

Partie I: Cours No 3.1
Liaisons chimiques

V.Michaud

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne



Table des matières

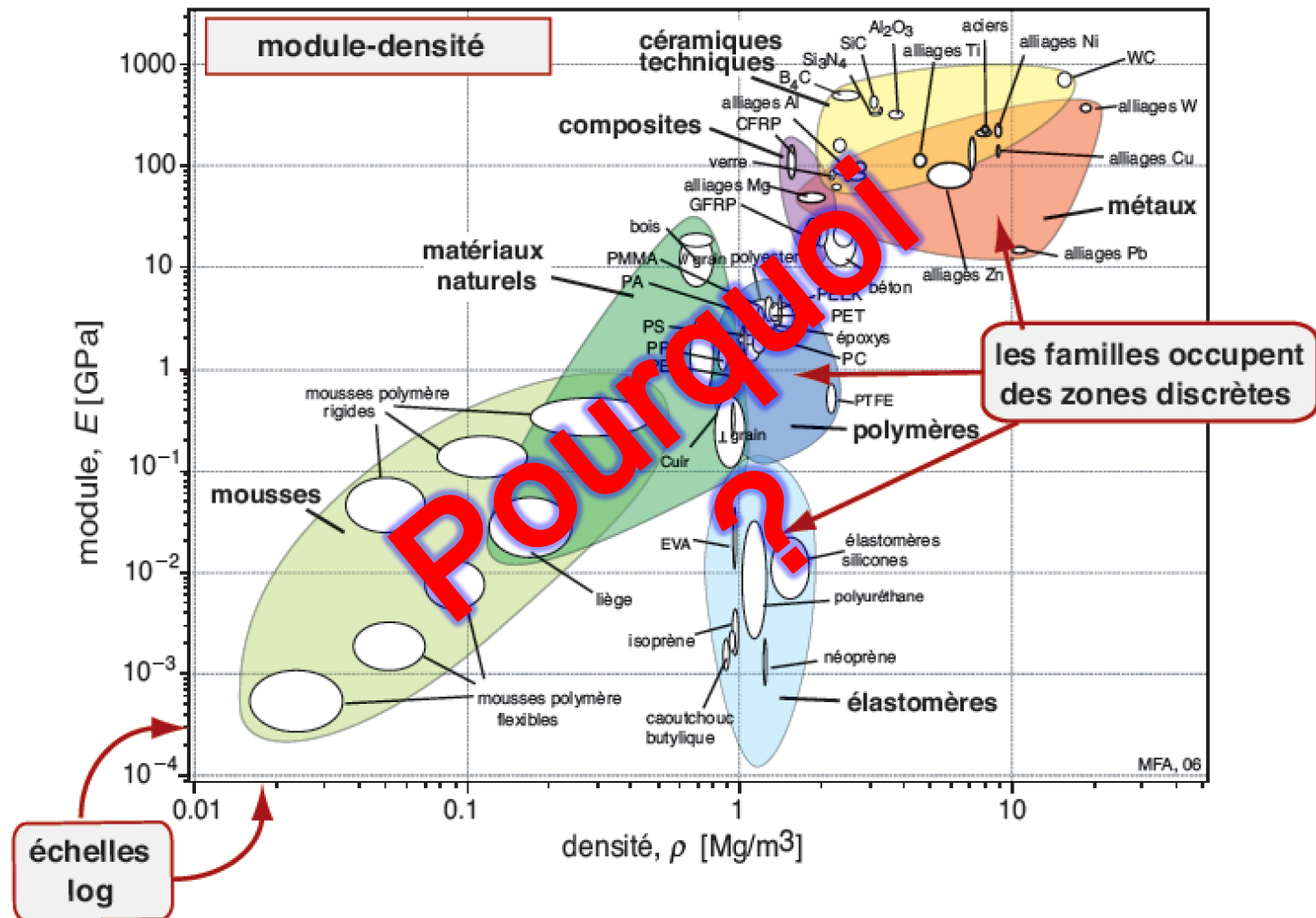
- Le potentiel de Lennard Jones
- Les liaisons atomiques
 1. Ionique
 2. Covalente
 3. Métallique
 4. Intermoléculaire (Van der Waals, Hydrogène)

Objectifs du cours

- Découvrir le potentiel de Lennard Jones qui sera a un fil rouge du cours.
- Passer en revue les différents types de liaisons entre les atomes et entre les molécules.
- Découvrir les différentes caractéristiques de ces liaisons et leur effet sur les propriétés des matériaux.

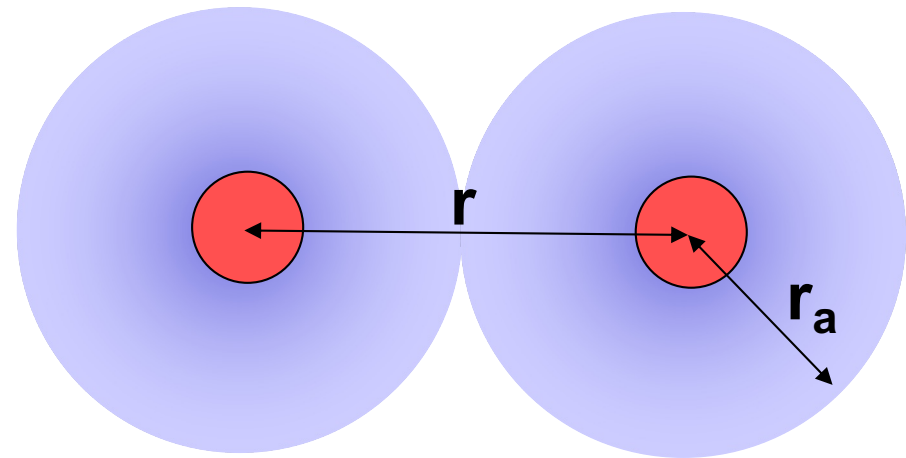
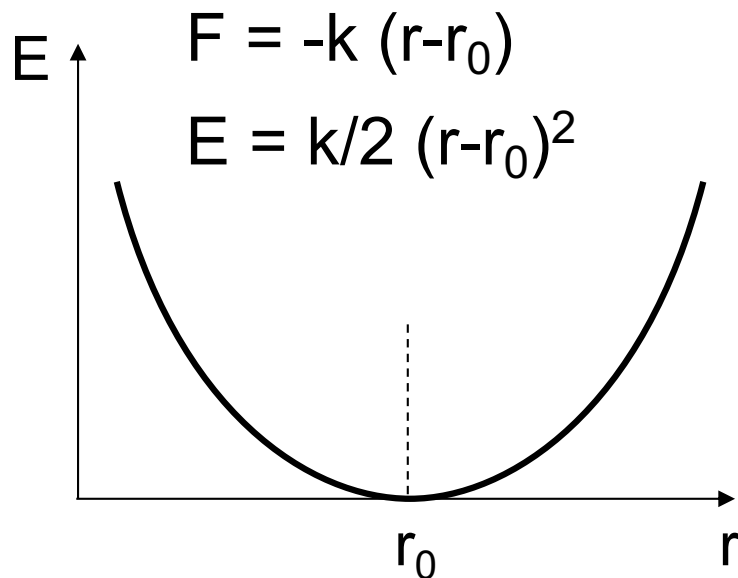
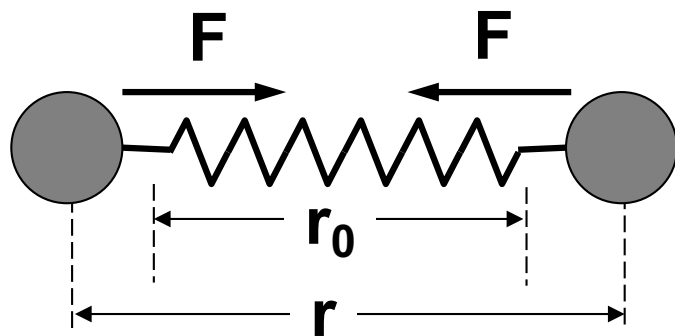
Les propriétés des matériaux

Choix des matériaux



Rappel: Liaisons entre les atomes

Un modèle simple d'interaction entre atomes consiste à prendre un **potentiel d'interaction**, comme pour un ressort.



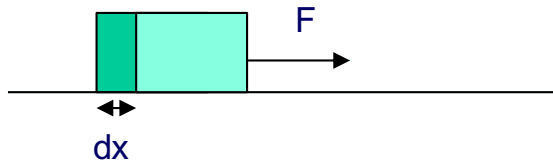
Répulsion:
noyaux/noyaux
électrons /électrons

Attraction:
noyaux /électrons

A noter: par convention, on note ici r la distance entre deux centres d'atomes, et r_0 la distance d'équilibre. Ce n'est pas le rayon atomique r_a , à ne pas confondre.

Rappel: Relation entre force, travail et énergie

Le travail d'une force extérieure F qui s'applique sur un plot dessiné ci-dessous en vert, est $dW = Fdx$, donné en $[N.m] = [J]$

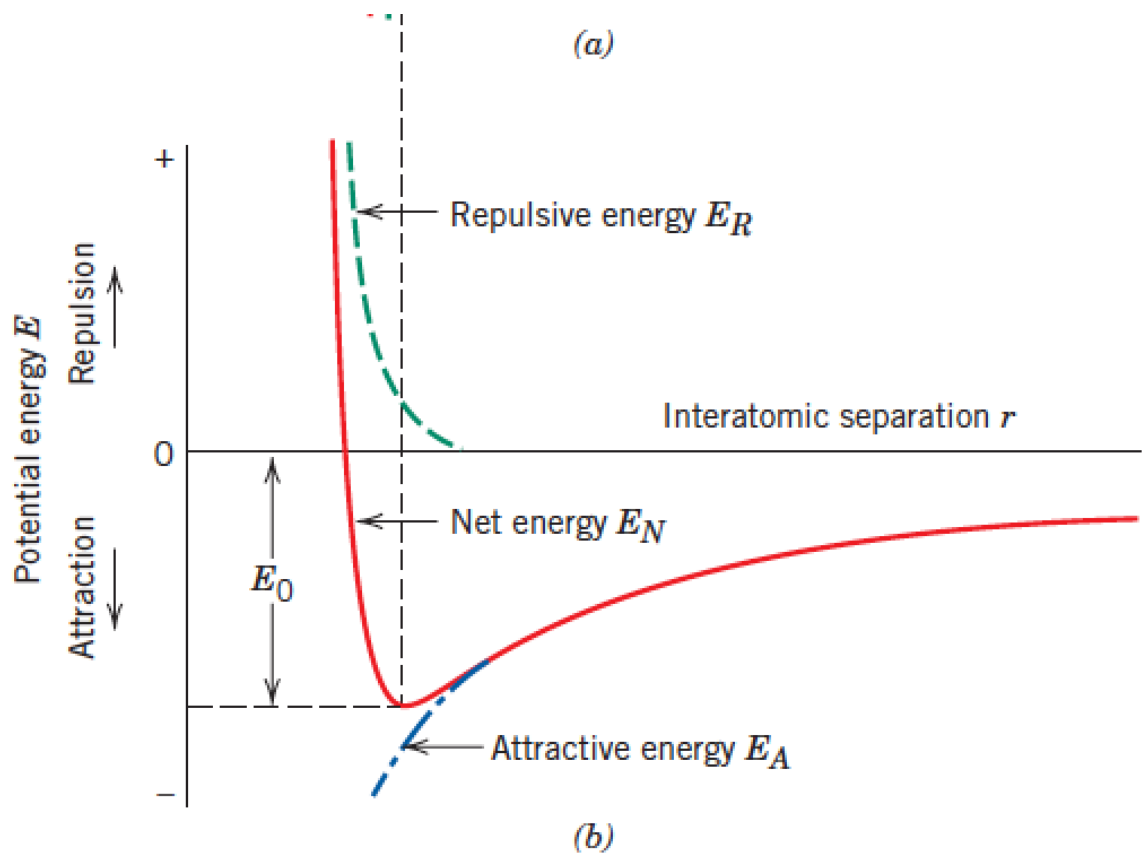


La variation d'énergie, ΔE correspond à ce travail total W entre 2 états, $W = \int F dx$.

La force ressentie par le plot est la force de réaction, qui vaut $F_i = -F$

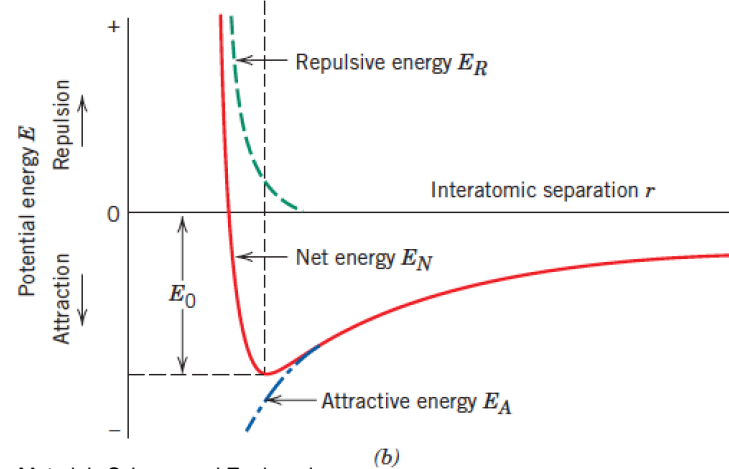
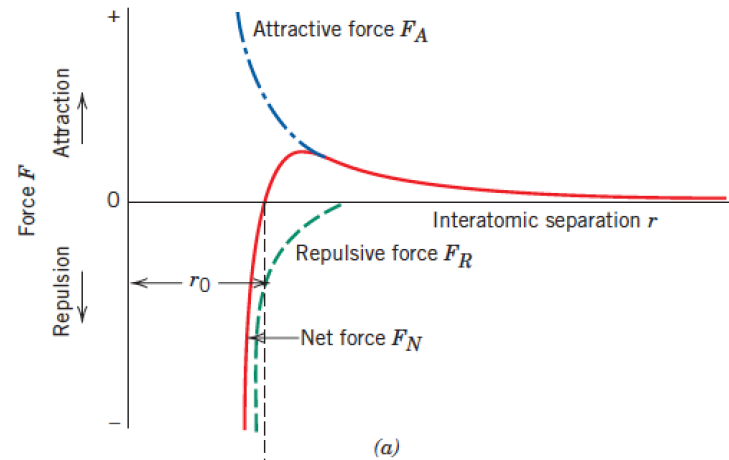
Potentiel de Lennard Jones

Energie potentielle entre 2 atomes distants d'une valeur r



$$E = \epsilon_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

Potentiel de Lennard Jones



Callister, Materials Science and Engineering

$$E = \epsilon_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

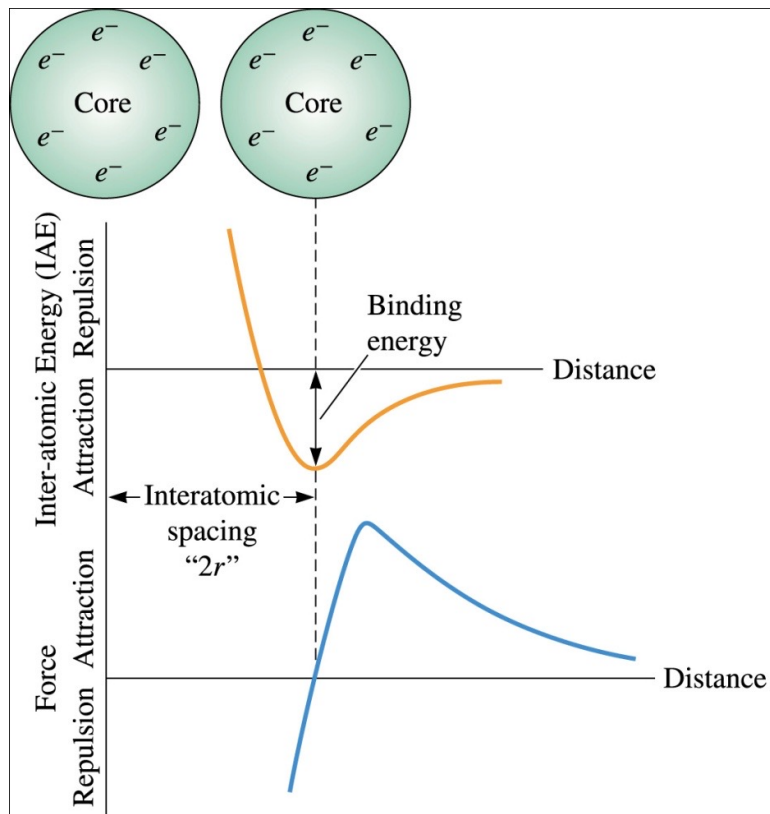
$$E = \int F_{ext} dr$$

- F_{ext} , Force à appliquer pour garder les atomes à la distance r
- La distance d'équilibre, et l'énergie à l'équilibre dépendent de la structure des atomes!

Cette expression du potentiel d'interaction formera un fil rouge du cours qui nous donnera des indications sur la rigidité des matériaux!

Energie de liaison

correspond à l'énergie interatomique minimale, et à une force nulle entre les atomes



liaison	énergie de liaison (Kcal/mol)	Energie de liaison (kJ/mol)
ionique	150 - 370	600-1500
covalente	125 - 300	400-1200
métallique	25 - 200	100-800
Van der Waals	< 10	<40

Liaisons chimiques

L'énergie de liaison c'est aussi la quantité d'énergie nécessaire pour briser une liaison chimique. Pour une molécule simple, comme Cl-Cl gazeux, il y a une relation directe entre l'enthalpie (la chaleur) de réaction pour former ou briser la molécule, et son énergie de liaison: ce sont les mêmes.



On peut donc trouver, dans certains cas (gaz), l'énergie de liaison d'une molécule en mesurant la chaleur dégagée ou absorbée lors d'une réaction chimique.

Rôle des électrons de valence

- ▶ Les **électrons de valence** jouent un rôle fondamental dans les liaisons chimiques.
- ▶ Combinaison **métaux – non métaux**: les électrons de valence passent généralement des atomes des métaux aux atomes des non métaux. Des cations et des anions se forment, combinés par des **liaisons ioniques**.
- ▶ Combinaison **non métaux – non métaux**: les atomes liés partagent un ou plusieurs doublets d'électrons de valence et forment des **liaisons covalentes**.
- ▶ Lorsqu'ils perdent, reçoivent ou partagent des électrons au cours de la formation de liaisons, les atomes acquièrent généralement la configuration électronique d'un gaz noble (octet ou duet).

1 H 1,01 Hydrogène	(2e) 2 IIA
3 Li 6,94 Lithium	4 Be 9,01 Béryllium

→ prennent la configuration électronique de l'hélium ($1s^2$)

Règle du duet (doublet)

Autres éléments (sauf métaux de transition)

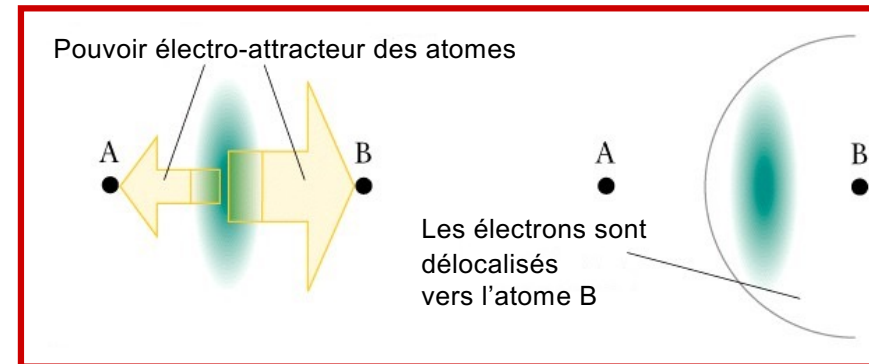
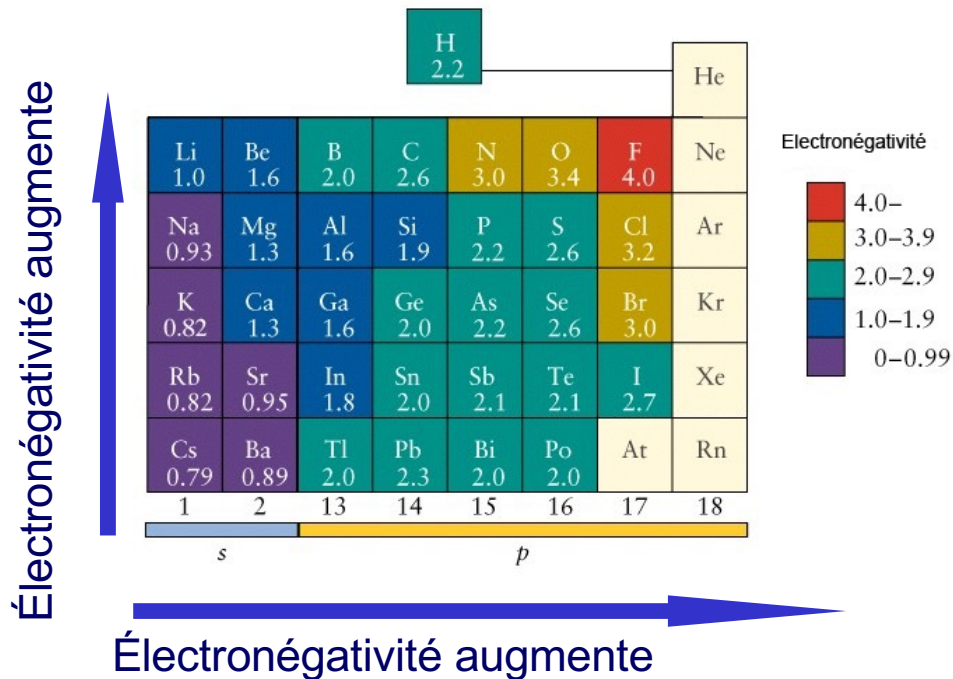
↓
Prennent la configuration électronique des autres gaz nobles ns^2np^6

↓
Règle de l'octet

Cours No 3.1

Electronégativité

Traduit le pouvoir **électro-attracteur** d'un atome lorsqu'il est engagé dans une liaison avec d'autres atomes. Echelle arbitraire proposée par Linus Pauling allant de 0 à 4.

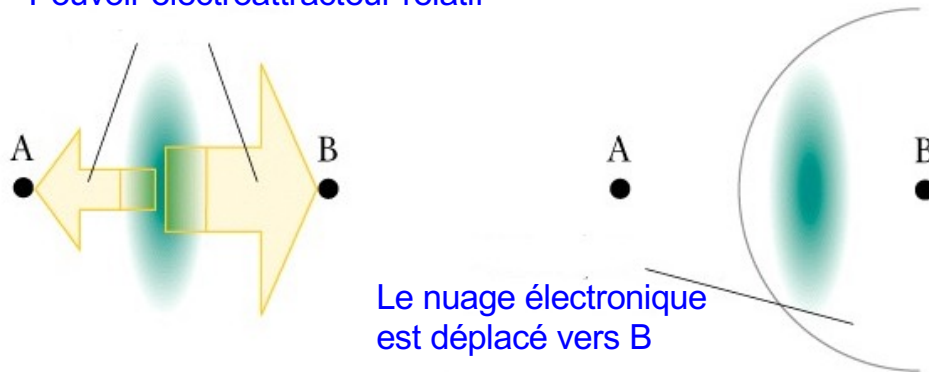


- Deux atomes d'électronégativités semblables partagent les électrons de façon égale dans la liaison.
- Lorsque les électronégativités sont très différentes, les électrons sont **délocalisés** sur l'atome le plus électronégatif de la liaison.

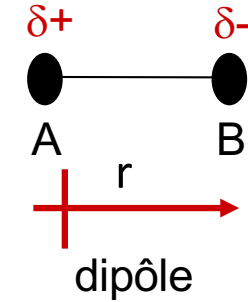
Polarité des liaisons

La force d'attraction d'un atome engagé dans une liaison est quantifiée par son **électronégativité**. L'atome ayant la plus grande électronégativité a tendance à tirer les électrons liants vers lui. La densité électronique est donc déplacée du milieu de la liaison vers l'atome le plus électronégatif.

Pouvoir électroattracteur relatif



$\delta+$ = atome le moins électronégatif
 $\delta-$ = atome le plus électronégatif

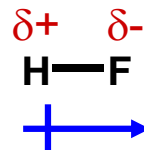


convention (chimie)
 dipôle orienté du + vers le -



$\Delta EN = 0$

Liaison non polaire



$\Delta EN = 3.98 - 2.2 = 1.78$

Liaison polaire

Moment dipolaire HF
 $\mu = r d$ [C m] = 1.9 Debye
 $1D = 3.34 \cdot 10^{-30}$ Cm

Liaisons chimiques

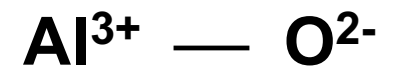
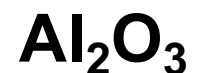
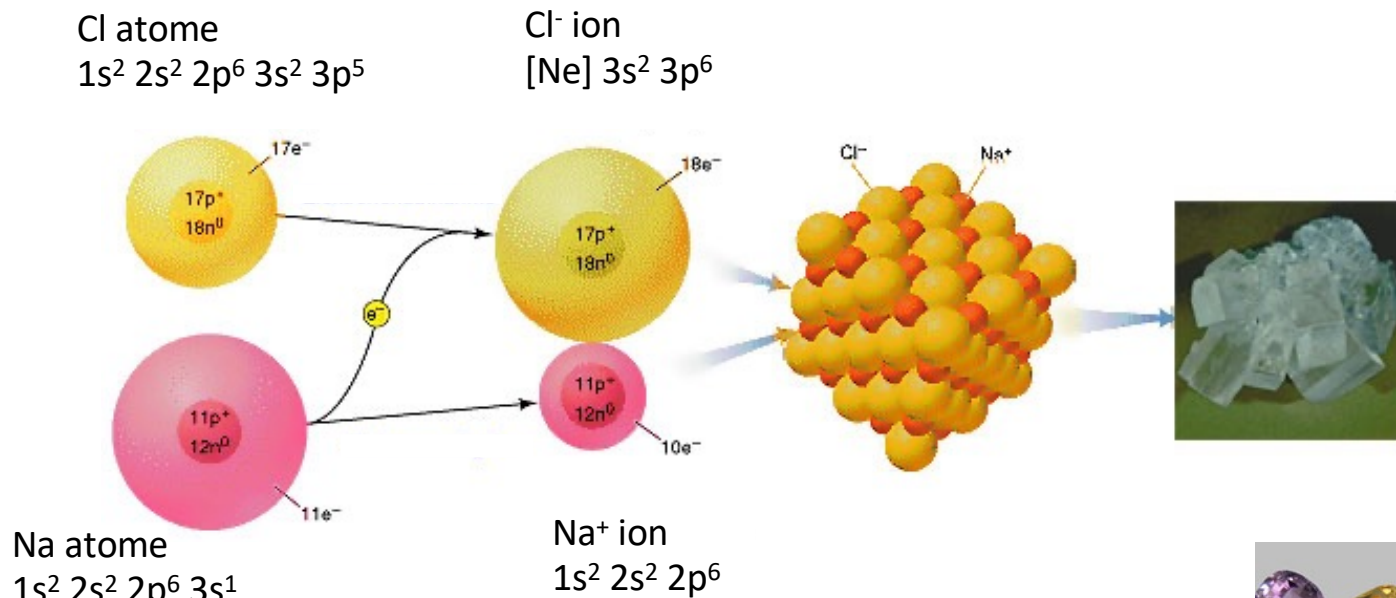
Mis en présence les uns avec les autres, les atomes peuvent échanger un certain nombre d'e⁻. On distingue 4 types de liaisons:

1. Ionique
2. Covalente
3. Métallique
4. Intermoléculaire (Van der Waals, Hydrogène)

1- Liaisons ioniques

C'est la liaison entre **deux ions** de signes opposés. Les électrons de l'atome chargé positivement vont vers l'atome chargé négativement.

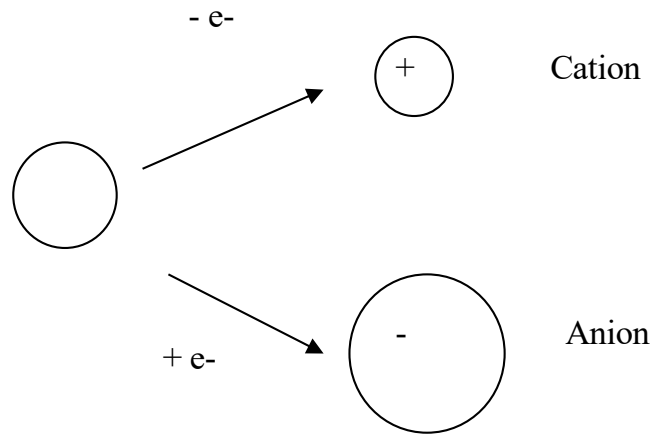
Grande différence d'électronégativité entre les atomes ($\Delta EN > 1.7$). La liaison est décrite par lois de l'attraction électrostatique.



Cours No 3.1

Rayon ionique

tailles des atomes et de leurs



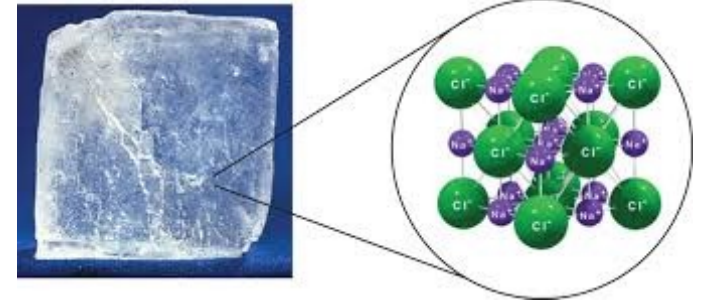
cations

anions

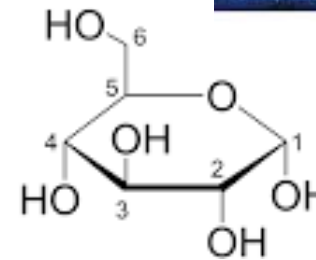
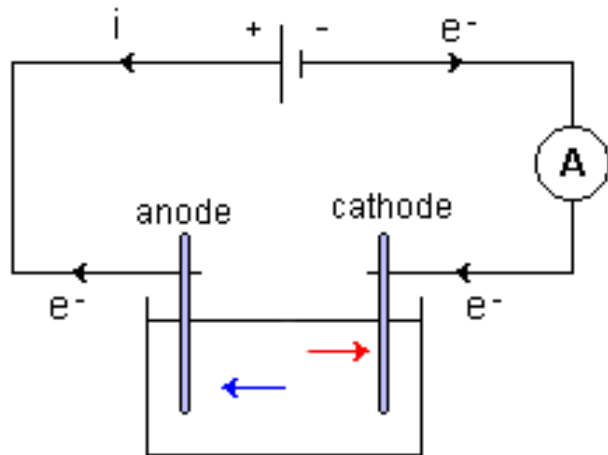
Group 1A		Group 2A		Group 3A		Group 6A		Group 7A	
Li ⁺	Li	Be ²⁺	Be	B ³⁺	B	O	O ²⁻	F	F ⁻
0.68	1.34	0.31	0.90	0.23	0.82	0.73	1.40	0.71	1.33
Na ⁺	Na	Mg ²⁺	Mg	Al ³⁺	Al	S	S ²⁻	Cl	Cl ⁻
0.97	1.54	0.66	1.30	0.51	1.18	1.02	1.84	0.99	1.81
K ⁺	K	Ca ²⁺	Ca	Ga ³⁺	Ga	Se	Se ²⁻	Br	Br ⁻
1.33	1.96	0.99	1.74	0.62	1.26	1.16	1.98	1.14	1.96
Rb ⁺	Rb	Sr ²⁺	Sr	In ³⁺	In	Te	Te ²⁻	I	I ⁻
1.47	2.11	1.13	1.92	0.81	1.44	1.35	2.21	1.33	2.20

Propriétés des composés ioniques

- ➔ Arrangements d'anions et de cations assemblés en **réseaux réguliers** pour former un système d'énergie minimale.
- ➔ Énergie de liaison forte, points de fusion élevés.
- ➔ Souvent: **Solubles** dans l'eau.
Insolubles dans les solvants organiques.
Conduisent l'électricité en solution aqueuse.



Expérience : conductibilité électrique des solutions

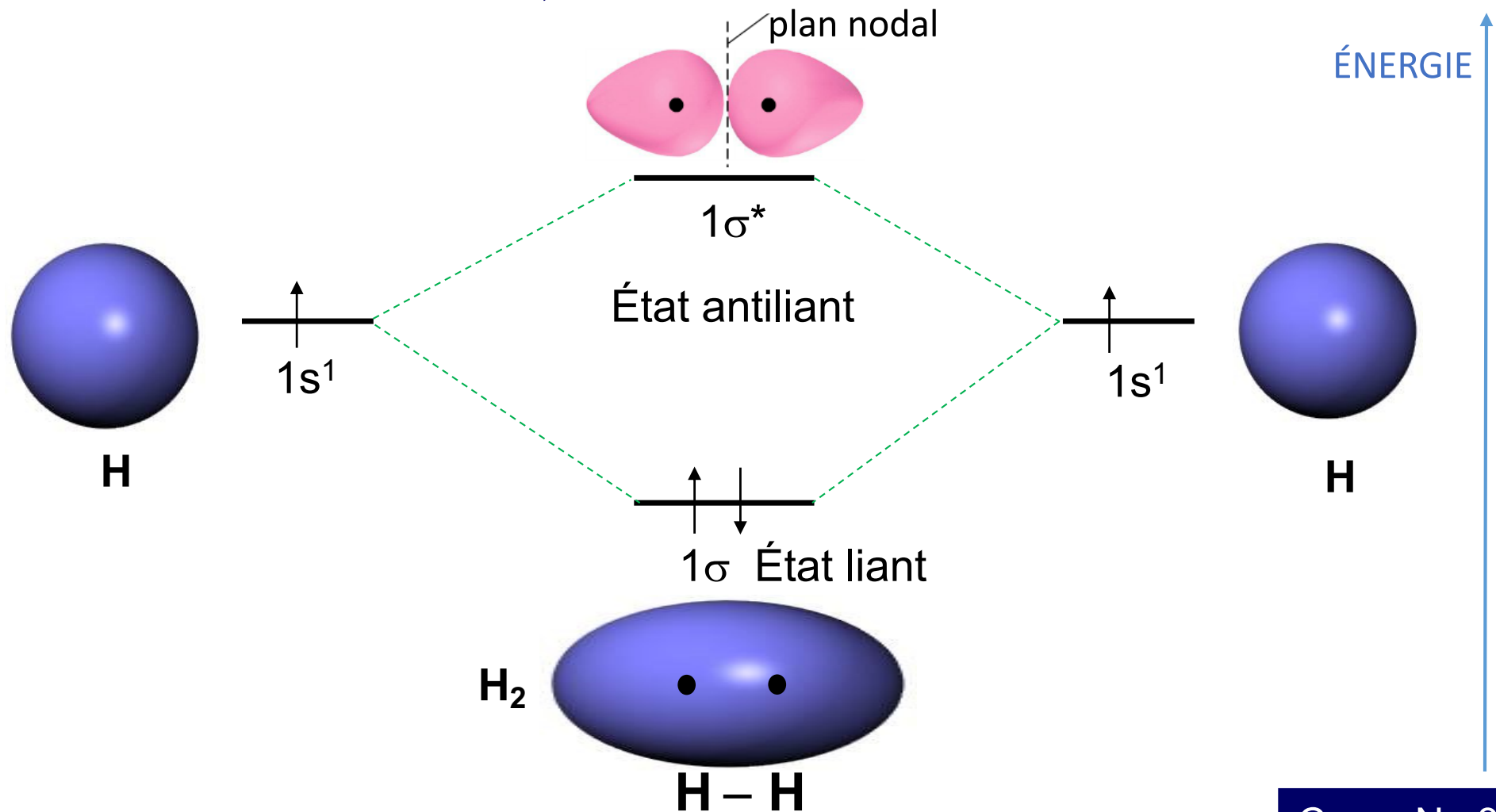


Glucose
Polaire mais non ionique

Les **anions** se déplacent vers **l'anode**, électrode reliée au pôle + du générateur.
Les **cations** se déplacent vers la **cathode**, électrode reliée au pôle - du générateur.
Dans les fils, les électrons conduisent le courant. En solution, les électrons sont absents et les porteurs de charge sont les cations et les anions.
Le sucre ne forme pas d'ions, donc le courant est nul.

2- Liaisons covalentes

Deux atomes de même nature, tels que H_2 ou O_2 , n'ont aucune raison de donner ou capter un e^- ; ils vont donc « mettre en commun » leurs électrons en **combinant leur orbitales**, en un état liant et un état antiliant.



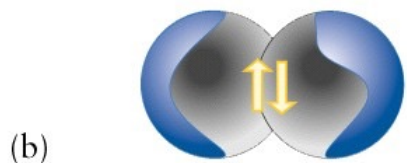
Orbitales moléculaires

La géométrie moléculaire est déterminée par l'orientation spatiale des orbitales atomiques qui prennent part aux liaisons.

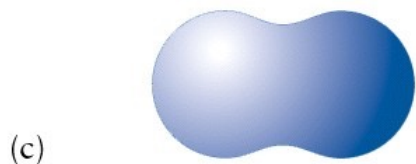
Formation d'une molécule de H₂



(a) Deux atomes d'hydrogène se rapprochent l'un de l'autre. Ils renferment chacun un électron dans l'orbitale 1s



(b) A une certaine distance, les orbitales commencent à se chevaucher : recouvrement des orbitales 1s. La région du recouvrement contient alors 2 électrons de spins opposés.

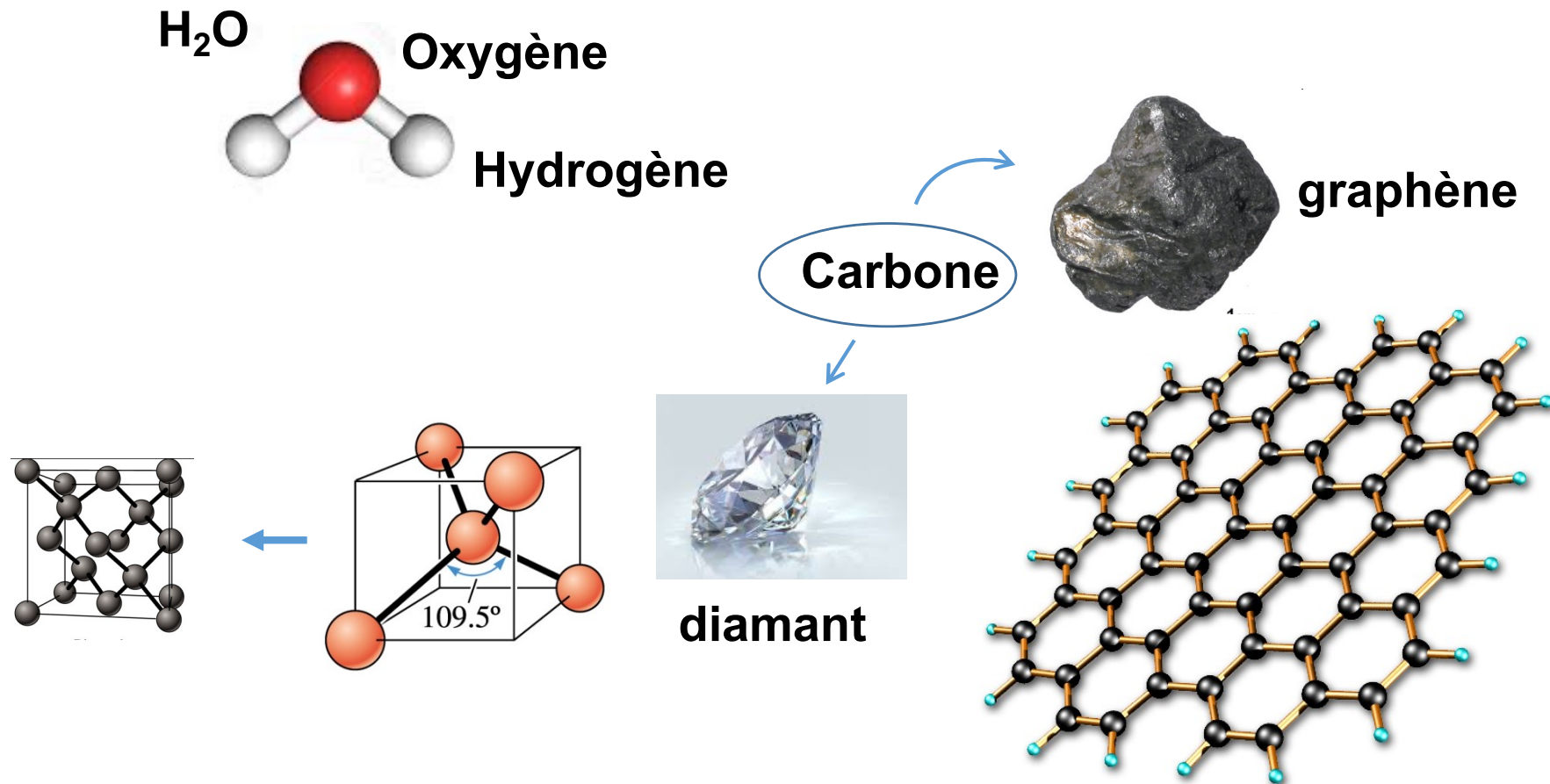


(c) Augmentation de la densité électronique dans la région située entre les 2 noyaux : maintient ensemble les 2 noyaux.

LES ÉLECTRONS CÉLIBATAIRES DES ATOMES PERMETTENT LA FORMATION DE LIAISONS CHIMIQUES

Liaisons covalentes

La liaison covalente existe aussi entre deux atomes possèdent des électronégativités voisines ($\Delta E < 1.7$). La paire d'électrons de liaison est alors attirée de façon pratiquement équivalente par l'un ou l'autre des deux atomes. Exemple: H_2O or CH_4



Cas du carbone

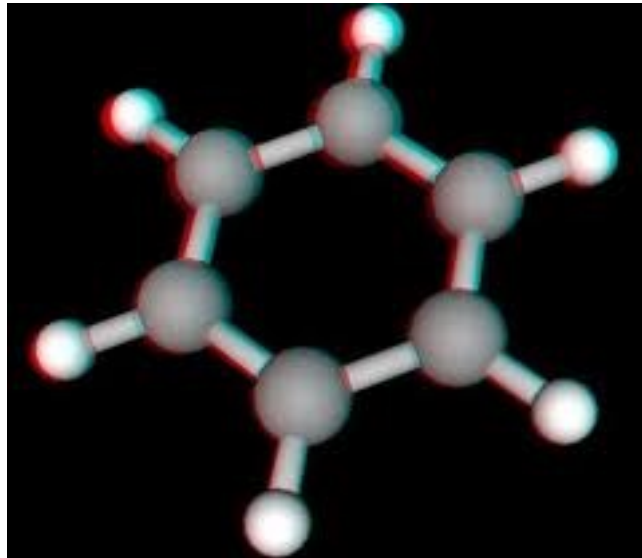
La liaison covalente intervient dans de nombreux composés organiques, tels que le méthane, l'éthylène, le benzène et tous les polymères.

Pour comprendre les liaisons du carbone, et donc la chimie organique, il faut parler de **l'hybridation des orbitales**

CH₄
méthane



C₆H₆
benzène

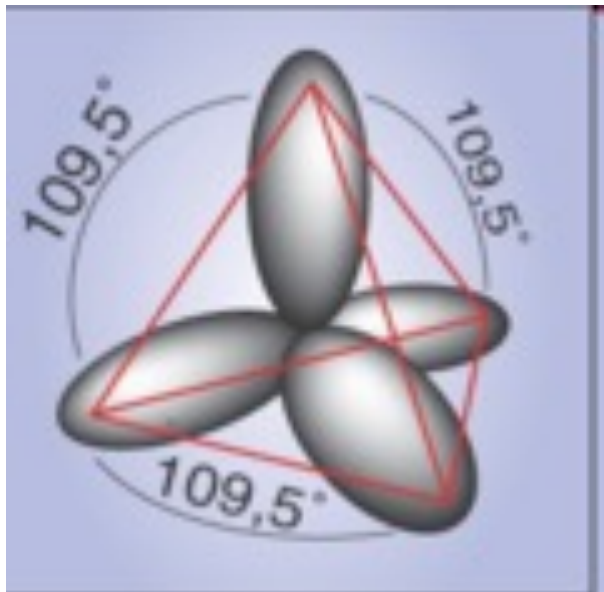
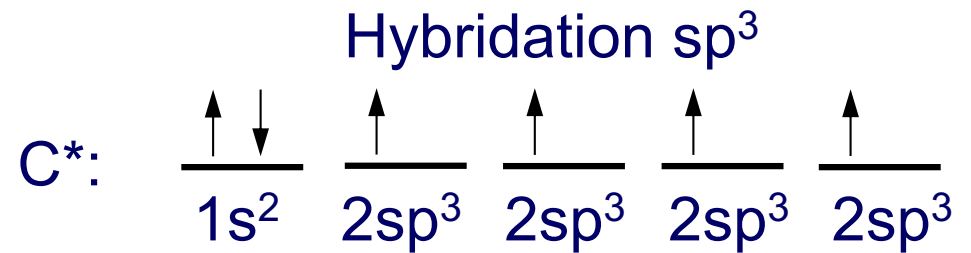
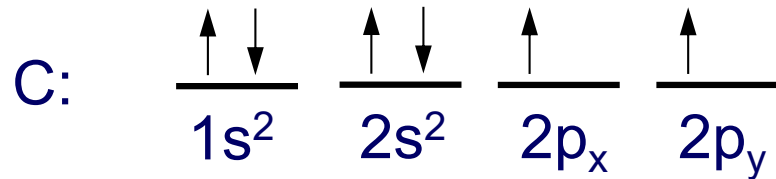


...- CH₂ - CH₂ - CH₂ -...
polyéthylène

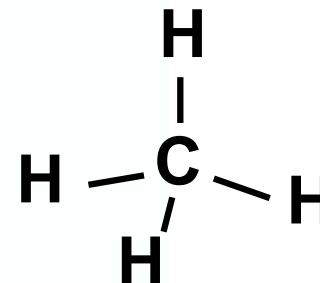
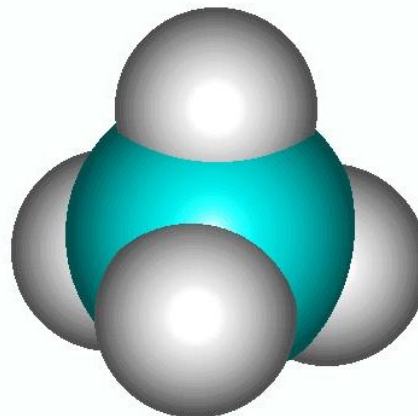


Hybridation du carbone

Plutôt que d'être bivalent dans une liaison en cédant ses 2 e- de l'orbitale 2p, le carbone ($1s^2 2s^2 2p^2$) lors de l'interaction avec ses voisins voit les orbitales des 2 e- 2s et des 2 e- 2p se combiner selon **4 orbitales sp^3**



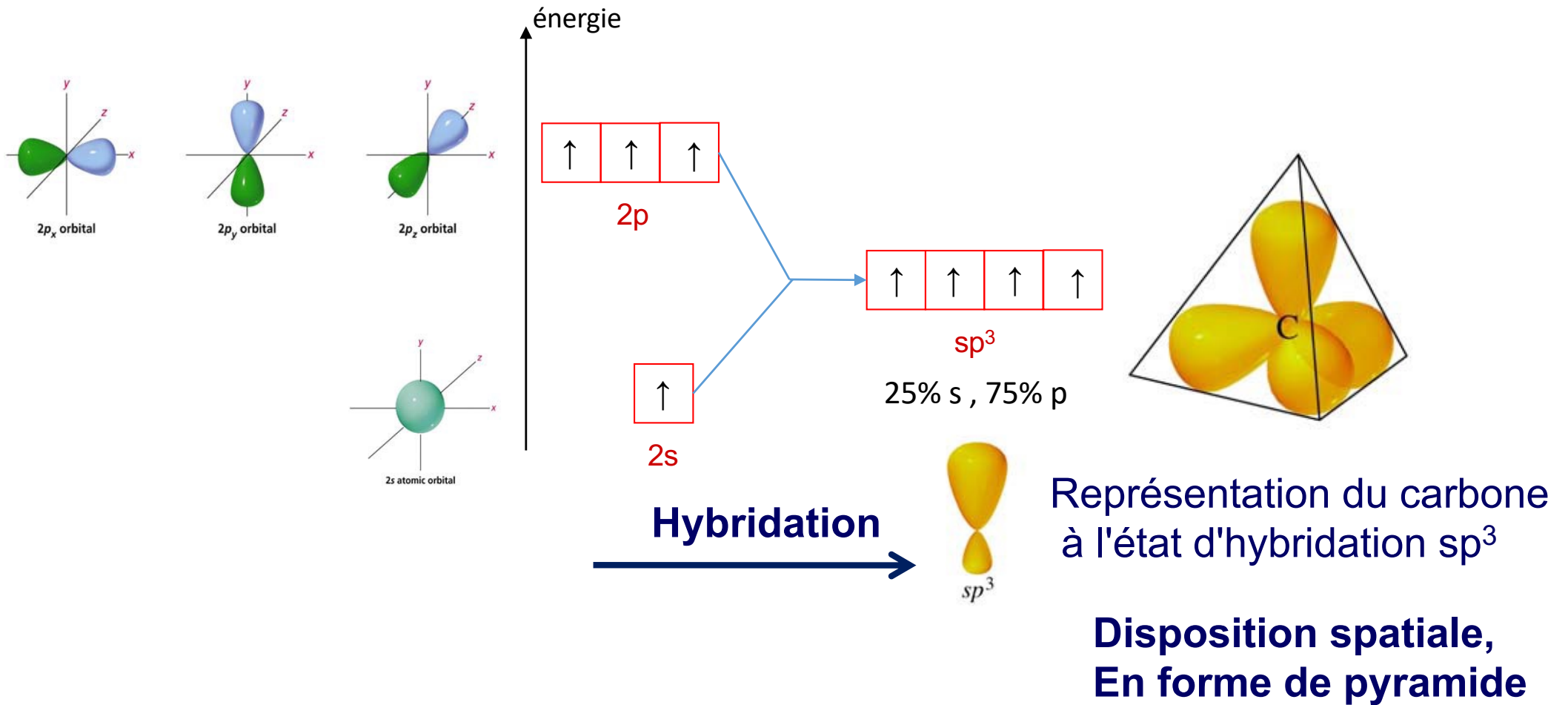
CH₄



diamant

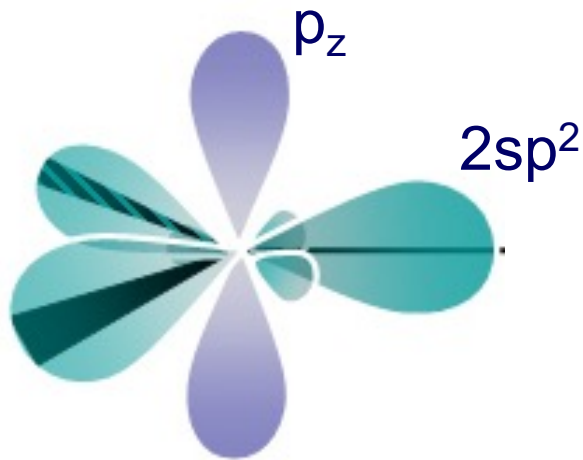
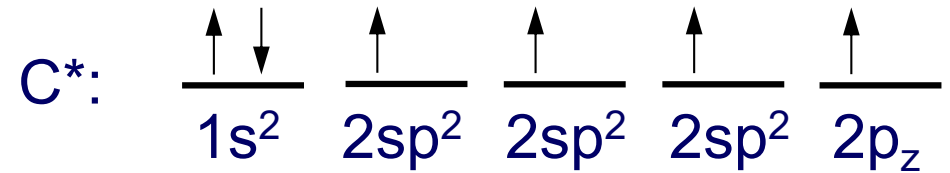


Hybridation sp^3 du carbone



Hybridation sp^2 du carbone

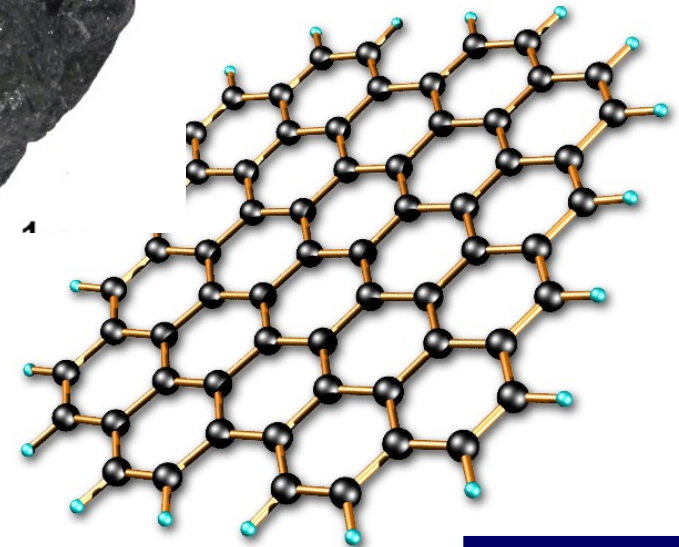
Le carbone peut aussi former des **liaisons sp^2** en combinant une orbitale 2s et 2 orbitales 2p, soit **sp^2** , comme dans la molécule d'éthylène C_2H_4 , le dernier e- se liant via la combinaison de la dernière orbitale 2p.



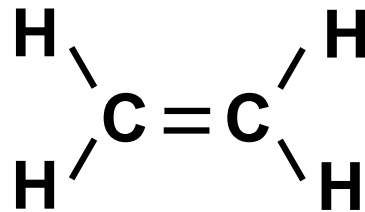
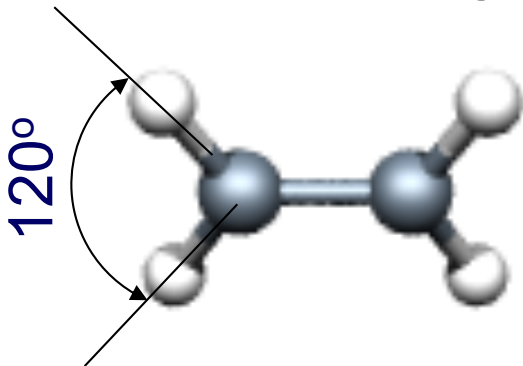
graphite



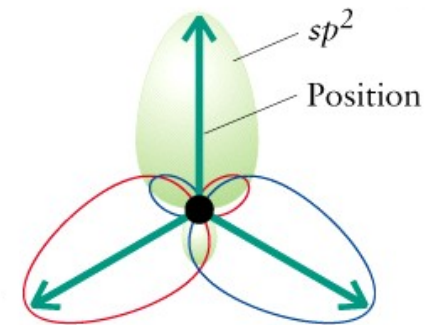
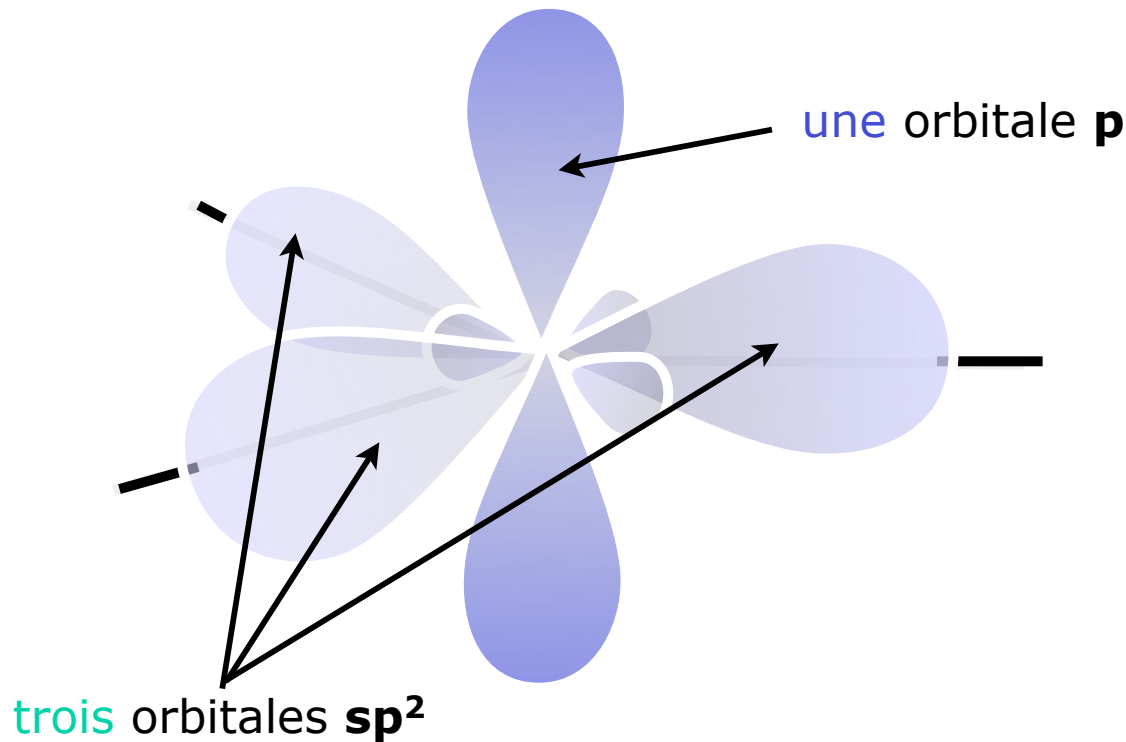
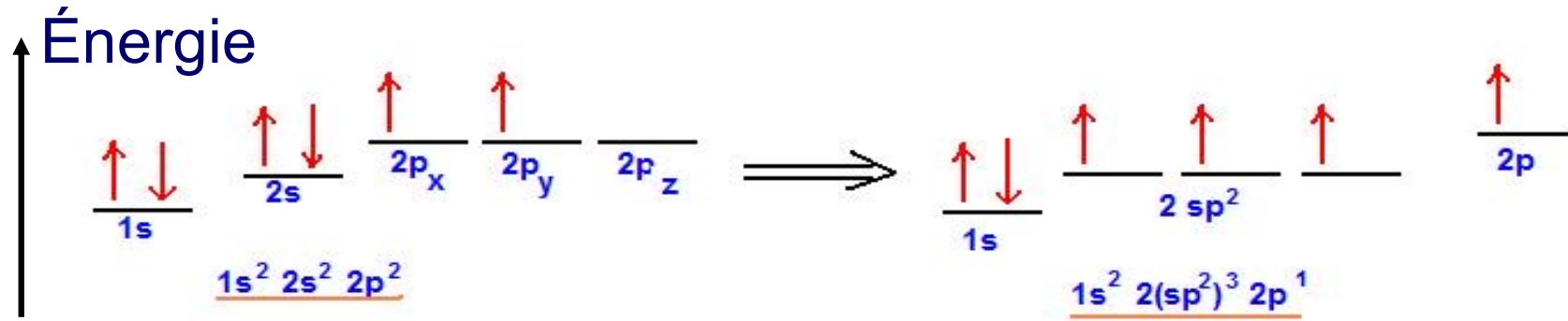
graphène



éthylène C_2H_4



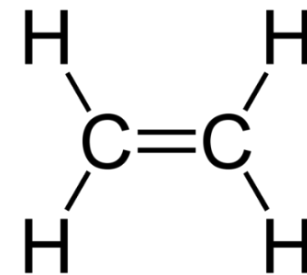
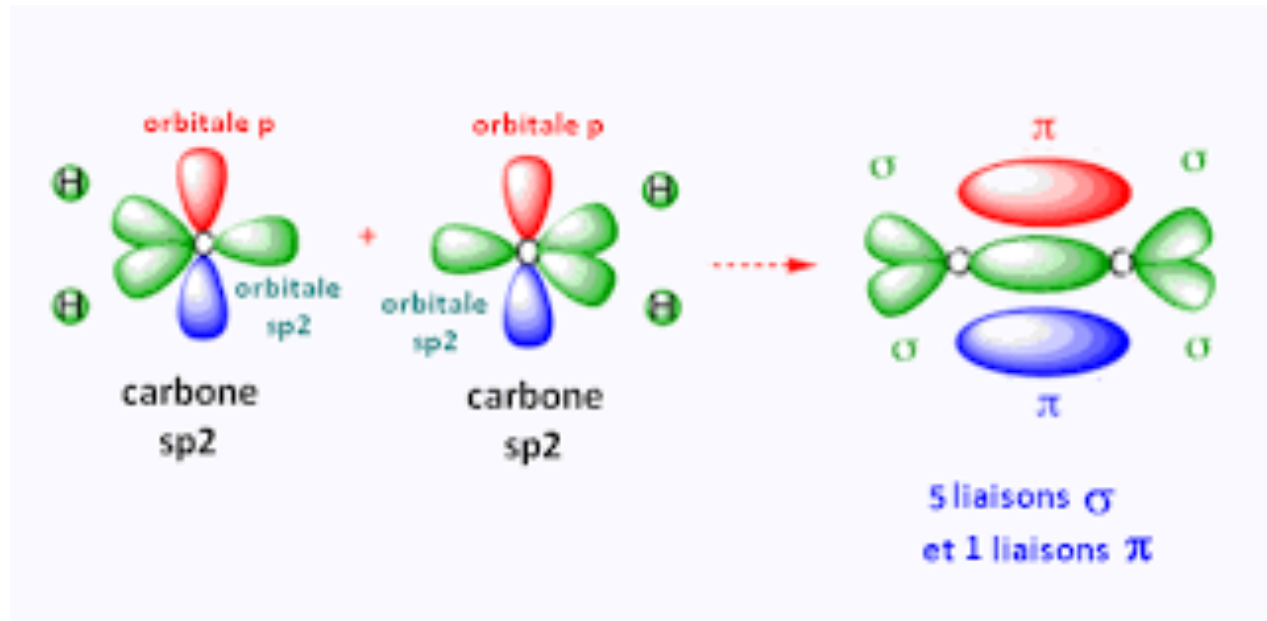
Hybridation sp^2 du carbone



Hybridation sp^2 du carbone, double liaison

Liaison σ : recouvrement axial des orbitales atomiques hybrides et/ou pures

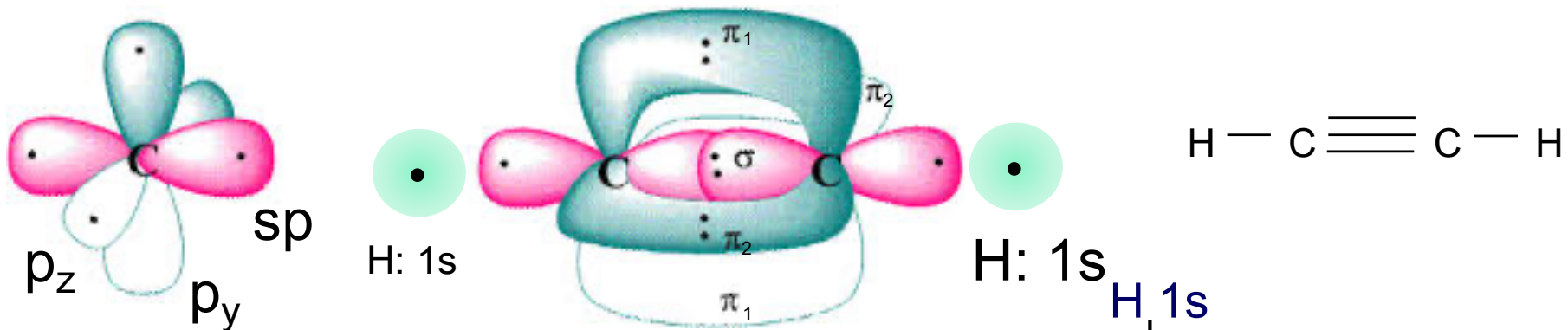
Liaison π : recouvrement latéral des orbitales p non hybridées



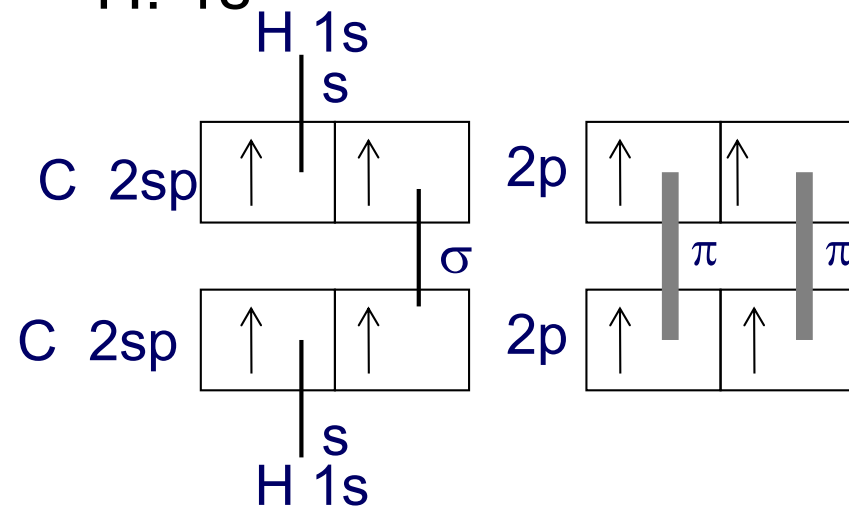
L'éthylène

- Chaque atome de carbone forme 4 liaisons : 3 σ (avec orbitales sp^2) et 1 π (avec orbitale p)
- Les 4 liaisons C-H et la liaison C-C sont dans le même plan (géométrie plane)
- la liaison π supprime la rotation (molécule rigide)

Hybridation sp du carbone: triple liaison



Hybridation du carbone : sp

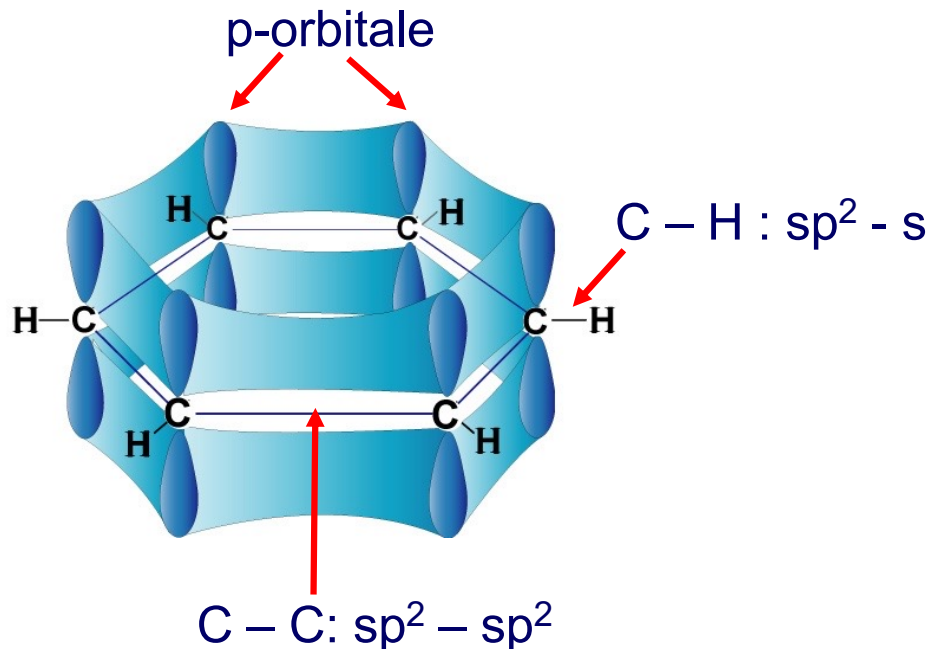


- 2 orbitales sp par atome de carbone; 1 liaison (σ) C-H + 1 liaison (σ) C-C
- 2 orbitales p non hybridées , 2 liaisons π

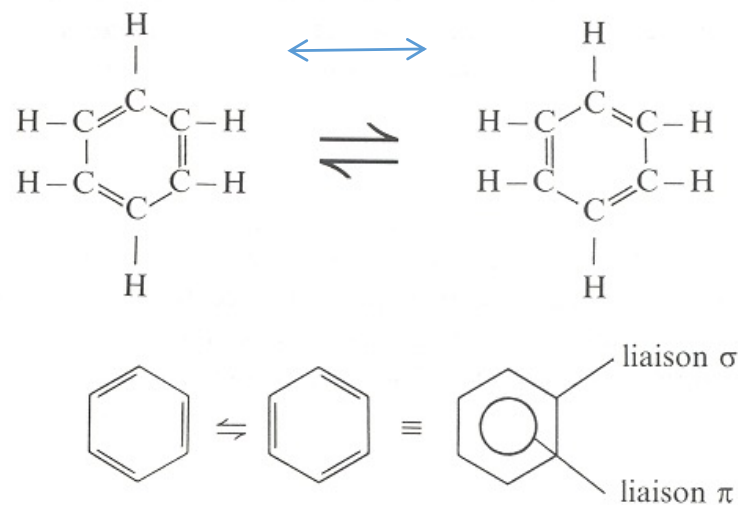
Molécule linéaire: Les 2 liaisons π suppriment la rotation (molécule rigide)

Liaison délocalisée: le benzène

Pour la molécule du benzène les orbitales 2p étant en dehors du plan constitué par les atomes, elles peuvent interagir librement, ce qui conduit à la délocalisation des électrons : chaque électron n'est pas rattaché spécifiquement à un atome ou une liaison, mais est délocalisé sur tout l'anneau, renforçant chacune des liaisons de manière équivalente.



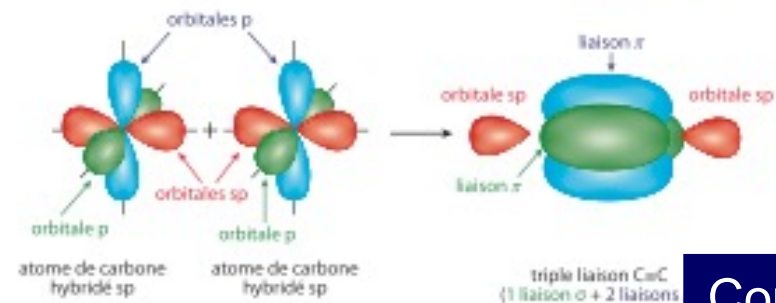
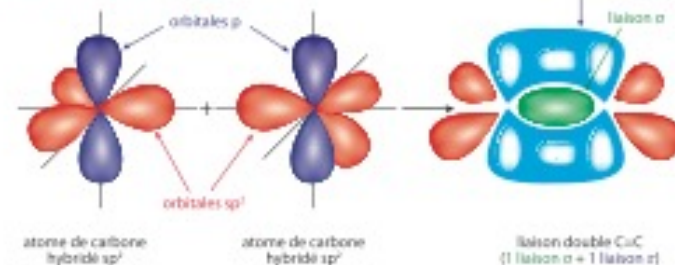
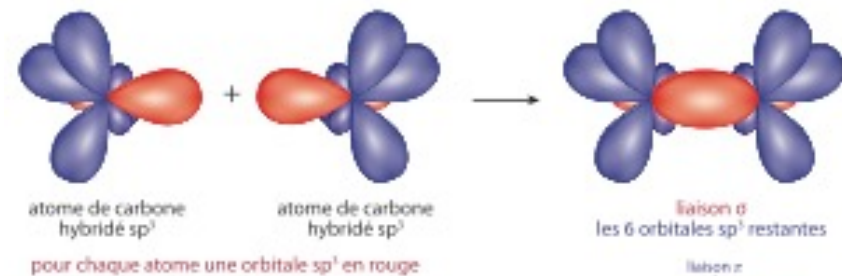
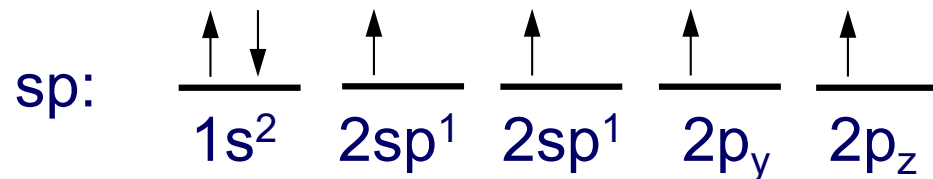
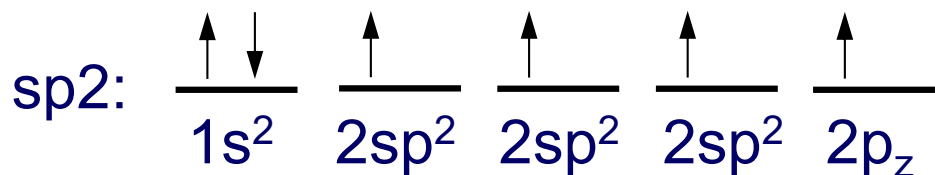
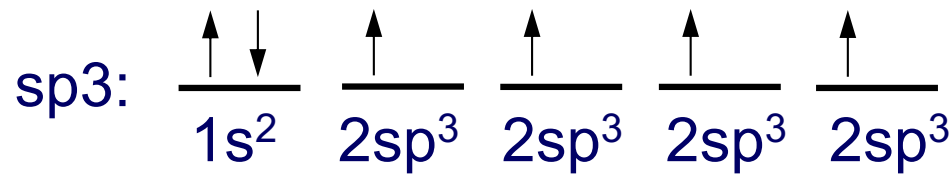
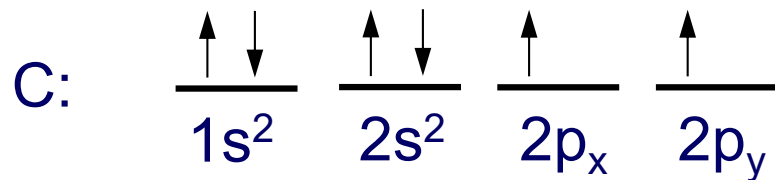
Résonance entre les 2 configurations



(structure de Kekulé)

Résumé: Hybridation du carbone

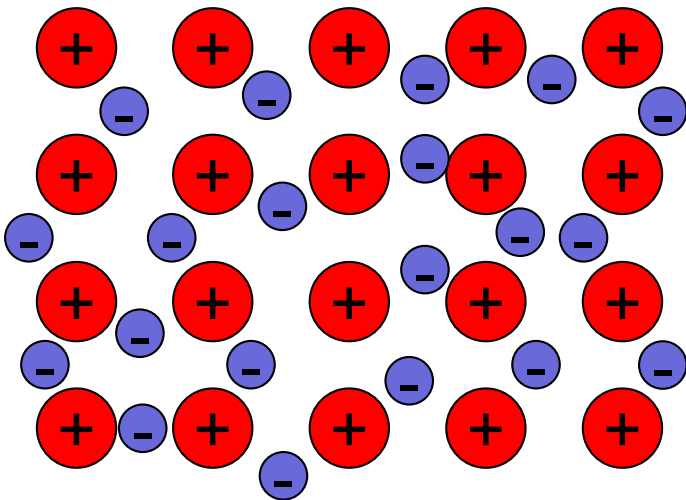
Au total, 3 types d'hybridation:



3- Liaisons métalliques

La plupart des éléments à l'état natif sont des **métaux**. Dans ce cas, les ions positifs sont noyés dans un bain d'e⁻ délocalisés. Ceux-ci assurent la bonne conductivité électrique de ce type de matériau.

Partage d'électrons de valence entre tous les atomes dans un métal.



Au



Cu



Al



Liaison métallique

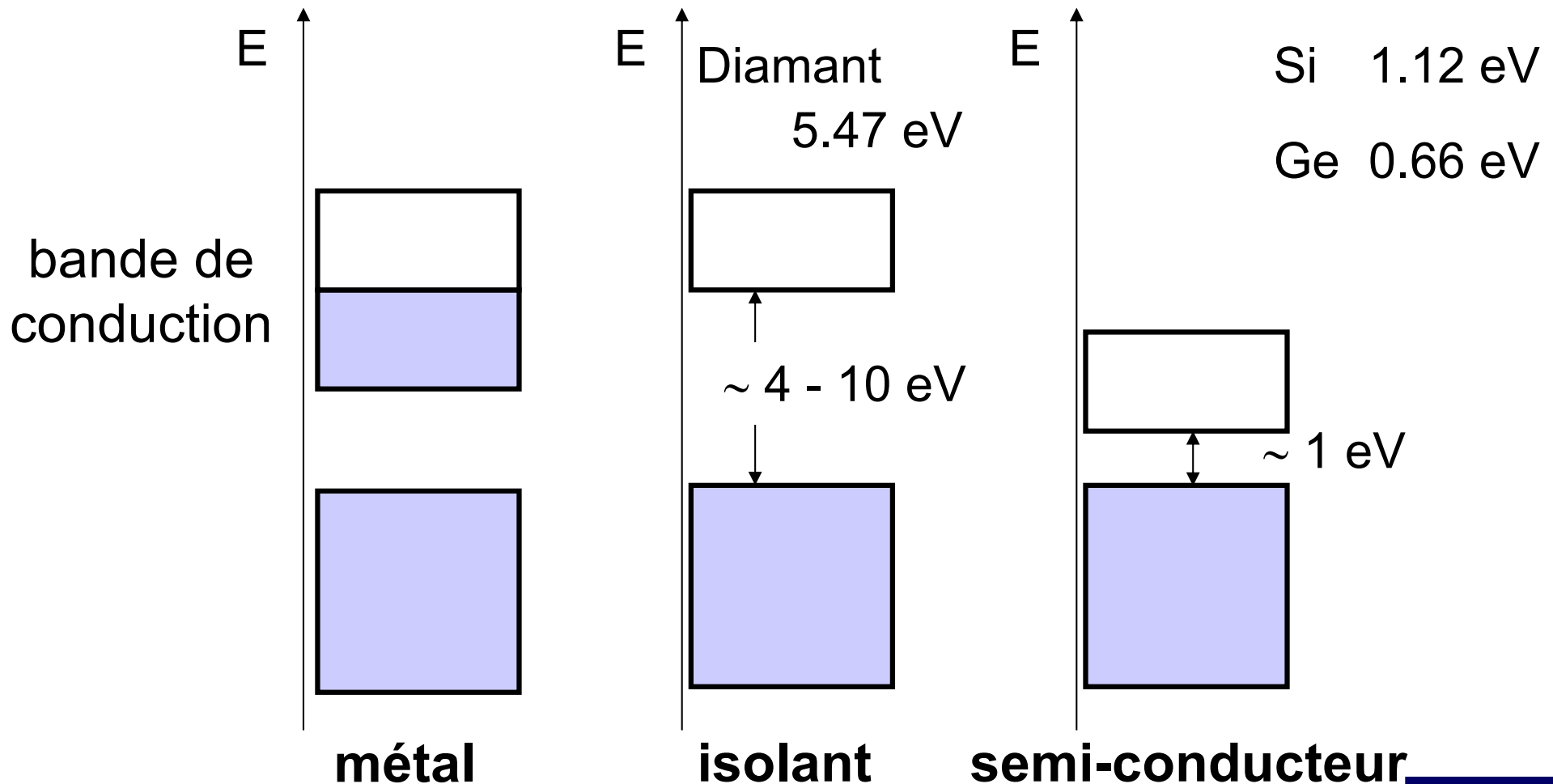


Periodic table of the elements

group	1*	2											13	14	15	16	17	18											
1*	Ia**	IIa											IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	0											
1	H																	He											
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne											
3	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18											
			IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb			Ib	IIb	Al	Si	P	S	Cl	Ar											
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr											
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe											
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn											
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cp	113 *** (Uut)	114 *** (Uuq)	115 *** (Uup)	116 *** (Uuh)		118 *** (Uuo)											
lanthanide series	6															58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
																Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
actinide series	7															90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
																Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Influence sur la conductivité

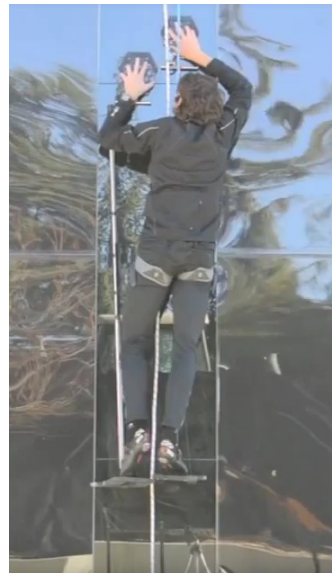
Dans un solide, l'ensemble des orbitales des e^- se combinent pour donner des **niveaux d'énergie quasi-continus**, formant des **bandes d'énergie**. On distingue alors:



4- Liaisons intermoléculaires (faibles)

Les forces intermoléculaires sont plus faibles que les liaisons intramoléculaires mais elles déterminent les propriétés physiques macroscopiques des liquides et des solides (1-40 KJ/mole). Elles sont de plusieurs natures:

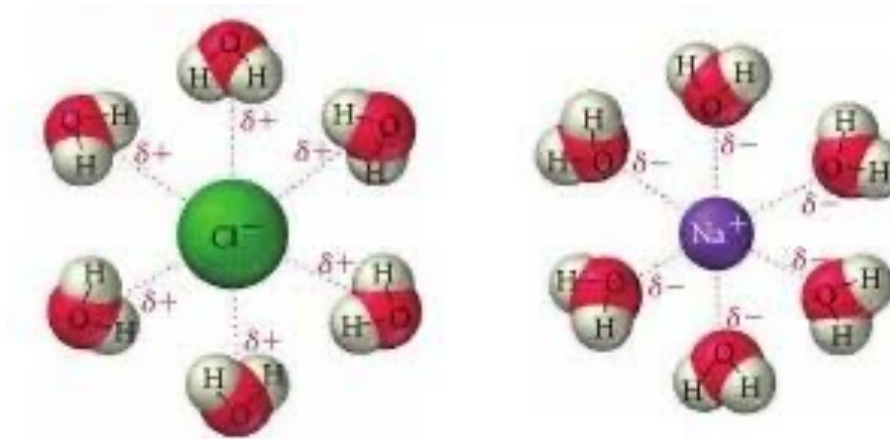
- Les forces ion – dipôle
- Les forces dipôle – dipôle
- Les forces de London
- La liaison hydrogène



Type	Present in	Molecular perspective	Strength
Dispersion	All molecules and atoms		
Dipole-dipole	Polar molecules		
Hydrogen bonding	Molecules containing H bonded to F, O, or N		
Ion-dipole	Mixtures of ionic compounds and polar compounds		

Les forces ion-dipôle

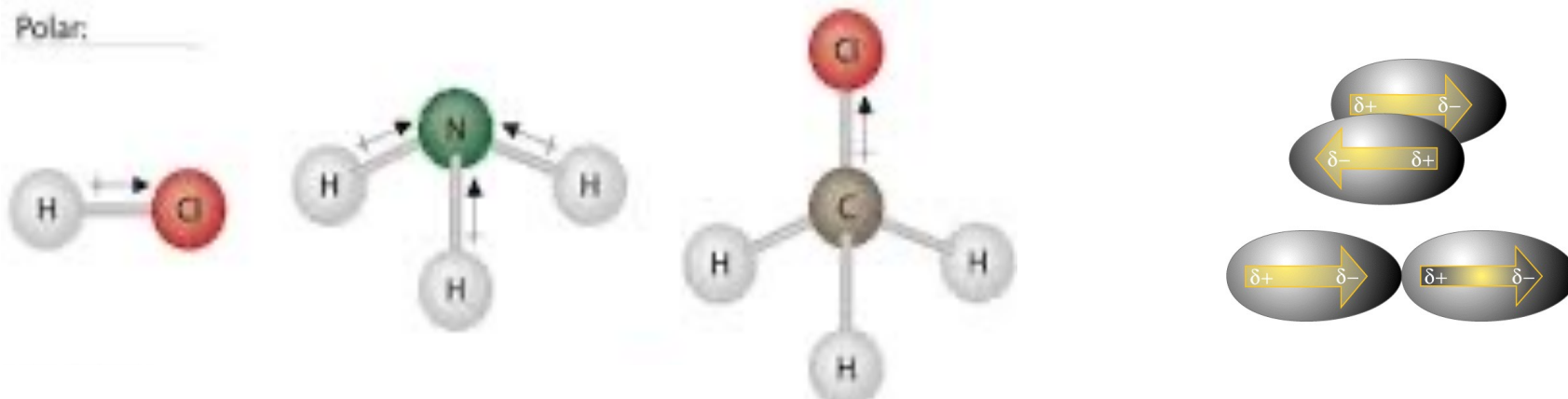
Les interactions ion - dipôle déterminent la solubilité des sels dans l'eau. Elles sont fortes pour les petits ions très chargés; les composés des petits cations très chargés sont donc souvent hydratés.



Les forces dipôle-dipôle

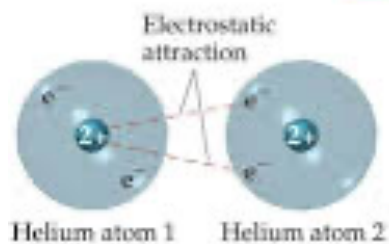
Ces forces interviennent dans des molécules polaires et résultent des interactions entre les charges partielles permanentes de leurs dipôles électriques.

Polar: _____



Les forces de London

L'interaction de London provient de l'attraction entre des dipôles instantanés sur des molécules voisines et agit entre tous les types de molécules: sa force augmente avec le nombre d'électrons de la molécule et elle s'ajoute à toute interaction dipôle – dipôle. Les molécules polaires attirent également les molécules apolaires par de faibles interactions dipôle – dipôle induit.

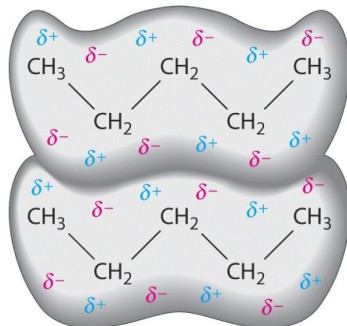
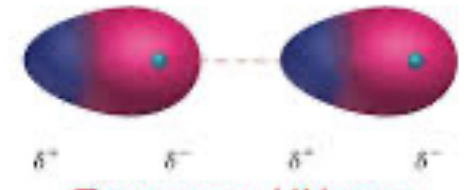


distribution uniforme des électrons

La fluctuation rapide de la répartition électronique donne un dipôle instantané



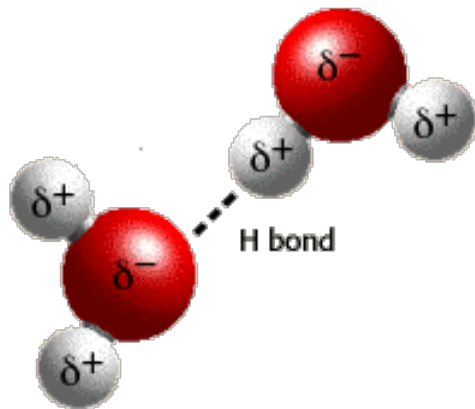
Les dipôles instantanés s'attirent mutuellement



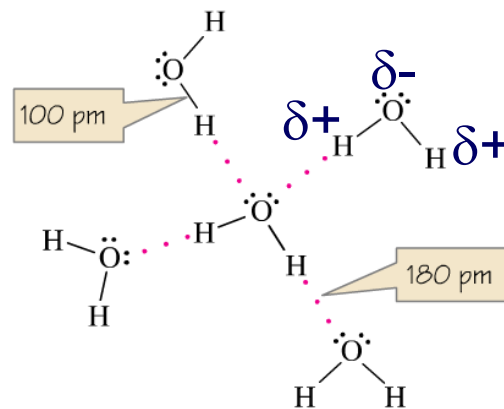
Les nuages électroniques des molécules interagissent pour créer de petites charges partielles de signe opposé. La distribution de charge change continuellement au fur et à mesure que les mouvements électroniques se corrèlent.

La liaison hydrogène

Une liaison hydrogène est formée par un atome d'hydrogène placé entre deux atomes très électronégatifs. Seuls les atomes F, O et N sont suffisamment électronégatifs pour qu'une telle liaison se forme.

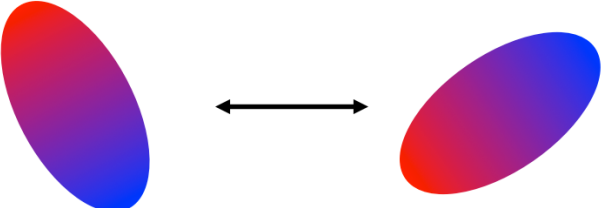
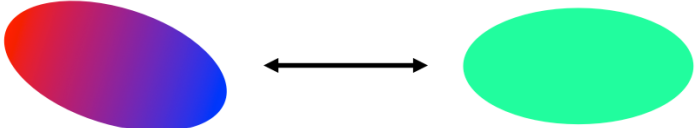
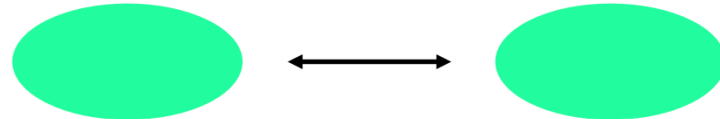


Chaque molécule d'eau peut faire 4 ponts hydrogène



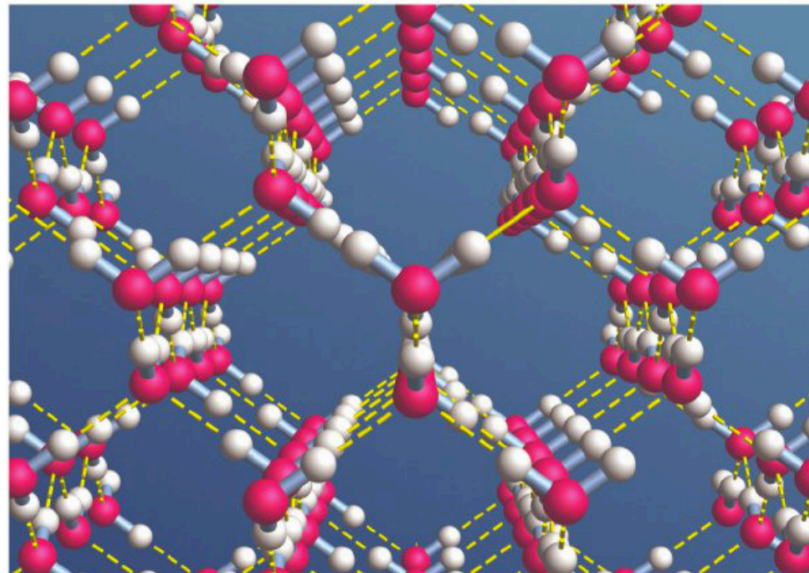
Comparaison des liaisons faibles

avec C-C (344 kJ/mol)

					
dipôle H ₂ O		dipôle H ₂ O		dipôle - dipôle	10
				cas spécial:	
				liaison hydrogène	50
					
dipôle H ₂ O		dipôle induit CH ₄		dipôle - dipôle induit	1-10
					
dipôle instantané CH ₄		dipôle instantané CH ₄		dipôle instantané - dipôle instantané	1
				forces de London= Forces de dispersion	
				Interaction van der Waals	

Cas de l'eau

Les forces intermoléculaires (dipôle/dipôle, ponts hydrogène) influencent les propriétés de l'eau.



1. Point d'ébullition élevé
2. Densité plus élevée dans la phase liquide que dans la phase solide. La structure de la glace est rigide et ouverte. Si la glace fond, des molécules d'eau liquide peuvent pénétrer dans la structure et la densifier.
3. Si on augmente la pression, on favorise la rupture des ponts hydrogène, et on liquéfie localement la glace (possibilité de patiner)

Récapitulatif liaisons chimiques

- **Liaison ionique:** des e^- sont transférés d'un atome à l'autre: caractère non directionnel, très fortes.
- **Liaison covalente:** des e^- sont "partagés" entre atomes: elles sont directionnelles, atomes d'électronégativité proche.
- **Liaison métallique:** un bain d' e^- baigne des ions $+$: non directionnelle, n'a de sens qu'au niveau du solide. La majorité des matériaux à l'état natif forment des liaisons métalliques.
- **L'hybridation des orbitales du Carbone** notamment permet d'expliquer les liaisons trivalentes et tétravalentes observées dans le graphite, le diamant, ou les polymères. sp^3 tétraèdre (CH_4), sp^2 3 liaisons dans le plan (C_2H_6), sp linéaire (C_2H_4)
- **La théorie des bandes permet de parler en terme d'état d'énergie des électrons dans le solide**, prenant en compte le potentiel de tous les atomes (on la reverra au cours 13).
- **Des liaisons faibles (moins de environ 40 kJ/mol, pont hydrogène, van der Waals) lient des molécules entre elles.** De nature électrostatique, elles sont très influentes dans les polymères.

A retenir du cours d'aujourd'hui

- *Savoir calculer les niveaux d'énergies*
- *Savoir retrouver les remplissages des orbitales électroniques à partir du nombre Z d'un élément ou de sa place dans le tableau périodique. Savoir ce que sont les nombres quantiques et apprendre à les manipuler.*
- *Savoir lire le tableau périodique et y retrouver les éléments.*

Pour la prochaine fois

- *Lire le chapitre 6 et 7 du livre de Hill chimie générale pour plus d'infos sur les liaisons chimiques.*