homonucléaires où chaque atome cherche à atteindre la structure électronique à 8 électrons du gaz rare qui lui est plus proche. L'appariement des électrons peut être toujours démontré par la structure de Lewis.

Exemples:

- La molécule HF peut être formée par l'appariement des deux électrons célibataires de H et de F :



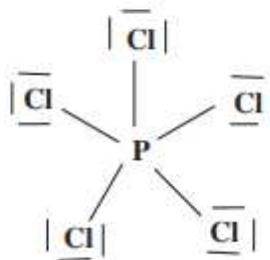
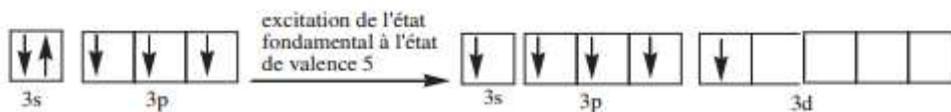
- L'azote dans la molécule de NH₃, entouré de trois électrons célibataires et une paire d'électrons, peut former trois liaisons covalentes simples avec les trois atomes hydrogènes.



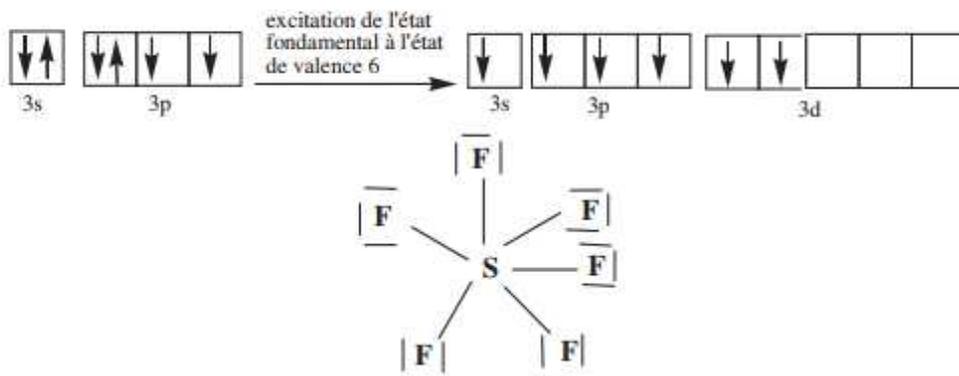
En règle générale, les atomes dans les molécules sont entourés de 4 paires d'électrons (doublets liants et doublets non-liants) obéissant à la règle de l'octet qui leur assure une structure électronique analogue à celle des gaz rares. Certaines molécules peuvent comporter des atomes faisant plus que quatre liaisons autour d'eux. Ces atomes sont dits hypervalents.

Exemples :

- La molécule de pentachlorure de phosphore (PCl₅) est constituée de cinq atomes de chlore liés au phosphore par cinq liaisons covalentes simples. Alors ce dernier est entouré de cinq doublets électroniques (10 é). Cette molécule présente une hypervalence. Le phosphore (P) possède trois électrons célibataires dans sa couche de valence, il est dit trivalent, il peut former trois liaisons comme dans le cas de PCl₃. Cependant, dans le cas de PCl₅, le phosphore doit être pentavalent grâce au passage d'un électron de l'orbitale 3s à l'orbitale 3d du même niveau :



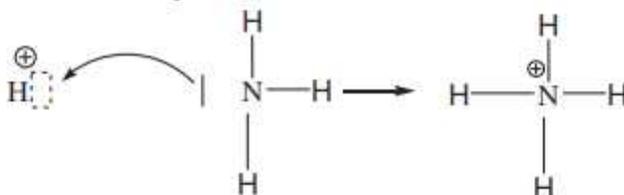
- Nous expliquons ainsi la formation de la molécule SF₆: six atomes de fluorure peuvent se lier à un atome de soufre et former la molécule d'hexafluore de soufre (SF₆). Cette molécule présente aussi une hypervalence.



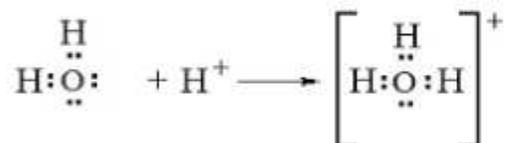
2.2. Liaison covalente de coordination (ou dative)

La liaison covalente peut présenter un cas particulier lorsque le doublet de liaison est fourni en totalité par l'un des atomes liés. La liaison formée est dite covalente dative ou de coordination. Elle est de type donneur-accepteur où le donneur doit avoir un doublet d'électrons libre et l'accepteur doit avoir une lacune électronique (ou case quantique vide).

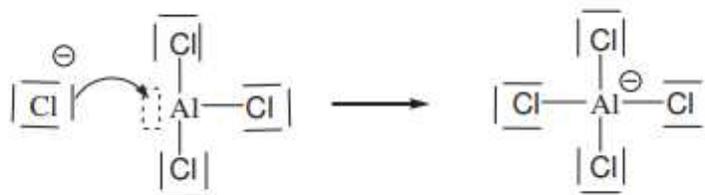
Comme exemple de liaison de coordination est celle qui peut être entre un proton H⁺ et l'azote de l'ion ammonium NH₄⁺. L'azote seul par son doublet libre forme une liaison avec H⁺ qui possède une lacune électronique.



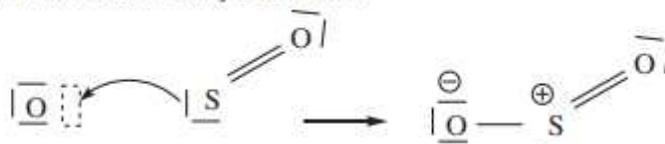
Même liaison peut être établie entre l'oxygène de la molécule d'eau et un proton H⁺ pour former H₃O⁺.



Les atomes de la famille du bore possèdent des lacunes électroniques d'où leur tendance à former des liaisons de coordination avec les atomes plus électronégatifs. Tel que l'aluminium (Al), dans le trichlorure d'aluminium, peut se lier par coordination avec l'ion chlorure pour former l'ion tétrachlorure d'aluminium.



L'oxygène ne possède pas des lacunes électroniques, mais dans certains cas l'atome se réarrange pour créer une lacune électronique et pouvoir faire une liaison de coordination. Tel que le cas dans la molécule de dioxyde de soufre.



2.3. Liaison ionique

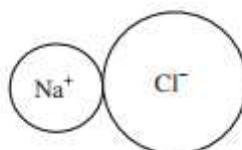
La liaison ionique se fait entre deux atomes entre lesquelles il existe une grande différence d'électronégativité, tels que les alcalins et les halogènes.

La forme ionique, cationique ou anionique, la plus probable que peut former un atome est celle qui possède une structure électronique saturée identique à celle du gaz rare le plus proche à cet atome.

Par exemple, le chlore a tendance à gagner un électron et former un anion (Cl^-) car sa structure externe devient saturée et identique à celle de l'argon (${}_{18}\text{Ar}$). Aussi, le sodium a tendance à perdre un électron et former un cation (Na^+) où sa structure devient identique à celle du néon (${}_{10}\text{Ne}$). Le chlore est un atome très électronégatif et le sodium est un atome très peu électronégatif, ils ont tendance à former un couple de donneur et de capteur d'électrons :



En tenant compte de toutes ces considérations, le sodium peut former avec le chlore une liaison ionique :



Les deux ions sont maintenus ensemble grâce à des interactions électrostatiques entre deux charges opposées.

Comme le système final tend toujours vers l'état d'énergie minimum, la formation de la liaison ionique est une réaction exothermique qui libère de l'énergie.

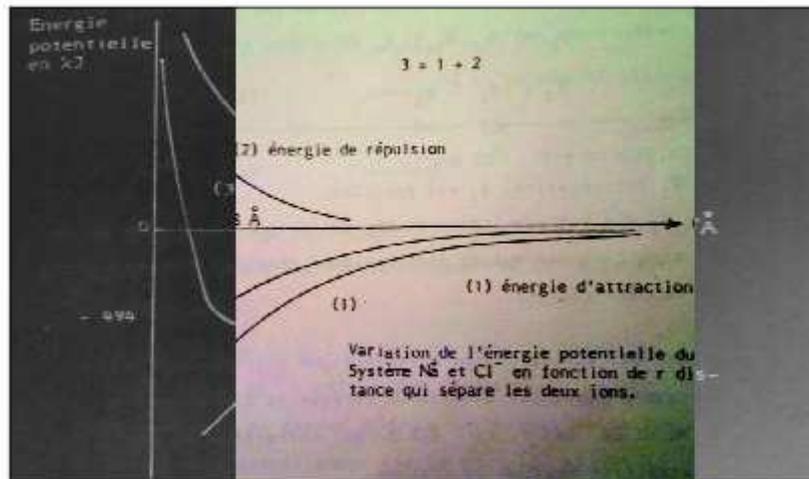
Toute réaction qui tend à rapprocher deux charges opposées dégage de l'énergie au milieu extérieur. Alors que pour rapprocher deux charges identiques, le système absorbe de l'énergie de l'extérieur.

De ce fait, la formation de la liaison ionique passe par deux étapes très importantes :

- Au début de la formation de la liaison ionique, les deux ions de charges opposées se rapprochent et leur énergie diminue.
- A une certaine distance où les ions sont trop rapprochés, l'énergie du système commence à augmenter à cause des phénomènes de répulsion exercés par les nuages électronique de même signe.

Quand les forces répulsives prédominent, le système doit absorber de l'énergie pour maintenir les ions toujours ensemble.

Sur la courbe suivante est représentée l'énergie totale du système en tenant compte des attractions et des répulsions, elle est tracée en fonction de la distance qui sépare les deux ions.



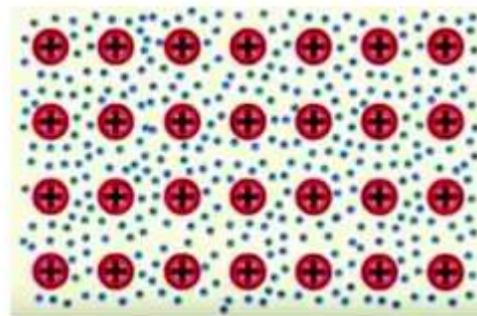
A une distance de 2,80 Å entre Na^+ et Cl^- , l'énergie totale passe par un minimum. Ceci correspond à la stabilité maximale du système. Cette valeur de r représente la longueur de la liaison. Pour établir cette liaison il faut dégager une énergie de 494 KJ, pour la rompre il faudrait fournir la même quantité d'énergie.

2.4. Liaison métallique

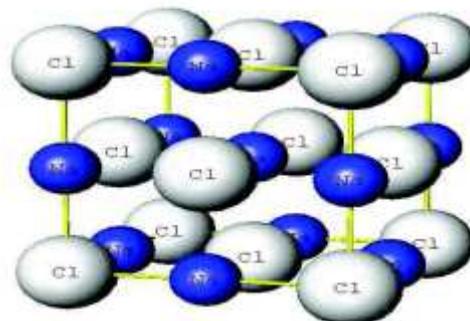
La plus grande partie de la classification périodique sont des métaux, ils peuvent être liés par un type particulier de liaison : la liaison métallique, et forment des structures métalliques à plusieurs atomes.

H	non-métaux																H
Li	Be	métaux										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba		Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra		Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uuq	Uup	Uuq	Uub			
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

La liaison entre métaux ne peut être expliquée par la règle de l'octet c'est-à-dire la tendance de chacun des atomes de la molécule à acquérir la structure stable des gaz rares. Leur cohésion est assurée par la délocalisation totale des électrons de valence qui se partagent entre tous les atomes de la structure métallique en formant un réseau d'ions positifs. Les structure métallique se modélisent à partir d'assemblages de sphères dures de rayons R pour lesquels une compacité maximale est recherchée.



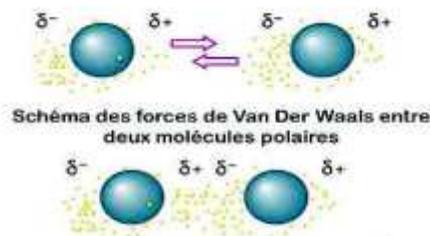
Comme exemple, les atomes de sodium et chlore peuvent se lier et former une structure métallique sous forme de cubique à faces centrées où chaque atome de sodium est entouré de quatre atomes de chlore voisins immédiats.



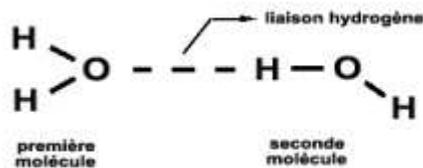
2.5. Liaison intermoléculaire

Entre molécules, des interactions peuvent être toujours établies malgré que les atomes constituant les molécules aient déjà acquis une configuration électronique stable. Ces interactions sont de deux types :

- **Interactions de VAN der WAALS** : elles sont de type électromagnétique qui s'établit entre molécules polaires.



- **Interactions par liaison hydrogène** : elle s'établit entre un atome hydrogène d'une molécule et un atome fortement électronégatif d'une autre molécule possédant un ou plusieurs doublets électroniques. Comme exemple : les molécules d'eau peuvent être liées entre elles par des liaisons hydrogène entre les atomes d'hydrogène et les atomes d'oxygène.



Les liaisons qui interviennent entre les molécules sont plus faibles que les liaisons covalentes, métalliques ou ioniques.

2.6. Caractère ionique d'une liaison

Lorsqu'une liaison est établie entre deux atomes de différente électronégativité, une dissymétrie au niveau du nuage électronique est observée. Comme exemple, la liaison entre H et Cl :



Les électrons impliqués dans la liaison sont plus proches d'un atome que de l'autre, cela se traduit par une charge dite partielle ($-\delta$) sur l'atome le plus électronégatif et une charge partielle ($+\delta$) sur l'autre atome.

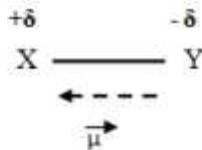
Le caractère ionique, ou pourcentage d'ionicté, d'une telle liaison est donné par le rapport entre la charge partielle (δ) portée par l'atome et la charge totale ($e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C) qu'aurait ce même atome s'il avait la totalité des électrons qu'il met en jeu dans la liaison.

Une liaison totalement ionique présente un caractère ionique de 100%.

2.7. Moment dipolaire d'une liaison

La notion de moment dipolaire est liée à l'existence de dipôles électrostatiques. Ce dernier est constitué d'un couple de deux charges de signes opposés ($+\delta$ et $-\delta$) séparées par une distance (d) non nulle.

Chaque liaison constituant un dipôle est caractérisé par son moment dipolaire qui est un vecteur colinéaire à la liaison, orienté conventionnellement de la charge négative vers la charge positive, de norme $\mu = \delta \cdot d$ exprimé en debye ($1D = 3,33 \cdot 10^{-30}$ Cm⁻¹).



Le moment dipolaire total d'une molécule polyatomique est la somme des moments dipolaires des liaisons qui la constituent. Une molécule est dite dipolaire si le barycentre des charges négatives est confondu avec le barycentre des charges positives. Connaître la forme géométrique de la molécule est indispensable pour conclure ce résultat.