

La liaison chimique et les états de la matière

Marie-Paule Bassez

<http://chemphys.u-strasbg.fr/mpb>

Plan

1. Les liaisons fortes

1.1 La liaison covalente

- La théorie des orbitales moléculaires
- La théorie de Lewis
- L'hybridation des orbitales atomiques

1.2 La liaison ionique

1.3 La liaison covalente polarisée

1.4 Le caractère ionique partiel d'une liaison

1.5 La liaison dans les complexes

1.6 La liaison métallique

2. Les liaisons faibles et l'état liquide; Forces de van des Waals

Les interactions dipôle-dipôle; les interactions ion-dipôle; les interactions de dispersion; la liaison hydrogène.

3. L'état solide cristallin

4. L'état supercritique

1. Les liaisons fortes

Les énergies de dissociation ou énergies de liaison des liaisons fortes sont de l'ordre de 200 à 1000 kJ.mol⁻¹.

1.1 La liaison covalente

- **La théorie des orbitales moléculaires**

Les orbitales moléculaires sont formées à partir des orbitales atomiques. Les électrons de valence sont placés dans les OM liantes σ et π et antiliantes σ^* et π^* .

L'OM σ forme la liaison covalente simple σ . Une OM π s'ajoutant à cette liaison σ forme une liaison double (O_2) et deux OM π forment une liaison triple (N_2).

La liaison covalente se forme entre deux atomes d'électronégativité χ semblable.

• **La théorie de Lewis**

En 1916, Gilbert N. Lewis proposa une représentation de la liaison.

• Le symbole de l'élément représente le noyau et les électrons internes ou de coeur.

Les électrons de coeur d'un atome sont ceux du gaz rare précédent.

• Des points représentent les électrons de valence ou externes ou périphériques.

Un même groupe possède donc le même nombre d'électrons de valence.

La liaison entre deux atomes, selon Lewis, est une mise en commun de deux électrons de valence.

Après la mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons, l'atome acquiert la configuration du gaz rare voisin en $ns^2 np^6$.

Une liaison covalente pure est formée entre deux atomes identiques.

La structure de Lewis ne donne pas d'information sur la géométrie spatiale (il faut faire intervenir le modèle VSEPR, Valence Shell Electron Pair Repulsion, basé sur la répulsion des paires d'électrons de valence), ni sur certaines propriétés telles que le paramagnétisme (O_2 et B_2).

- **La charge formelle**

Dans ${}^+\text{NH}_4$, de structure tétraédrique, l'atome d'azote a 4 électrons autour de lui sans compter les 4 autres électrons des liaisons qui sont considérés comme appartenant aux H.

L'atome isolé ${}_7\text{N}$ étant $1s^2 2s^2 2p^3$, possède 5 électrons de valence.

Dans ${}^+\text{NH}_4$ il manque donc 1 électron à l'azote. L'azote porte donc une charge +.

Pour déterminer la charge formelle d'un atome, on compare le nombre d'électrons de valence qu'il possède dans la molécule à celui qu'il possède à l'état neutre.

$$C_F = (N_{V,\text{mol}} - N_{V,\text{atome}}) e^-$$

- **La règle de l'octet:**

Les atomes de la 1ère période s'entourent de deux électrons.

Les atomes des 2ème et 3ème périodes s'entourent de 8 électrons.



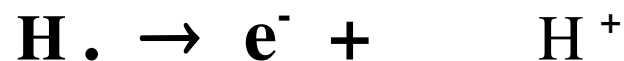
électrons de coeur électrons de valence



Quand la liaison est formée, chaque atome de chlore de la molécule est entouré sur sa couche de valence par 4 doublets: 3 libres et 1 liant, soit 8 électrons.

Il forme une configuration électronique stable en $ns^2 np^6$.

Une paire électronique peut être donnée à un atome ayant une lacune:



Dans le cas de la liaison covalente simple (Cl_2), chaque atome fournit un

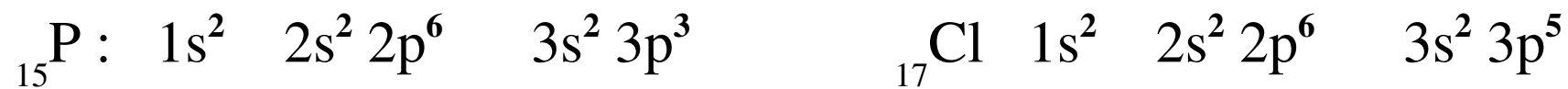
électron. Dans le cas de la **liaison de coordination** ou **liaison dative** ou **liaison de covalence dative**, (NH_4^+) l'**atome donneur** fournit les 2 électrons. L'autre **atome accepteur** reçoit ce doublet sur sa couche externe.

Exceptions à la règle de l'octet:

Composés déficients en électrons: Dans le trifluorure de bore BF_3 , le bore (${}_5\text{B}: 1s^2 2s^2 2p^1$) s'entoure de 6 électrons. De même dans le triméthylborane $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, B présente une **lacune électronique** susceptible de recevoir un doublet. Ce sont des **acides de Lewis**, des **accepteurs de doublets**.

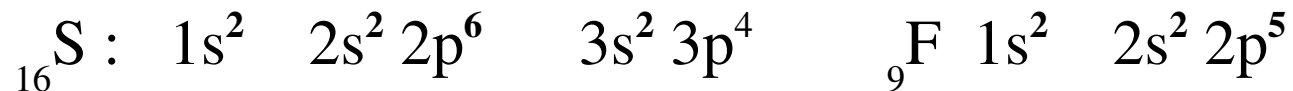
Si un acide de Lewis se combine avec une **base de Lewis (donneur de doublet)**, une liaison de covalence dative est formée ou liaison semi-polaire ou de coordination. Ex: $\text{NH}_3 + \text{BF}_3 \rightarrow \text{}^+\text{NH}_3 - \text{}^-\text{BF}_3$

Composés hypervalents: PCl_5 pentavalence



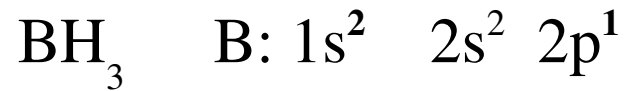
10 électrons autour du phosphore

SF_6 hexavalence

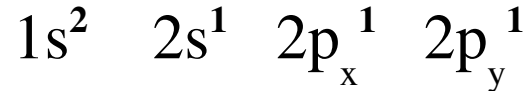


12 électrons autour du soufre

• Hybridation des orbitales atomiques



Pour expliquer les 3 liaisons, un réarrangement de la configuration est :



Il existerait alors une combinaison d'une OA s(B) et d'une OA s(H), d'orientation quelconque et deux combinaisons d'une OA p(B) avec une OA s(H). Les liaisons ne seraient pas identiques. Alors que l'expérience montre la molécule plane, avec 3 liaisons identiques orientées vers les sommets d'un triangle.

Il faut donc disposer sur l'atome central d'orbitales présentant la même symétrie que la molécule à former: ce sont des **orbitales hybrides**.

Toute combinaison linéaire de fonctions d'onde, solutions de l'équation de Schrödinger, est aussi solution de cette équation:

$$\Psi = a \Psi_1 + b \Psi_2 + c \Psi_3 + \dots$$

est solution de l'équation dont Ψ_1 Ψ_2 Ψ_3 sont des solutions.

cf cours "Orbitales moléculaires": hydrure de lithium

1.2 La liaison ionique

La liaison ionique ou hétéropolaire se forme entre des ions de signe opposé. Les liaisons purement ioniques n'existent pas. C'est une limite de la liaison covalente. cf orbitales moléculaires.

La force d'attraction entre les deux ions est la **force électrostatique de Coulomb**:

$$F = (1/4 \pi \epsilon_0) (qq')/ r^2$$

et l'énergie d'interaction est en $1/r$

1.3 La liaison covalente polarisée

La liaison est en fait partiellement covalente ou ionique. On considère une liaison polarisée entre des éléments d'électronégativité différente.

cf: orbitales moléculaires: dans HF les électrons sont plus près du fluor et le coefficient associé à la fonction d'onde de l'orbitale 2p du fluor est plus grand que celui associé à l'orbitale 1s de l'hydrogène.

De même pour LiH, les coefficients sont différents.

1.4 Caractère ionique partiel d'une liaison

Le modèle VSEPR prédit la géométrie des molécules. La géométrie expérimentale est déterminée par des techniques spectroscopiques et par la mesure du moment dipolaire.

Moment dipolaire

Un dipôle est caractérisé par son moment électrique ou moment dipolaire μ .

$$\mu = q \cdot d$$

μ = grandeur vectorielle ayant une direction, un sens et un module

q = charge en coulomb > 0

d = distance entre les charges en m alors, μ en $\simeq 10^{-29}$ C.m

Peter Debye (Nobel 1936): 1 D = $3,33 \cdot 10^{-30}$ C.m

$$\mu_D = 48 \cdot (q/e) \cdot d \text{ en debye}$$

e = valeur absolue de la charge de l'électron: $1,602 \cdot 10^{-19}$ C

d en nm

q/e = charge en unité électronique

Ex: caractère ionique partiel de la liaison HBr:

le moment dipolaire expérimental de HBr est: 0,79 D

la distance interatomique de HBr est: 1,40 angström

moment dipolaire d'un modèle purement ionique hypothétique:

$$\mu = q \cdot d = 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 1,40 \cdot 10^{-10} = 2,24 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$$

$$\mu = 2,24 \cdot 10^{-29} \text{ C.m} / 3,33 \cdot 10^{-30} = 6,73 \text{ D}$$

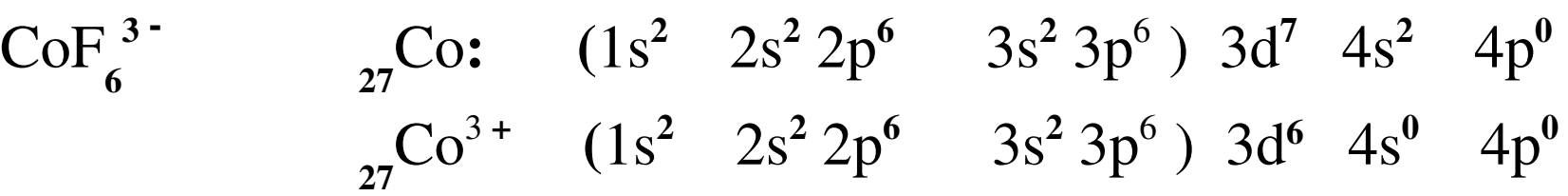
$$\mu_{\text{exp}} / \mu_{\text{théorique}} = 0,79 / 6,73 = 0,117$$

Le pourcentage de caractère ionique de la liaison est: 12%

autre méthode: $\mu_D = 48 \cdot (q/e) \cdot d$ en debye = $48 \cdot 1 \cdot 1,40 \cdot 10^{-10} \cdot 10^9 = 6,72 \text{ D}$

1.5 Liaison dans les complexes, règle des 18 e⁻ ou règle de Sidgwick

Elle concerne les métaux de transition pour lesquels il faut tenir compte des électrons d (3d, 4d, 5d).



La couche externe en 3d⁶ 4s⁰ 4p⁰ possède 6 électrons.

F⁻ 1s² 2s² 2p⁶ Un doublet libre de chaque F⁻ occupe une lacune électronique du cobalt par liaison de covalence dative.



Il y a 5x2 (e⁻ d) + 1x2 (e⁻ s) + 3x2 (e⁻ p) = 18 e⁻ autour de ${}_{27}\text{Co}^{3+}$

Co a la structure du krypton (${}_{36}\text{Kr}$). Il est stable; idem pour Fe(CN₆)⁴⁻ et Ni(CO₄).

L'atome central est un acide de Lewis. Il possède plusieurs orbitales vacantes.

Les molécules ou ions disposant de paires électroniques libres sont des ligands.

Ce sont des bases de Lewis. **Acide de Lewis + base de Lewis → complexe**

1.6 La liaison métallique

A l'état solide, la mise en commun des électrons de valence forme un nuage électronique dans lequel se trouvent les atomes.

Par exemple, pour un cristal formé de N atomes de lithium (${}_3\text{Li } 1s^2 2s^1$), la combinaison des N OA ($2s$) forme N orbitales métalliques et N niveaux d'énergie liants et antiliants très proches. Une bande d'énergie est ainsi formée.

La liaison métallique est une conséquence de l'occupation d'orbitales de niveaux d'énergie voisins par un grand nombre d'électrons de valence.

Les éléments à gauche de la ligne B/Si/As/Te et Ge/Sb/Po forment des liaisons de type métallique. Ils ont des points de fusion et d'ébullition élevés.

Les groupes 1 (alcalins) et 2 (alcalino-terreux) forment des métaux mous, à bas points de fusion.

1																	18
IA	2											13	14	15	16	17	VIII A
	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	He
H		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	B	C	N	O	F	Ne
Li	Be	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIII B	IXB	XB	XIB	XIIB	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg						
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub						
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

métaux: bleu:métaux alcalins; rouge: métaux alcalino-terreux; jaune: métaux de transition; bleu clair: métal;

métalloïdes: violet (pas la colonne du fluor);

terres rares: marron clair (bas du tableau);

non-métaux: vert, halogènes (colonne du fluor), gaz rares (colonne de l'hélium);

2. Les liaisons faibles

Elles sont responsables de: **l'état condensé de la matière: liquides.**

Les forces intramoléculaires attirent les atomes dans une molécule et sont responsables de la stabilité des molécules. Les forces intermoléculaires sont responsables des propriétés de la matière dans sa masse: points de fusion, d'ébullition.

$$F_{\text{intermoléculaire}} < F_{\text{intramoléculaire}}$$

Les énergies de dissociation des liaisons faibles sont $< 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

41 kJ.mol^{-1} pour vaporiser 1 mol d'eau à T_{eb}

926 kJ.mol^{-1} pour briser les 2 liaisons O-H dans 1 mol d'eau.

Les forces d'attraction entre les molécules, dipôle-dipôle, ion-dipôle ou de dispersion sont des **forces de van der Waals.**

• Les interactions dipôle-dipôle

Elles existent dans un fluide, entre des molécules polaires qui possèdent des dipôles électriques permanents et donc un moment dipolaire. L'énergie potentielle d'interaction est appelée **interaction de Keesom**. Elle est en $1/r^6$ (de l'ordre de $0,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$). La force de Keesom est en $1/r^7$.

- **Les interactions ion-dipôle**

entre un ion et un dipôle



L'énergie potentielle d'interaction ion-dipôle est en $1/r^2$ ($\sim 15 \text{ kJ. mol}^{-1}$). Elle diminue plus rapidement avec r que dans le cas d'une interaction entre 2 charges ponctuelles (interaction de Coulomb en $1/r$, $\sim 250 \text{ kJ. mol}^{-1}$).

processus d'hydratation ou de dissolution

- solution de **NaCl dans l'eau**: les ions Na^+ et Cl^- sont entourés de molécules d'eau qui ont un grand moment dipolaire: $\mu_{\text{eau liq}} = 2,4 \text{ D}$. L'eau maintient les ions séparés et il y a dissolution de NaCl dans l'eau.

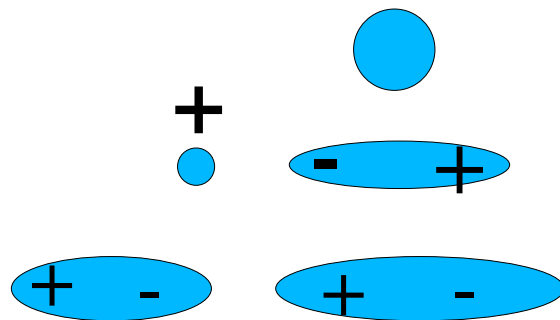
- **NaCl dans CCl_4** : le tétrachlorure de carbone est apolaire. Il ne participe pas dans une interaction ion-dipôle.

Les composés ioniques se dissolvent peu dans CCl_4 et les liquides apolaires

• Les interactions dipolaires induites ou de dispersion

Pour les molécules apolaires.

Dans une molécule, à un instant t , il existe un dipôle instantané. Ce dipôle polarise la molécule voisine et crée un dipôle induit instantané. Il y a alors une interaction dipôle instantané / dipôle induit.



Cation ou dipole

atome d'hélium

Ou, à l'approche d'un ion ou d'un dipôle, il y a distorsion du nuage électronique et création d'un dipôle induit.

C'est une interaction ion-dipôle induit ou dipôle-dipôle induit, interaction de dispersion ou de London. La facilité avec laquelle un moment dipolaire est induit, dépend de la polarisabilité de la molécule neutre.

La **polarisabilité** est la facilité avec laquelle le nuage électronique peut être déformé: + nbre électrons grand, + le volume est grand et + le nuage est diffus et + la polarisabilité est grande.

ex: **Condensation des gaz apolaires: He (H₂ ou Ar)**

Les collisions dans un gaz d'hélium déforment à un instant t, la forme symétrique de l'atome. Un dipôle est créé. Il induit d'autres dipôles. La création se fait au hasard et le dipôle moyen est nul.

A chaque instant les dipôles créés s'attirent et à une température très basse, donc pour des vitesses très lentes, l'énergie d'attraction dépasse l'énergie cinétique ou d'agitation thermique des molécules. Elle devient suffisante pour maintenir les atomes ensemble et le gaz se condense en liquide.

C'est Fritz London en 1930 qui a étudié l'**énergie de dispersion** dite **de London**.

Elle est proportionnelle à la polarisabilité de la molécule et elle est en $1/r^6$ de même que l'interaction dipôle-dipôle. (énergie de dispersion $\sim 2 \text{ kJ. Mol}^{-1}$). La force de London est en $1/r^7$.

Les forces de dispersion peuvent être de même grandeur que les forces dipôle-dipôle ou même supérieures.

Ex: Le moment dipolaire de CH_3F est élevé: $\mu = 1,8 \text{ D}$.

Toutefois, sa température de fusion $T_f(\text{CH}_3\text{F}) = -141,8 \text{ °C}$ est plus basse que celle de CCl_4 : $T_f(\text{CCl}_4) = -23 \text{ °C}$. Mais les forces de dispersion dans CCl_4 sont plus élevées que les forces de dispersion + les forces dipôle-dipôle dans CH_3F .

Donc la cohésion du système est plus grande dans CCl_4 et T_f est plus élevée.

CCl_4 ($6+4 \times 7=34 \text{ e}^-$) contient plus d'électrons que CH_3F ($6+3 \times 1+9=18 \text{ e}^-$).

Les interactions de London sont rencontrées dans les systèmes apolaires de grande taille.

cf Chimie-Physique P. Atkins et J. de Paula, 2004.

- **La liaison hydrogène**

C'est un cas particulier d'interaction dipôle-dipôle. C'est une interaction entre l'hydrogène d'un groupe polaire tel que O-H, N-H et un élément électronégatif d'une autre molécule (O, N, F..).



La liaison hydrogène peut dévier de la ligne droite d'environ 30° .

Dans une série de composés semblables contenant des éléments du même groupe la T_{eb} \uparrow quand la masse molaire \uparrow . Mais il y a des exceptions pour les composés hydrogénés des groupes VA (15 col. N), VIA(16, O), VIIA (17, F): les plus légers ont des T_{eb} plus élevés. C'est à cause des liaisons hydrogène.

L'énergie de la liaison hydrogène est grande, ~ 20 à $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Les molécules liées par liaison hydrogène sont donc difficiles à séparer et leur point d'ébullition est élevé.

La force de la liaison hydrogène dépend de l'interaction de Coulomb entre la paire d'électrons célibataires de l'atome électronégatif et le noyau d'hydrogène.

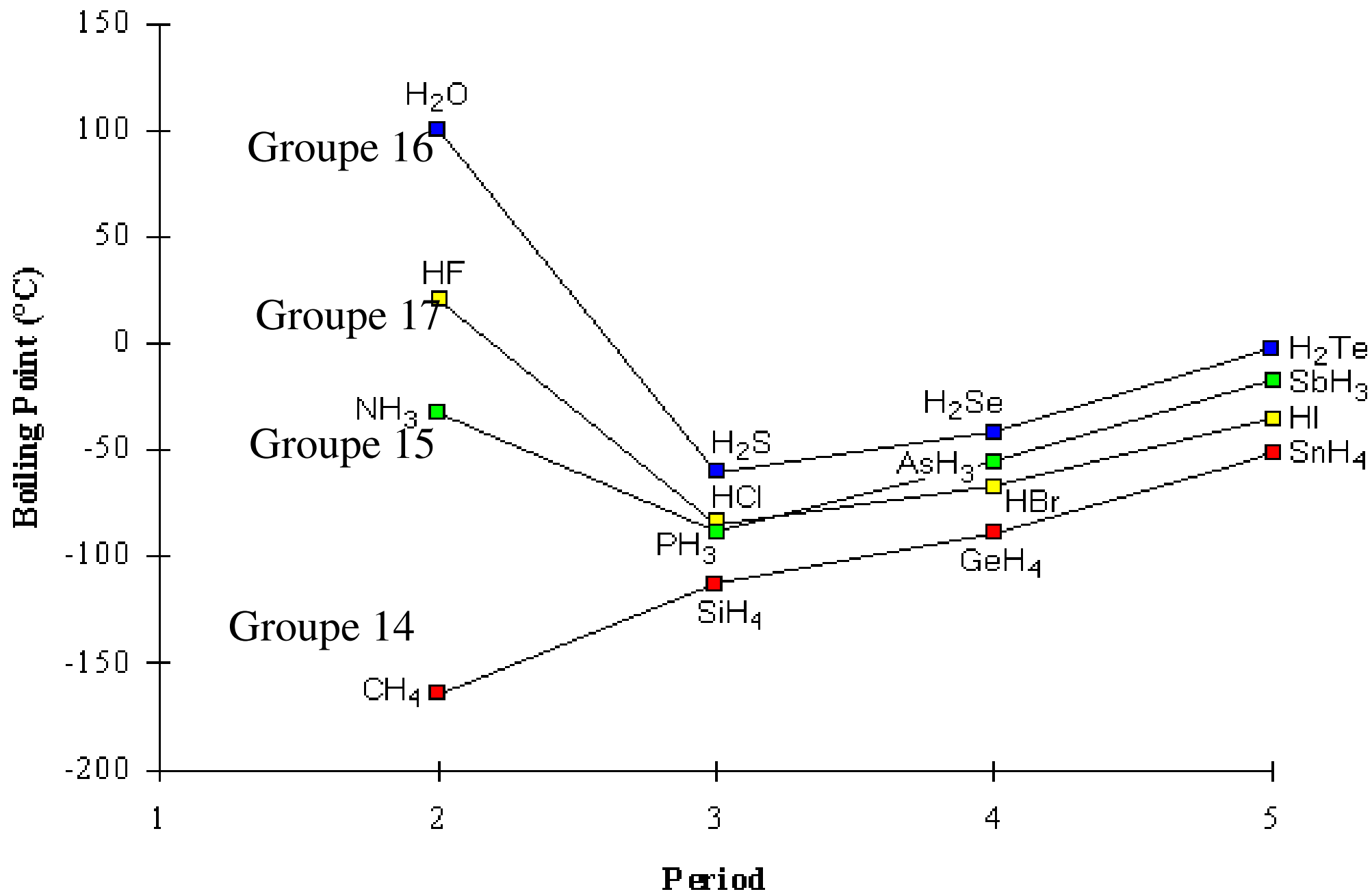


Fig. Températures d'ébullition des composés hydrogénés des groupes 14 à 17

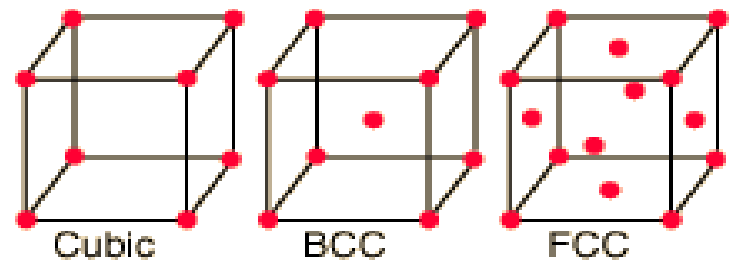
3. L'état cristallin

Auguste Bravais
1811-1863

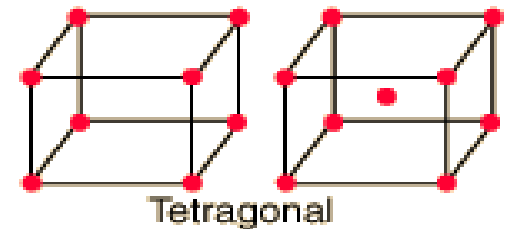
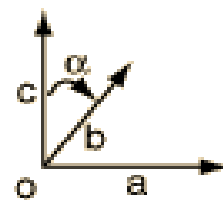


Les 14 réseaux de Bravais

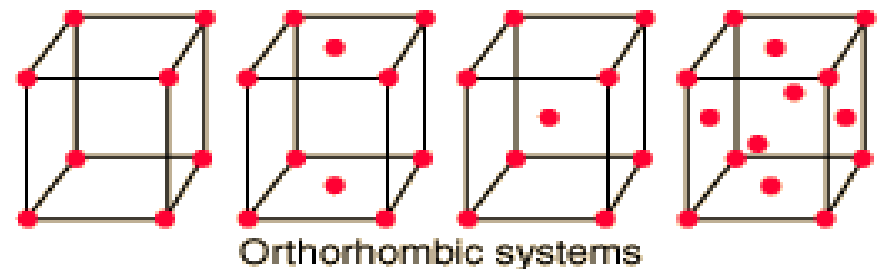
cubique: $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



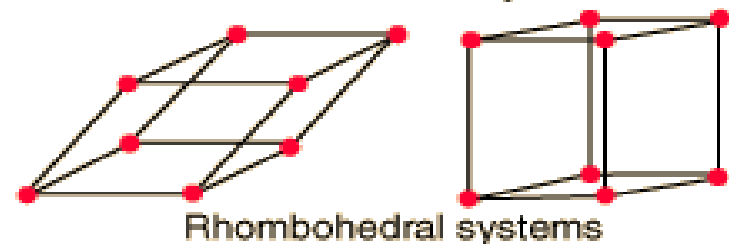
quadratique: $a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



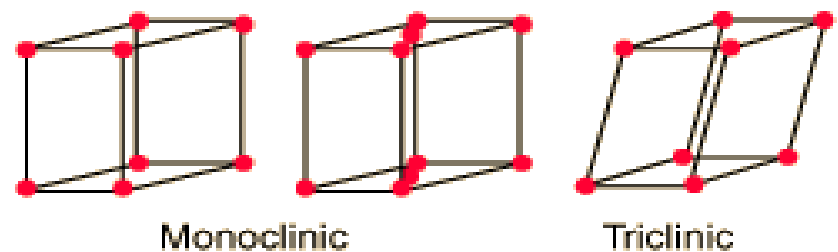
orthorhombique: $a \neq b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



rhomboédrique: $a=b=c$ $\alpha \neq 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$ $\gamma \neq 90^\circ$
6 faces losanges identiques



monoclinique et triclinique: $a \neq b \neq c$
 $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$;



4. L'état supercritique

ex: H_2O : $\mu_{\text{gaz}} = 1,85 \text{ D}$; $\mu_{\text{liq}} = 2,4 \text{ D}$; $\mu_{\text{sol}} = 2,6 \text{ D}$

$\text{H}_2\text{O}_{\text{superc.}}$: apolaire $T_c = 374^\circ\text{C}$ $P_c = 22,1 \text{ MPa}$

$\text{CO}_2_{\text{superc.}}$ $T_c = 31^\circ\text{C}$ $P_c = 7,4 \text{ MPa}$

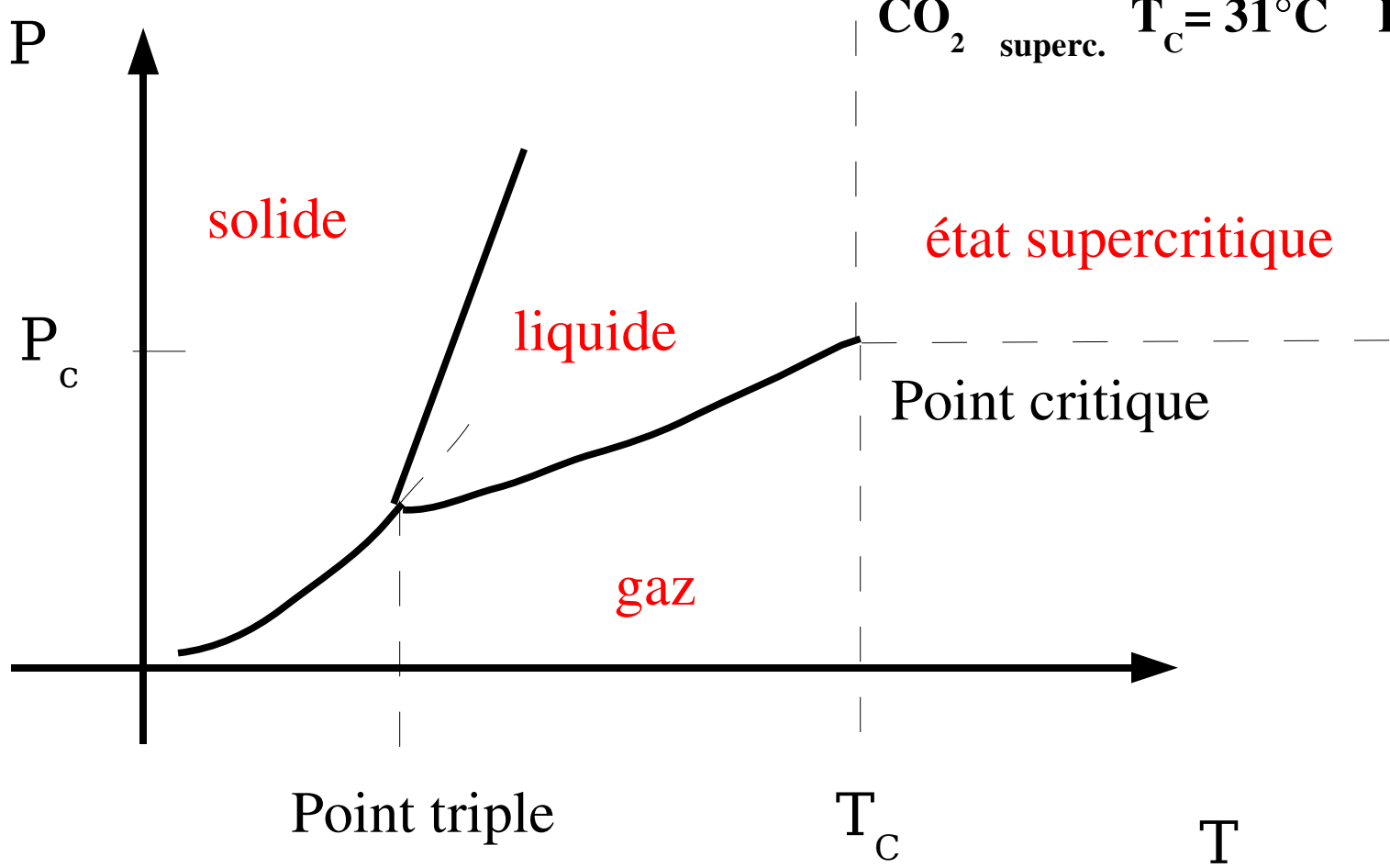


fig. diagramme d'équilibre entre les phases d'un corps pur
ou diagramme de phases

rem: diagramme de phase de l'eau: courbe d'équilibre sol-liq: pente < 0 (cf thermo)