

## Les liaisons chimiques

Arianna Marchioro

# Les différentes liaisons

---

- Mis en présence les uns avec les autres, les atomes peuvent se lier par les électrons de différents manières.
- On distingue 4 types de liaisons:
  1. Ionique
  2. Covalente
  3. Métallique
  4. Intermoléculaire (Van der Waals, Hydrogène)
- Les électrons de valence jouent un rôle fondamental dans les liaisons chimiques!

Référence: Hill1, chap. 6.1 – 6.4; 6.6 – 6.8; chap. 7.1 – 7.8; chap. 8.5 – 8.6, 8.11

# Electronégativité

---

- 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

**ATTENTION!**

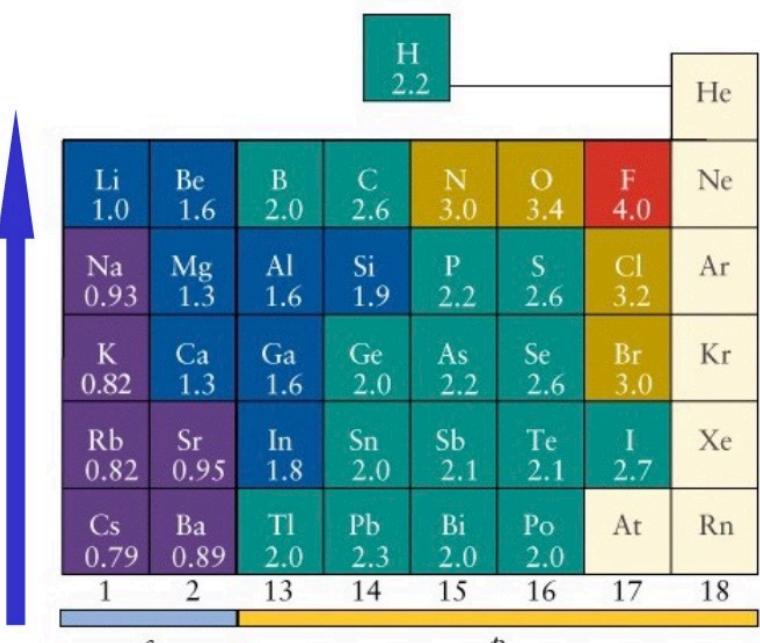
**Electronégativité ≠ affinité électronique!!!**

**Affinité électronique:** Énergie associée à la fixation d'un électron par un atome en phase gazeuse (stabilité relative de l'anion par rapport à l'atome neutre)

- Mais il y a les mêmes tendances entre les deux!

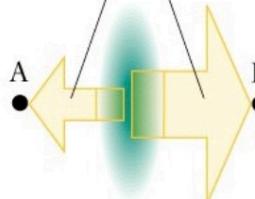
# Electronégativité

Électronégativité augmente



Électronégativité augmente

Pouvoir électro-attracteur des atomes

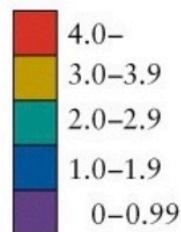


Les électrons sont délocalisés vers l'atome B

A

B

Electronégativité



# Type de liaisons

- L'électronégativité est fonction de l'énergie d'ionisation et de l'affinité électronique.
  - 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

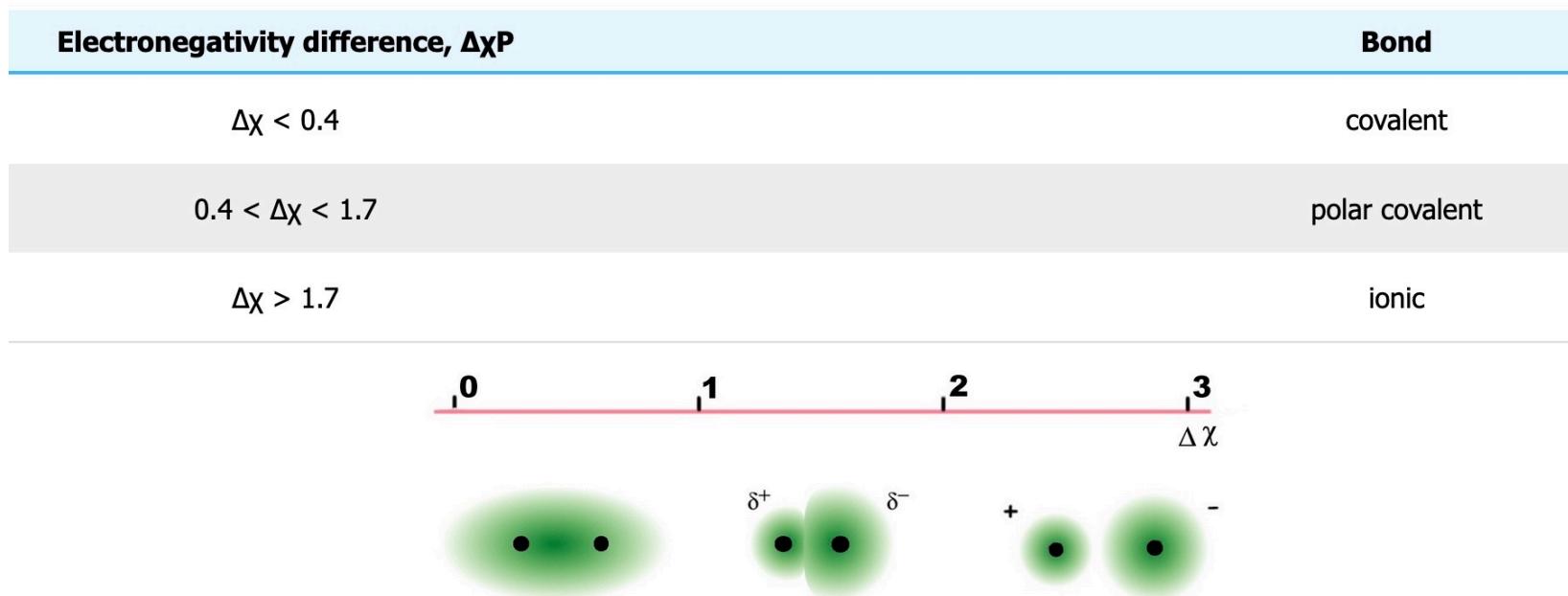


Figure 12.4.3: Range of Bonds Polarity based on difference of Electronegativites

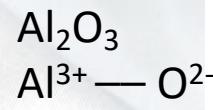
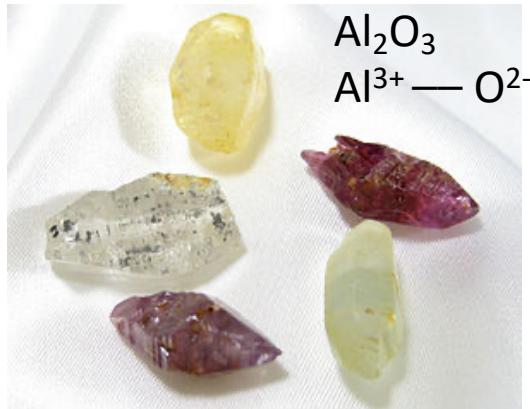
Dans la molécule HCl, quel atome est le plus électronégatif?

- A. H
- B. Cl
- C. Les deux sont équivalents

<http://responseware.eu>

SESSION ID:

# Liaison ionique

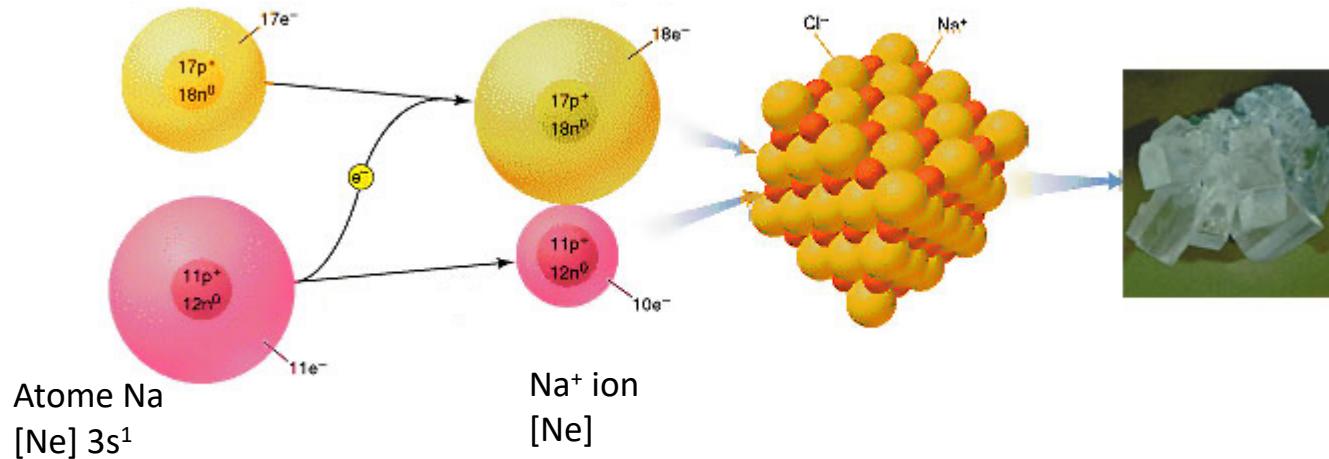


Liaison entre **deux ions** de signe opposé.  
Passage d'électrons de l'atome chargé positivement vers l'atome chargé négativement.

**Grande différence d'électronégativité ( $\Delta\chi > 1.7$ )**  
**Liaison décrite par lois simples de l'électrostatique**

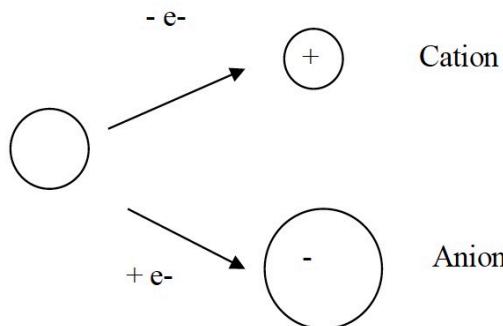
Atome Cl  
[Ne] 3s<sup>2</sup> 3p<sup>5</sup>

Ion Cl<sup>-</sup>  
[Ne] 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> = [Ar]



# Rayon ionique

tailles des atomes et de leurs

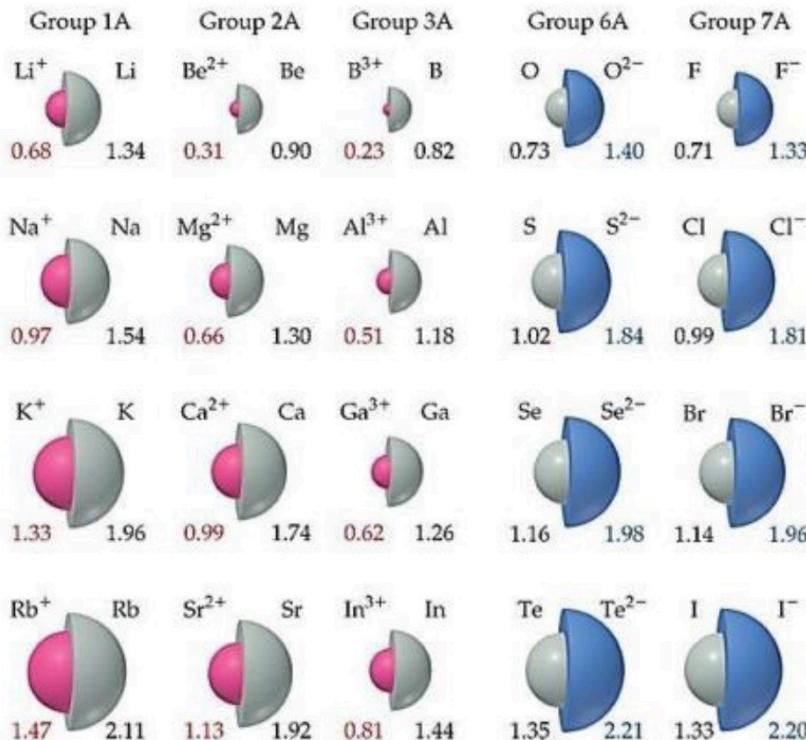


Cation

Anion

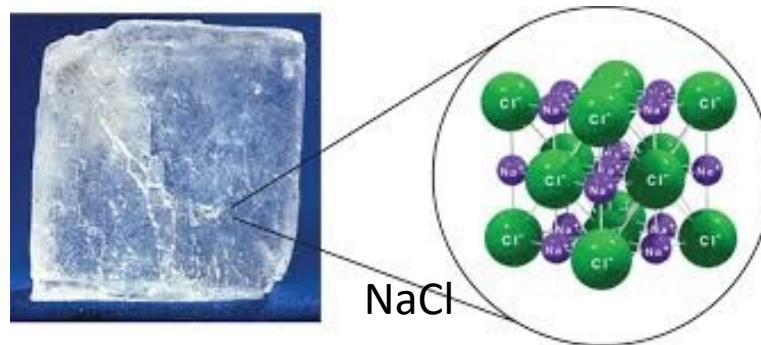
## cations

## anions



# Propriétés des composés ioniques

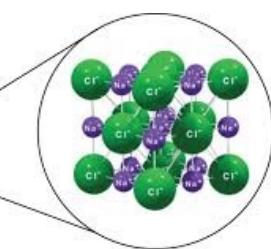
- Arrangements d'anions et de cations assemblés en **réseaux réguliers** pour donner le système d'énergie minimale
- Énergie de liaisons forte
- Points de fusion élevés
- Très souvent: Solubles dans l'eau, insolubles dans les solvants organiques
- Conduisent **l'électricité** en solution aqueuse



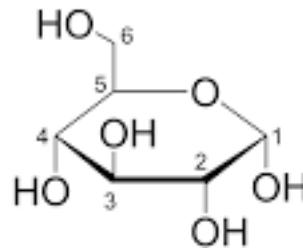
# Propriétés des composés ioniques

Expérience : conductibilité électrique des solutions

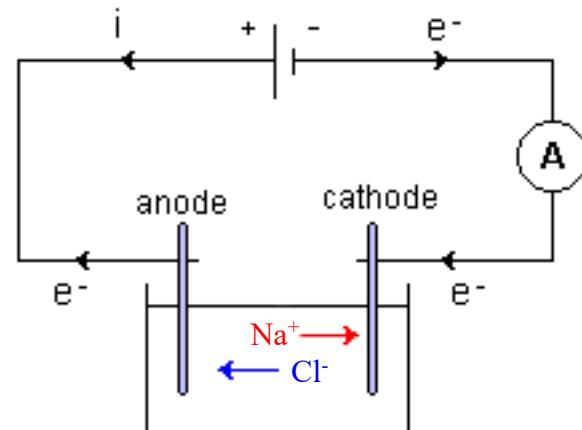
NaCl



Glucose (non ionique)

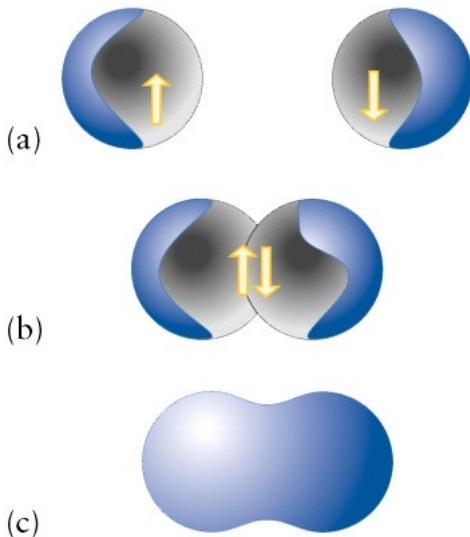


- Dans les fils, les électrons conduisent le courant
- En solution, les porteurs de charge sont les cations et les anions (pas d'e- tout seuls!)
- Les **anions** se déplacent vers l'**anode**, électrode reliée au pôle + du générateur
- Les **cations** se déplacent vers la **cathode**, électrode reliée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



# La théorie des orbitales moléculaires

## Formation d'une molécule de H<sub>2</sub>

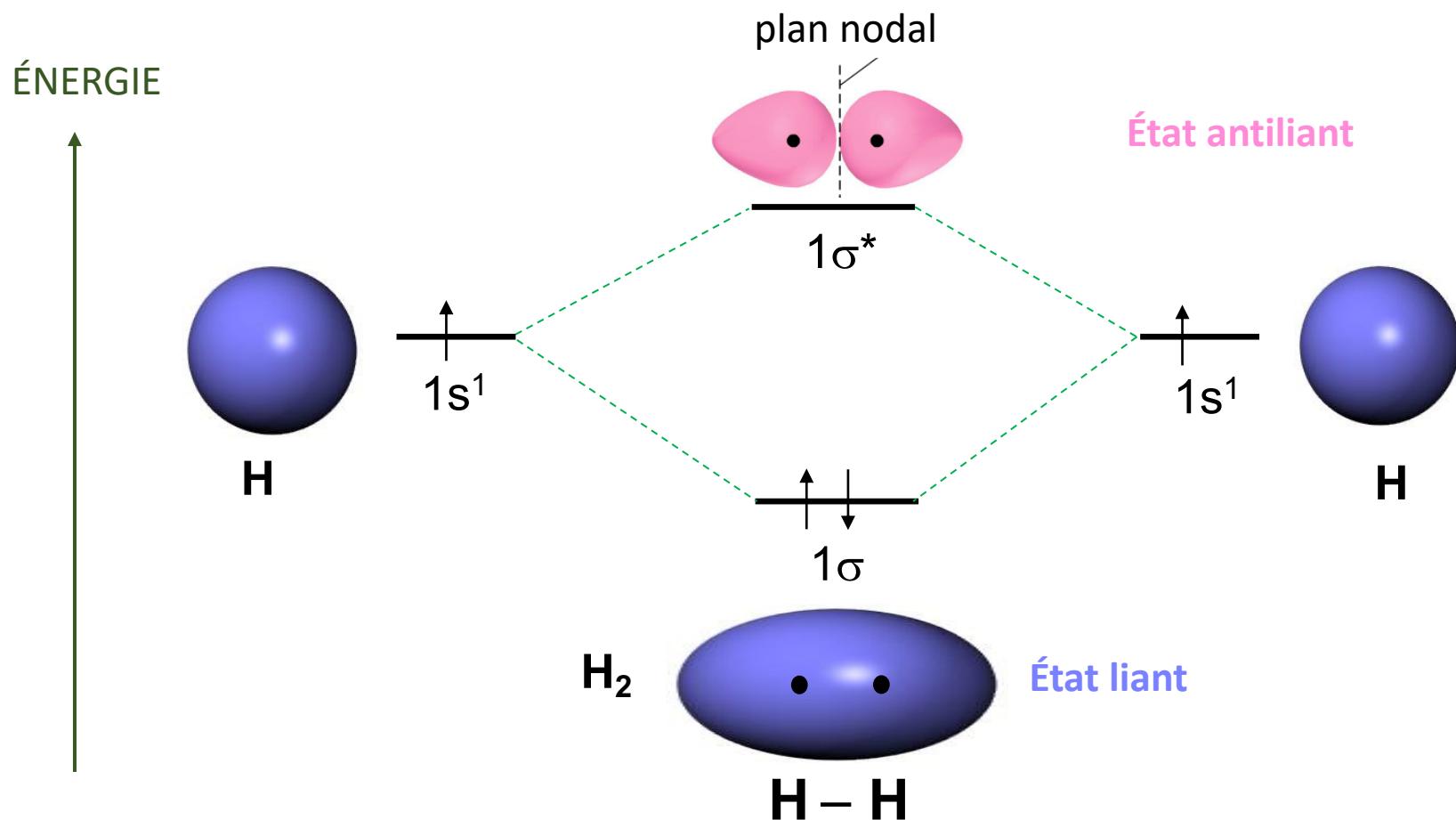


- (a) Deux atomes d'hydrogène se rapprochent l'un de l'autre, ils renferment chacun un électron dans l'orbitale 1s
- (b) À une certaine distance, les orbitales commencent à se chevaucher : La région de recouvrement contient alors 2 électrons de spins opposés
- (c) Augmentation de la densité électronique dans la région située entre les 2 noyaux : maintient ensemble les 2 noyaux.

- **Les électrons célibataires des atomes permettent la formation de liaisons chimiques!**
- La géométrie moléculaire est déterminée par l'orientation spatiale des orbitales atomiques qui prennent part aux liaisons

# Liaison covalente

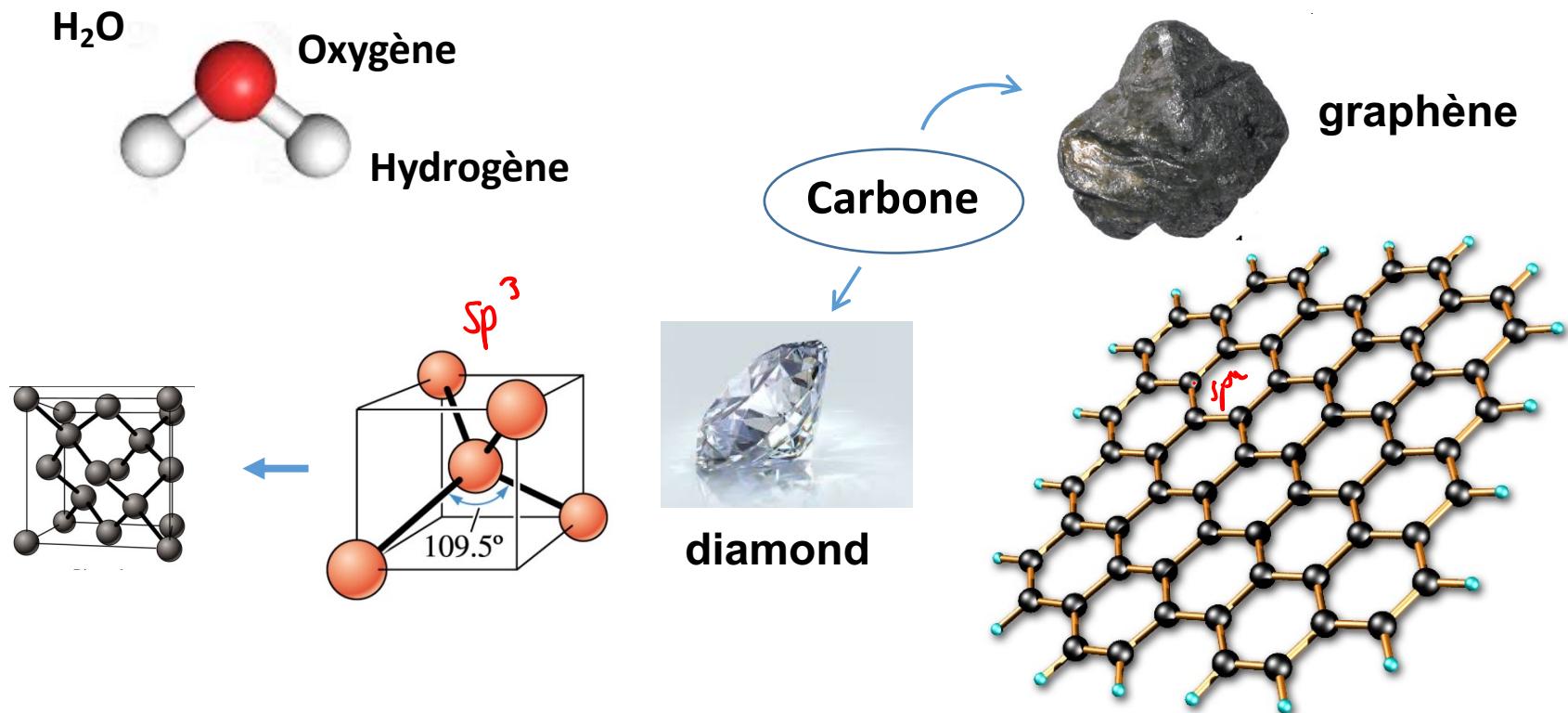
- 2 atomes de même nature, tels que H ou O, n'ont pas de raison de donner ou capter un électron
- Ils vont « mettre en commun » leurs électrons en **combinant leur orbitales**, en un état liant et un état antiliant





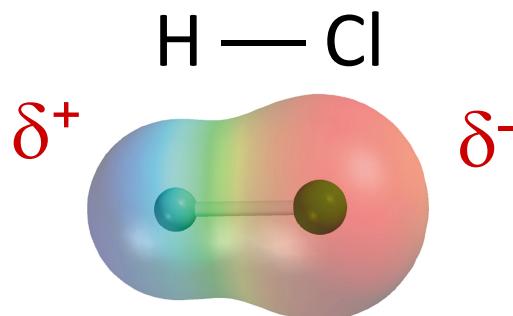
# Liaison covalente

- La liaison covalente existe aussi entre deux atomes possèdent des électronégativité proches ( $\Delta\chi < 1.7$ )
- La paire d'électrons de liaison est alors partagée entre les deux atomes = **doublet liant**



# Liaisons covalentes polaires et non polaires

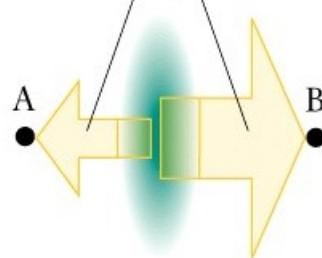
Nous avons vu que la force électro-attractrice d'un atome engagé dans une liaison est quantifiée par son **électronégativité**:



$$\Delta\chi = 3.2 - 2.2 = 1$$

Liaison polaire

Pouvoir  
électroattracteur relatif



Le nuage  
électronique  
est déplacé vers B



$$\Delta\chi = 0$$

Liaison non polaire

L'atome ayant la plus grande électronégativité a tendance à tirer les électrons liants vers lui!

Quelle est la liaison la moins polaire  
parmi ce choix?

- A. H-Br
- B. O-H
- C. C-O
- D. N-Cl



# Moment dipolaire

- Défini pour les liaisons polaires covalentes:  $\mu = r \cdot \delta$  [C · m]

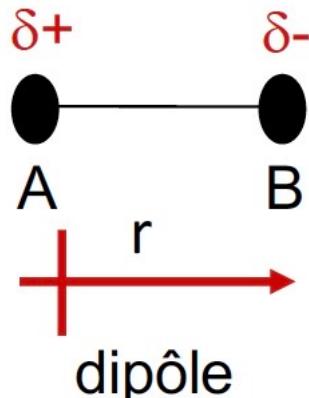
$\delta^+$  = atome le moins électronégatif  
 $\delta^-$  = atome le plus électronégatif

**Charge partielle  $\delta$**

Réliée au caractère ionique de la liaison

± 1 si le transfert était complet

Dépend de l'électronégativité



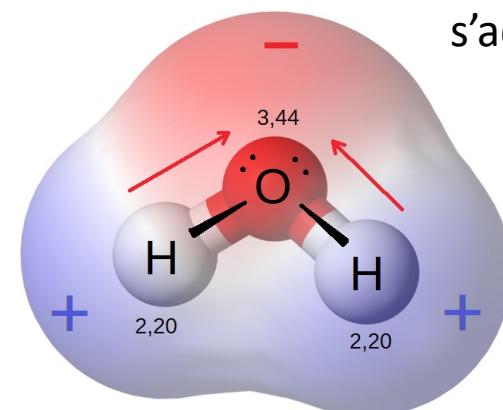
**Convention en chimie:**

Du plus au moins!  
On "tire" les électrons!

**Exemple:**

$$\mu (\text{HCl}) = 1.03 \text{ Debye}$$

$$1\text{D} = 3.34 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$



Les vecteurs dipôles s'additionnent

# La règle de l'octet (la théorie de Lewis)

- 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 : **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).

<b>H</b> 1,01 Hydrogène 1,0 Liaison	<b>[2c]</b> 2 II A
<b>Li</b> 6,94 Liaison	<b>Be</b> 9,01 Beryllium



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

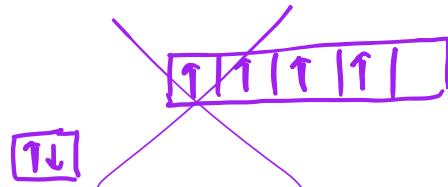
EXCEPTIONS (à ne pas sauver par ❤ pour l'examen, juste se rappeler qu'il peut y avoir des exceptions !)

Gr :  $[Ar] 3d^5 4s^1$

24

↑

NUMÉRO ATOMIQUE



Aussi le cas du Cu :  $[Ar] 3d^{10} 4s^1$

29

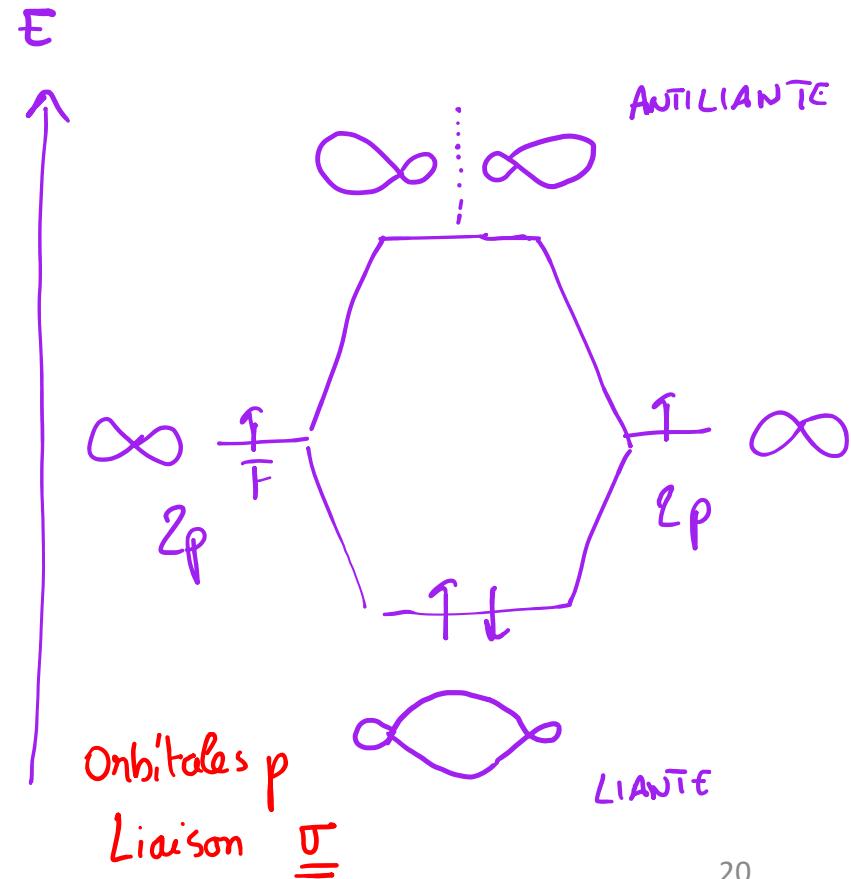
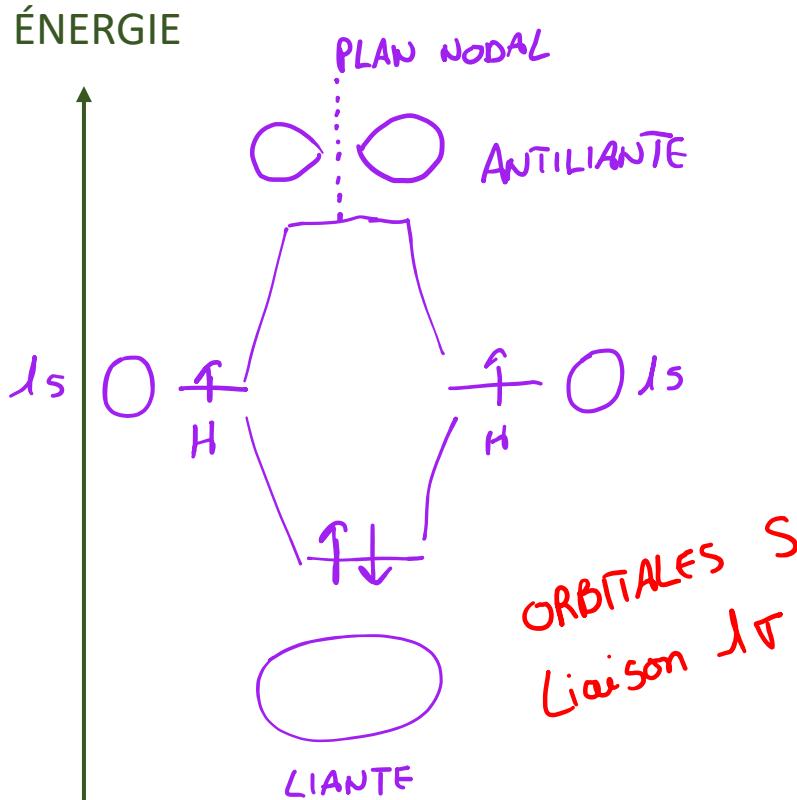
↳ Couche d'pleine plus stable !



Même si la notation 1, 2, 3, 4 suit l'ordre croissant, la règle de Kekulévsky vaut pour le remplissage (d'abord les 4s, puis les 3d), à part pour les exceptions ci-dessus !

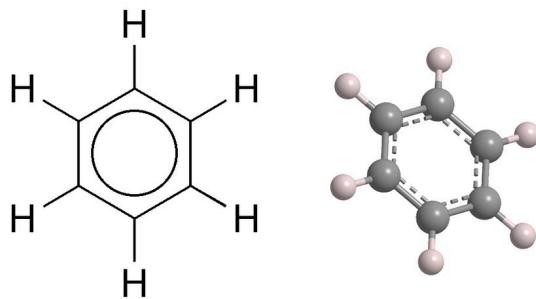
# Liaison covalente (rappel)

- 2 atomes de même nature, tels que H ou O, n'ont pas de raison de donner ou capter un électron
- Ils vont « mettre en commun » leurs électrons en **combinant leur orbitales**, en un état **liant** et un état **antiliant**



# Le cas du carbone

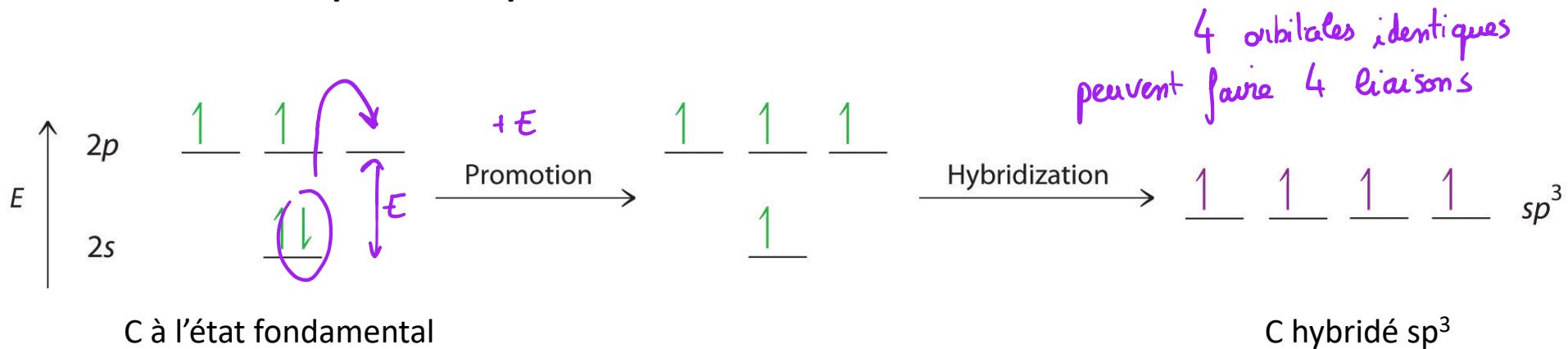
- La liaison covalente intervient dans de nombreux composés organiques, tels que le méthane, le benzène et les plastiques.
- Pour comprendre les liaisons du carbone, et donc la chimie organique, il faut parler de l'**hybridation des orbitales**



Polymère Autres noms	Monomère	Utilisations du polymère	Propriété utile
Poly(éthène) <i>Polyéthylène, polythène, PE</i>	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	Sacs plastiques Bouteilles en plastique Gants jetables	Souple et résistant aux produits chimiques
Poly(propène) <i>Polypropylène, PP</i>	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{CH}_3 \end{array}$	Containants alimentaires Emballages Tissus Jouets	Fort et dur
Poly(chloroéthène) <i>Chlorure de polyvinyle, vinyle, PVC</i>	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{Cl} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	Tuyaux de plomberie Isolation de câbles électriques Cadres de fenêtres	Fort mais souple
Poly(tétrafluoroéthène) <i>Polytétrafluoroéthylène, PTFE</i>	$\begin{array}{c} \text{F} & & \text{F} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{F} & & \text{F} \end{array}$	Revêtements antiadhésifs Joints mécaniques Isolation électrique	Résistant à la chaleur, isolant électrique antiadhésif, et inerte

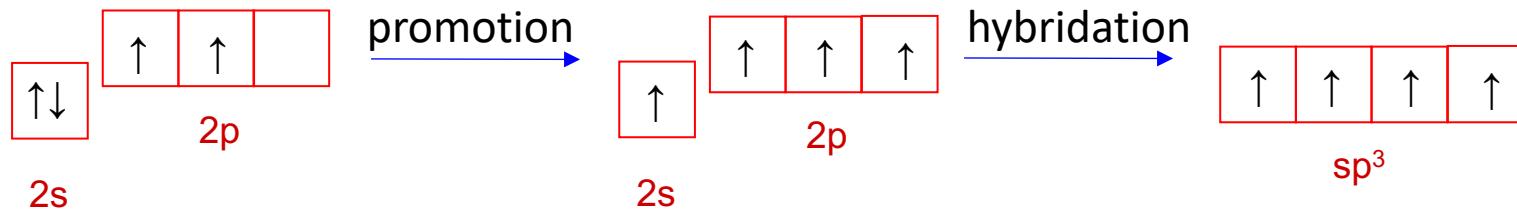
# L'hybridation des orbitales atomiques

- Orbital hybride résulte d'une combinaison quelconque d'orbitales s, p ou d
- Plutôt que d'être bivalent dans une liaison en cédant ses 2e- de l'orbitale 2p, le carbone lors de l'interaction avec ses voisins voit les orbitales 2s et 2p se combiner selon **plusieurs possibilités**



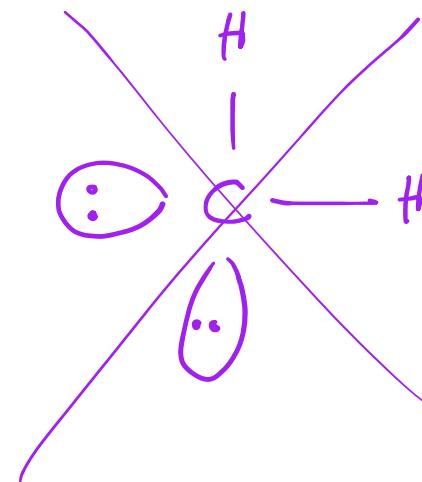
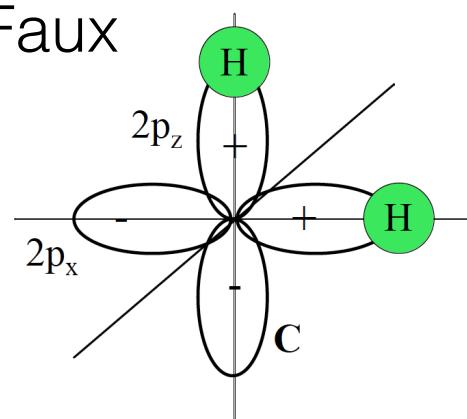
- L'énergie nécessaire à la promotion provient de l'énergie de liaison ( $4 \times C-H$ )
- Dans le cas du carbone, l'énergie relâchée par la formation de 4 liaisons est plus grande que pour 2 liaisons → les composés du C à 4 liaisons sont généralement plus stables que ceux à 2

# L'hybridation des orbitales atomiques

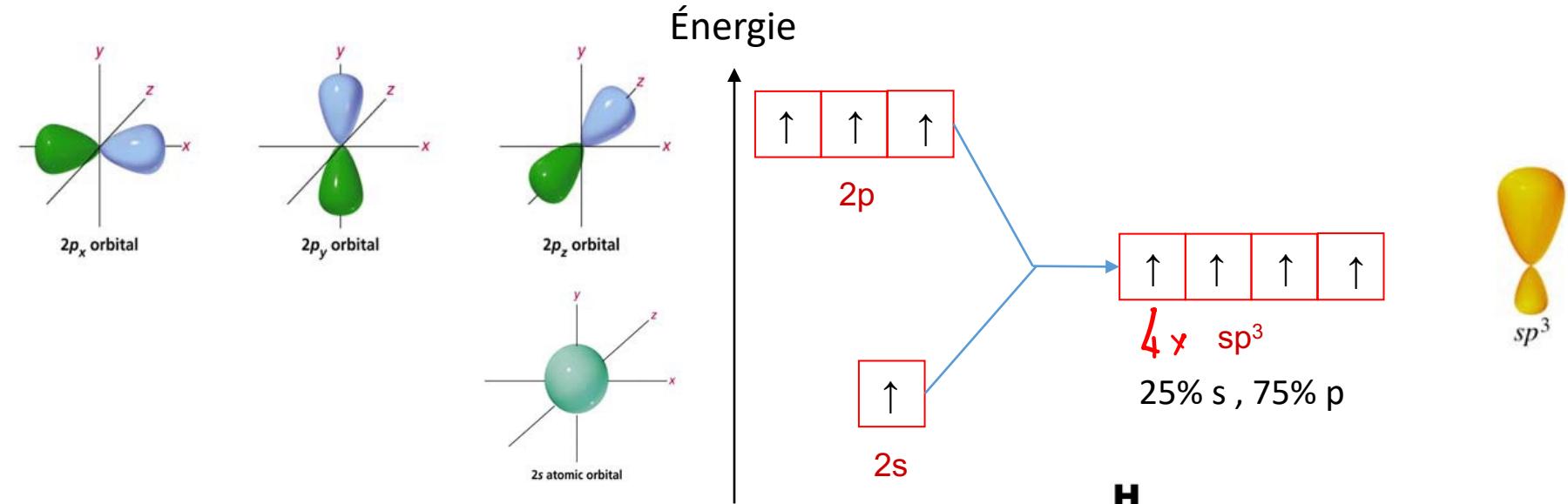


CH<sub>2</sub> n'existe pas!!!

Faux

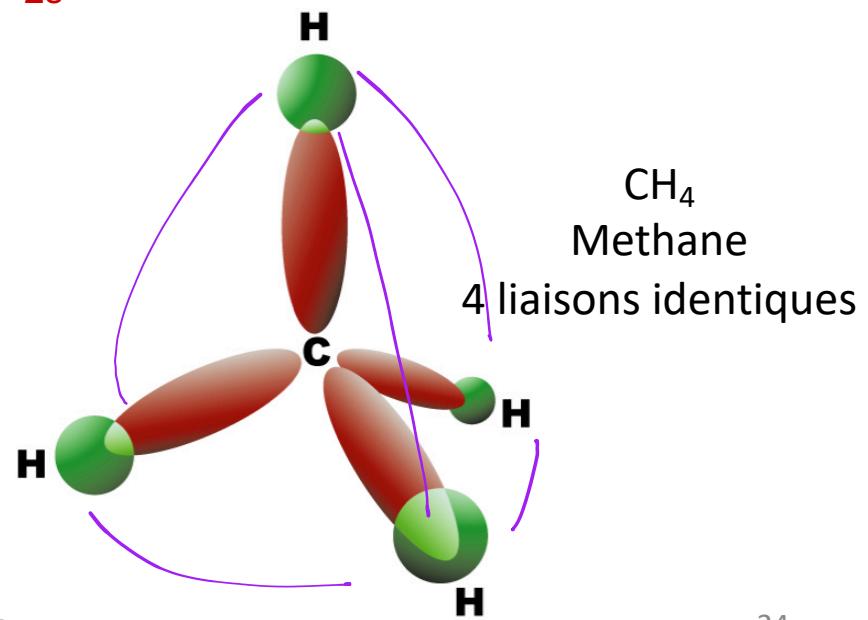
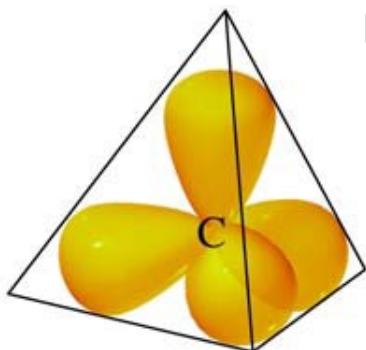


# Hybridation $sp^3$

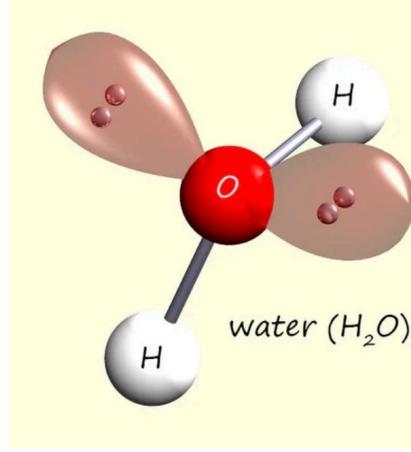
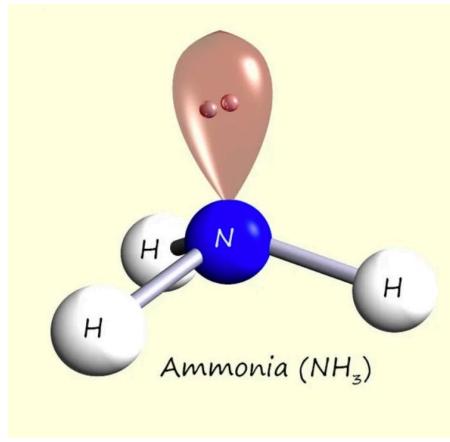
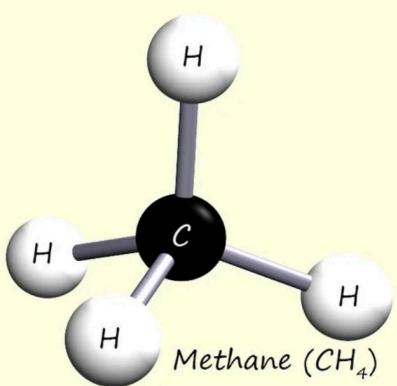


Représentation du C  
à l'état d'hybridation  $sp^3$

Arrangement qui  
minimise les  
répulsions !



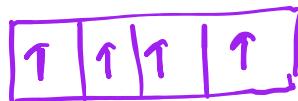
# L'hybridation $sp^3$ ne se limite pas au carbone



C:



↓ Hyb

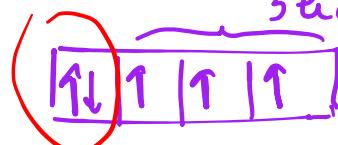


4 liaisons

N:



↓ Hyb

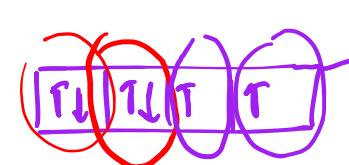


↳ Doublet non liéant

O :



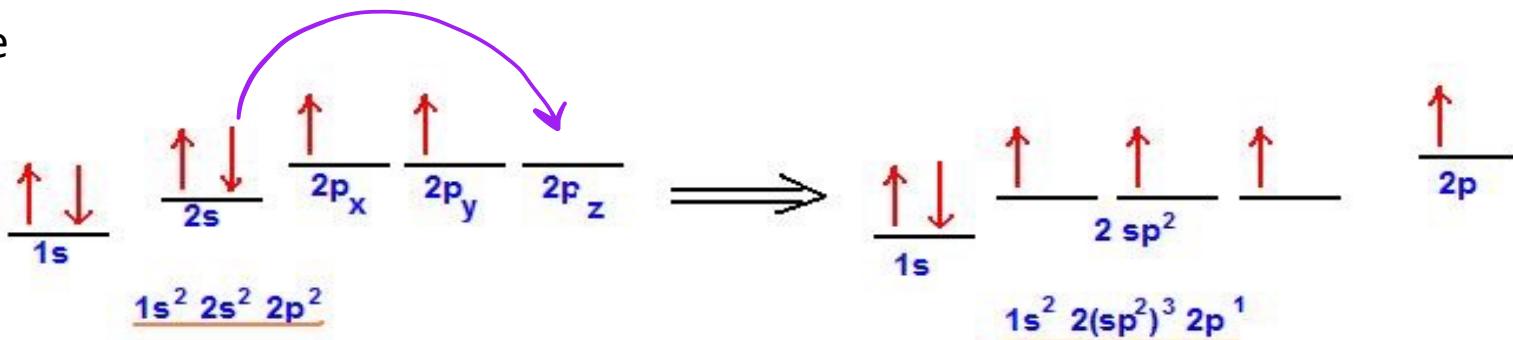
↓ Hyb



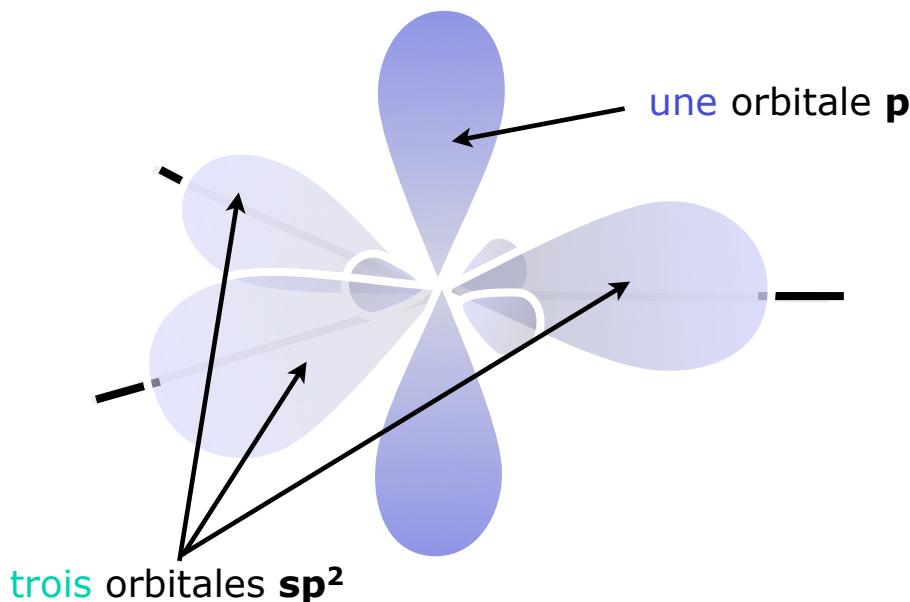
↳ 2 doublets non liants

# Hybridation $sp^2$ du carbone

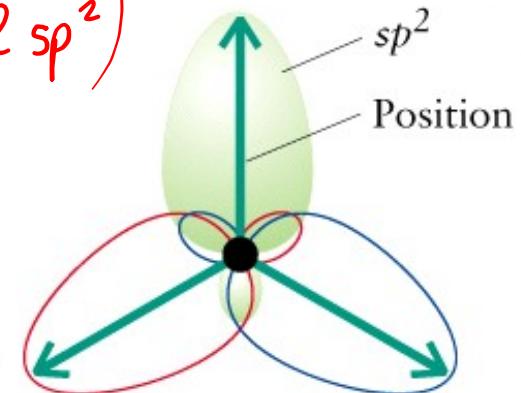
Énergie



COUCHÉ



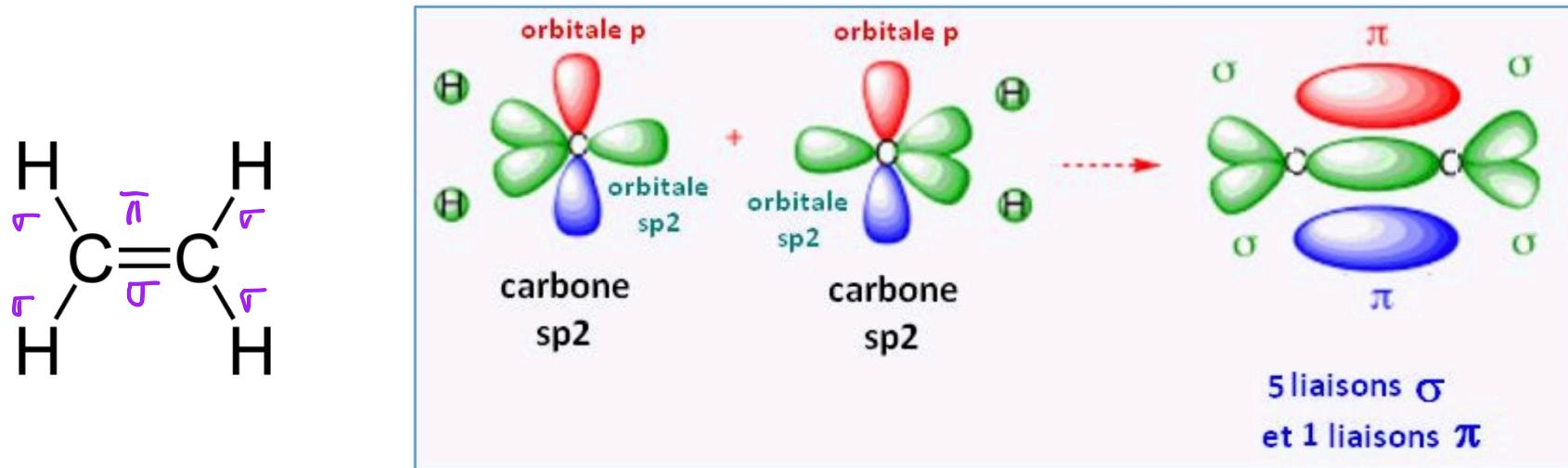
$3 \times (2 sp^2)$



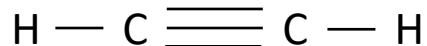
## La double liaison: l'éthylène

**Liaison  $\sigma$ :** Recouvrement axial des orbitales atomiques hybrides et/ou pures

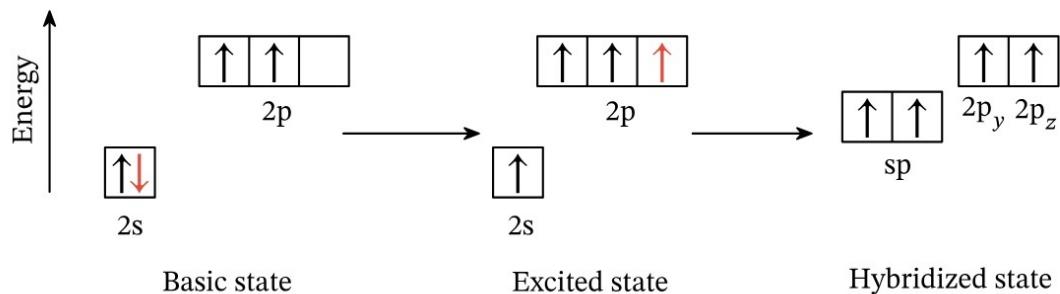
**Liaison  $\pi$ :** Recouvrement latéral des orbitales p non hybrides



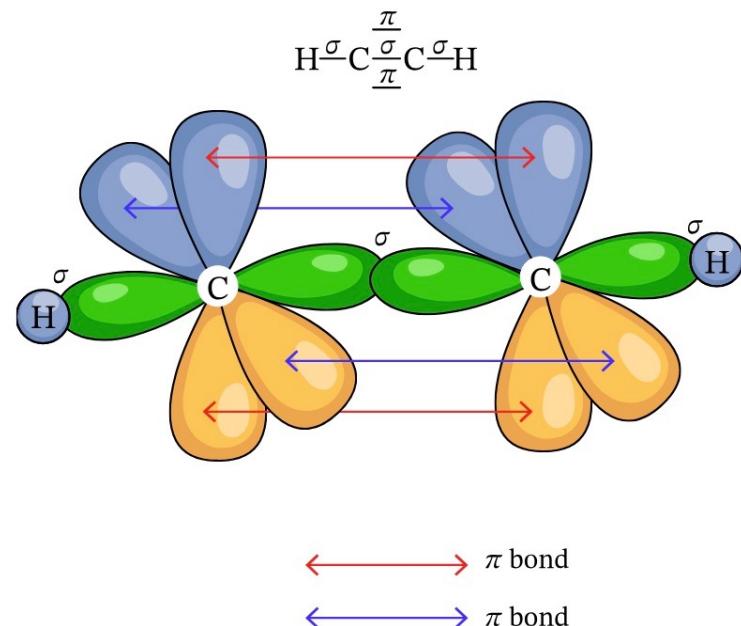
# L'hybridation sp du carbone: la triple liaison



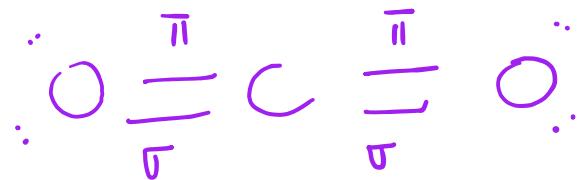
Acétylène (ethyne)



- 2 orbitales sp par atome de carbone
  - 1 liaison ( $\sigma$ ) C-H
  - 1 liaison ( $\sigma$ ) C-C
- 2 orbitales p non hybridées
  - 2 liaisons  $\pi$
- Molécule linéaire: Les 2 liaisons  $\pi$  suppriment la rotation (molécule rigide) et 4 atomes sur une même ligne

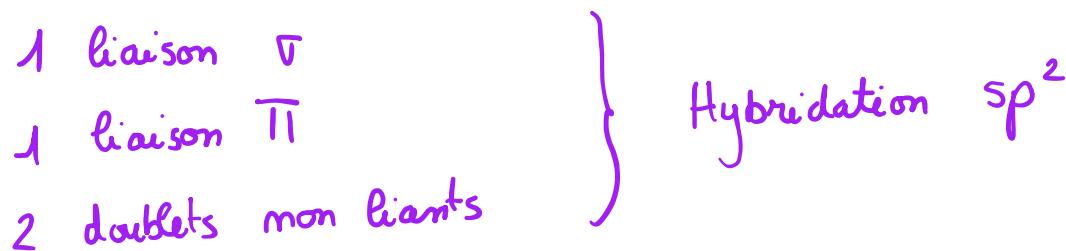


## Exemple du CO<sub>2</sub>:



C: 2 liaisons  $\sigma$ , 2 liaisons  $\pi \rightarrow$  hybride  $sp$

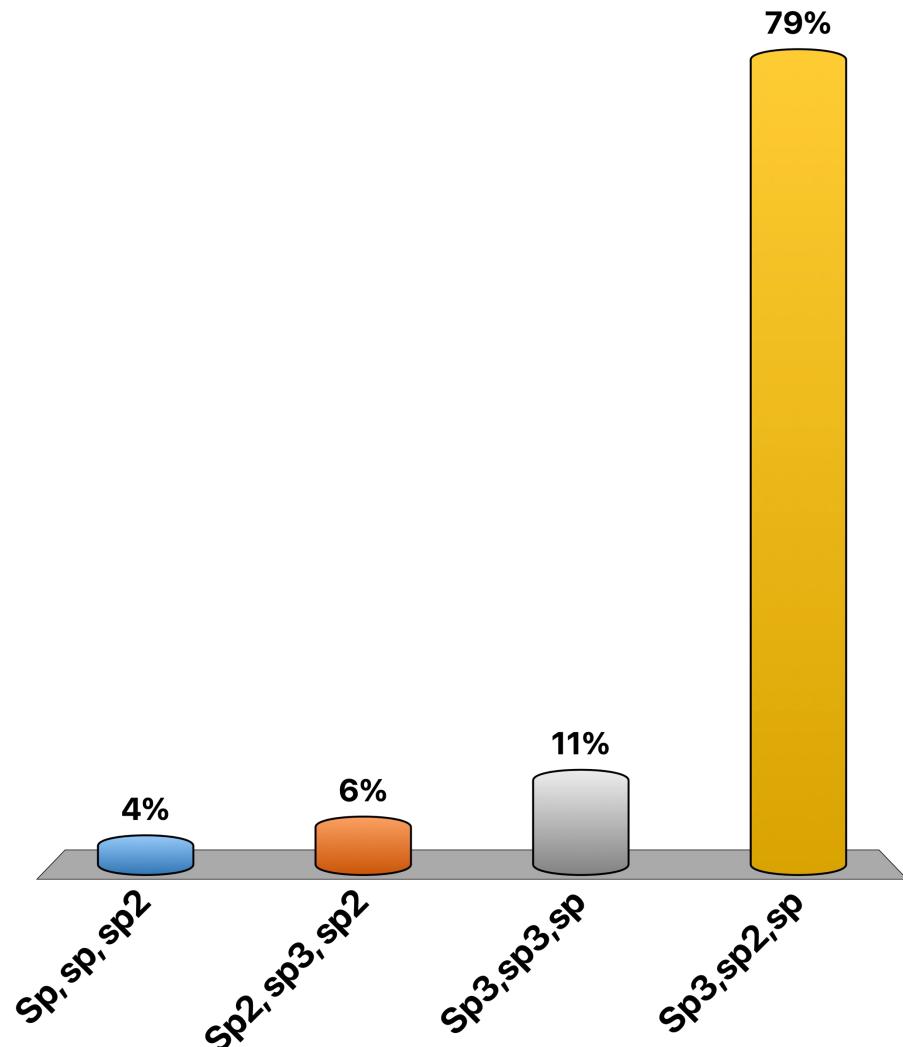
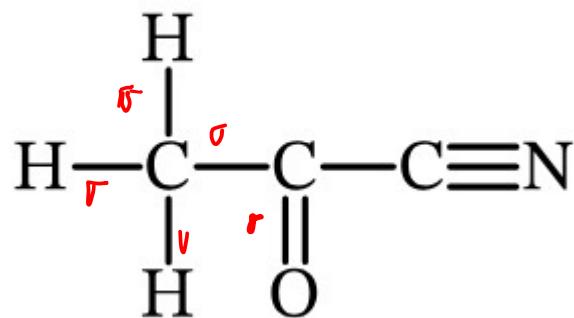
⚠ L'oxygène, lui, a une hybridation différente du carbone:



Note pour information: Avec des atomes qui ont des doublets non liants, la géométrie de la molécule peut être un peu distordue et l'hybridation ne serait pas "parfaitement"  $sp^3$  ou  $sp^2$  par exemple.

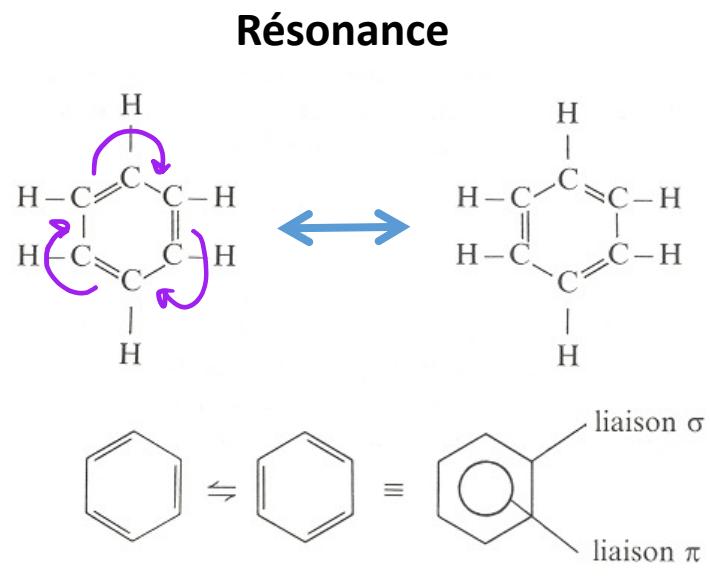
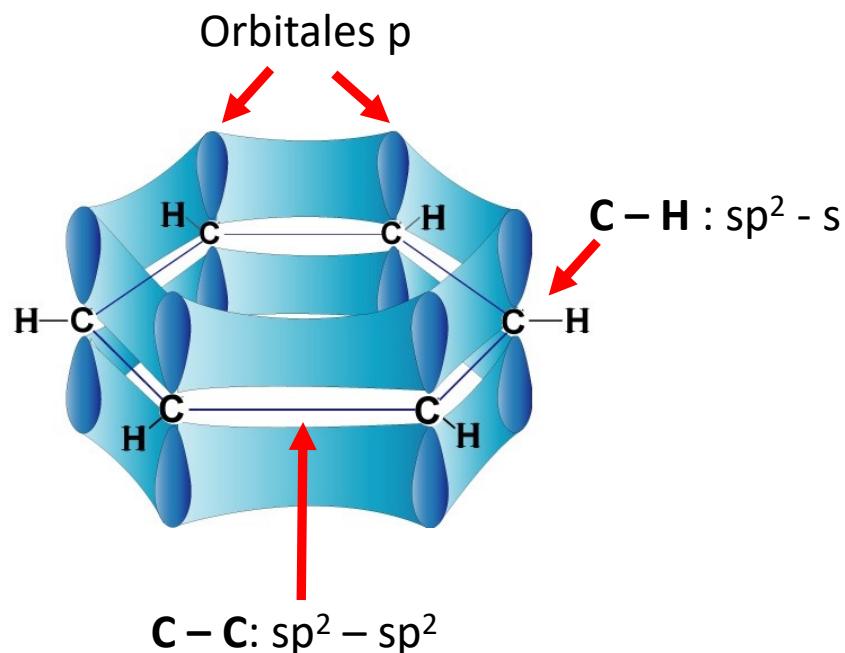
Quelle est l'hybridation des C dans cette molécule (de gauche à droite)?

- A. Sp, sp, sp<sub>2</sub>
- B. Sp<sub>2</sub>, sp<sub>3</sub>, sp<sub>2</sub>
- C. Sp<sub>3</sub>,sp<sub>3</sub>,sp
- D. Sp<sub>3</sub>,sp<sub>2</sub>,sp



# Liaisons délocalisés: le benzène

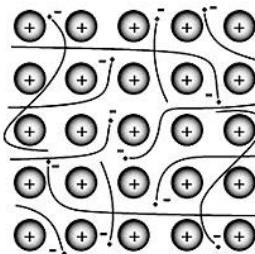
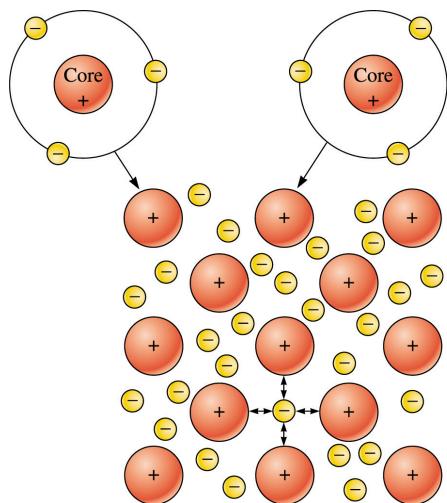
- Les orbitales 2p sont en dehors du plan constitué par les atomes et peuvent interagir librement
- Conduit à la **délocalisation** des électrons : chaque électron n'est pas rattaché spécifiquement à un atome ou une liaison, mais est délocalisé sur tout l'anneau, renforçant chacune des liaisons de manière équivalente :



Structure de Kekulé

# Liaison métallique

- 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



Au



Al

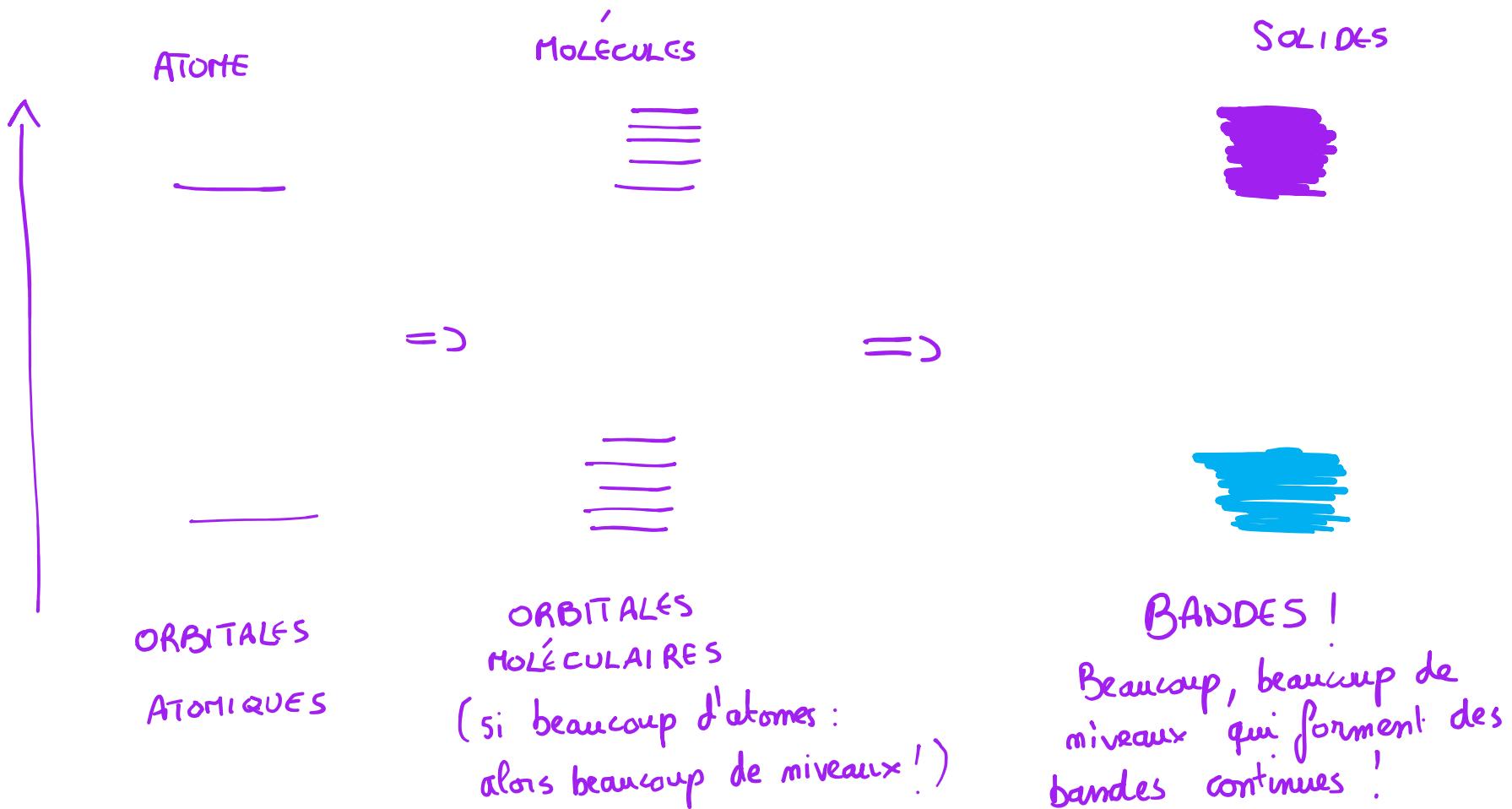


Cu

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

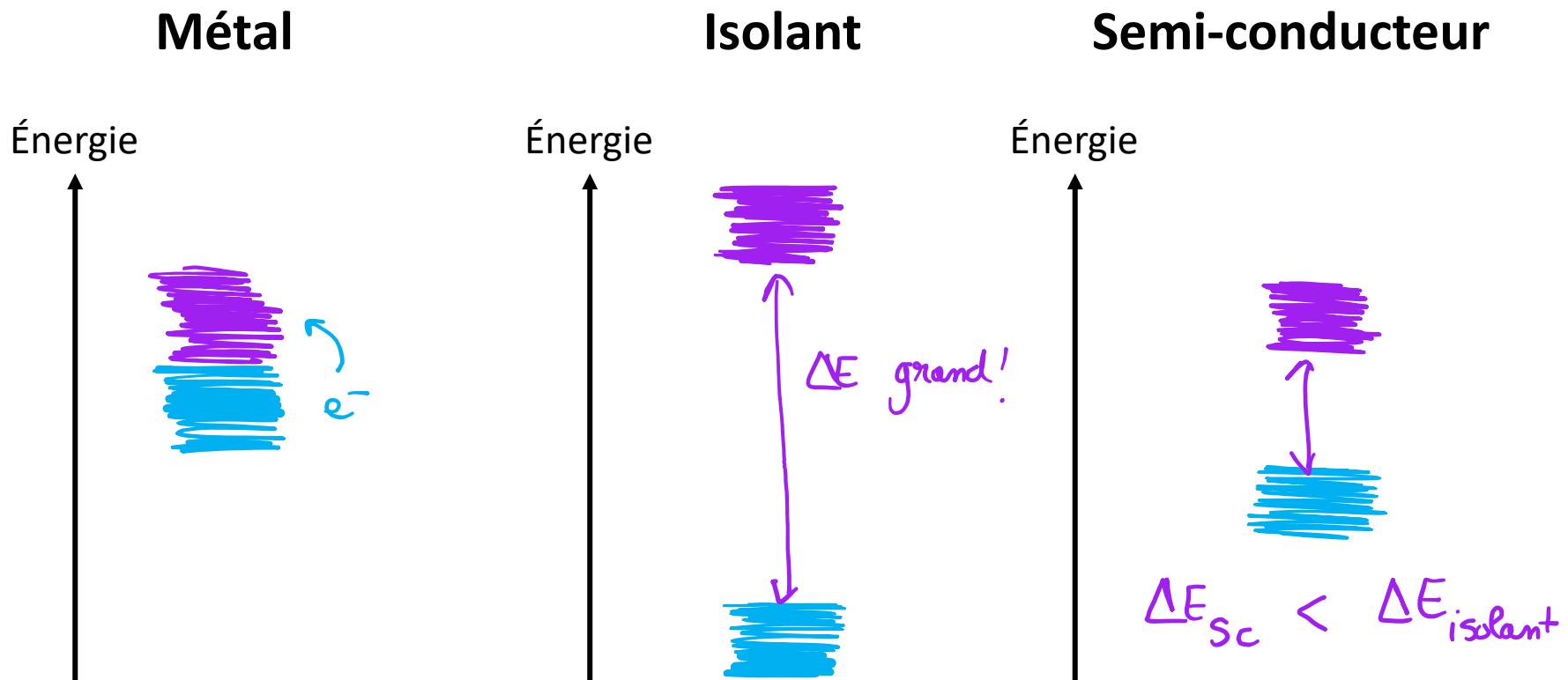
# La structure de bande

Dans un solide, l'ensemble des orbitales des e- se combinent pour donner des niveaux d'énergie quasi-continus, formant des **bandes d'énergie**



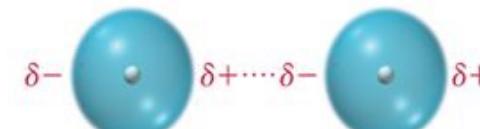
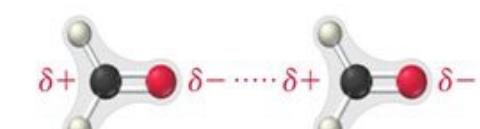
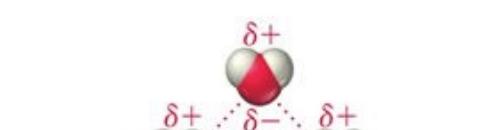
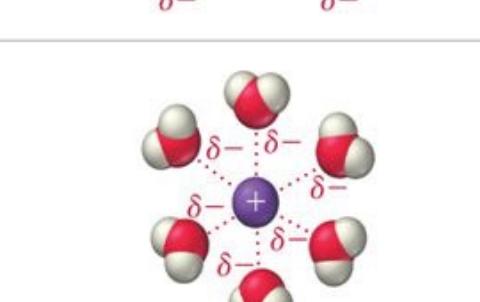
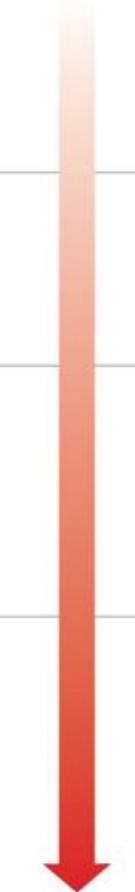
# La structure de bande

Dans un solide, l'ensemble des orbitales des e- se combinent pour donner des niveaux d'énergie quasi-continus, formant des **bandes d'énergie**



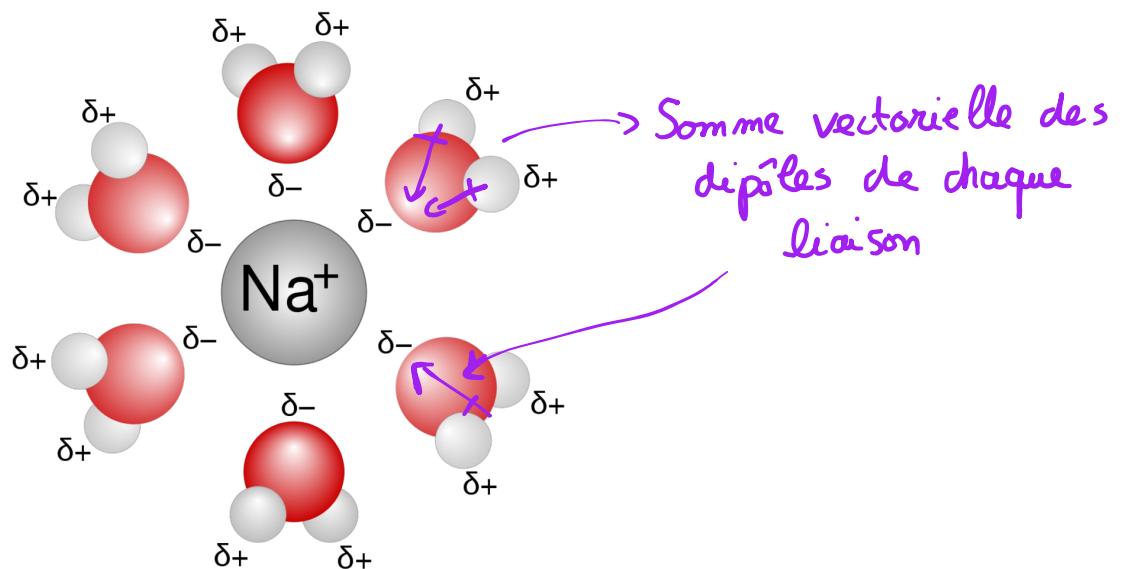
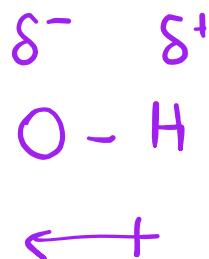
# Les forces intermoléculaires

Les forces intermoléculaires sont plus faibles que les liaisons intramoléculaires mais elles déterminent les propriétés physiques macroscopiques des liquides et des solides

Type	Present in	Molecular perspective	Strength
Dispersion (London)	All molecules and atoms		
Dipôle – dipôle	Polar molecules		
Liaison hydrogène	Molecules containing H bonded to F, O, or N		
Ion – dipôle	Mixtures of ionic compounds and polar compounds		

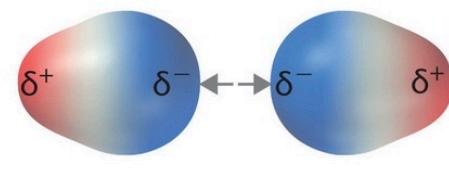
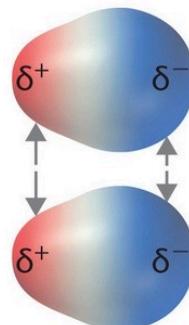
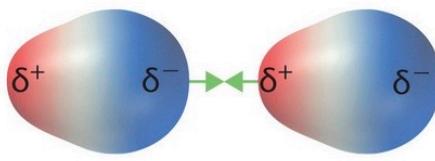
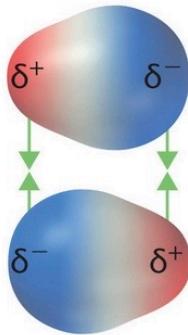
# Les forces ion - dipôle

- Résultent de l'interaction Coulombique entre une charge et un 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



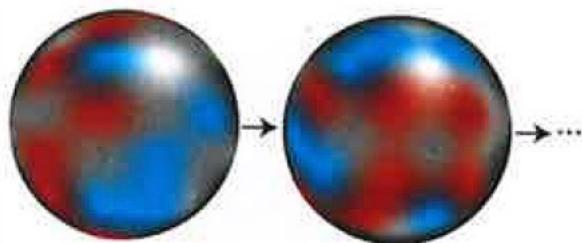
# Les forces dipôle – dipôle

- Forces intervenant dans les molécules polaires (molécules avec dipôle permanent)
- Appelées parfois forces de Keesom
- Résultant des interactions entre les charges partielles permanentes de leurs dipôles électriques ( $\sim 2 \text{ kJ/mol}$ )  
 $\sim 15 \text{ kJ/mol}$

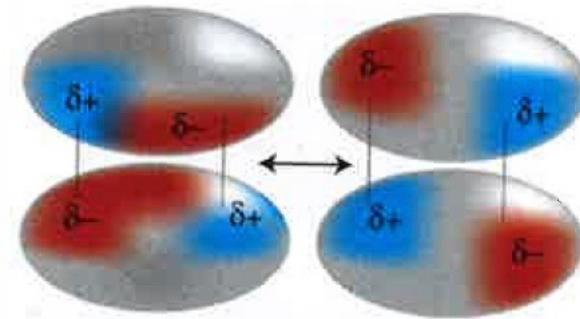


# Les forces de London

- Proviens de l'attraction entre des **dipôles instantanés** sur des molécules voisines et agit entre tous les types de molécules
- Aussi appelée «force dipôle instantané – dipôle instantané»
- Force augmente avec le nombre d'électrons de la molécule et elle s'ajoute à toute interaction dipôle – dipôle



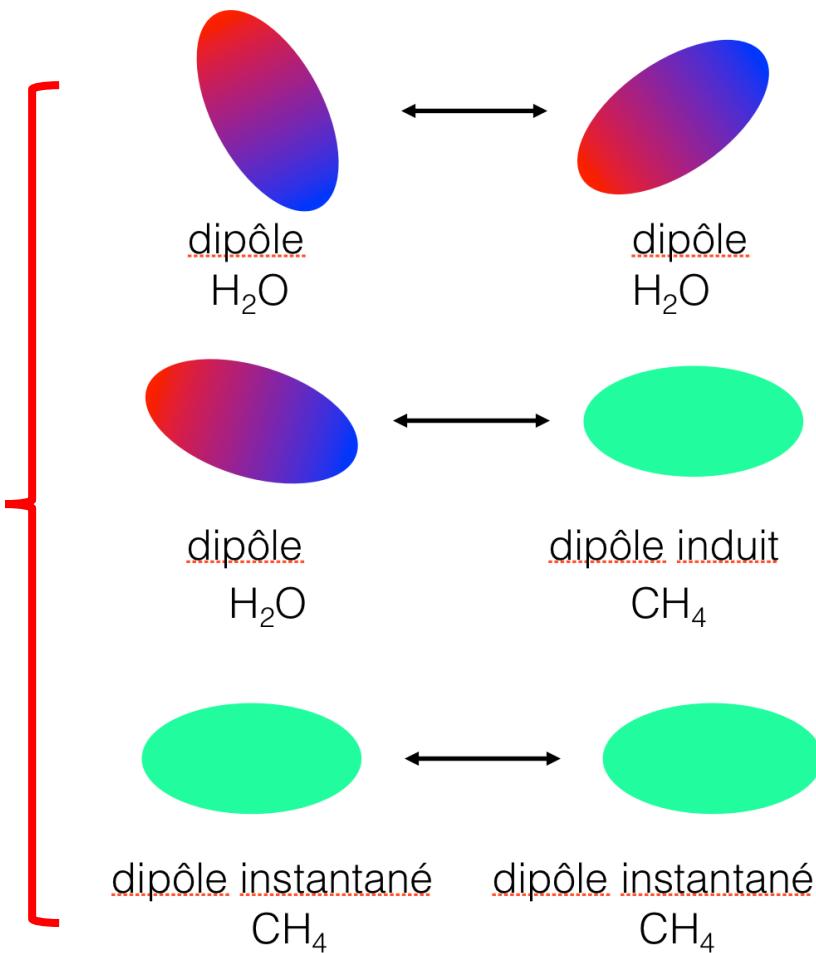
- Le nuage électronique ressemble à un brouillard en mouvement constant
- Régions de densité électronique augmentée ou diminuée



- Les fluctuations rapides de la répartition des e- provoquent des dipôles instantanés
- Chaque nouvelle distribution induit une distribution dans la molécule voisine qui provoque l'attraction mutuelle

# Comparaison des forces intermoléculaires avec C-C (344 kJ/mol)

## Forces de Van der Waals



Forces de Keesom

~15 kJ/mol

**Forces de Debye:** Les molécules polaires attirent les molécules apolaires par de faibles interactions dipôle – dipôle induit (~ 2 kJ/mol)

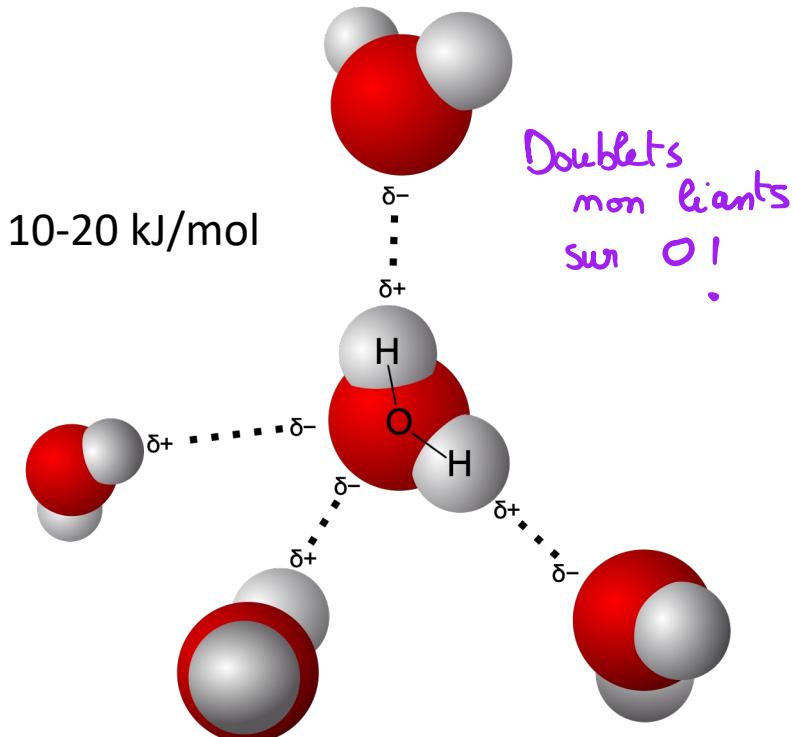
Forces de London

~ 2 kJ/mol

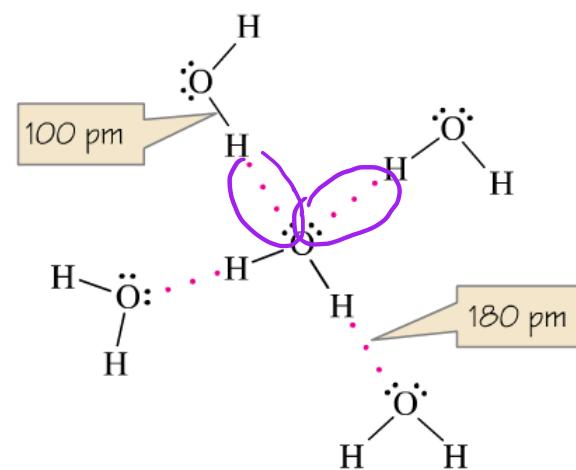
KEESEM + DEBYE + LONDON → FORCES DE VAN DER WAALS  
(Nom générique)

# La liaison hydrogène

- Une liaison hydrogène est formée par un atome d'hydrogène lié de façon covalente et proche d'un atome très électronégatif possédant un doublet non liant
- Les atomes F, O et N sont suffisamment électronégatifs pour qu'une telle liaison se forme

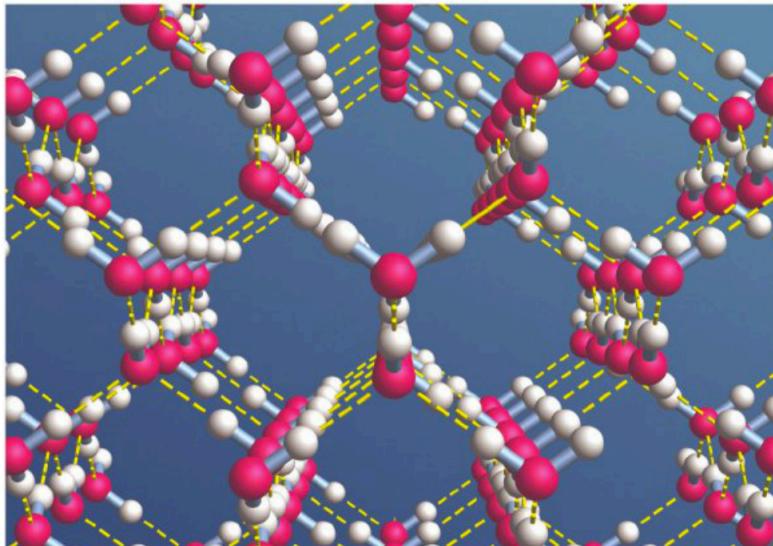


Chaque molécule d'eau peut faire jusqu'à 4 ponts hydrogène



# Les propriétés spéciales de l'eau

---

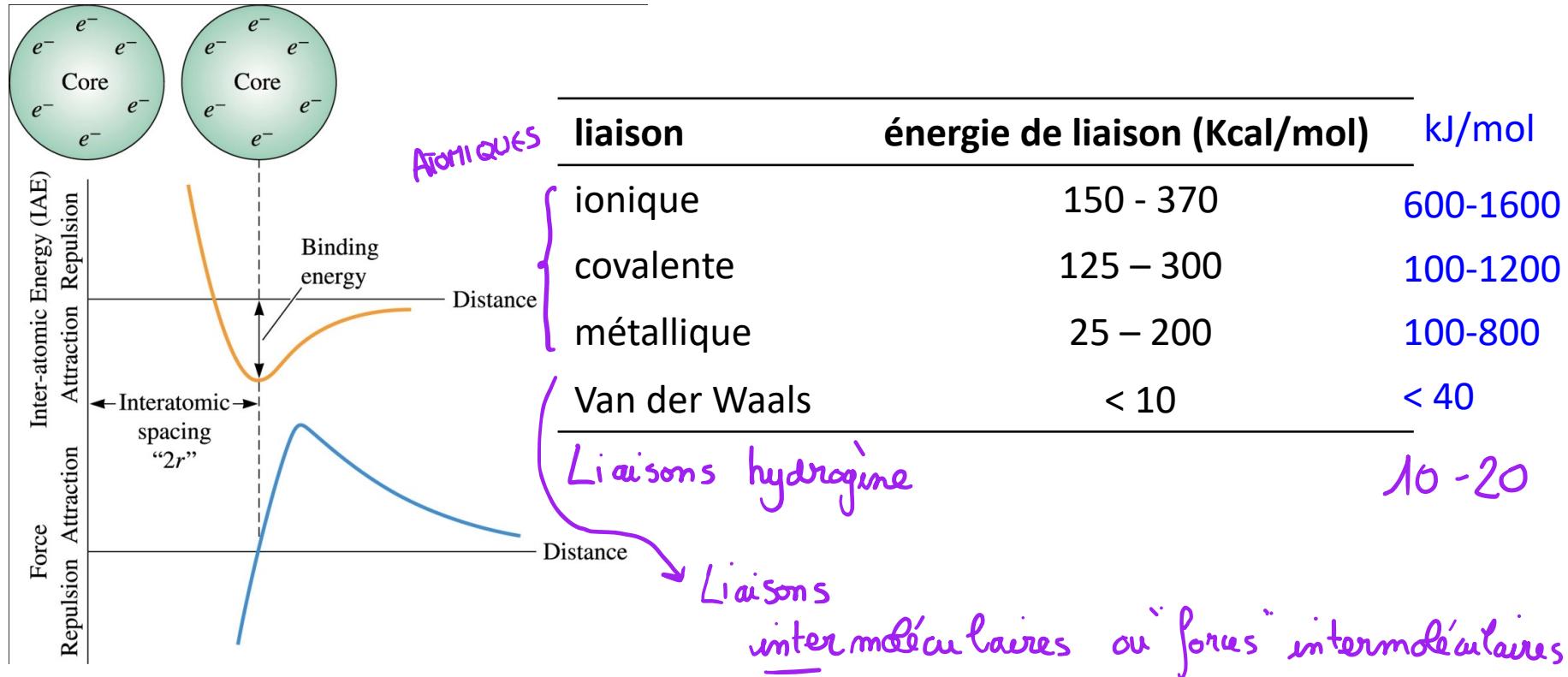


1. Point d'ébullition élevé
2. Densité plus élevée dans la phase liquide que dans la phase solide. La structure de la glace est rigide et ouverte. Si la glace fond, des molécules d'eau liquide peuvent pénétrer dans la structure et la densifier.
3. Si on augmente la pression, on favorise la rupture des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

# L'énergie de liaison

Correspond à l'énergie interatomique minimale  
ou

lorsque la force zéro agit pour repousser ou attirer les atomes ou les ions



# Résumé

---

- Les atomes interagissent via les électrons des couches périphériques (électrons de valence)
- Liaison ionique: des électrons sont transférés d'un atome à l'autre
- Liaison covalente: des électrons sont partagés entre atomes
- Dans certain cas, les orbitales peuvent se combiner entre elles pour faire des orbitales hybrides impliquées dans la liaison covalente
- Liaison métallique: un bain d'électrons
- Liaisons intermoléculaires (pont hydrogène, van der Waals) sont plus faibles que les liaisons chimiques et lient des molécules entre elles