Chapitre I Partie 2 : Liaison chimique

I. La liaison covalente

Elle est obtenue grâce à la mise en commun d'électrons apportés par deux atomes.

I .1. Structures de Lewis

I.1.1. Origine de la liaison

Selon Lewis, une liaison covalente entre deux atomes résulte de la mise en commun d'une paire d'électrons. Seuls les *électrons de valence* d'un atome, c'est-à-dire les électrons en excès par rapport à la configuration du gaz rare qui précède l'élément, peuvent être impliqués dans la formation des liaisons. Pour les éléments des trois premières périodes il s'agit des électrons de la couche externe.

Les liaisons sont classées en deux catégories : Liaison de forte énergie et liaison de faible énergie

Les liaisons (covalente, coordination, métallique et ionique) sont de fortes énergies. Les liaisons (London, Van der Walls, Debye, **hydrogène** etc..) sont de faibles énergies.

Le squelette d'une molécule est assuré par des liaisons de fortes énergies.

Il existe deux manières de former une liaison :

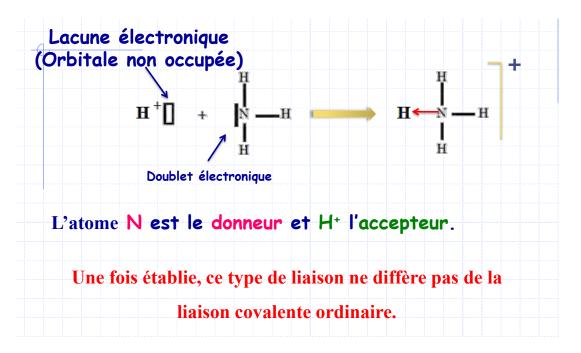
a) Chaque atome fournit un électron célibataire, la liaison est dite de covalence normale : Exemple Cl₂



b) Un atome fournit un doublet et l'autre le reçoit dans une case vide, la liaison est dite de covalence dative ou de coordination :



Exemple:



En réalité ces deux types de liaison sont totalement identiques et indiscernables. Deux atomes peuvent s'unir entre eux par plusieurs liaisons simultanément, on parle alors de liaisons multiples. Il existe trois types de liaisons : simple, double et triple qu'on symbolise par des traits.

$$A-B$$
, $A=B$, $A\equiv B$

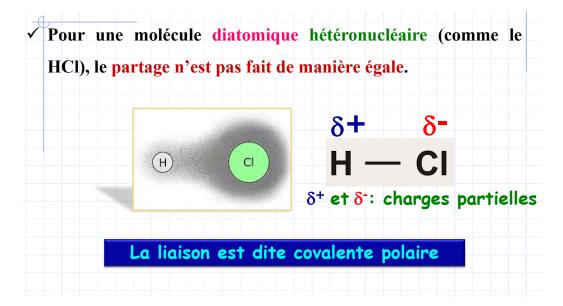
Partant de la notation de Lewis des atomes on écrit les *structures de Lewis* des molécules en représentant par un trait chaque paire d'électrons de liaison et par un point un électron célibataire.

• : Électron célibataire | : Paire électronique libre

Exemple: Pour la molécule F2, la représentation de Lewis est:

$$F \cdot + F \longrightarrow F - F$$

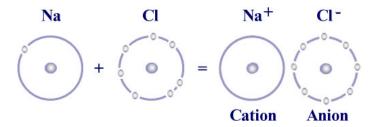
Liaison covalente polaire:



Liaison ionique:

Il n'y a pas de mise en commun d'électrons. Un atome (généralement un alcalin) cède son électron s¹ à l'autre atome.

Exemple: le sel de cuisine NaCl

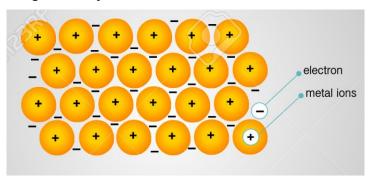


Le sodium a cédé son électron 3s¹ au chlore. Il devient Na⁺ et possède la configuration

2s² 2p⁶ (octet). Quand au chlore, sa configuration électronique était 3s² 3p⁵ , en acceptant l'électron de Na, il devient Cl⁻ et acquiert la configuration 3s² 3p⁶ (octet). « Octet » (L'atome s'entoure de huit électrons de valence). Ce sont les forces coulombiennes qui assurent la cohésion du cristal.

Liaison métallique :

C'est la mise en commun dans le métal de tous les électrons de valence. On obtient alors une bande de conduction. C'est la raison pour laquelle, un métal est capable de transporter de l'énergie électrique.



Comment identifier le type de liaison;

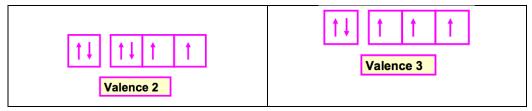
Les différents types de liaisons chimiques

On peut avoir 3 types de liaisons chimiques identifiables selon la valeur de $\Delta \chi$ entre les atomes.

Valeur de Δχ	Type de liaison chimique	Description de la liaison
$\Delta \chi < 0.5$	Liaison covalente normale parfaite	Mise en commun des électrons
0,5 < Δχ < 1,9	Liaison covalente normale polarisée	Mise en commun non équilibrée d'électrons (charges partielles)
Δχ >1,9	Liaison ionique	Formations d'ions et liens électrostatique

2.1.1 Notion de Valence

C'est le nombre de liaisons que fait un atome dans une molécule, Elle correspond en général au nombre d'électrons célibataires de l'atome considéré. La valence normale d'un élément se déduit du schéma de Lewis atomique et donc de sa configuration électronique.

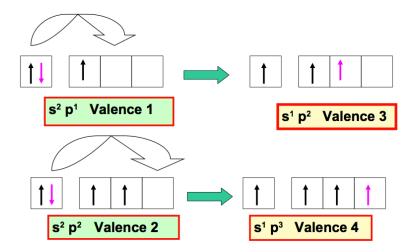


2.1.2 Excitation d'un atome

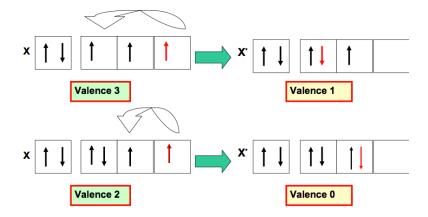
La valence d'un atome peut être augmentée ou diminuée par excitation de l'atome:

- Si le nombre d'électrons célibataires augmente la valence augmente.
- Si le nombre d'électrons célibataires diminue la valence diminue.

Exemples d'augmentation de Valence



Exemples de Diminution de Valence

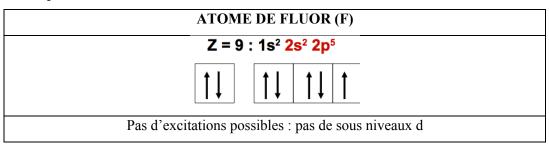


Remarque:

L'excitation d'un atome pour augmenter sa valence n'est possible que si celui-ci possède simultanément des doublets électroniques et des cases quantiques vides accessibles sur sa couche de valence. Cela n'est pas toujours le cas, et il ne sera donc pas toujours possible d'augmenter la valence d'un atome.

Les éléments de la deuxième période ne possédant pas de sous niveaux d.

Exemple:



2.2.1.3 Notion de charges formelles

Pour compléter un diagramme de Lewis, on calcule les charges formelles (C_f) de chaque atome. La somme des charges formelles est toujours égale à la charge globale (\mathbf{q}) de l'édifice.

Une règle simple permet leur calcul à priori:

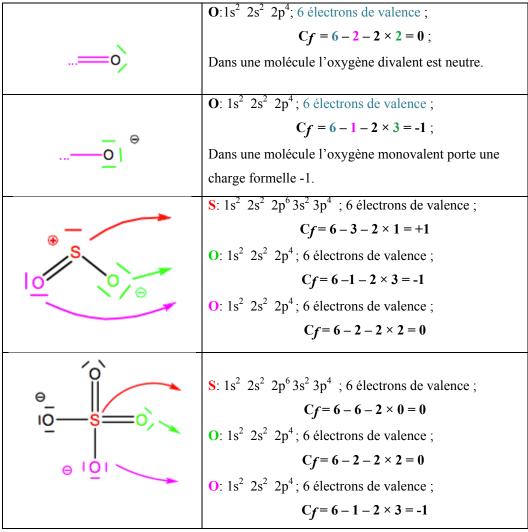
$$C_f = N_v - N_l - 2 \times D_l$$

 N_{ν} = nombre d'électrons de la couche de valence de l'atome considéré dans son état fondamental isolé.

N_I = nombre de liaisons formées par l'atome considéré dans la molécule étudiée.

D_I = nombre de doublets libres pour l'atome considéré dans la molécule étudiée.

Exemples



Règle:

La somme des charges formelles est toujours égale à la charge globale de l'édifice.

Techniques de construction des digrammes moléculaires de Lewis

Règle de l'octet

Les liaisons de covalence sont obtenues par la mise en commun d'une ou plusieurs paires électroniques et où chaque atome sature sa couche électronique externe ns² np⁶ identique à celle du gaz rare qui le suit dans la classification périodique.

Exemple:

Exception à la règle de l'octet :

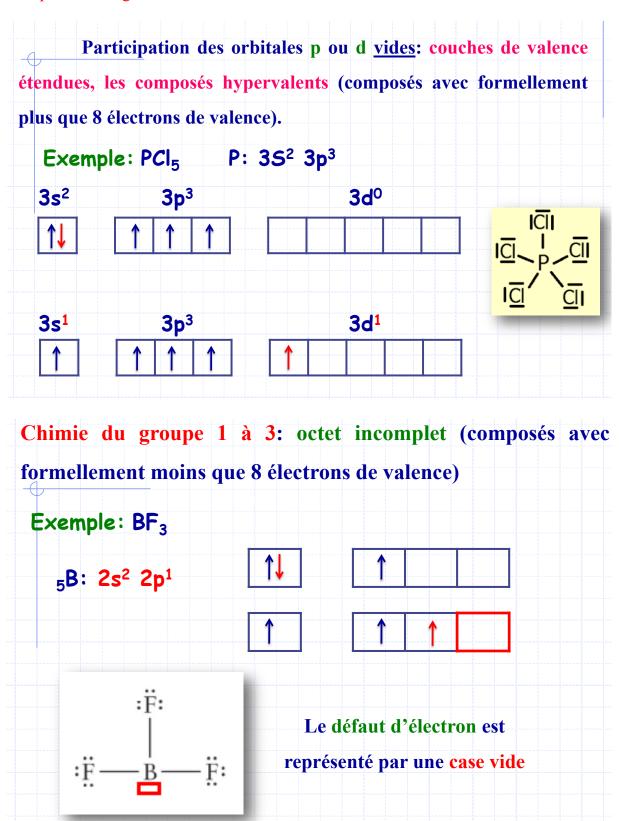
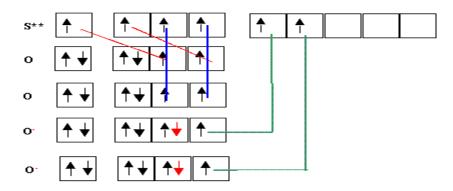


Diagramme moléculaire (Représentation de Lewis) : Pour construire une molécule, il est recommandé de suivre les étapes suivantes :

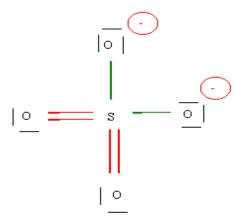
- 1. Représenter les électrons de valence de chaque atome dans des cases quantiques puis sous forme de schéma de Lewis atomique.
- 2. Identifier l'atome central par :
 - il est généralement précisé. Dans le cas contraire on prendrait celui qui représente le centre de la molécule.
 - Si on ne peut pas l'identifier, on prendra celui qui possède le plus grand nombre d'électron célibataire.
 - Si deux atomes possèdent le même nombre d'électron de valence, l'atome central sera le moins électronégatif.
- 3. Attribuer la charge que porte la molécule, dans le cas des ions moléculaires, à l'atome le plus électropositif si la charge est positive, si elle est négative elle sera attribuée à l'atome le plus électronégatif.
- 4. Exploiter la totalité ou le maximum des électrons de valence de l'atome central pour établir des liaisons avec les atomes latéraux.
- 5. Construire le schéma de Lewis avec les diverses liaisons unissant l'atome central aux autres atomes.
- 6. Dénombrer les électrons appartenant à l'atome central et ceux aux atomes latéraux pour vérifier la règle de l'octet.

Exemple: Construction du diagramme moléculaire de Lewis de SO4²-



Un réarrangement dans la distribution des électrons de valence de l'atome S, permet d'obtenir

 $3s^2 3p^3 3d^2$

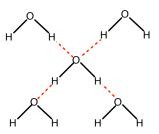


Liaisons faibles

- ont des énergies de dissociation inférieure à 50 kJ.mol-1
- sont dues à des forces de cohésion qui s'exercent entre des atomes incapables de former des liaisons de valence ou entre des molécules où les possibilités de liaisons fortes sont déjà saturées.

Liaison hydrogène

- se produit lorsqu'un atome électronégatif (avec un ou plusieurs doublets libres) se trouve à proximité d'un atome d'hydrogène lié de façon covalente à un autre atome électronégatif.
- dirigée dans l'espace.
- liaisons H intramoléculaires et intermoléculaires.



Liaisons de van der Waals

- en général très faibles
- proviennent de l'attraction entre dipôles électriques permanents (pour les molécules polaires) ou induits dans les atomes ou molécules
- non dirigées dans l'espace
- énergie proportionnelle à $-\frac{cste}{r^6}$