

plan du cours de structure de la matière

LA LIAISON CHIMIQUE

I) POSITION DU PROBLÈME : NOTION DE LIAISON :

1) L'état de liaison entre deux atomes :

définition : on dit qu'il existe une liaison entre deux atomes si, et seulement s'ils ne peuvent pas se séparer spontanément, c'est-à-dire sans apport d'énergie

2) Liaison intramoléculaire, liaison intermoléculaire

II) MODÈLE DE LEWIS DE LA LIAISON COVALENTE :

1) Définition et schémas fondamentaux :

a) Définition :

définition : une liaison covalente ou liaison par électrons partagés est assurée par un doublet d'électrons commun aux deux atomes

b) Schéma de la covalence pure

c) Schéma de la coordinence ou de la liaison de coordination ou de la liaison dative

d) Eventualité d'une rupture :

définitions :

1) une rupture selon le schéma de covalence (chaque atome emportant un électron du doublet commun) est appelée homolyse

2) une rupture selon le schéma de la coordinence (un atome emportant le doublet commun, l'autre une case vide) est appelée hétérolyse

e) Electrons liants et électrons non liants :

définition : les doublets d'électrons de la couche externe d'un atome appartenant à une liaison covalente sont appelés liants s'ils assurent la liaison et non liants ou libres sinon

f) Valence d'un élément :

définition : la valence d'un atome est le nombre de liaisons que peut échanger cet atome

g) Electrons de valence et de cœur :

définition :

- On appelle électrons de valence (ou, de façon impropre, électrons externes) d'un atome les électrons appartenant au niveau de plus faible énergie (c'est-à-dire les moins "liés" à l'atome) ; de façon pratique ce sont les électrons de nombre quantique principal n le plus élevé, ainsi, le cas échéant, que les électrons appartenant à des sous-couches en cours de remplissage
- On appelle électrons de cœur d'un atome tous les autres électrons de l'atome
- Dans une réaction chimique, seuls interviennent les électrons de valence

h) Remarque sur la classification périodique :

- On appelle bloc s les éléments appartenant aux deux premières colonnes de la classification périodique, c'est-à-dire les éléments correspondant au remplissage (partiel ou total) des sous-couches s
- On appelle bloc p les éléments appartenant aux six dernières colonnes de la classification périodique, c'est-à-dire les éléments correspondant au remplissage (partiel ou total) des sous-couches p
- On appelle bloc d les éléments de transition, c'est-à-dire correspondant au remplissage (partiel ou total) des sous-couches d ; c'est la partie centrale de la classification périodique
- On appelle bloc f les éléments correspondant au remplissage (partiel ou total) des sous-couches f ; ce sont les éléments correspondant aux deux lignes placées (par commodité pratique) au-dessous de la classification elle-même : les lanthanides (de $Z = 57$ à $Z = 71$) et les actinides (de $Z = 90$ à $Z = 103$)

i) Règle de l'octet :

- règle de l'octet simple (valable pour tous les éléments des deux premières lignes de la classification périodique):

lorsqu'il peut participer à des liaisons covalentes :

1) un atome d'hydrogène tend à s'entourer de 2 électrons

2) un atome de la deuxième ligne de la classification périodique tend à s'entourer de 8 électrons

- règle de l'octet étendue : règle des 18 électrons : pour la plupart des composés stables constitués d'atomes des blocs s et p, chaque atome partage autant d'électrons que nécessaire pour s'entourer d'un octet d'électrons
mais cette règle n'est pas universelle et peut être mise en défaut pour des molécules contenant des atomes de la troisième ou de la quatrième ligne de la classification périodique ; dans ce cas on peut dire que le nombre maximal d'orbitales atomiques que l'on peut remplir est le nombre d'orbitales des couches ns, (n-1)d et np, soit $1+5+3 = 9$ orbitales ; le nombre maximal d'électrons que peuvent accueillir ces orbitales est donc : 18

- lorsqu'un atome peut s'entourer de plus de 8 électrons on dit qu'il présente un phénomène d'hypervalence

j) Notion de charge formelle d'un atome dans une molécule ou un ion polyatomique :

la charge formelle portée par un atome dans une molécule s'obtient par comparaison du nombre d'électrons périphériques portés par cet atome à l'état neutre et du nombre d'électrons appartenant à cet atome d'après le schéma de Lewis décrivant l'édifice auquel il appartient ; dans un tel schéma, un doublet liant porté par un atome correspond à un électron appartenant en propre à cet atome et un doublet non liant porté par un atome correspond à deux électrons appartenant en propre à cet atome

2) Recherche et représentation de la structure électronique des édifices covalents :

définition : on appelle représentation ou schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion la représentation des différents électrons de valence des atomes de la molécules ou de l'ion ne faisant apparaître que des liaisons covalentes

méthode pratique dans le cas de la règle de l'octet simple (éléments de la deuxième ligne de la classification périodique) :

a) on écrit la structure électronique des atomes et on compte le nombre total d'électrons de valence de la molécule ou de l'ion : N_{valence}

b) on compte le nombre total d'électrons fictifs nécessaires pour que la règle de l'octet soit satisfaite pour chaque atome : N_{fictifs}

c) on en déduit, par différence, le nombre d'électrons qu'il faut dédoubler, c'est-à-dire le nombre d'électrons liants, d'où, finalement, le nombre de doublets liants N_{dl} :

$$N_{\text{dl}} = 1/2.(N_{\text{fictifs}} - N_{\text{valence}})$$

d) par comparaison du nombre d'électrons liants $N_{\text{liants}} = 2N_{\text{dl}}$ avec le nombre d'électrons de valence, on en tire le nombre d'électrons non liants, puis le nombre de doublets non liants : $N_{\text{dnl}} = 1/2.(N_{\text{valence}} - N_{\text{liants}})$

e) il reste à placer ces doublets en tenant compte de la règle de l'octet

3) Mésonérie :

définition : lorsqu'il existe plusieurs schémas de Lewis convenables pour une même molécule ou un même ion, on dit que ces schémas sont des formes mésonères de cette molécule ou de cet ion

ATTENTION ! : la structure de la molécule réelle est alors intermédiaire entre les différentes formes mésonères ; il ne faut surtout pas croire que la réalité est un mélange à l'équilibre entre les différentes formes mésonères

règles concernant la mésonérie :

- De deux mésonères, dont un seul vérifie la règle de l'octet, c'est ce dernier qui a le plus de poids (pour les éléments de la deuxième ligne)
- Un mésonère neutre a un poids plus important qu'un mésonère chargé sauf si la règle de l'octet n'est pas vérifiée (pour les éléments de la deuxième ligne)
- La charge est préférentiellement portée par l'atome en accord avec son électronégativité

IV) DESCRIPTION DE LA LIAISON COVALENTE PAR LA THÉORIE DE LA LIAISON DE VALENCE OU DES ORBITALES MOLÉCULAIRES LOCALISÉES : (hors programme !)

1) Théorie de la liaison de valence ou des orbitales moléculaires localisées :

définition : la théorie de la liaison de valence ou des orbitales moléculaires localisées est une approche simplifiée du problème des orbitales moléculaires fondée sur l'approximation suivante : on considère la molécule comme formée d'une suite de liaisons indépendantes, résultant chacune du recouvrement de deux orbitales atomiques, comme dans une molécule diatomique

2) Promotion de valence :

définition : la promotion de valence est le fait que, pour certains atomes, dans certaines molécules, un électron est "promu" à un sous-niveau d'énergie supérieure

3) Hybridation des orbitales atomiques :

a) Position du problème

b) Création d'orbitales atomiques hybridées :

définition : hybrider des orbitales atomiques **D'UN MÊME ATOME** consiste à chercher une combinaison linéaire de leurs fonctions d'onde de telle sorte que les nouvelles orbitales ainsi définies répondent à des conditions d'équivalence et d'orientation dans l'espace, conditions observées expérimentalement

4) Application à la description des liaisons covalentes :

a) Liaisons localisées simples et multiples :

α) Carbone dans les alcanes : liaison simple C-C :

alcanes C_nH_{2n+2} hybridation sp^3

β) Carbone dans les alcènes : double liaison C=C :

alcènes C_nH_{2n} hybridation sp^2

γ) Carbone dans les alcynes : triple liaison C C :

alcynes C_nH_{2n-2} hybridation sp

b) Liaisons délocalisées : systèmes conjugués ; mésomérie :

définition : on appelle système conjugué une molécule ou un ion dans laquelle ou lequel on trouve des électrons π séparés, par une liaison simple σ , d'autres électrons π ($A=B-C=D$) ou bien d'électrons non liants ($A=B-C$) ou bien d'une orbitale atomique vide ($A=B-C$)

les systèmes conjugués ne peuvent pas être décrits par la théorie des orbitales moléculaires localisées; on ne peut les représenter qu'à l'aide de la mésomérie, c'est-à-dire par l'utilisation de plusieurs représentations possibles utilisant chacune des orbitales moléculaires localisées et appelées formes mésomères ou formes en résonance

V) LES LIAISONS INTERMOLÉCULAIRES OU DE FAIBLE ÉNERGIE :

1) Les liaisons de Van der Waals :

a) Définition :

définition : les liaisons de Van der Waals sont dues à des interactions électrostatiques entre dipôles moléculaires

b) Les trois types de forces de Van der Waals :

α) Interaction dipôle-dipôle ou force de Keesom :

définition : c'est une force s'exerçant entre molécules qui possèdent un moment dipolaire permanent

β) Interaction par dipôle induit ou force de Debye :

définition : c'est une force s'exerçant entre une molécule qui possède un moment dipolaire permanent et une autre qui n'en a pas : il y a création d'un dipôle induit dans la molécule primitivement sans dipôle

γ) Effet de dispersion ou force de London :

définition : cette force est l'interaction dipôle-dipôle qui apparaît entre deux molécules ne possédant pas primitivement de moment dipolaire, mais sur lesquelles les fluctuations dynamiques font apparaître des moments dipolaires instantanés

δ) Conclusion

2) La liaison hydrogène :

a) Définition :

définition : la liaison hydrogène est une liaison faible qui apparaît entre un atome d'hydrogène d'une molécule, lié par covalence à un atome A très électronégatif, et un atome B très électronégatif d'une autre molécule ou de la même molécule

b) Propriétés

c) Exemples

d) Liaisons hydrogène intramoléculaires :

définition : le phénomène de création d'une liaison hydrogène, intramoléculaire porte le nom de chélation

e) Mise en évidence expérimentale