

Génie mécanique

Partie I: Cours No 3.1
Liaisons chimiques

V.Michaud

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

EPFL

Table des matières

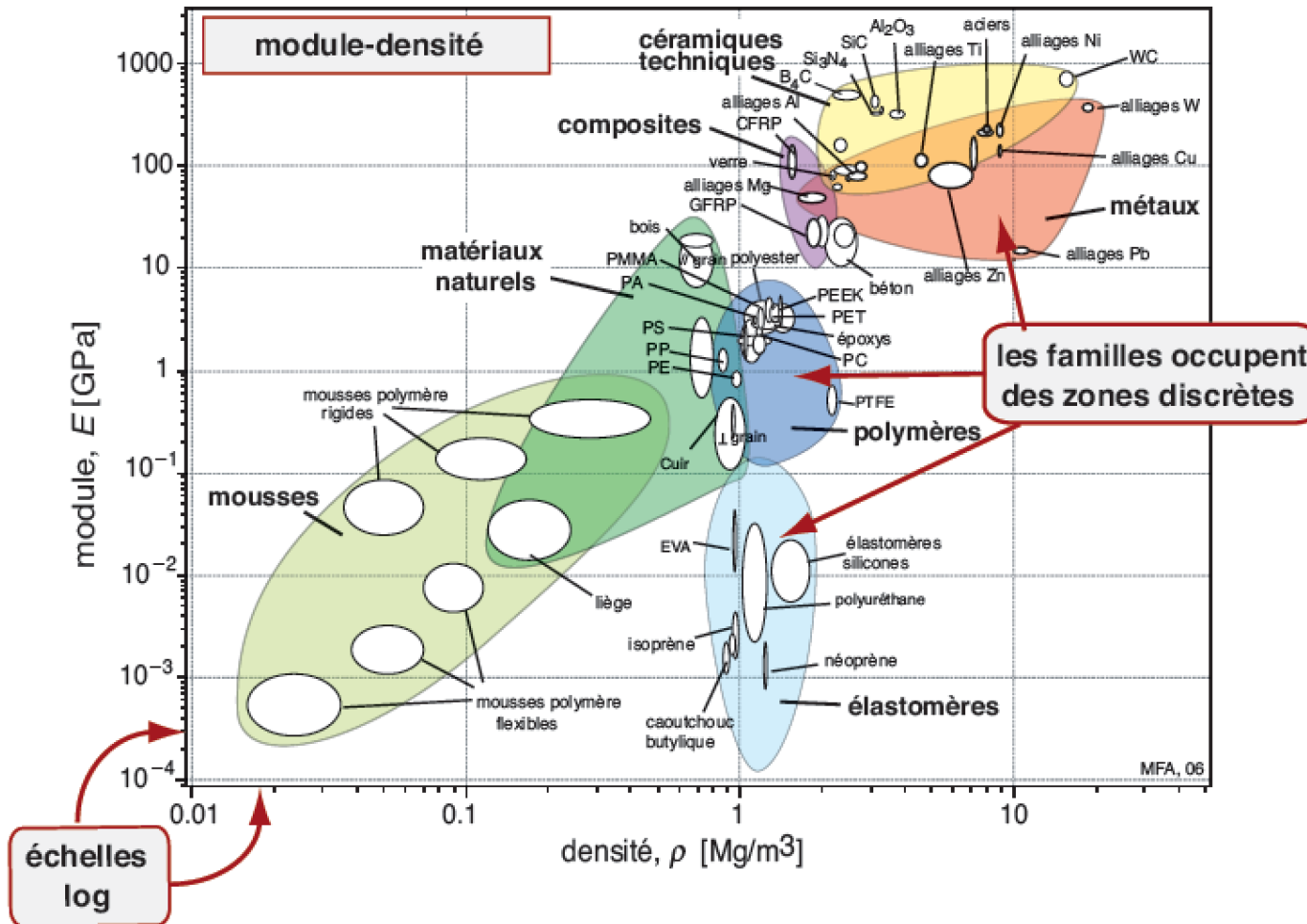
- Le potentiel de Lennard Jones
- Les liaisons atomiques
 1. Ionique
 2. Covalente
 3. Métallique
 4. Intermoléculaire (Van der Waals, Hydrogène)

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.

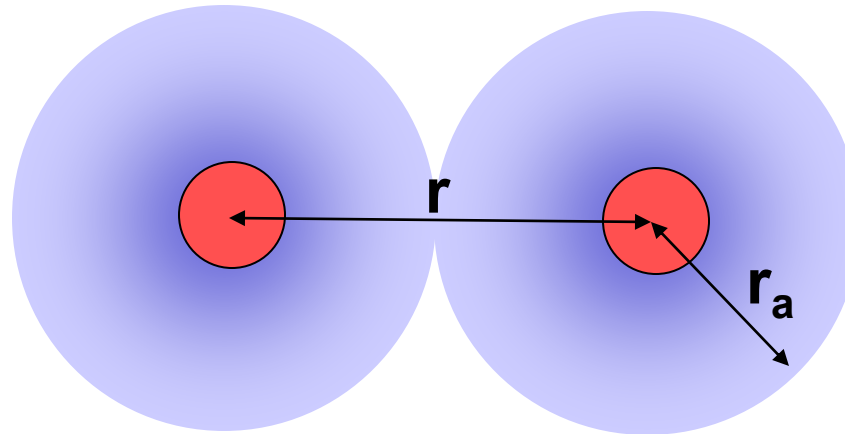
Les propriétés des matériaux

Choix des matériaux



Rappel: Liaisons entre les atomes

Un modèle simple d'interaction entre atomes consiste à prendre un **potentiel d'interaction**, qui considère les deux effets d'attraction et de répulsion.



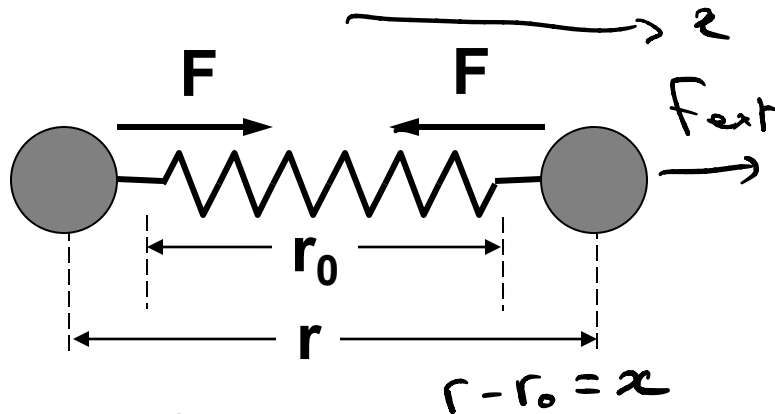
Répulsion:
noyaux/noyaux
électrons /électrons

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.

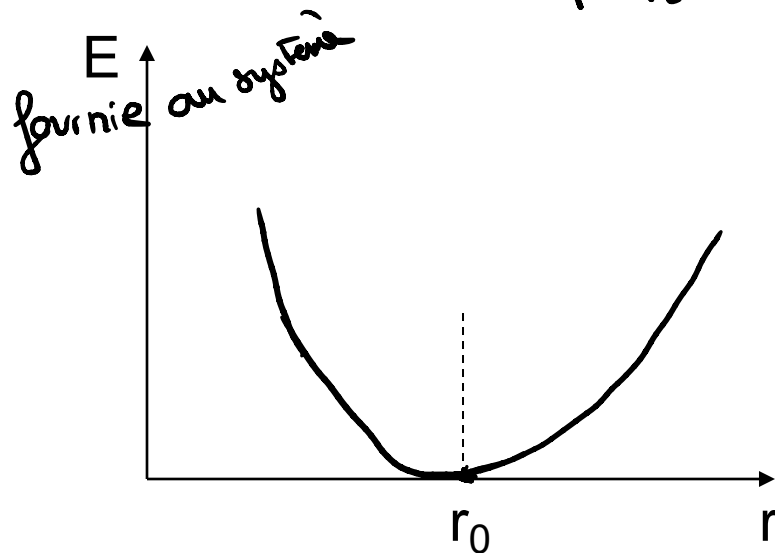
Rappel: Liaisons entre les atomes

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



$$F_{int} = -k \cdot x$$

\uparrow
raideur
du ressort



$$\delta W = \delta F_x dx \rightarrow [N \cdot m] = [J]$$

$$W_{int} = \int F dx = \int -kx dx = -k \frac{x^2}{2}$$

$$W_{ext} = -W_{int} = k \frac{x^2}{2} \rightarrow E$$

Rappel: Relation entre force, travail et énergie

$$\text{Travail } W = F_x d$$

$\text{N.m} \quad \quad \quad \text{N} \quad \text{m}$

Variation d'énergie potentielle entre 2 états $E_1 \rightarrow E_2$

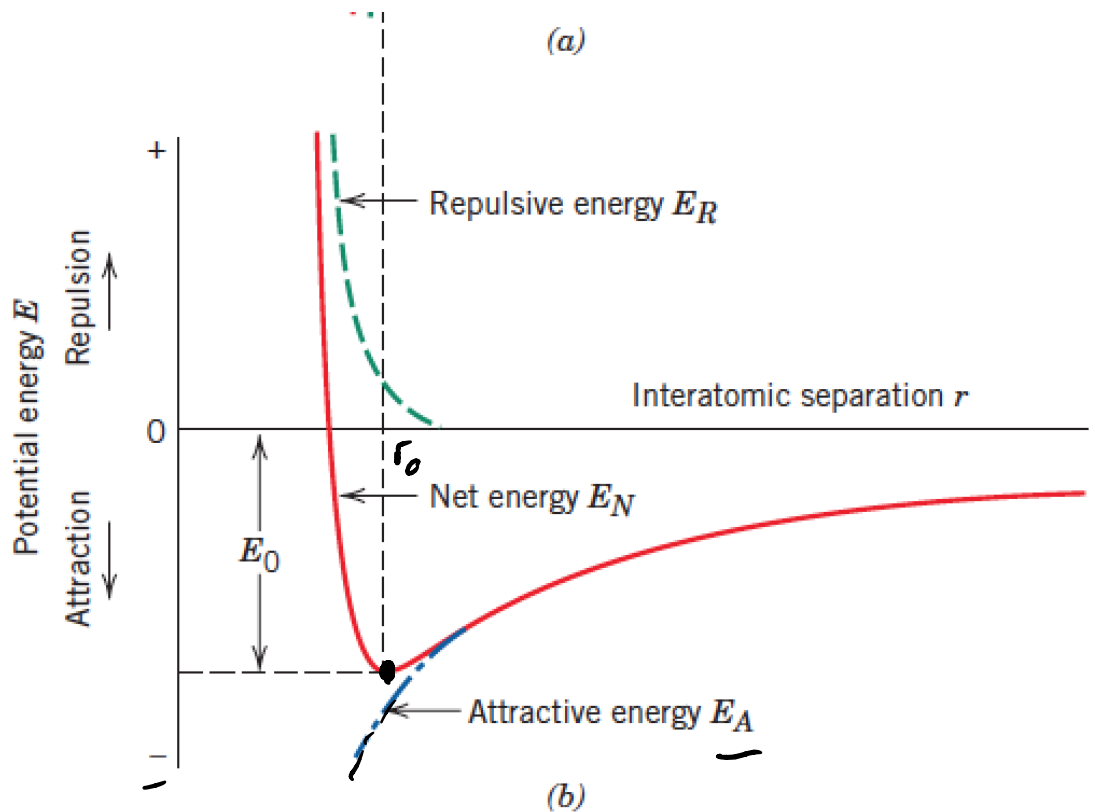
$$\underline{\underline{\Delta E}} = E_2 - E_1 = W_{1 \rightarrow 2} = \int F_{\text{ext}} dx$$

$$\underline{\underline{E_1 \rightarrow E_2}} \quad W_{1 \rightarrow 2} = \int dW = \int F dx$$

$$F_{\text{ext}} = \underline{\underline{\frac{dE}{dx}}}$$

Potentiel de Lennard Jones

Energie potentielle entre 2 atomes distants d'une valeur r



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

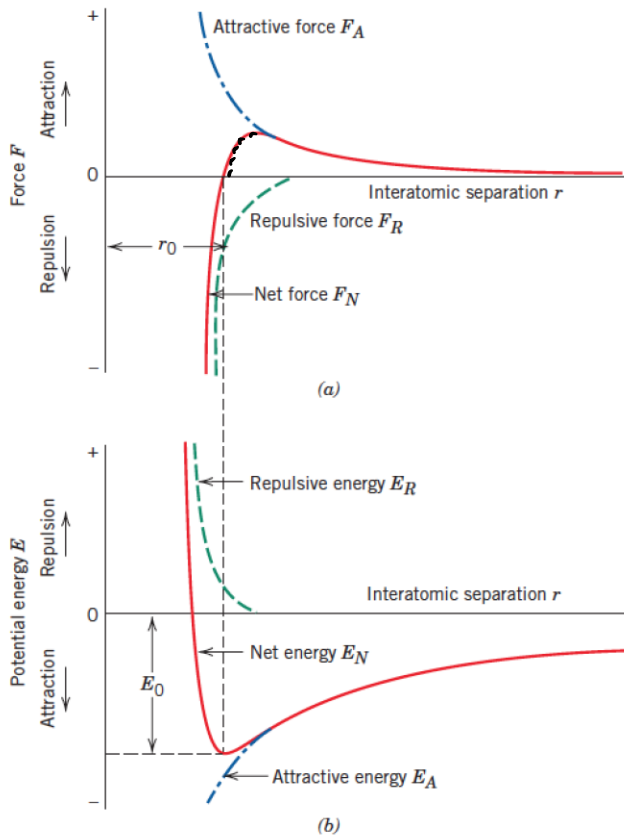
$$\underline{r = r_0} \quad E_0 = \epsilon_0 [1 - 2]$$

$$E_0 = -\epsilon_0$$

$$r \rightarrow \infty \quad E \rightarrow 0$$

Potentiel de Lennard Jones

- Entre 2 atomes: forces d'attraction et de répulsion, simulée par le potentiel de Lennard Jones, E



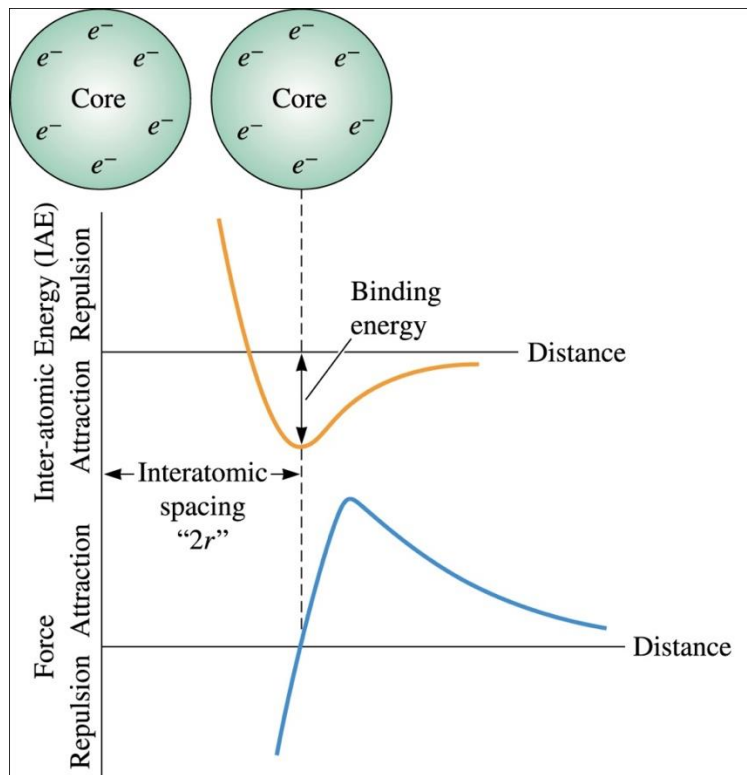
$$E = \epsilon_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

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

- 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!

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.

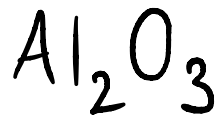
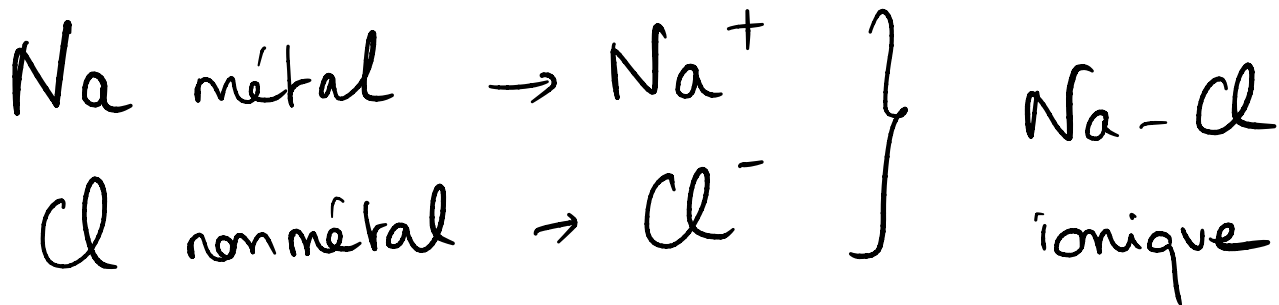
$$\Delta H_r = \Delta H_{\text{casser liaisons}} + \Delta H_{\text{former liaisons}}$$



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**.



Métaux et non-métaux

Période	IA	IIA		III A - VIII A										IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B													
	H	Li	Be	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
1	H																															He
2		Li	Be																					B	C	N	O	F			Ne	
3		Na	Mg																					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	**	**	**		**		**															

* Lanthanides	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
† Actinides	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

** Le nom n'a pas encore été attribué.

Rôle des électrons de valence

- ▶ Combinaison **non métaux – non métaux**: les atomes liés partagent un ou plusieurs doublets d'électrons de valence et forment des **liaisons covalentes**.

Anecdote...Le corps humain est approximativement 98.5% consisté de six éléments : L'**oxygène** (65% en poids), **carbone** (18%), **hydrogène** (10%), **azote** (3%), calcium (1.5%), et **phosphore** (1%). Encore cinq éléments composent environ 0,85% de la masse restante : **soufre**, **potassium**, sodium, **chlore**, et magnésium.

Rôle des électrons de valence

- ▶ 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). Valable pour non-métaux, métaux alcalins et alcalino-terreux des blocs s et p.

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

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



Règle du duet
(doublet)

Autres éléments (sauf métaux de transition)

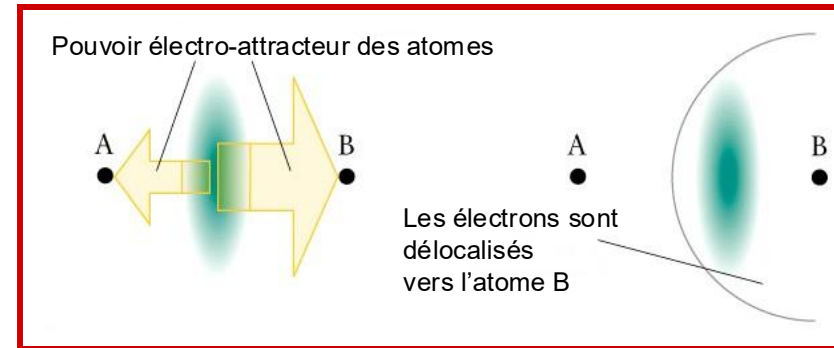
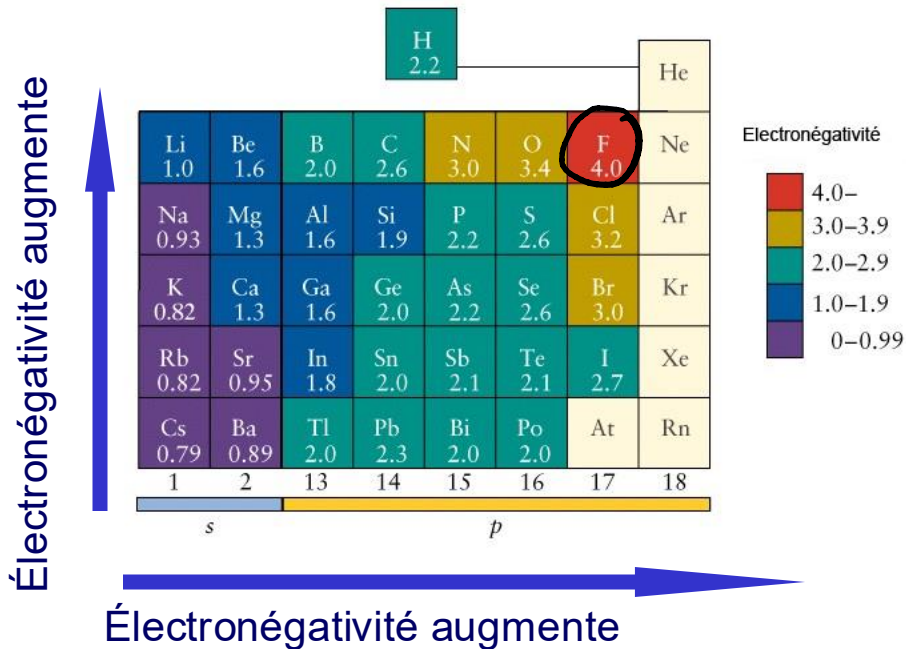
Prennent la configuration électronique
des autres gaz nobles ns^2np^6

Règle de l'octet



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.

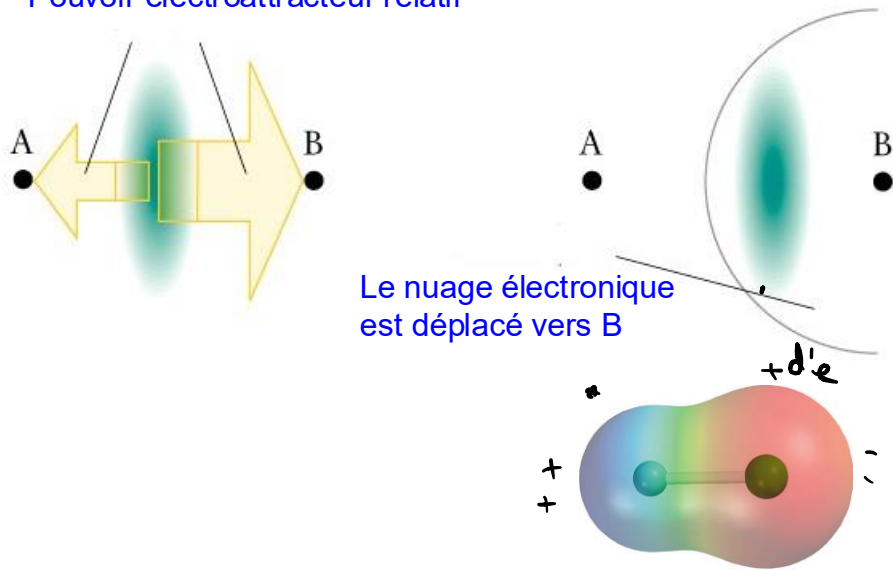


$$F \text{ le + électronégatif} = 4$$

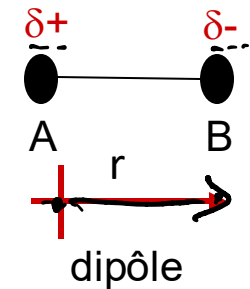
Polarité des liaisons

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.

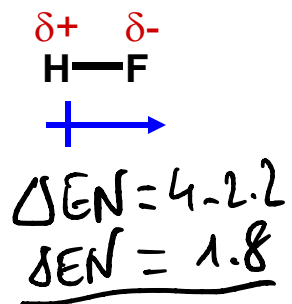
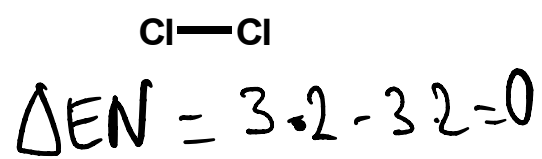
Pouvoir électroattracteur relatif



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



convention (chimie)
 dipôle orienté du + vers le -



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

Liaisons chimiques

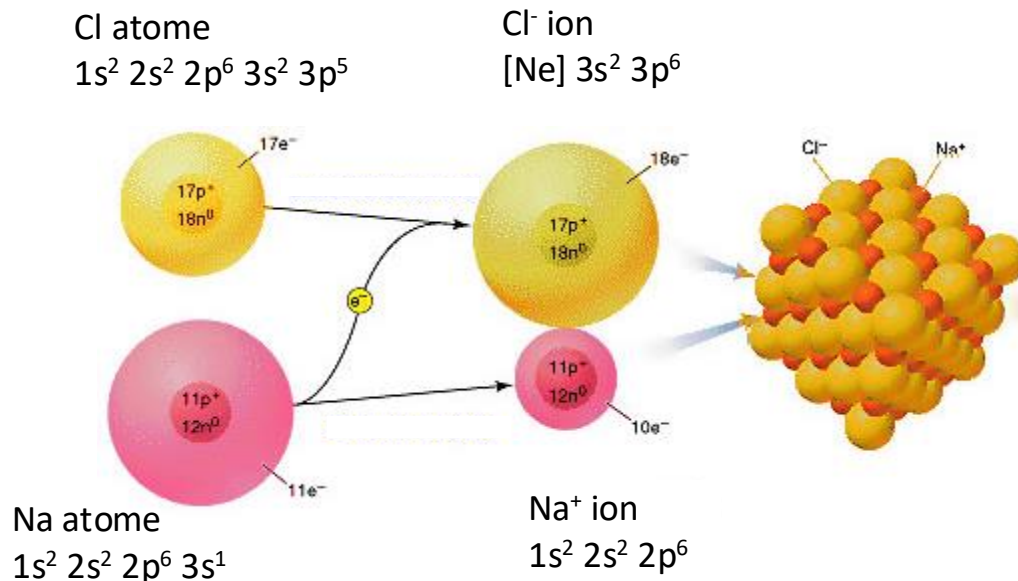
Mis en présence les uns avec les autres, les atomes peuvent échanger un certain nombre d'e⁻. On distingue 4 types de liaisons:

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

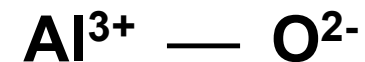
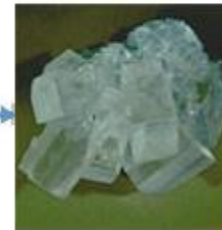
1- Liaisons ioniques

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.

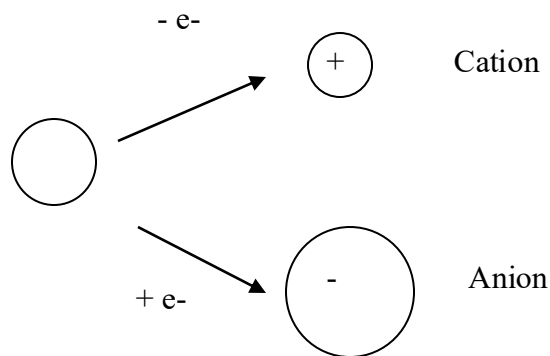


↳ anion ↔ négatif
↳ cation ↔ positif



Rayon ionique

tailles des atomes et de leurs



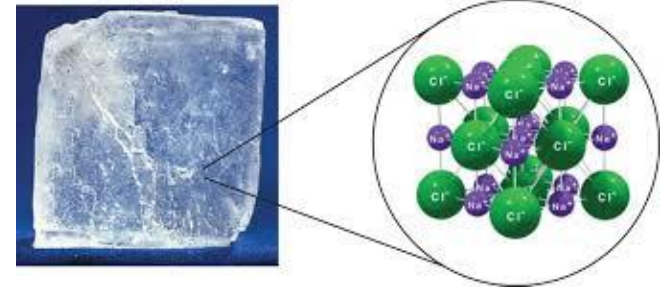
cations

anions

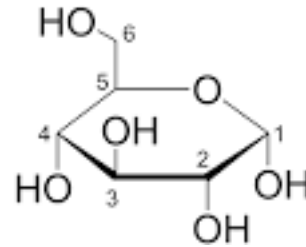
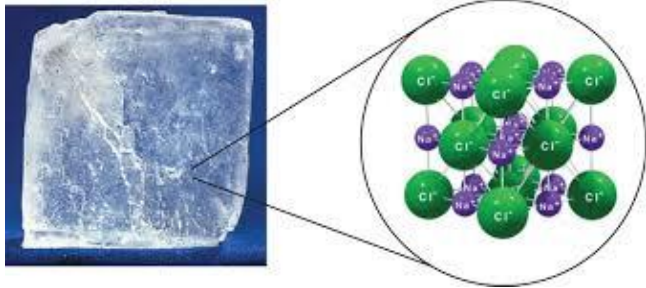
Group 1A		Group 2A		Group 3A		Group 6A		Group 7A	
Li ⁺	Li	Be ²⁺	Be	B ³⁺	B	O	O ²⁻	F	F ⁻
0.68	1.34	0.31	0.90	0.23	0.82	0.73	1.40	0.71	1.33
Na ⁺	Na	Mg ²⁺	Mg	Al ³⁺	Al	S	S ²⁻	Cl	Cl ⁻
0.97	1.54	0.66	1.30	0.51	1.18	1.02	1.84	0.99	1.81
K ⁺	K	Ca ²⁺	Ca	Ga ³⁺	Ga	Se	Se ²⁻	Br	Br ⁻
1.33	1.96	0.99	1.74	0.62	1.26	1.16	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.
- ➔ Liaison **non-directionnelle**, attraction électrostatique mais pas de direction préférentielle, les atomes vont s'arranger pour minimiser l'énergie autour d'eux.
- ➔ Énergie de liaison forte, points de fusion élevés.
- ➔ Souvent: **Solubles** dans l'eau.
Insolubles dans les solvants organiques.
Conduisent l'électricité en solution aqueuse.

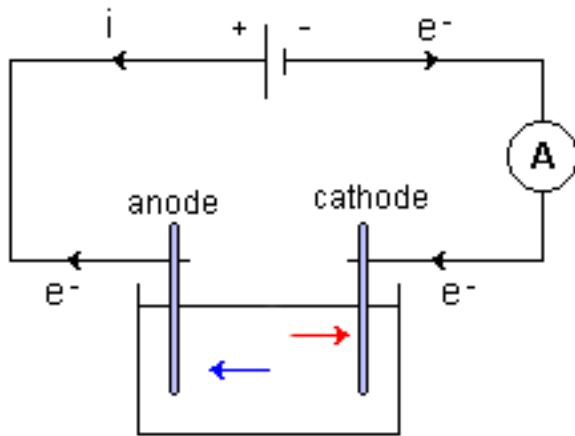


Propriétés des composés ioniques



Glucose
Polaire mais non ionique

Expérience : conductibilité électrique des solutions



Les **anions** se déplacent vers l'**anode**, électrode reliée au pôle + du générateur.

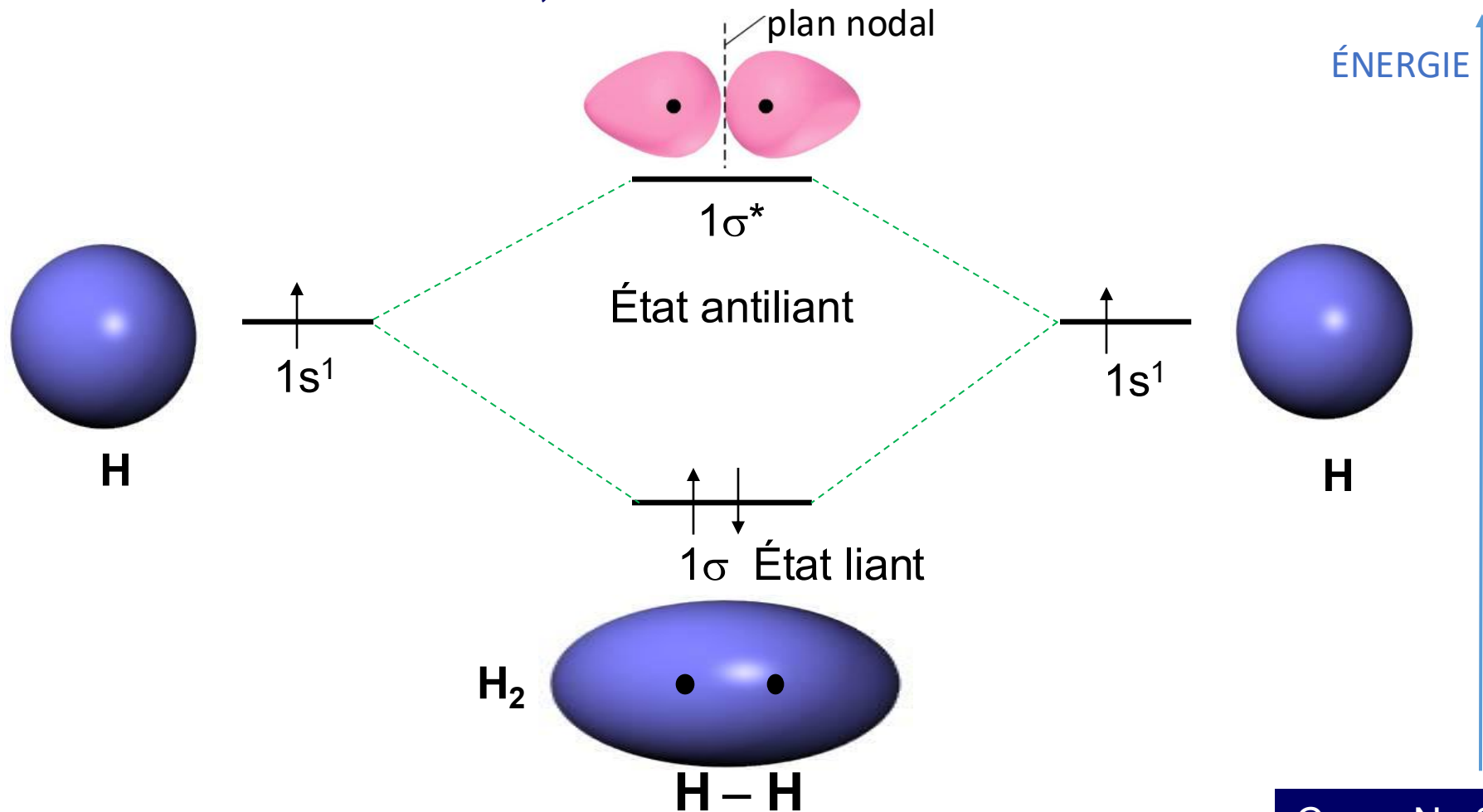
Les **cations** se déplacent vers la **cathode**, électrode reliée au pôle - du générateur.

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.

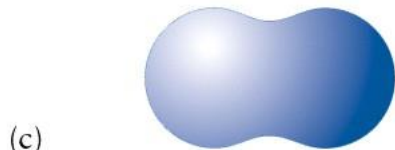
Formation d'une molécule de H_2



(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.



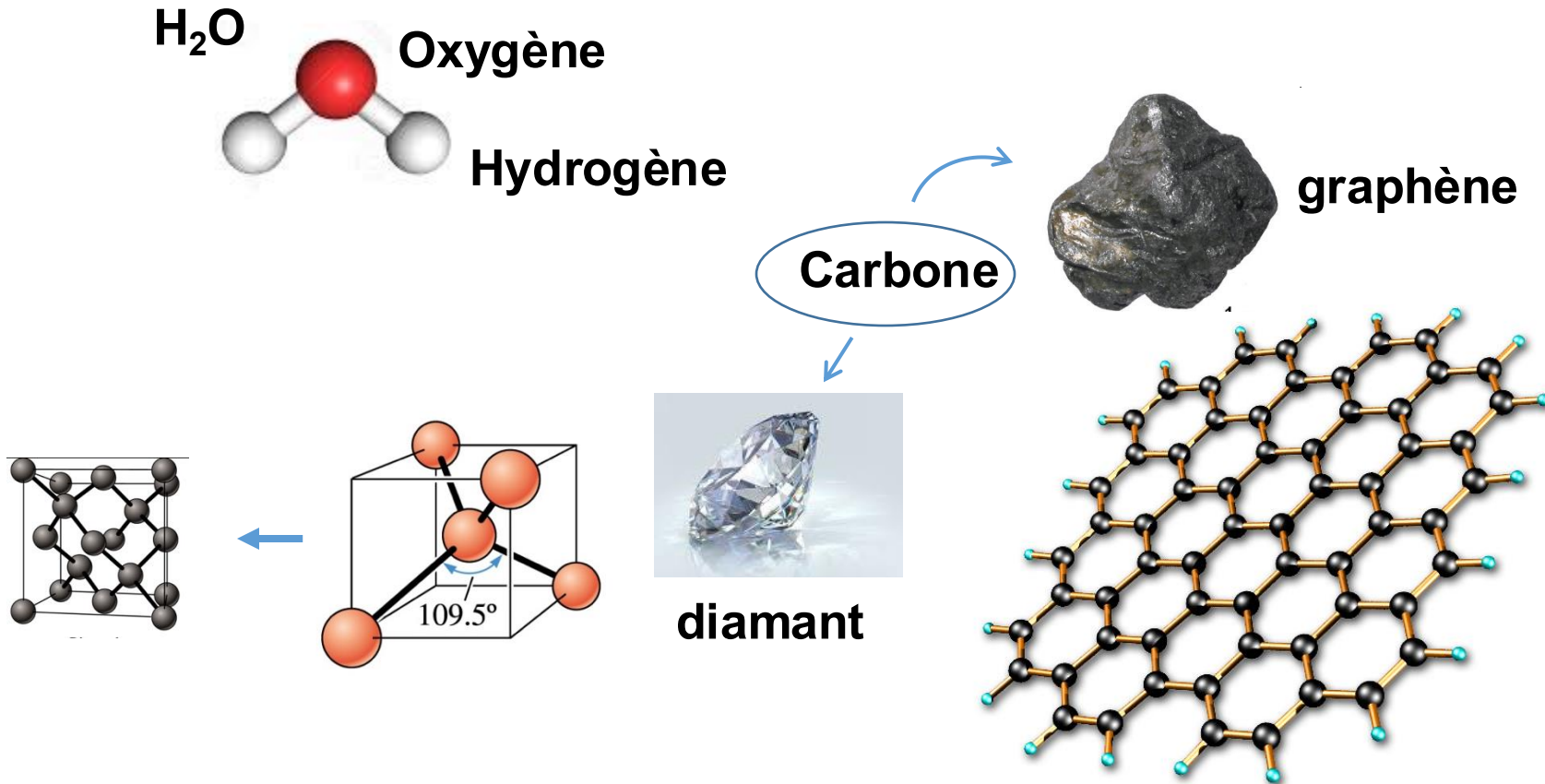
(c) Augmentation de la densité électronique dans la région située entre les 2 noyaux : maintient ensemble les 2 noyaux.

LES ÉLECTRONS CÉLIBATAIRES DES ATOMES PERMETTENT LA FORMATION DE LIAISONS CHIMIQUES

Liaisons directionnelles

Liaisons covalentes

La liaison covalente existe aussi entre deux atomes possédant 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

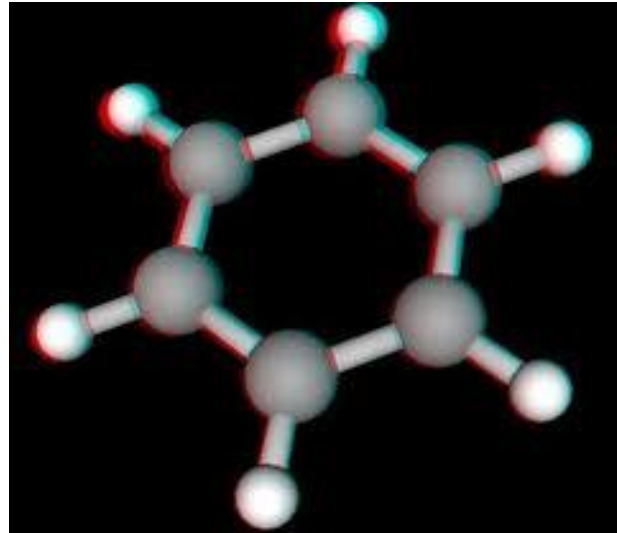
La liaison covalente intervient dans de nombreux composés organiques, tels que le méthane, l'éthylène, le benzène et tous les polymères.

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

CH₄
méthane



C₆H₆
benzène

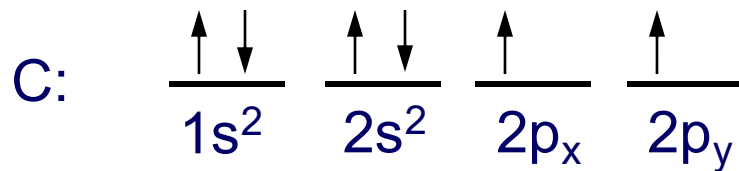


...- CH₂ - CH₂ - CH₂ - ...
polyéthylène

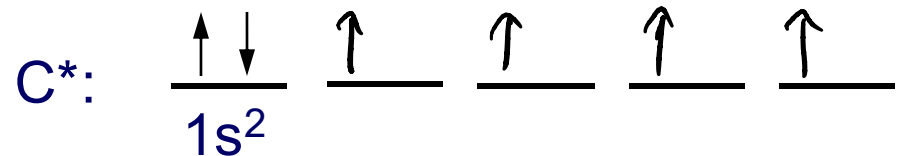
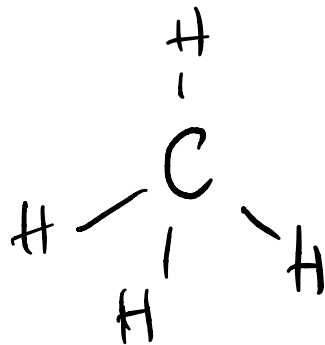


Hybridation du carbone

Plutôt que d'être bivalent dans une liaison en cédant ses 2 e⁻ de l'orbitale 2p, le carbone (1s² 2s² 2p²) lors de l'interaction avec ses voisins voit les orbitales des 2 e⁻ 2s et des 2 e⁻ 2p se combiner selon plusieurs possibilités

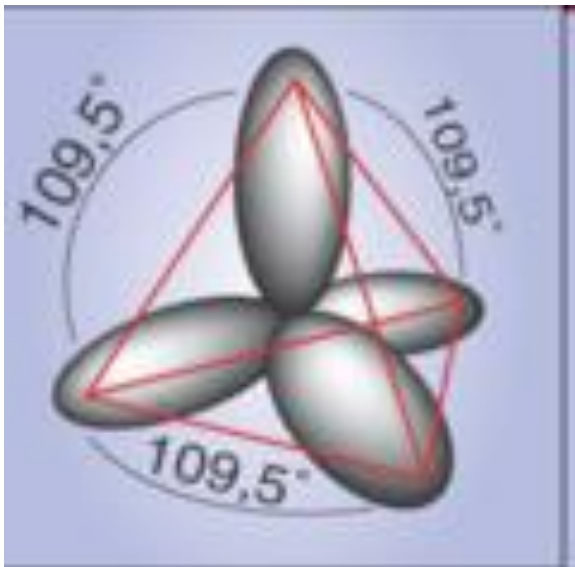
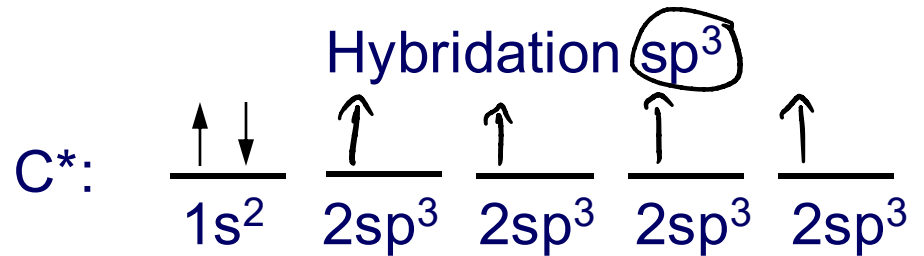
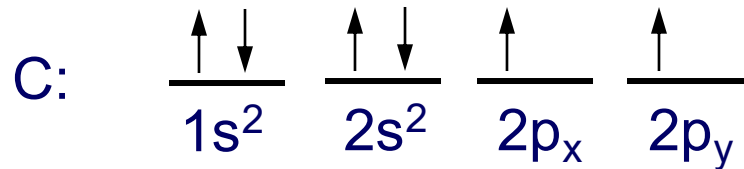


sp³

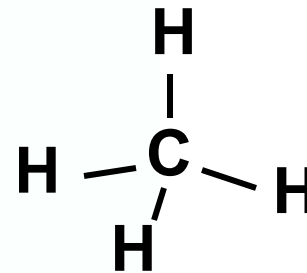
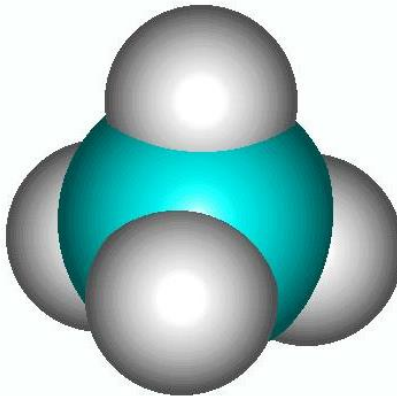


Hybridation du carbone

Plutôt que d'être bivalent dans une liaison en cédant ses 2 e⁻ de l'orbitale 2p, le carbone (1s² 2s² 2p²) lors de l'interaction avec ses voisins voit les orbitales des 2 e⁻ 2s et des 2 e⁻ 2p se combiner selon **4 orbitales sp³**



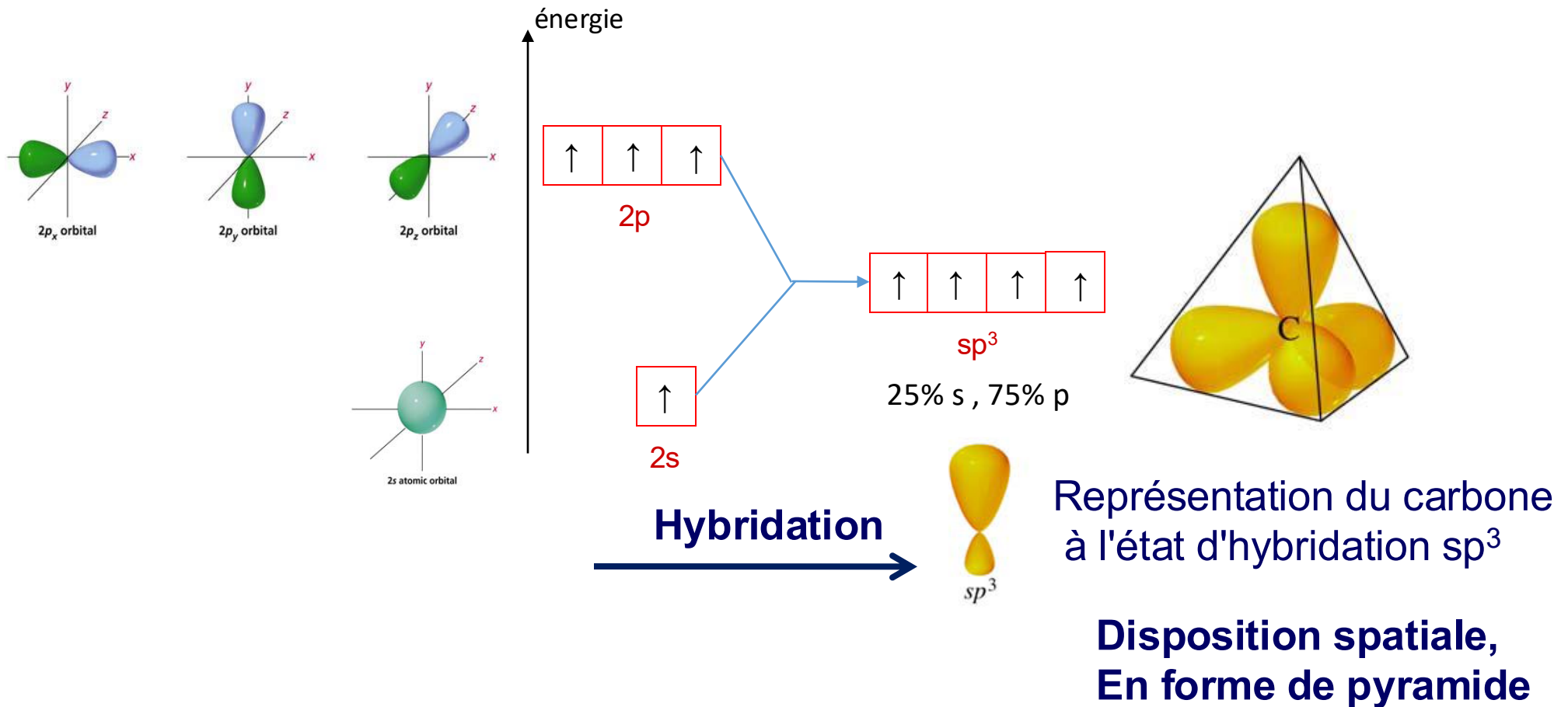
CH₄



diamant

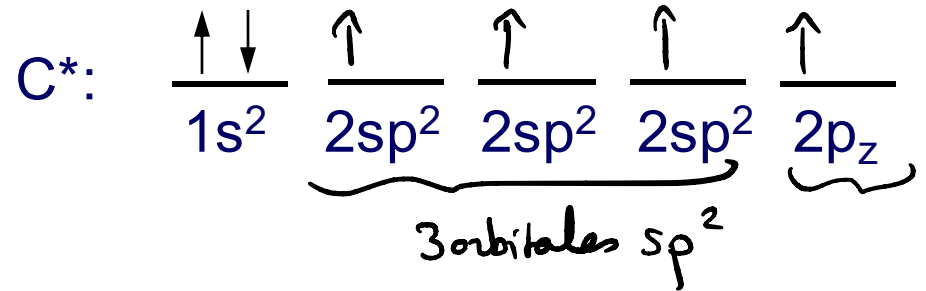
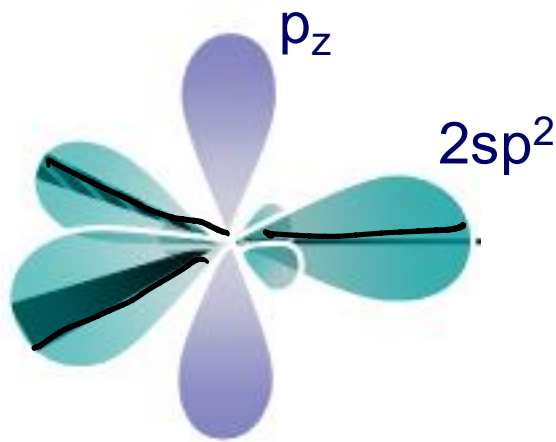


Hybridation sp^3 du carbone



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.

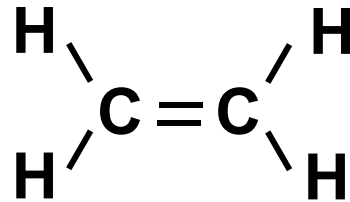
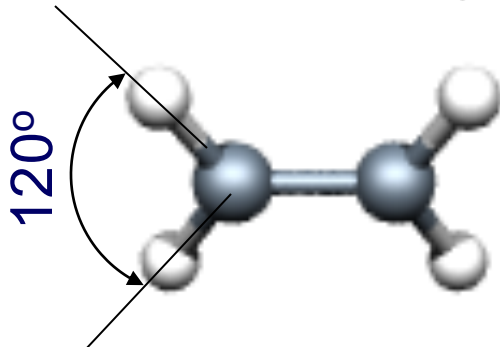
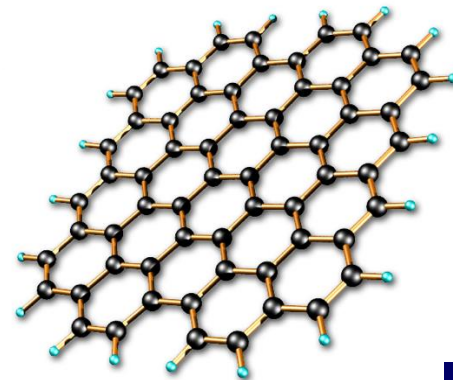


éthylène C_2H_4

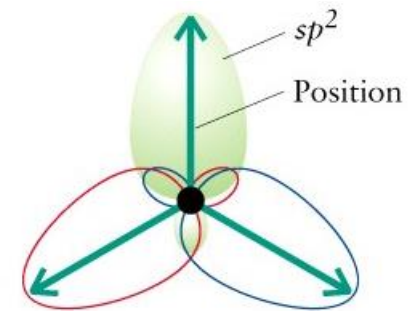
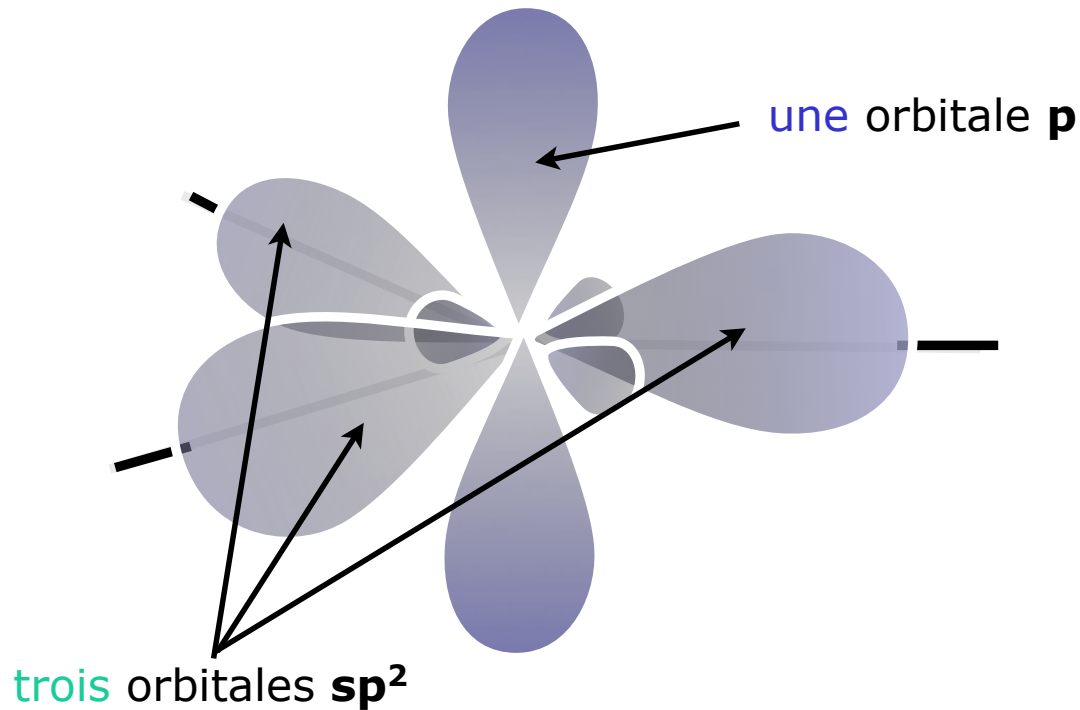
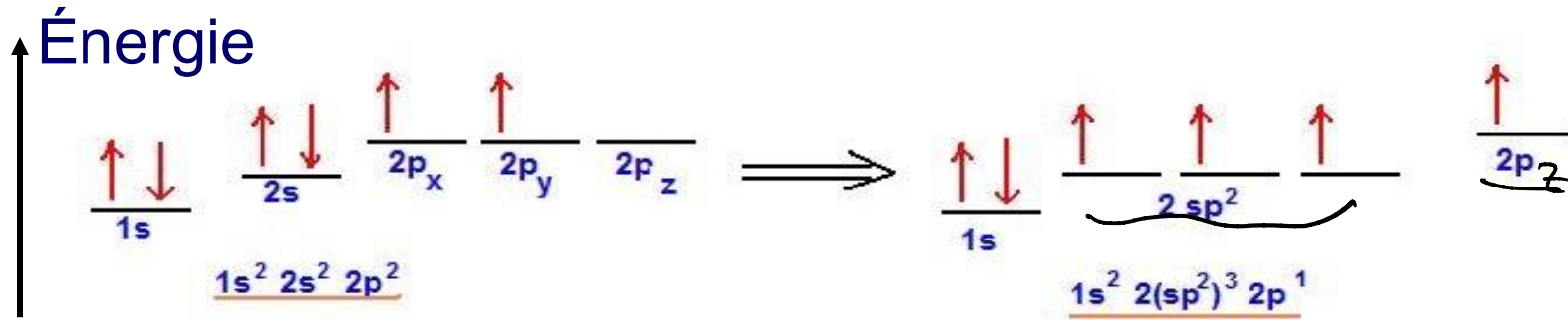


graphite

graphène



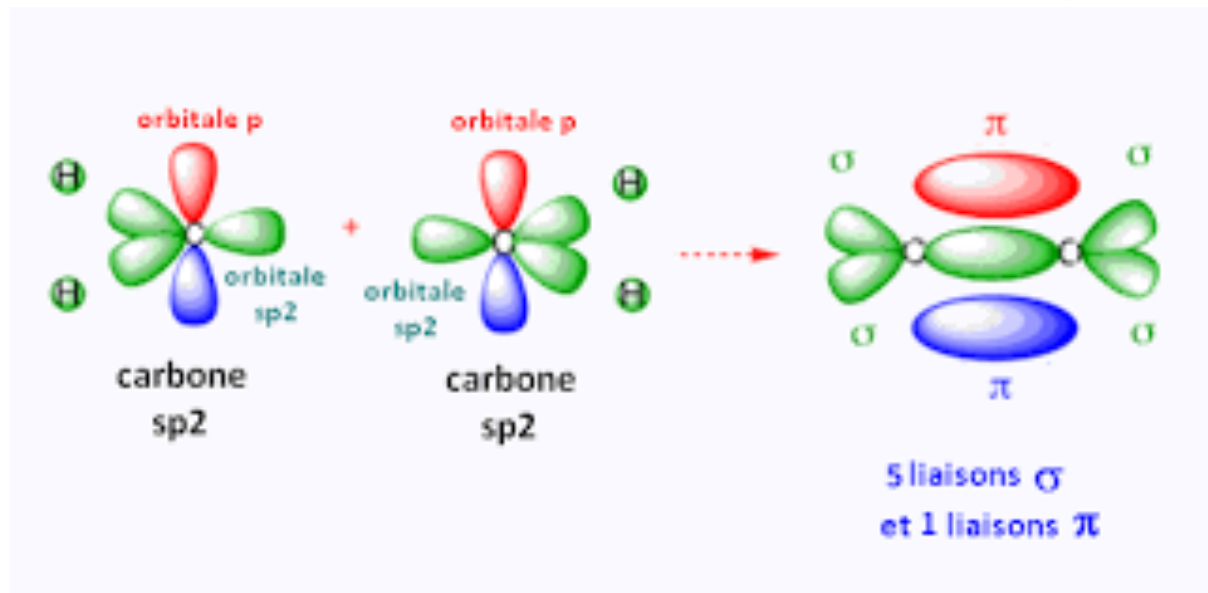
Hybridation sp^2 du carbone



Hybridation sp^2 du carbone, double liaison

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

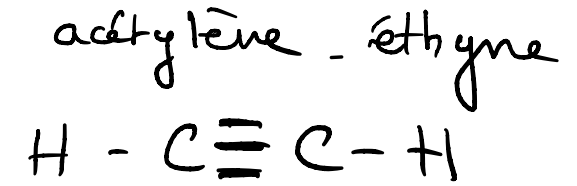
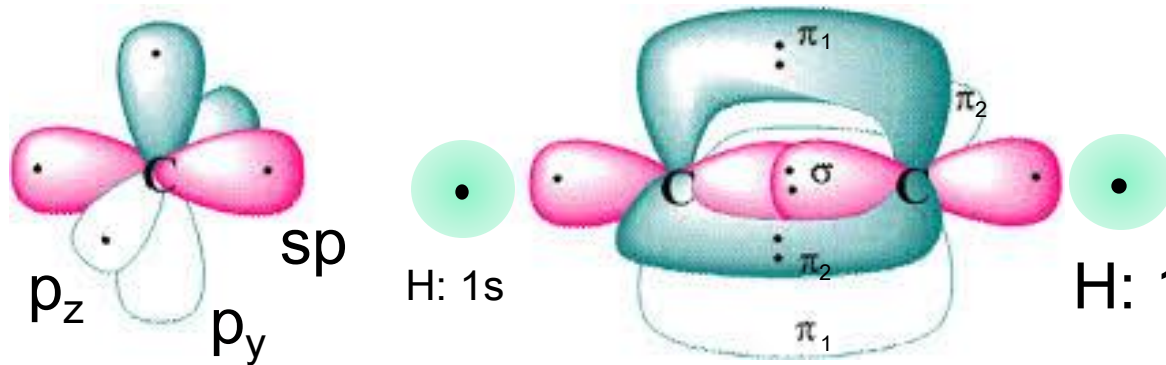
Liaison π : recouvrement latéral des orbitales p non hybridées



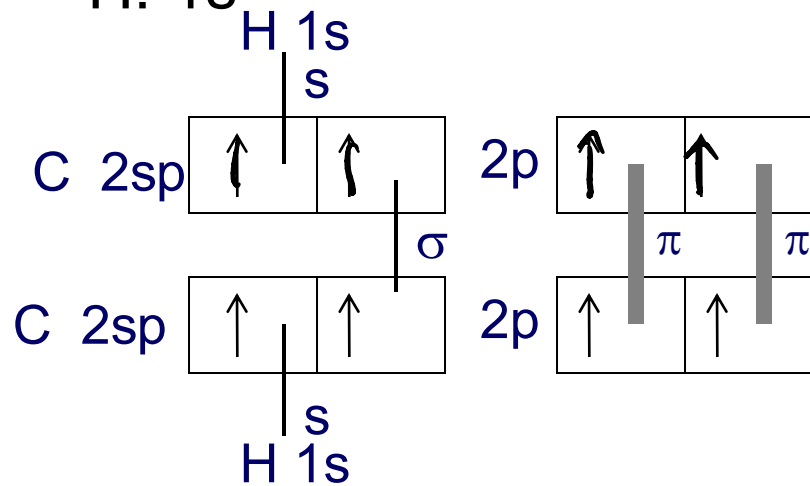
L'éthylène

- 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

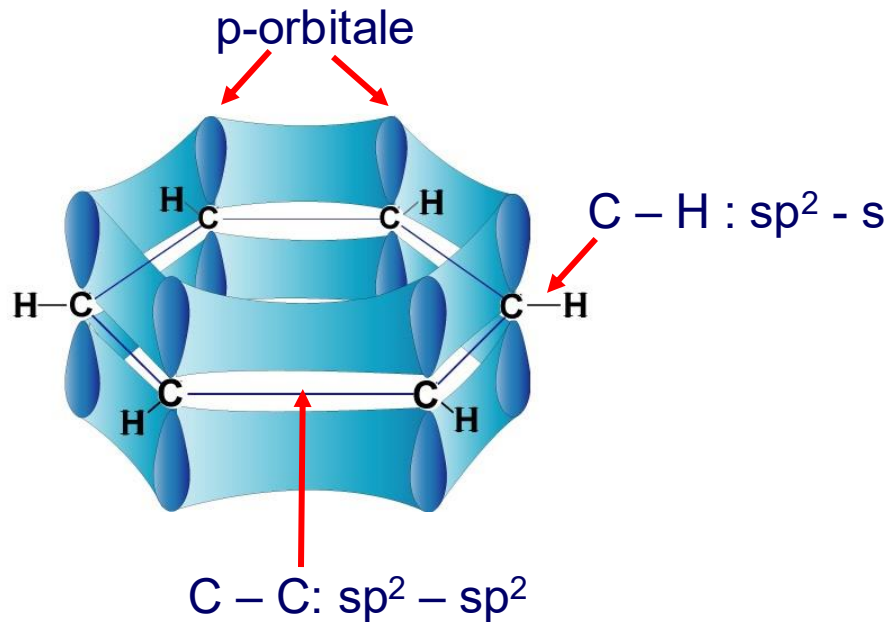


- 2 orbitales sp par atome de carbone; 1 liaison (σ) C-H + 1 liaison (σ) C-C
- 2 orbitales p non hybridées , 2 liaisons π

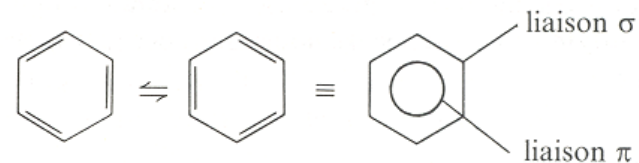
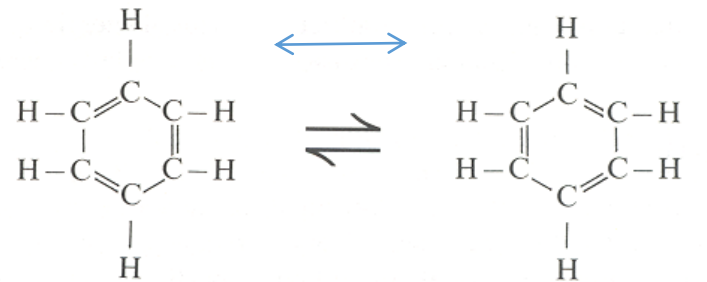
Molécule linéaire: Les 2 liaisons π suppriment la rotation (molécule rigide)

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.



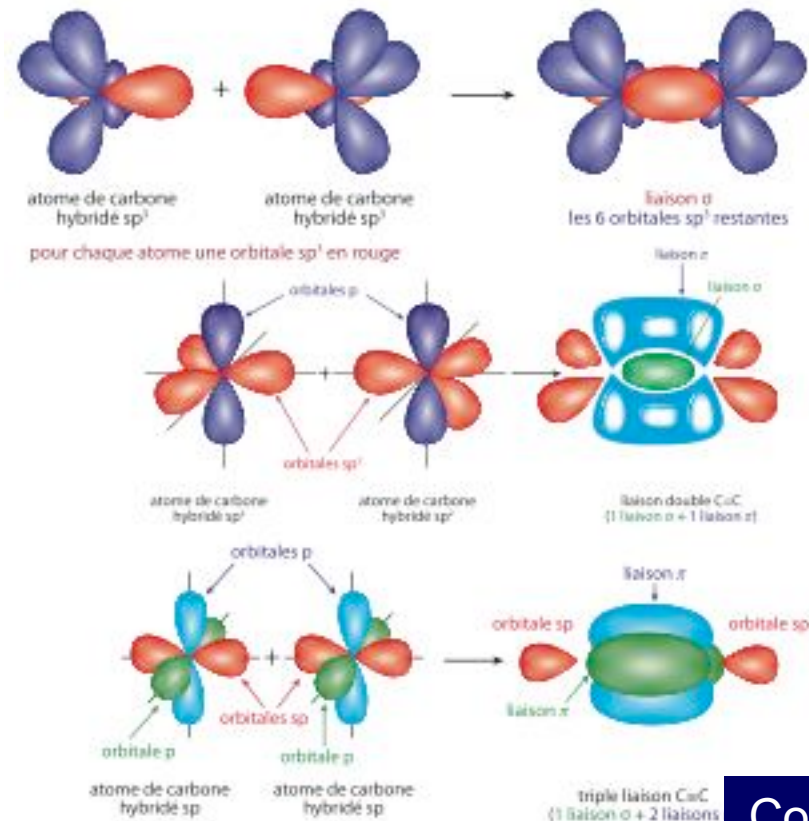
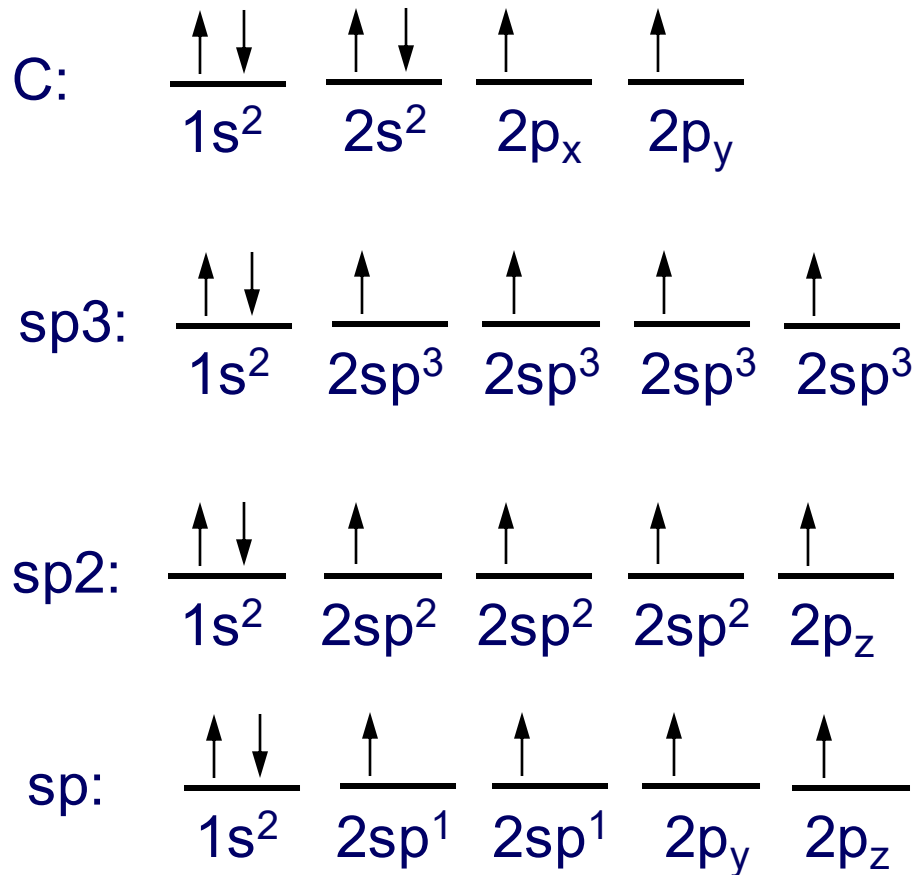
Résonance entre les 2 configurations



(structure de Kekulé)

Résumé: Hybridation du carbone

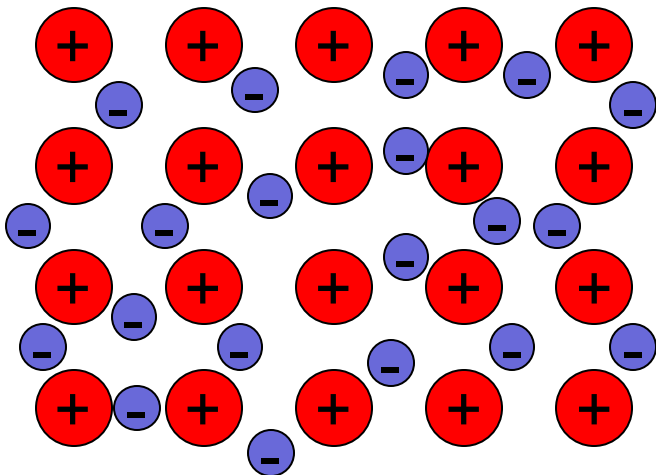
Au total, 3 types d'hybridation:



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

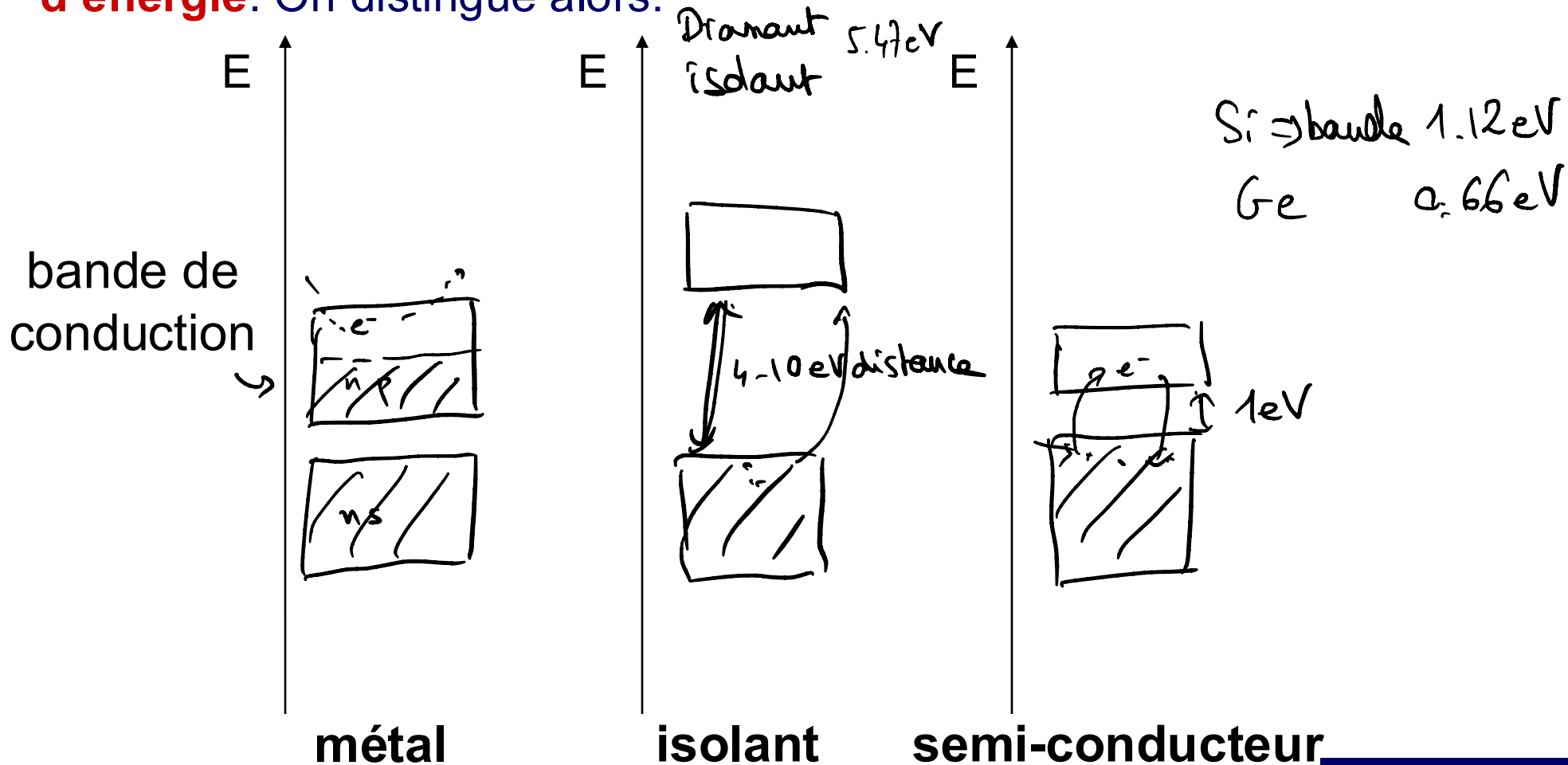


Periodic table of the elements

group	18																	
1*																2		
Ia**																0		
1 H																	18 0 He	
2 Li	4 Be															10 Ne		
3 Na	12 Mg	3 IIIb	4 IVb	5 Vb	6 VIb	7 VIIb	8 VIIIb	9	10	11 Ib	12 IIB	13 IIIa	14 IVa	15 Va	16 VIa	17 VIIa	18 Ar	
4 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
5 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
6 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
7 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cp	113 *** (Uut)	114 *** (Uuq)	115 *** (Uup)	116 *** (Uuh)	118 *** (Uuo)		
lanthanide series		6	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
actinide series		7	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

Influence sur la conductivité

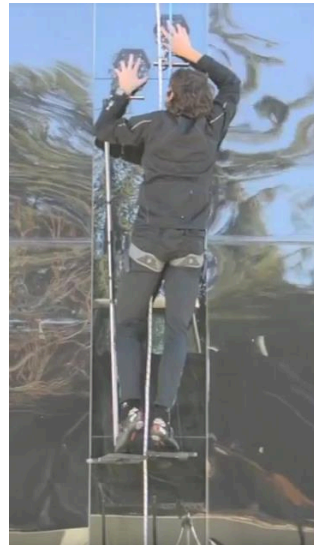
Dans un solide, l'ensemble des orbitales des e^- se combinent pour donner des **niveaux d'énergie quasi-continus**, formant des **bandes d'énergie**. On distingue alors:



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:

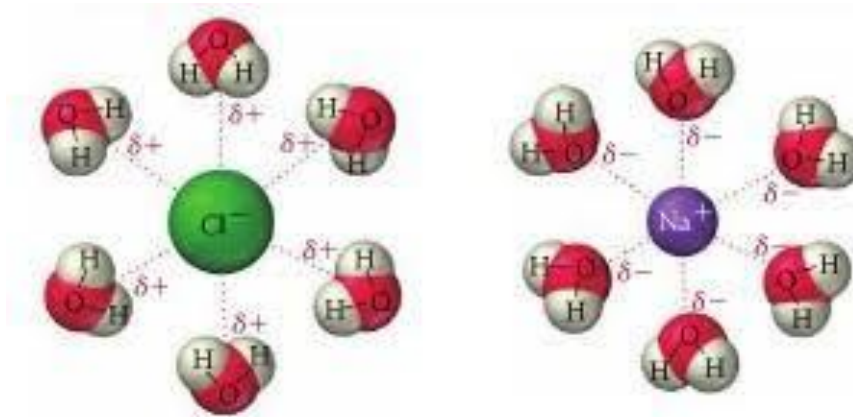
- Les forces ion – dipôle
- Les forces dipôle – dipôle
- Les forces de London
- La liaison hydrogène



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		

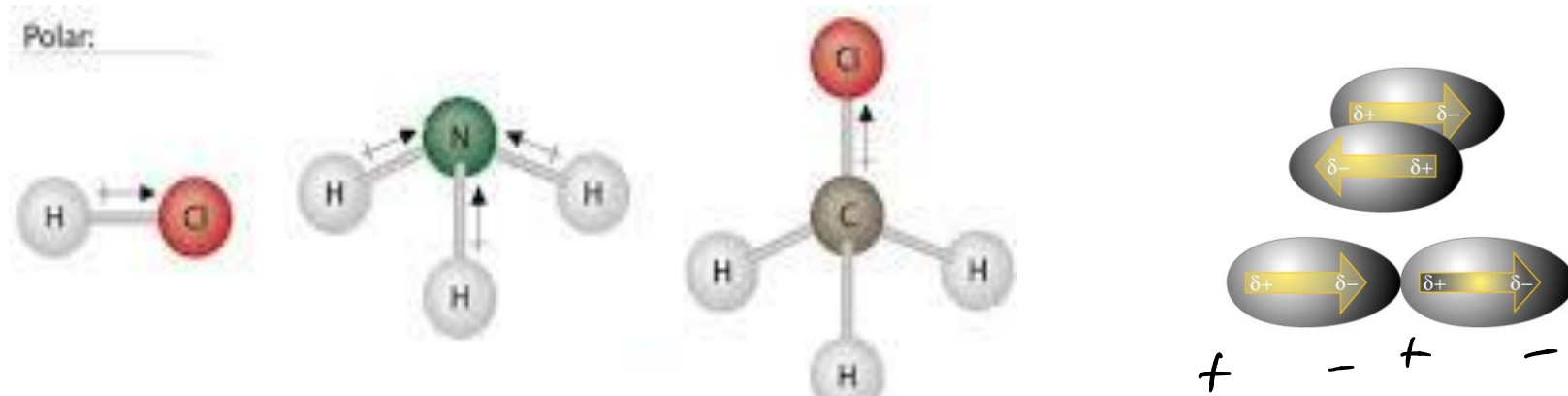
Les forces ion-dipôle

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.



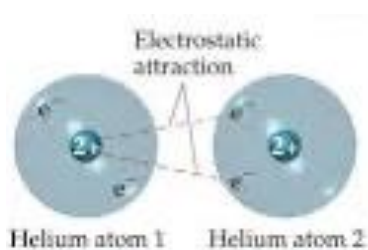
Les forces dipôle-dipôle

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



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.

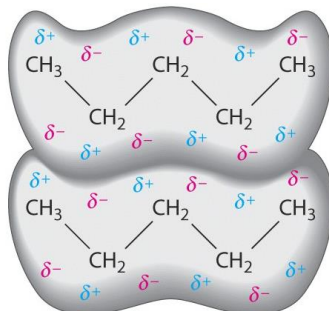
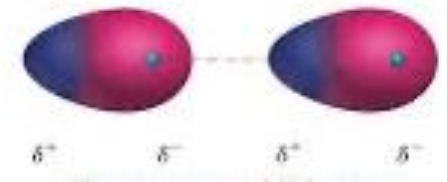


La fluctuation rapide de la répartition électronique donne un dipôle instantané

distribution uniforme des électrons



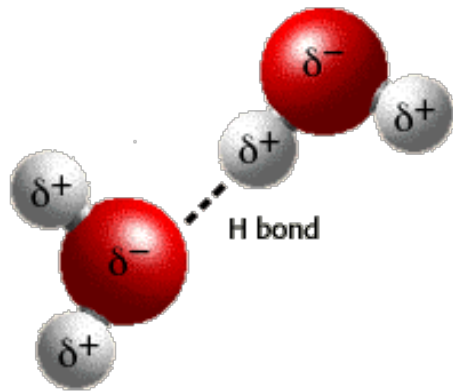
Les dipôles instantanés s'attirent mutuellement



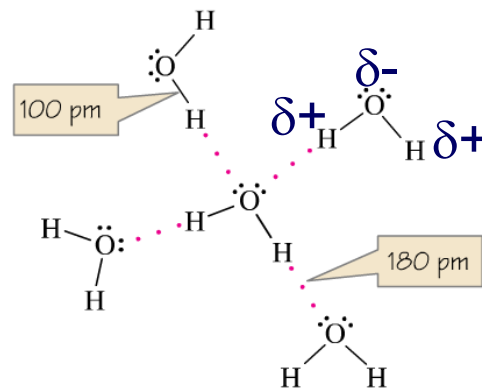
Les nuages électroniques des molécules interagissent pour créer de petites charges partielles de signe opposé. La distribution de charge change continuellement au fur et à mesure que les mouvements électroniques se corrèlent.

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.

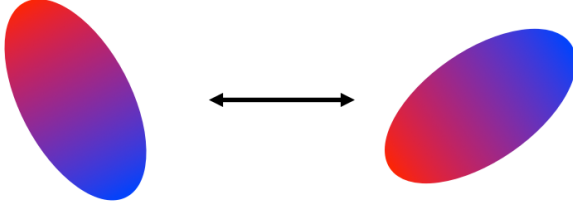
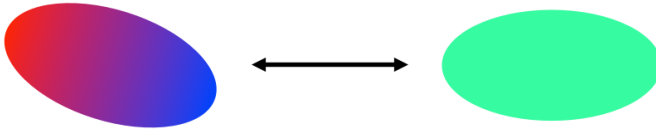
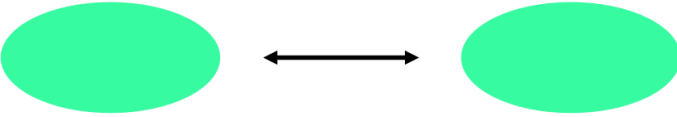


Chaque molécule d'eau peut faire
4 ponts hydrogène



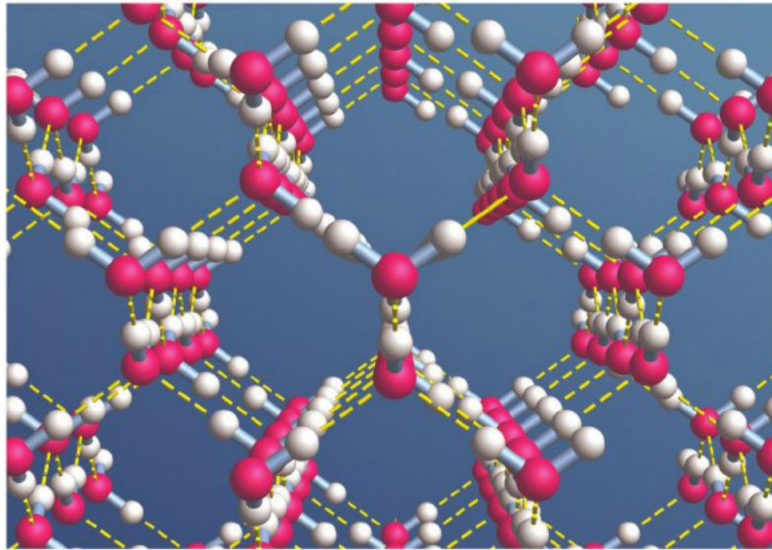
Comparaison des liaisons faibles

avec C-C (344 kJ/mol)

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

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. sp³ tétraèdre (CH₄), sp² 3 liaisons dans le plan (C₂H₆), sp linéaire (C₂H₄)
- **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 ce qu'est le potentiel de Lennard Jones, utiliser la formule de l'énergie potentielle, et calculer la force entre les atomes à partir de celle-ci.*
- *Savoir les concepts d'électron de valence, électronégativité, polarité.*
- *Connaître les 4 types de liaisons chimiques, et le cas particulier du carbone (et de ses hybridations)*

Pour la prochaine fois

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