

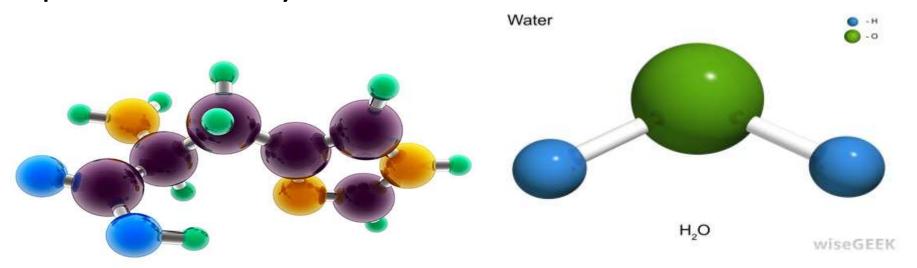
Première année (Année préparatoires) Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Al-Hoceima Année Universitaire 2019/2020

Cours Liaisons Chimiques Chapitre I

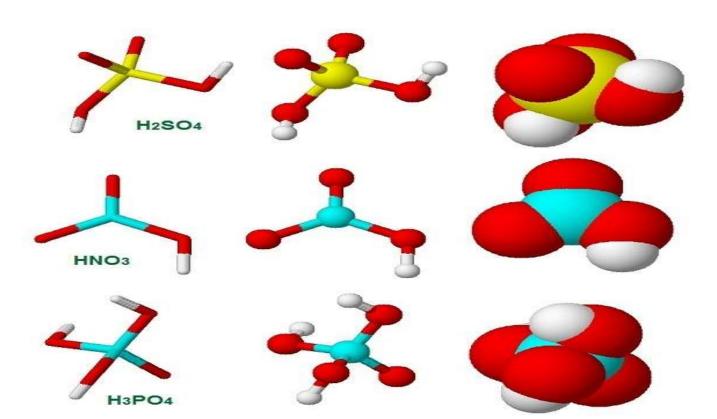
Généralités

-Une molécule est l'assemblage de deux ou plusieurs atomes. La molécule la plus simple est H2⁺. Dans H2+, les deux noyaux H sont reliés par un seul électron.

-- Une molécule homonucléaire est formée de noyaux identiques, H_2 ; O_3 ; S_6 . - Une molécule hétéronucléaire est formée de noyaux différents, H_2O , H_3PO_4 . Il existe une quantité innombrable de molécules. Différents types de liaisons peuvent unir deux noyaux:



Peu importe leur nature, tous les atomes cherchent à atteindre <u>la stabilité</u>. Pour ce faire, leur dernière couche électronique doit être remplie par les électrons de valence. Alors que certains atomes ont tendance à gagner des électrons supplémentaires, d'autres vont plutôt en céder. Les électrons de valence des atomes que l'on veut lier subissent l'influence de chacun des noyaux impliqués.



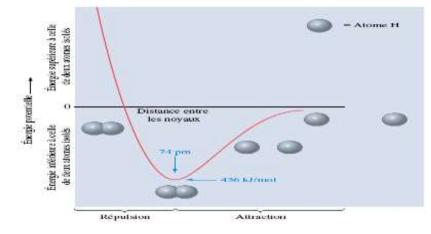
Un aperçu des liaisons chimiques

Liaisons chimiques : forces qui assurent la cohésion des atomes d'une molécule ou d'un composé ionique solide.

■ Ce sont des forces électriques qui reflètent l'équilibre existant entre les forces d'attraction et les forces de répulsion qu'exercent les unes sur les autres les particules portant des charges électriques.

Ex : Deux atomes d'hydrogène dont les noyaux sont séparés par une distance de 74 pm et dont l'énergie potentielle est de –436 kJ/mol correspondent à une molécule de H₂ qui se

trouve à l'état fondamental.



Atomes isolés => Molécule + énergie L'énergie dégagée correspond à une stabilisation. C'est la somme de toutes les énergies des liaisons formées.

Exemple : liaison dans la molécule d'H2

La liaison chimique est toujours négative.

	Liaison chimique	Distance internucléaire	
H-H	- 436 kJ/mol	74 pm	
C-C	- 347 kJ/mol	154 pm	
N=N	- 946 kJ/mol	109 pm	

- Liaison ionique
- Liaison covalente
- Liaison métallique
- Liaison hydrogène
- Liaison de Van der Waals

⇒ liaison primaire énergétiquement forte (≈ 100 kJ.mol⁻¹)

⇒ liaison secondaire énergétiquement plus faible (≈ 1-10 kJ.mol⁻¹)

LES DIFFÉRENTES INTERACTIONS

Interactions faibles

- *Ce sont des forces qui se manifestent entre molécules : forces intermoléculaires . elles sont responsables de la cohésion des liquides et des solides .
- •Plus les interactions qui retiennent les entités (atomes ou molécules) les unes aux autres

dans l'état liquide sont fortes, plus l'énergie nécessaire pour les vaincre est grande et plus la température d'ébullition est élevée.

Forces de Van Der Waals.

Les forces dipôle-dipôle, les forces ion-dipôle, les forces de dispersion (London), et les liaisons d'hydrogène.

Ce type de liaison est une attraction électrique et gravitationnelle entre des molécules. Elles permettent d'expliquer certains phénomènes comme : l'adhérence, le frottement, la diffusion, les propriétés de surface et la viscosité.

Les forces dipôle-dipôle

• À l'état liquide, les molécules polaires (dipôles) s'orientent de façon à ce que les extrémités positifs soient près des extrémités négatifs.

$$\frac{\delta^{+}}{H}$$
 $\frac{\delta^{-}}{CI}$ $\frac{\delta^{+}}{CI}$ $\frac{\delta^{-}}{CI}$

Les forces ion-dipôle

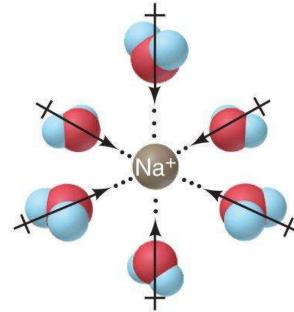
 Le chlorure de sodium et autres solides ioniques se dissoudent dans les solvants polaires tels que l'eau à cause de forces ion-dipôle.

C'est une force entre un ion et une molécule

Ion-dipole

(40–600)

polaire.



Les forces de dispersion (London)

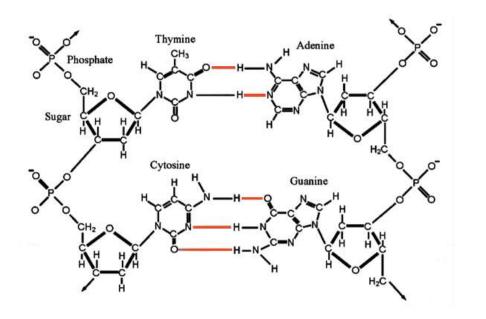
- Les paires d'électrons partagées des liaisons covalentes vibrent de façon constante.
- Les vibrations dans une molécule non-polaire causent des distributions inégales momentanées de la charge. (La molécule devient polaire pendant un instant)
- Au moment où une molécule devient polaire elle peut induire un dipôle dans une molécule voisine.

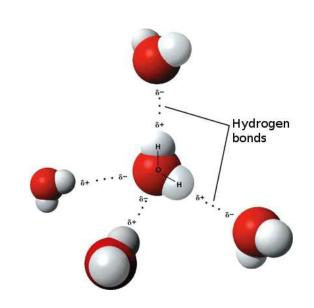
Helium atom 1

Helium atom 2

Liaisons d'hydrogène

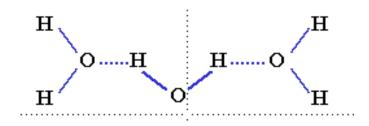
 Une liaison qui se forme entre un atome d'oxygène d'une molécule et les atomes d'hydrogène d'une autre molécule. Les atomes d'azote, fluor et d'oxygène permettent plus facilement les liaisons hydrogène. On les retrouve dans les processus biologiques comme dans la molécule d'ADN et l'eau.





Liaison hydrogène.

Elle résulte de l'interaction entre un atome d'hydrogène lié à un atome $\bf A$ très électronégatif ($\bf F$, $\bf O$, $\bf N$) et un second atome $\bf B$.



Composés colonne 15	M (g.mol ⁻¹)	T _{éb} (°C)	Composés colonne 16	M (g.mol ⁻¹)	T _{éb} (°C)
NH_3	17	-33	${ m H_2O}$	18	+100
PH_3	34	-87	$\mathrm{H}_2\mathrm{S}$	34	-61
\mathbf{AsH}_3	78	-55	H ₂ Se	81	-42
SbH ₃	131	-17	$\mathrm{H_2Te}$	130	-2

Critères de liaison

Les et électronégativités des atomes déterminent leurs genres de liaisons :

 Deux atomes possédant tous les deux des électronégativités supérieures ou égales à 2 forment entre eux une liaison covalente.

$$|\overline{C}| \cdot \cdot \overline{C}| \longrightarrow |\overline{C}| - \overline{C}| \longrightarrow_{\text{n fois}} |\overline{C}| \longrightarrow_{\text{molécules}} |\overline{C}| \longrightarrow_{\text{n fois}} |\overline{C}| \longrightarrow_{\text{n fois}} |\overline{C}|$$

 Deux atomes dont la différence d'électronégativité dépasse 2, forment entre eux une liaison ionique.

$$Na \cdot CII \longrightarrow Na \cdot ICII \xrightarrow{n \text{ fois}} réseau ionique}$$

$$\Delta E_n = 2,1 \qquad ions \qquad réseau ionique$$

Plusieurs atomes possédant des électronégativités inférieures à 2 s'associent en liaison métallique.

$$Na \cdot Na \cdot \longrightarrow Na \stackrel{\oplus}{Na} \stackrel{\oplus}{Na} \longrightarrow n \text{ fois}$$
 "troncs" ioniques dans nuage électronique commun

 Ces solimites sont assez floues, on trouve beaucoup de cas de liaisons intermédiaires, par exemple les liaisons polaires.

Interactions fortes.

Liaison ionique

Liaison métallique

Liaison covalente

LA LIAISON COVALENTE - MODÈLE DE LEWIS.

Formation d'une liaison covalente.

C'est G. Lewis qui en 1916 imagina le concept de liaison covalente pour expliquer l'existence de composés tels que H₂O, PCl₃, PCl₅.

Une liaison covalente résulte de la mise en commun d'un doublet (ou paire) d'électrons entre deux atomes voisins .

La formation d'une liaison covalente peut se faire de deux manières .

Covalence proprement dite.

$$A \bullet + B \longrightarrow A \bullet B \quad OU \quad A \bullet \bullet B \quad OU \quad A \longrightarrow B$$

Covalence par coordination



Dans une liaison covalente, les doublets d'électrons qui associent deux atomes résultent de la mise en commun d'électrons de valence pouvant provenir des deux atomes ou d'un seul.

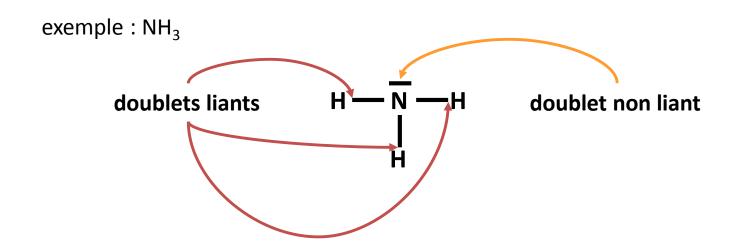
Règle de l'octet : règle des dix-huit électrons

En mettant en commun des doublets d'électrons, les atomes tendent à acquérir la configuration électronique externe particulièrement stable du gaz noble voisin .

1 s² pour l'hélium

ns² np⁶ pour les gaz nobles des deuxième et troisième périodes (Ne, Ar)

(n-1)d¹⁰ ns² np⁶ pour les gaz nobles des quatrième et cinquième périodes (Kr, Xe)



Représentation de Lewis des édifices covalents

Objectif: préciser le rôle de tous les électrons des couches externes de tous les atomes du composé (doublets **liants**, **non-liants** ou **libres**, électrons célibataires, orbitales vacantes .

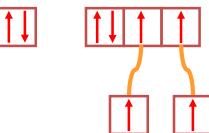
point de départ : configuration électronique de valence des atomes qui constituent le composé

exemple 1 : sulfure d'hydrogène : H₂S

configuration électronique

S [Ne] 3s² 3p⁴

H 1s¹



exemple 2 : acide hypochloreux CIOH : l'atome d'oxygène est l'atome central .

configuration électronique

CI [Ne] 3s² 3p⁵

| | | | |

0

[He] 2s² 2p⁴

 $\uparrow\downarrow$

11111

Н

 $1s^1$

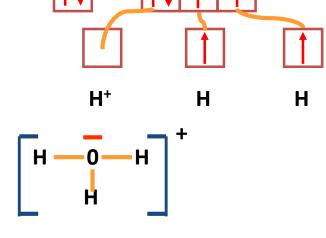


exemple 3: ion oxonium H₃O⁺

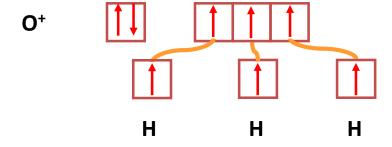
configuration électronique

O [He] 2s² 2p⁴

H 1s¹



autre possibilité

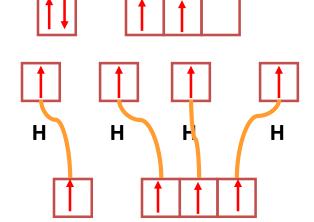


Etats de valence :

Représentation de Lewis de la molécule de méthane CH4

configuration électronique

c [He] 2s² 2p²

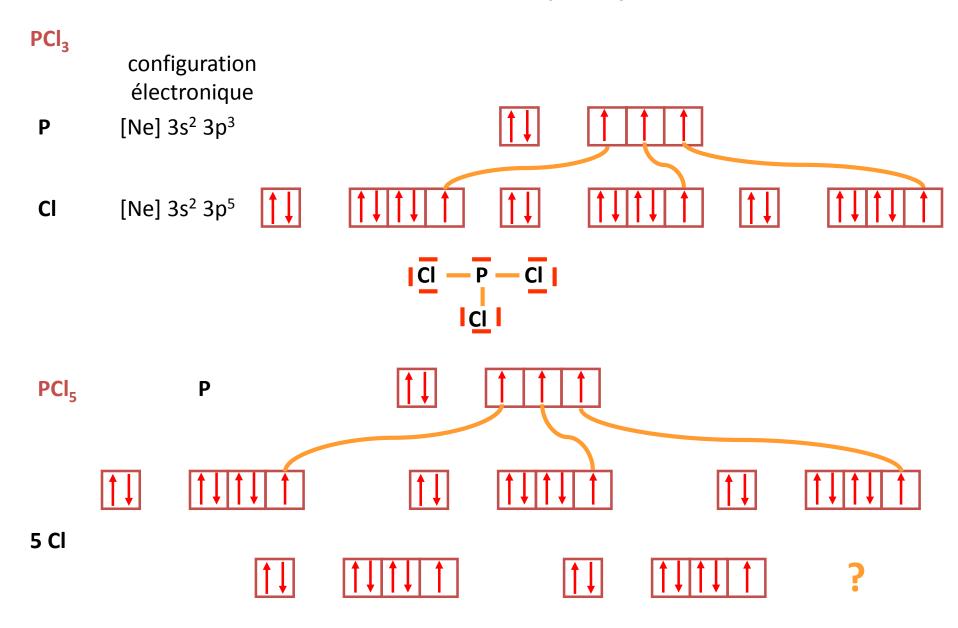


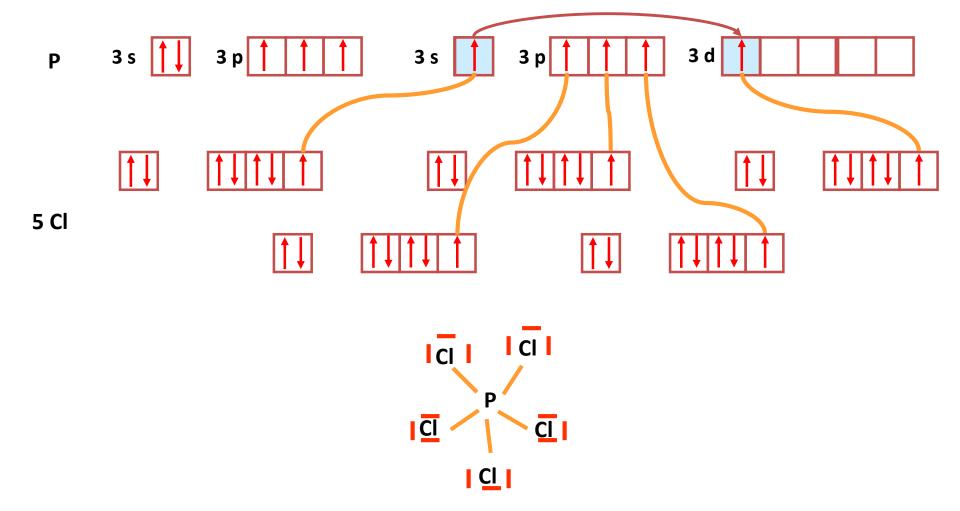
C

La configuration $1s^2 2s^2 2p^2$ est celle de l'état fondamental : la configuration $1s^2 2s^1 2p^3$ correspond à un autre état de valence du carbone .

Le passage d'un électron de l'orbitale 2s à l'orbitale 2p est endothermique (+ 22,9 kJ.mol⁻¹) La formation des deux liaisons C-H diminue l'énergie du système de 41,6 kJ.mol⁻¹.

exemple 2 : écrire les représentations de Lewis de PCI₃ et PCI₅





L'utilisation d'orbitales **d** n'est pas possible que pour des éléments appartenant aux deux premières périodes .

électrons non localisés ; mésomérie

Ecrire la représentation de Lewis de N₂O

configuration électronique

[He] 2s² 2p³ Ν

Ν

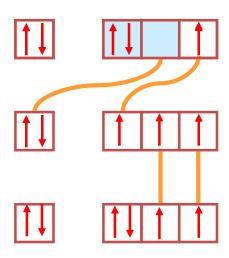
0

[He] 2s² 2p³ [He] 2s² 2p⁴

formation des liaisons en commençant par les deux atomes d'azote.

liaison avec O?

autre possibilité



formation des liaisons en commençant par l'atome d'oxygène.

$$\overline{N} = N^{\dagger} = 0$$



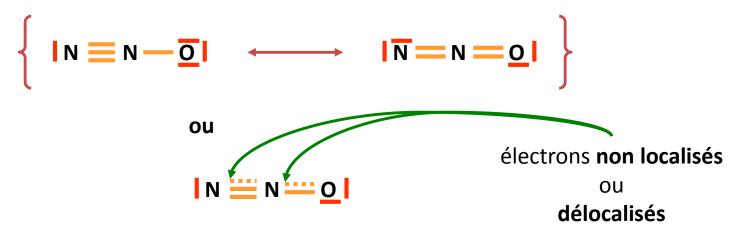


Ces deux représentations ne diffèrent que par la position de deux des doublets

Ces représentations sont des **formules limites** ou **formes mésomères** ou **structures de résonance** .

La configuration électronique réelle est un « mélange » ou « moyenne » de ces différentes formules .

Représentation



La théorie de Lewis sur les liaisons chimiques

■ Les électrons, particulièrement les électrons de valence, jouent un rôle fondamental dans les liaisons chimiques.

Lorsque des métaux et des non-métaux se combinent, les électrons de valence passent généralement des métaux vers les non-métaux.

Ex: NaCl, KBr, MgO

■ Dans les combinaisons constituées uniquement d'atomes de non-métaux, les atomes liés partagent un ou plusieurs doublets d'électrons de valence, d'où l'existence de liaisons covalentes.

Ex : H₂O, CH₄, NH₃

Lorsqu'ils perdent, gagnent ou partagent des électrons au cours de la formation de la liaison, les atomes acquièrent généralement la configuration électronique d'un gaz rare. C'est la règle de l'octet.