



Première année (Année préparatoires)
Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Al-Hoceima
Année Universitaire 2019/2020

Cours
Liaisons Chimiques
Chapitre I

Pr .Khadija HABOUBI

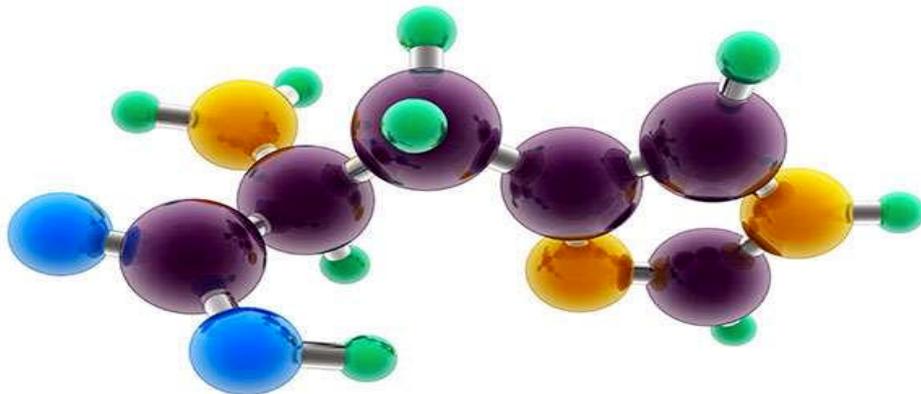
Généralités

-Une molécule est l'assemblage de deux ou plusieurs atomes. La molécule la plus simple est H_2^+ . Dans H_2^+ , les deux noyaux H sont reliés par un seul électron.

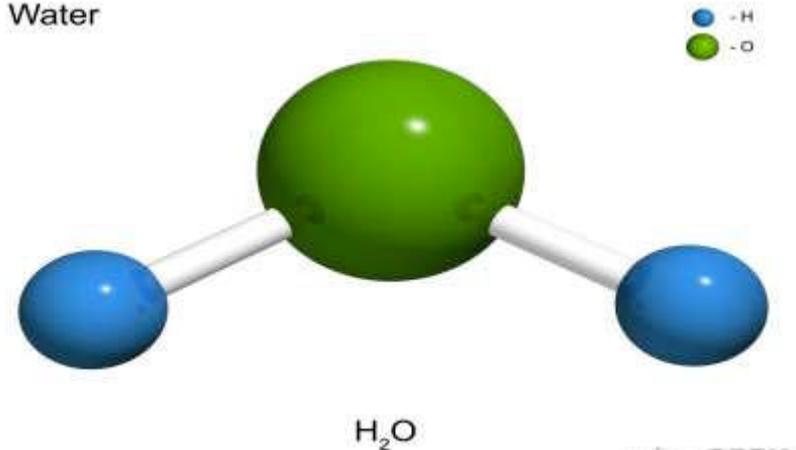
-- Une molécule **homonucléaire** est formée de noyaux identiques, H_2 ; O_3 ; S_6 .

Une molécule **hétéronucléaire** est formée de noyaux différents, H_2O , H_3PO_4 .

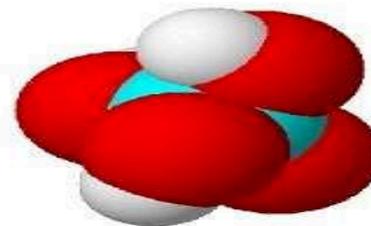
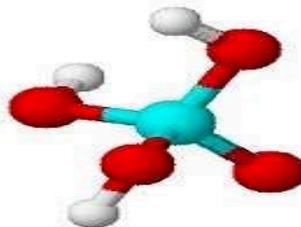
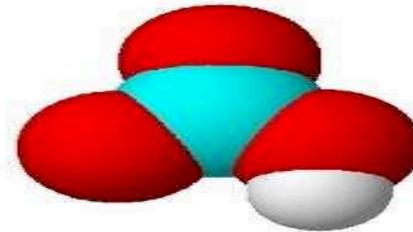
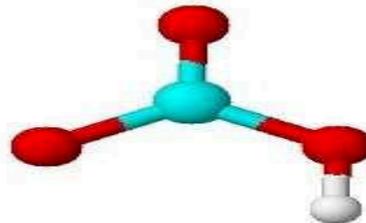
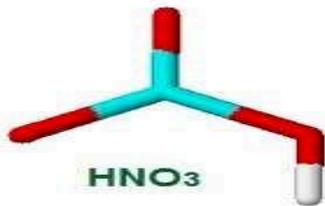
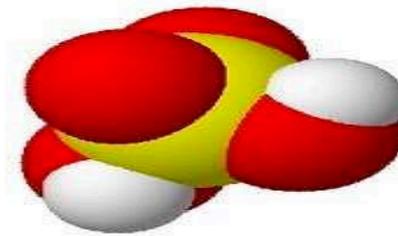
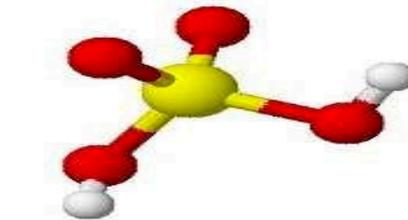
Il existe une quantité innombrable de molécules. Différents types de liaisons peuvent unir deux noyaux:



Water



Peu importe leur nature, tous les atomes cherchent à atteindre la stabilité. Pour ce faire, leur dernière couche électronique doit être remplie par les électrons de valence. Alors que certains atomes ont tendance à gagner des électrons supplémentaires, d'autres vont plutôt en céder. Les électrons de valence des atomes que l'on veut lier subissent l'influence de chacun des noyaux impliqués.

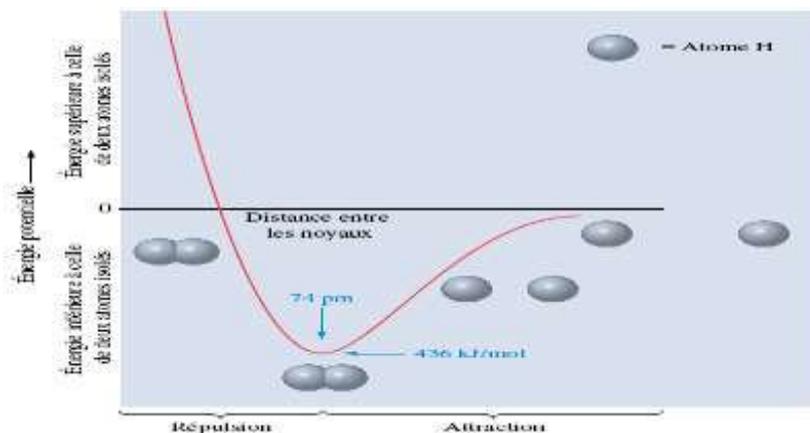


Un aperçu des liaisons chimiques

Liaisons chimiques : forces qui assurent la cohésion des atomes d'une molécule ou d'un composé ionique solide.

- Ce sont des forces électriques qui reflètent l'équilibre existant entre les forces d'attraction et les forces de répulsion qu'exercent les unes sur les autres les particules portant des charges électriques.

Ex : Deux atomes d'hydrogène dont les noyaux sont séparés par une distance de 74 pm et dont l'énergie potentielle est de -436 kJ/mol correspondent à une molécule de H_2 qui se trouve à l'état fondamental.



Atomes isolés => Molécule + énergie

L'énergie dégagée correspond à une stabilisation.

C'est la somme de toutes les énergies des liaisons formées.

Exemple : liaison dans la molécule d'H₂

La liaison chimique est toujours négative.

	Liaison chimique	Distance internucléaire
H-H	- 436 kJ/mol	74 pm
C-C	- 347 kJ/mol	154 pm
N=N	- 946 kJ/mol	109 pm

- Liaison ionique

- Liaison covalente

- Liaison métallique

⇒ liaison primaire énergétiquement forte ($\approx 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$)

- Liaison hydrogène

- Liaison de Van der Waals

⇒ liaison secondaire énergétiquement plus faible ($\approx 1-10 \text{ kJ.mol}^{-1}$)

LES DIFFÉRENTES INTERACTIONS

Interactions faibles

- Ce sont des forces qui se manifestent entre molécules : forces intermoléculaires . elles sont responsables de la cohésion des liquides et des solides .
- Plus les interactions qui retiennent les entités (atomes ou molécules) les unes aux autres dans l'état liquide sont fortes, plus l'énergie nécessaire pour les vaincre est grande et plus la température d'ébullition est élevée .

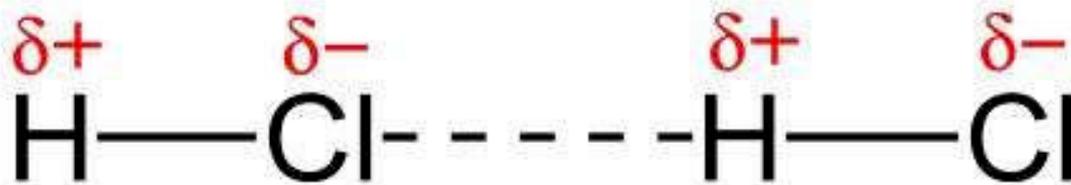
Forces de Van Der Waals .

Les forces dipôle-dipôle, les forces ion-dipôle, les forces de dispersion (London), et les liaisons d'hydrogène.

Ce type de liaison est une attraction électrique et gravitationnelle entre des molécules. Elles permettent d'expliquer certains phénomènes comme : l'adhérence, le frottement, la diffusion, les propriétés de surface et la viscosité.

Les forces dipôle-dipôle

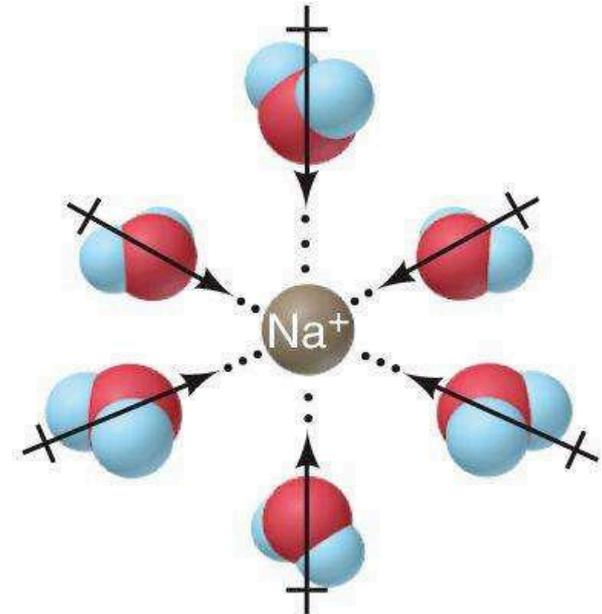
- À l'état liquide, les molécules polaires (dipôles) s'orientent de façon à ce que les extrémités positifs soient près des extrémités négatifs.



Les forces ion-dipôle

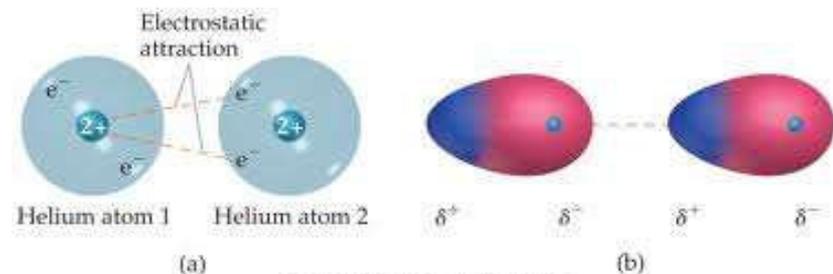
- Le chlorure de sodium et autres solides ioniques se dissolvent dans les solvants polaires tels que l'eau à cause de forces ion-dipôle.
- C'est une force entre un ion et une molécule polaire.

Ion-dipole
(40–600)



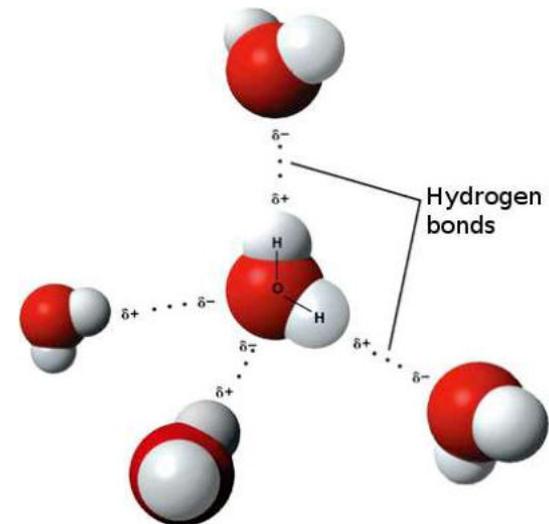
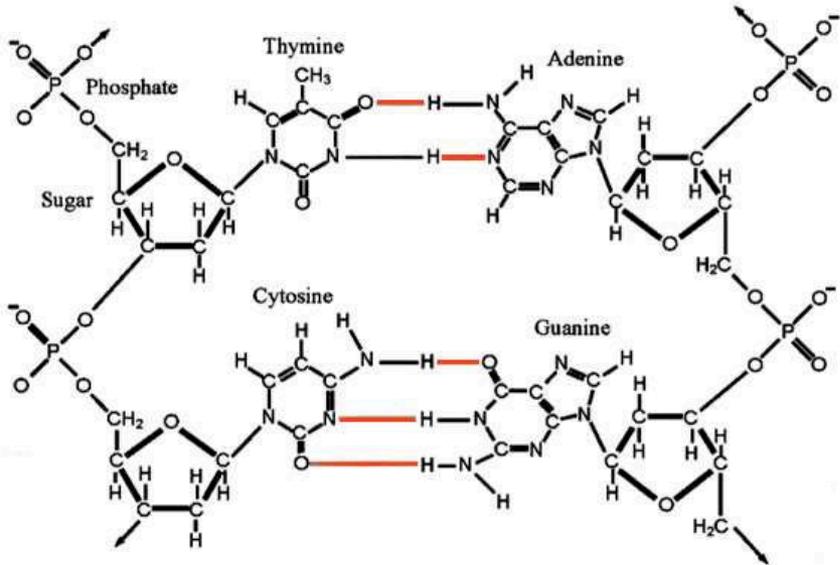
Les forces de dispersion (London)

- Les paires d'électrons partagées des liaisons covalentes vibrent de façon constante.
- Les vibrations dans une molécule non-polaire causent des distributions inégales momentanées de la charge. (La molécule devient polaire pendant un instant)
- Au moment où une molécule devient polaire elle peut induire un dipôle dans une molécule voisine.



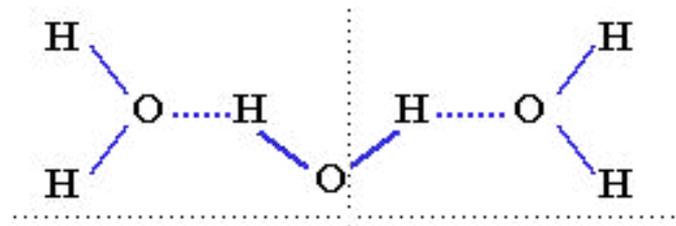
Liaisons d'hydrogène

- Une liaison qui se forme entre un atome d'oxygène d'une molécule et les atomes d'hydrogène d'une autre molécule. Les atomes d'azote, fluor et d'oxygène permettent plus facilement les liaisons hydrogène. On les retrouve dans les processus biologiques comme dans la molécule d'ADN et l'eau.



Liaison hydrogène .

Elle résulte de l'interaction entre un atome d'hydrogène lié à un atome **A** très électronégatif (F, O, N) et un second atome **B** .

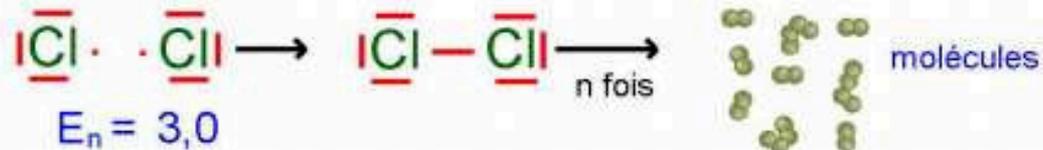


Composés colonne 15	M (g.mol ⁻¹)	T _{éb} (°C)	Composés colonne 16	M (g.mol ⁻¹)	T _{éb} (°C)
NH ₃	17	-33	H ₂ O	18	+100
PH ₃	34	-87	H ₂ S	34	-61
AsH ₃	78	-55	H ₂ Se	81	-42
SbH ₃	131	-17	H ₂ Te	130	-2

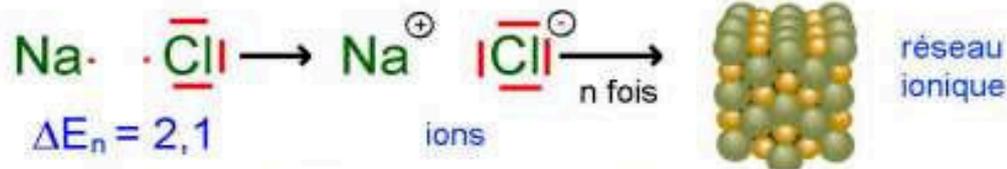
Critères de liaison

Les \Rightarrow **électronégativités** des atomes déterminent leurs genres de liaisons :

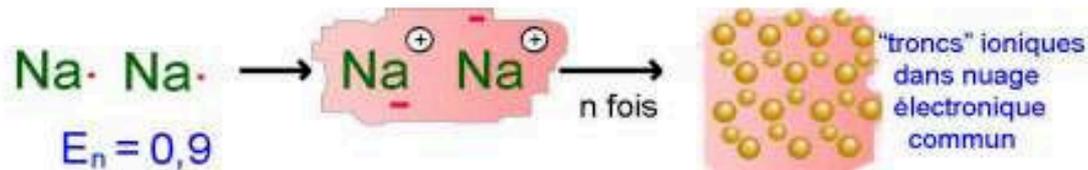
- Deux atomes possédant tous les deux des électronégativités supérieures ou égales à **2** forment entre eux une **liaison covalente**.



- Deux atomes dont la différence d'électronégativité dépasse **2**, forment entre eux une **liaison ionique**.



- Plusieurs atomes possédant des électronégativités inférieures à **2** s'associent en **liaison métallique**.



- Ces \Rightarrow limites sont assez floues, on trouve beaucoup de cas de liaisons intermédiaires, par exemple les **liaisons polaires**.

Interactions fortes .

Liaison ionique

Liaison métallique

Liaison covalente

LA LIAISON COVALENTE - MODÈLE DE LEWIS .

Formation d'une liaison covalente .

C'est G. Lewis qui en 1916 imagina le concept de liaison covalente pour expliquer l'existence de composés tels que H_2O , PCl_3 , PCl_5 .

Une liaison covalente résulte de la mise en commun d'un doublet (ou paire) d'électrons entre deux atomes voisins .

La formation d'une liaison covalente peut se faire de deux manières .

Covalence proprement dite .



Covalence par coordination



Dans une liaison covalente, les doublets d'électrons qui associent deux atomes résultent de la mise en commun d'électrons de valence pouvant provenir des deux atomes ou d'un seul .

Règle de l'octet : règle des dix-huit électrons

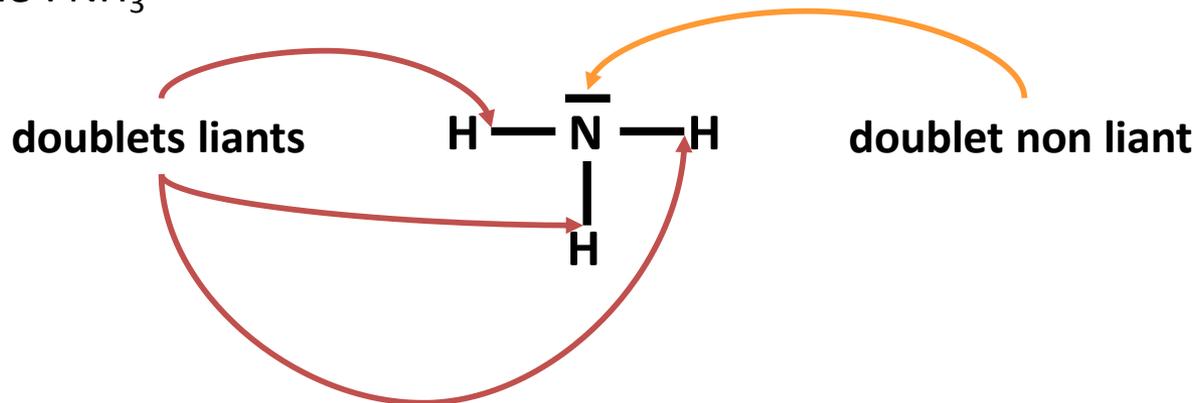
En mettant en commun des doublets d'électrons, les atomes tendent à acquérir la configuration électronique externe particulièrement stable du gaz noble voisin .

$1s^2$ pour l'hélium

$ns^2 np^6$ pour les gaz nobles des deuxième et troisième périodes (Ne, Ar)

$(n-1)d^{10} ns^2 np^6$ pour les gaz nobles des quatrième et cinquième périodes (Kr, Xe)

exemple : NH_3



Représentation de Lewis des édifices covalents

Objectif : préciser le rôle de tous les électrons des couches externes de tous les atomes du composé (doublets **liants**, **non-liants** ou **libres**, électrons célibataires, orbitales vacantes .

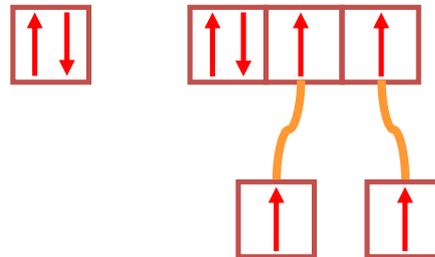
point de départ : configuration électronique de valence des atomes qui constituent le composé

exemple 1 : sulfure d 'hydrogène : H_2S

configuration
électronique

S

$[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$



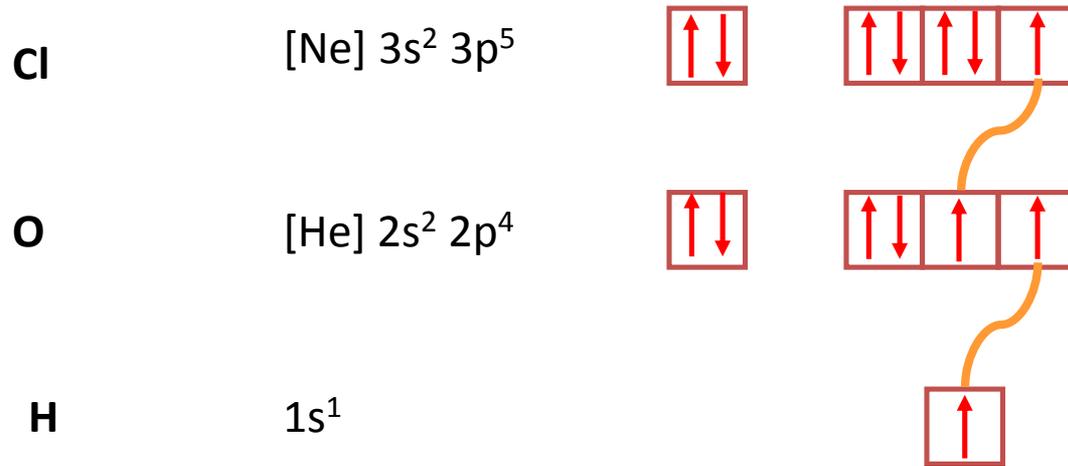
H

$1s^1$



exemple 2 : acide hypochloreux ClOH : l'atome d'oxygène est l'atome central .

configuration
électronique



exemple 3 : ion oxonium H_3O^+

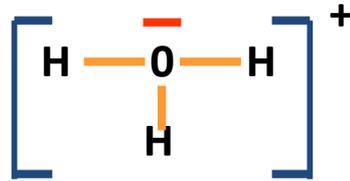
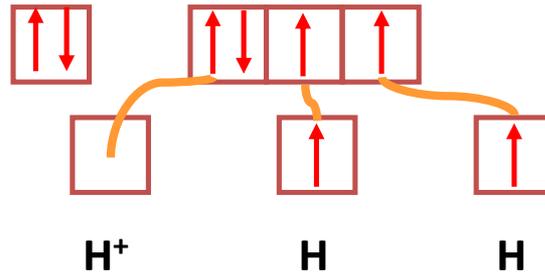
configuration
électronique

O

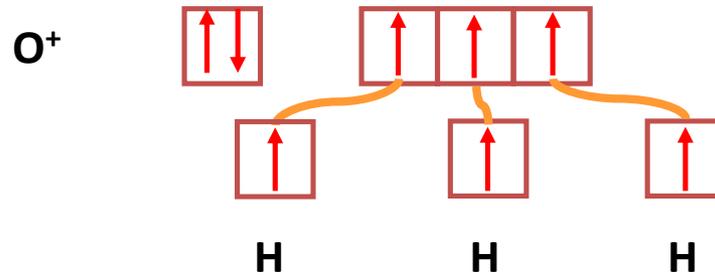
$[\text{He}] 2s^2 2p^4$

H

$1s^1$



autre possibilité



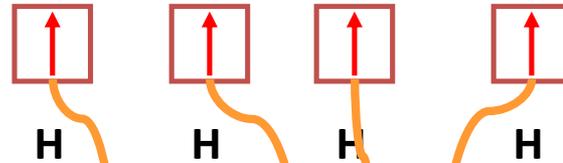
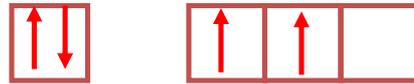
Etats de valence :

Représentation de Lewis de la molécule de méthane CH_4

configuration
électronique

C

$[\text{He}] 2s^2 2p^2$



C



La configuration $1s^2 2s^2 2p^2$ est celle de l'état fondamental : la configuration $1s^2 2s^1 2p^3$ correspond à un autre état de valence du carbone .

Le passage d'un électron de l'orbitale 2s à l'orbitale 2p est endothermique ($+ 22,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$)
La formation des deux liaisons C-H diminue l'énergie du système de $41,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

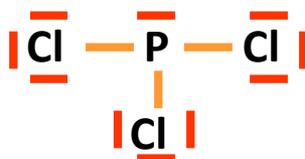
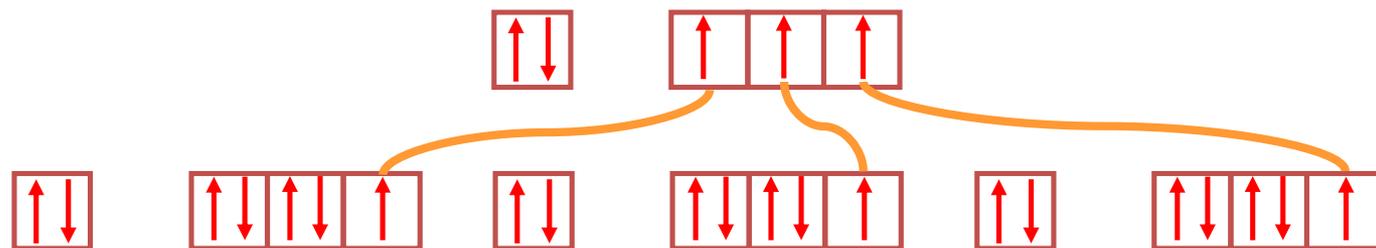
exemple 2 : écrire les représentations de Lewis de PCl_3 et PCl_5

PCl_3

configuration
électronique

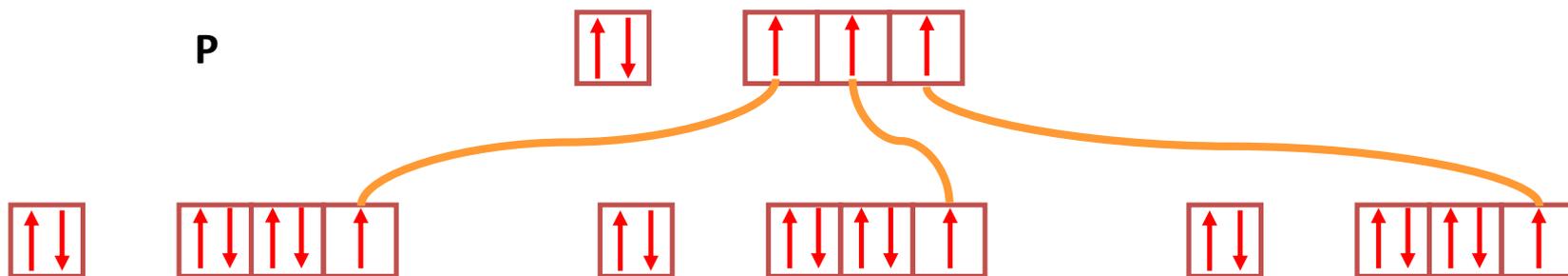
P [Ne] $3s^2 3p^3$

Cl [Ne] $3s^2 3p^5$



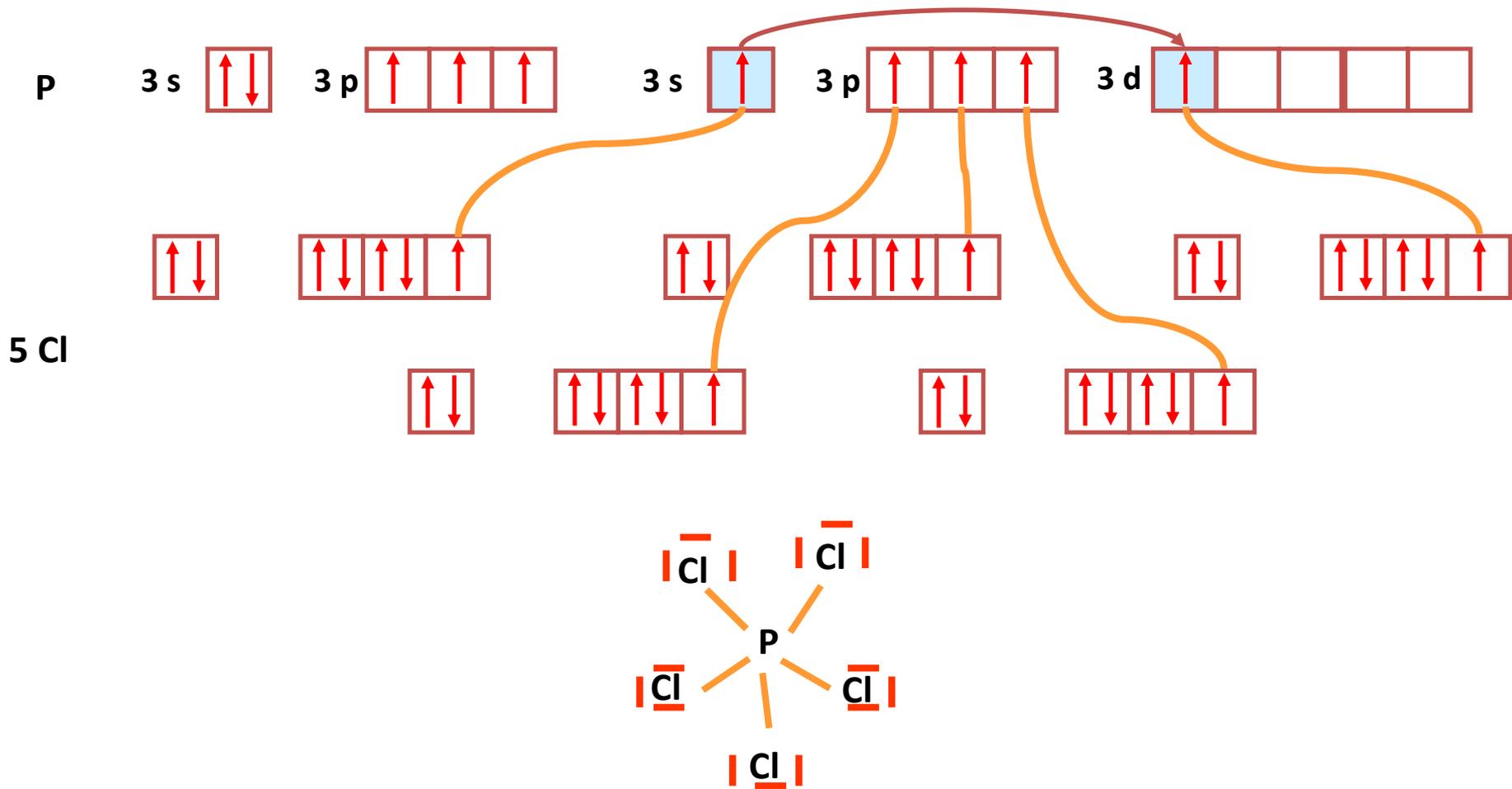
PCl_5

P



5 Cl



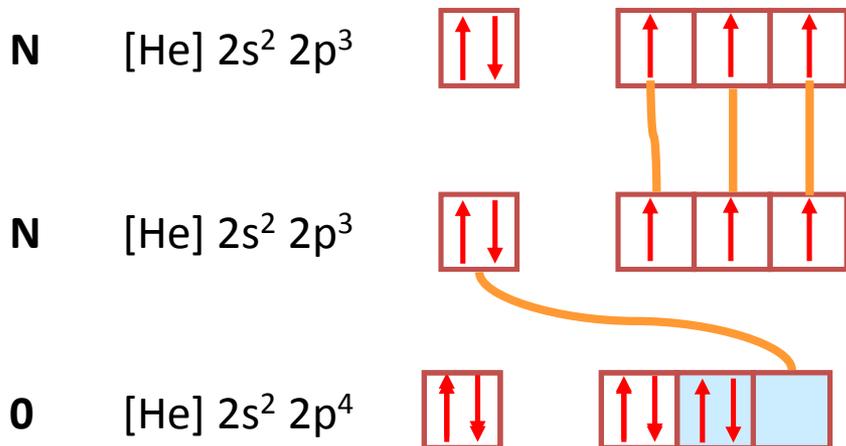


L'utilisation d'orbitales **d** n'est pas possible que pour des éléments appartenant aux deux premières périodes .

électrons non localisés ; mésomérie

Ecrire la représentation de Lewis de N₂O

configuration électronique

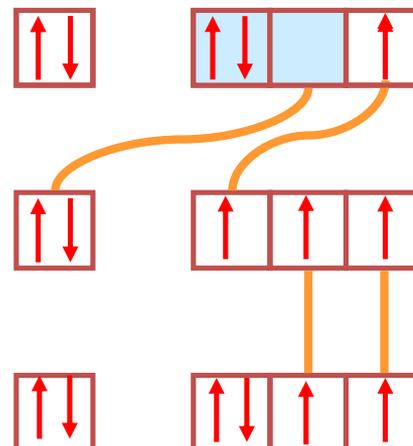


formation des liaisons en commençant par les deux atomes d'azote .

liaison avec **O** ?

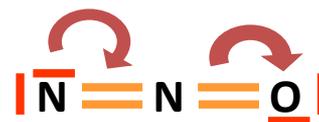


autre possibilité



formation des liaisons en commençant par l'atome d'oxygène .



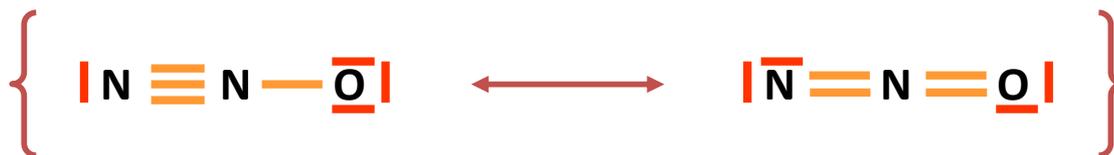


Ces deux représentations ne diffèrent que par la position de deux des doublets

Ces représentations sont des **formules limites** ou **formes mésomères** ou **structures de résonance** .

La configuration électronique réelle est un « mélange » ou « moyenne » de ces différentes formules .

Représentation



ou



électrons **non localisés**

ou

délocalisés

La théorie de Lewis sur les liaisons chimiques

- Les électrons, particulièrement les électrons de valence, jouent un rôle fondamental dans les liaisons chimiques.

Lorsque des métaux et des non-métaux se combinent, les électrons de valence passent généralement des métaux vers les non-métaux.

Ex : NaCl, KBr, MgO

- Dans les combinaisons constituées uniquement d'atomes de non-métaux, les atomes liés partagent un ou plusieurs doublets d'électrons de valence, d'où l'existence de liaisons covalentes.

Ex : H₂O, CH₄, NH₃

Lorsqu'ils perdent, gagnent ou partagent des électrons au cours de la formation de la liaison, les atomes acquièrent généralement la configuration électronique d'un gaz rare. C'est la règle de l'octet.