

Chapitre 1. Qu'est-ce qu'une liaison chimique

Introduction

Une liaison chimique désigne toute interaction attractive qui maintient les atomes à courte distance. La liaison chimique est constituée par les électrons de valence de chacun des atomes formant la liaison en question [1].

1. Les différents types de liaisons chimiques

Il existe trois types de liaisons chimiques qui sont :

- Liaisons covalentes
- Liaisons ioniques
- Liaisons métalliques

1.1. Les liaisons covalentes

La liaison covalente est assurée par la mise en commun d'un électron célibataire par chaque atome qui la constitue. Ces deux électrons définissent donc un doublet de liaison symbolisée par un trait [2]. Si les deux atomes, formant la liaison covalente, ne sont de même nature, l'atome le plus électronégatif attire le doublet électronique plus que l'atome le moins électronégatif. Par conséquent, la densité électronique autour de l'atome le plus électronégatif sera plus importante que celle autour de l'atome le moins électronégatif. Dans ce cas, la liaison entre les deux atomes est appelée **liaison covalente polarisée**.

1.2. Les liaisons ioniques

Lorsque la différence d'électronégativité entre les deux atomes formant la liaison est élevée, la densité électronique est exclusivement localisée autour de l'atome le plus électronégatif. Ce dernier devient donc anion, et l'autre atome en libérant son électron devient cation. Dans ce cas, la liaison est assurée par une interaction électrostatique l'anion (chargé négativement) et le cation (chargé positivement).

Remarque : Le passage de la liaison covalente vers la liaison ionique en passant par la liaison covalente polarisée est un gradient de polarité continu plutôt qu'une différenciation distincte comme le montre la Fig. 1 [1].

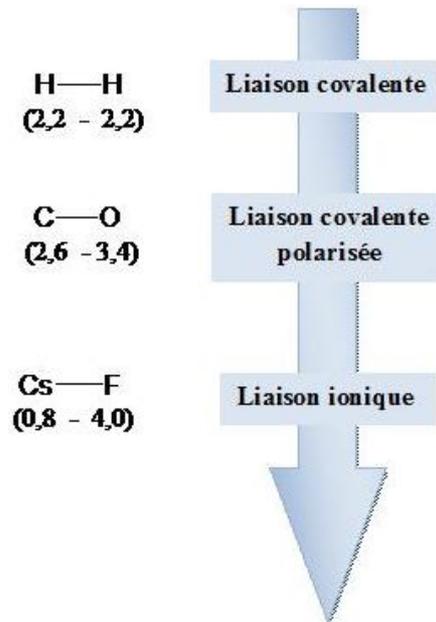


Fig. 1. Passage de la liaison covalente vers la liaison ionique. L'électronégativité de certains exemples a été donnée entre parenthèse.

1.3. Les liaisons métalliques

En réalité la liaison métallique n'est pas une seule et unique liaison comme le cas des autres liaisons. Il s'agit en fait d'une mise en commun d'électrons entre un grand nombre d'atomes d'un métal dans le but de former un bloc : le métal. Donc, on peut définir le métal comme un assemblage de d'ions chargés positivement baignant dans un nuage électronique (Fig. 2). En plus, comme la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction d'un métal est faible, les électrons dans ce cas deviennent très mobiles, d'où la conductibilité élevée des métaux [3].

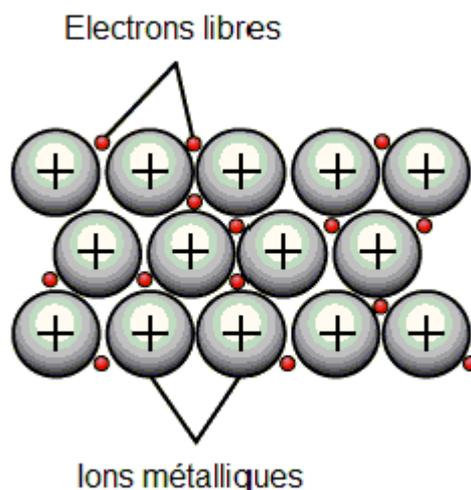


Fig. 2. Schéma explicatif de la liaison métallique.

Il existe, en parallèle, des liaisons intermoléculaires d'une énergie beaucoup plus faible que celle des liaisons fortes précédentes :

- Liaison dipôle – dipôle
- Liaison hydrogène
- Liaison de Van der Waals

1.4. Les liaisons dipôle – dipôle

Les interactions dipôle-dipôle, appelées aussi **interactions de Keesom**, se produisent entre molécules possédant un moment dipolaire électrique. Elles tendent à aligner les dipôles moléculaires à la manière de dominos, pôle plus contre pôle moins [4] (Fig. 3). Les interactions dipôle-dipôle sont d'autant plus fortes que les moments dipolaires sont élevés et que la température est basse [5].

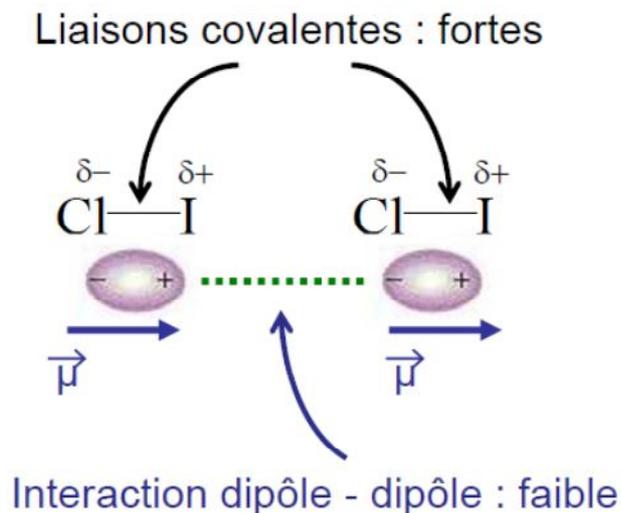


Fig. 3. Exemple d'une interaction dipôle – dipôle faible [5].

1.5. Les liaisons hydrogène

La liaison hydrogène résulte de l'interaction électrostatique entre : un élément très électronégatif portant au moins un doublet non liant et un atome d'hydrogène lié à un élément très électronégatif comme le montre la Figure 4 [5].

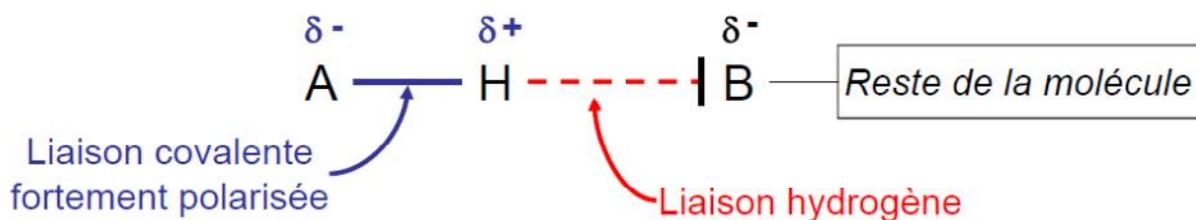


Fig. 4. Schéma explicatif de la liaison hydrogène.

Exemple : L'eau (H_2O) est un très bon exemple des liaisons hydrogène (Fig. 5). La liaison hydrogène se produit entre l'atome d'hydrogène d'une molécule d'eau et l'atome d'oxygène d'une autre molécule. Notons que chaque molécule d'eau peut former quatre (04) liaisons d'hydrogène avec d'autres molécules d'eau.

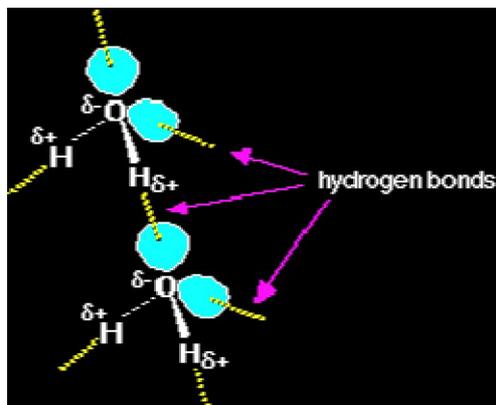


Fig. 5. Formation des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau [6].

1.6. Les liaisons de Van der Waals

Les liaisons de van der Waals sont des interactions électrostatiques d'intensité faible ayant lieu à courtes distances entre atomes et/ou molécules. Ces forces ont été nommées en l'honneur du physicien néerlandais Johannes Diderik van der Waals (1837-1923), prix Nobel de physique en 1910, qui fut le premier à introduire leurs effets dans les équations d'état des gaz en 1873 permettant d'aller au delà de la description simpliste du gaz parfait. En fonction de leur origine, les interactions de Van der Waals peuvent être divisées en trois (03) forces : Forces de Keesom, Debye et London. Ces forces sont proportionnelles à $1/r^7$ ce qui montre bien qu'elles correspondent à des **interactions à courtes distances** [7].

1.6.1. Les forces de Keesom

Ces forces se produisent entre dipôles électriques et n'a donc lieu qu'entre molécules polaires [7].

$$\propto - \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}$$

Avec, E_{Keesom} : Energie de Keesom

μ_1 et μ_2 : Moments dipolaires des molécules polaires 1 et 2, respectivement

r : distances entre les deux molécules

T : température

1.6.2. Les forces de Debye

Les interactions de Debye apparaissent entre un dipôle permanent et un dipôle induit. Une molécule polaire (dipôle permanent) crée un champ électrique qui peut déformer le nuage électronique d'une autre molécule non polaire en la transformant en un dipôle induit [7].

$$\propto - \frac{\mu_1^2 \alpha_2}{r^6}$$

Avec, E_{Debye} : Energie de Keesom

μ_1 : Moment dipolaire de la molécule polaire 1

α_2 : Polarisabilité de la molécule apolaire

Chapitre 1. Qu'est-ce qu'une liaison chimique

r : distances entre les deux molécules

1.6.3. Les forces de London

Ce type de forces traduit l'interaction entre deux dipôles induits. Ces forces sont prépondérantes lorsqu'elles ont lieu entre molécules apolaires. En effet, Une légère répartition inhomogène du nuage électronique dans une molécule va créer un dipôle induit qui va lui même entrainer la création d'un dipôle induit sur la molécule voisine [7].

$$\propto \frac{1}{r^6}$$

Avec, E_{London} : Energie de Keesom

α_1 : Polarisabilité de la molécule apolaire 1

α_2 : Polarisabilité de la molécule apolaire 2

r : distances entre les deux molécules

2. Modèle de Lewis

La structure de Lewis est une représentation simple des molécules où l'on fait apparaître les liaisons et les doublets libres d'électrons [8]. La représentation de Lewis est basée sur un certain nombre d'étapes [9] :

- Dissocier tous les atomes ;
- Donner la configuration électronique de tous les atomes séparés ;
- Repérer combien de liaisons covalentes chaque atome doit réaliser ;
- Faire la somme de tous les électrons externes ;
- Calculer le nombre de doublets à répartir sur la molécule en divisant le nombre d'électrons externes par deux ;
- Répartir les doublets de la molécule en doublets liants (liaisons covalentes) ou en doublets non liants.

2.1. Règle de l'octet :

Pour les atomes à partir de la deuxième période du tableau périodique ($n = 2$), les structures de Lewis doivent respecter la **règle de l'octet** (la couche électronique de valence des atomes doit être saturée à huit électrons) [8].

2.2. Limites de la structure de Lewis

A partir de la troisième période du tableau périodique, certains atomes possèdent plus de huit (08) électrons sur leur couche de valence du fait de la présence des orbitales d comme dans le cas de la molécule PF_5) [8].

3. Géométrie des molécules

Si on connaît comment les atomes d'une molécule donnée se lient dans l'espace, on peut dans ce cas déterminer la géométrie de cette molécule. Les liaisons entre atomes sont formées par recouvrement des orbitales de ces atomes [10].

3.1. Les orbitales atomiques

L'orbitale d'un électron dans un atome est le lieu géométrique de l'espace où il existe une très forte probabilité de le trouver. Pour l'atome de carbone, il existe deux orbitales atomiques s et p . Les orbitales atomiques des électrons « s » sont décrites par des sphères centrées sur le noyau de l'atome. Tandis que, les orbitales atomiques des électrons « p » sont représentées par deux lobes symétriques par rapport au noyau de l'atome (Figure 6) [2].

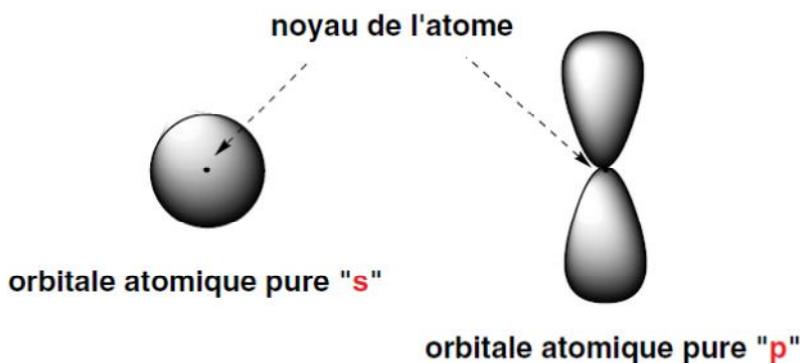
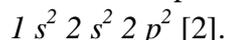


Fig. 6. Schémas des orbitales des électrons « s » et « p » [2].

Pour déterminer la géométrie des molécules, une théorie appelée hybridation a été élaborée. Il s'agit d'hybrider (ou mélanger) les orbitales « s » et « p » pour former de nouvelles orbitales hybrides de type sp^n (avec $n = 1, 2$ ou 3) [10].

3.2. Les orbitales hybridées du carbone

Le carbone (C) est un élément qui appartient à la deuxième période et à la quatrième famille du tableau périodique des éléments. Sa configuration électronique s'écrit comme suit :



3.2.1. Hybridation sp^3

Dans le cas où un atome de carbone forme 4 liaisons simples σ avec d'autres atomes, celui-ci est dans l'état d'hybridation « sp^3 ». Les 4 électrons de la seconde couche deviennent hybrides (entre « s » et « p ») et leurs 4 orbitales deviennent hybridées. Elles sont représentées par deux lobes dissymétriques centrés sur le noyau de l'atome. Les quatre axes de symétrie de ces orbitales hybridées du carbone font entre eux des angles dièdres égaux de $109^\circ 28'$. Le noyau du carbone est au centre d'un tétraèdre (Figure 7) [2].

Un exemple typique de ce type d'hybridation est celui de la molécule de méthane (CH_4).

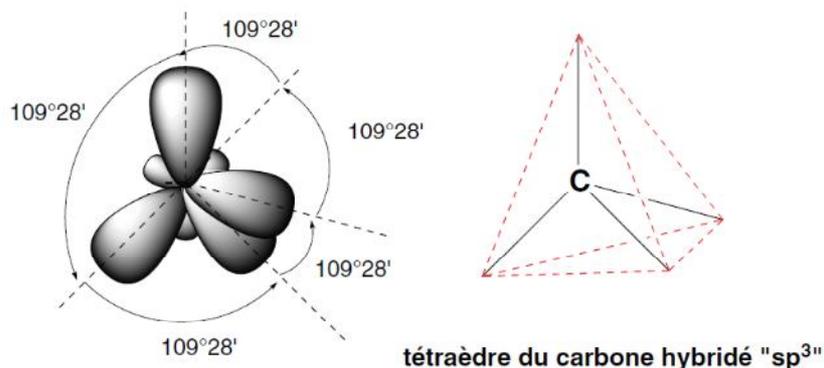


Fig. 7. Représentation schématique du tétraèdre formé par l'atome de carbone hybridé sp^3 [2].

3.2.2. Hybridation sp^2

Dans ce type d'hybridation des orbitales atomiques du carbone, une seule orbitale « p » de la couche 2 reste pure, elle est donc figurée comme une haltère symétrique. Les 3 autres orbitales sont hybridées « sp^2 » à partir de l'orbitale « s » et des deux orbitales « p » restantes. Les 3 orbitales hybridées « sp^2 » sont équivalentes, leurs axes de symétrie sont coplanaires et font entre eux des angles de 120° . L'orbitale « p » pure se situe de part et d'autre de ce plan, et son axe lui est perpendiculaire (Fig. 8). Ce type d'hybridation est rencontré par exemple dans la molécule d'éthylène ($H_2C=CH_2$) [2].

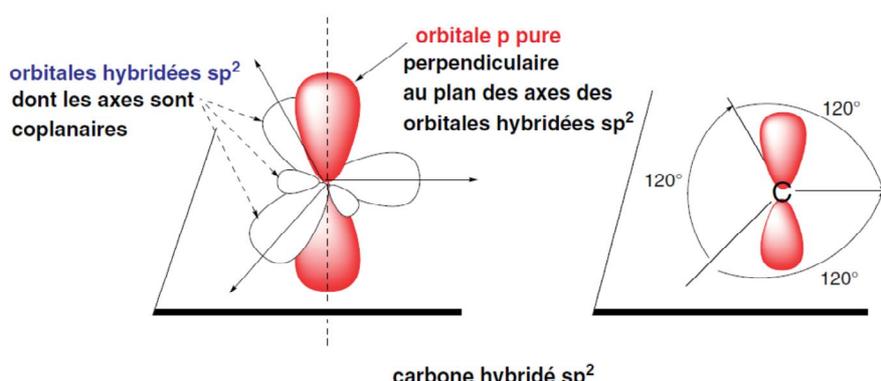


Fig. 8. Représentation schématique du triangle plane formé par l'atome de carbone hybridé sp^2 [2].

3.2.3. Hybridation sp

Lorsque le carbone est dans l'état d'hybridation « sp », deux orbitales p pures sont accompagnées de deux orbitales hybridées « sp » équivalentes et formées à partir de l'orbitale « s » et de la troisième orbitale « p » de la couche 2 du carbone.

- Les axes des deux orbitales « sp » sont colinéaires.
- Les axes des deux orbitales « p » pures sont perpendiculaires entre eux et à l'axe commun des orbitales hybridées « sp » (Figure 9) [2].

Ce type d'hybridation est rencontré par exemple dans la molécules d'acétylène ($HC\equiv CH$)

Chapitre 1. Qu'est-ce qu'une liaison chimique

	AX ₄ E	Bascule		90° et < 120°	SF ₄
	AX ₃ E ₂	Structure en T		90°	BrF ₃
	AX ₂ E ₃	Linéaire		180°	XeF ₂
6	AX ₆	Octaédrique		90°	XeF ₆
	AX ₅ E	Pyramide à base carrée		< 90°	IF ₅
	AX ₄ E ₂	Plane carrée		90°	XeF ₄

Références bibliographiques

- [1] S. P. Beier, P. D. Hede. Essentiel of chemistry, 3rd edition. Bookboon.com (ISBN 978-87-403-0322-03).
- [2] R. Milcent, Chimie organique : Stéréochimie, entités réactives et réactions, EDP Sciences, Espagne 2007.
- [3] <http://www.chimie.ch/cours/moodle/mod/page/view.php?id=2940>.
- [4] http://uel.unisciel.fr/chimie/strucmic/strucmic_ch09/co/apprendre_ch09_1_04.html.
- [5] P.-A. Gauchard, Chapitre 5 : Les interactions de faible énergie, Université Joseph Fourier de Grenoble 2011/2012.
- [6] <http://www.chemguide.co.uk/atoms/bonding/hbond.html#top>.
- [7] <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/les-forces-de-van-der-waals-et-le-gecko>.
- [8] E. Chelain, N. Lubin-Germain, J. Uziel, Chimie Organique, Dunod, 3^{ème} édition, Paris 2015.
- [9] <http://www.maxicours.com/se/fiche/3/2/13332.html>.
- [10] P. Krausz, R. Benhaddou, R. Granet, Mini-manuel de chimie organique, Dunod, Paris