

# LA LIAISON CHIMIQUE

## 1. Les différents types de liaisons chimiques

Les liaisons chimiques sont des interactions entre plusieurs atomes, ions ou molécules, à une distance permettant la stabilisation du système et la formation d'un agrégat ou d'une substance chimique<sup>1</sup>. Ainsi, les liaisons chimiques peuvent être classées en liaisons fortes et liaisons faibles: en fonction de l'énergie de liaison qui permet de mesurer « la force » de la liaison.

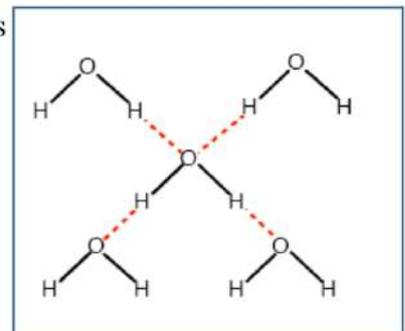
### 1.1 Liaisons faibles

- ont des énergies de dissociation inférieure à  $50 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- sont dues à des forces de cohésion qui s'exercent entre des atomes incapables de former des liaisons de valence ou entre des molécules où les possibilités de liaisons fortes sont déjà saturées.

#### 1.1.1 Liaison hydrogène

La liaison hydrogène ou pont hydrogène est une force intermoléculaire ou intramoléculaire se produit lorsqu'un atome électronégatif (avec un ou plusieurs doublets libres) se trouve à proximité d'un atome d'hydrogène lié de façon covalente à un autre atome électronégatif.

Si on prend l'exemple d'une molécule d'eau, l'atome d'oxygène étant plus électronégatif que les deux atomes d'hydrogène, celui-ci attirera plus les électrons engagés vers lui que les atomes d'hydrogène à ses côtés. Ceci fait que l'atome d'oxygène possèdera alors deux charges négatives partielles, alors que chaque atome d'hydrogène possèdera une charge partielle positive. La molécule est alors polarisée à cause de cette différence de charge, car les barycentres de ses charges partielles ne sont pas confondus (auquel cas elle serait apolaire).



Ce phénomène fait que les pôles positifs (les atomes d'hydrogène) sont attirés par des entités de charge négative (anion, pôle négatif, etc.), et le pôle négatif (l'oxygène) sera attiré par des entités de charge positive (cation, pôle positif d'une autre molécule polarisée, etc.). La molécule d'eau peut donc former quatre liaisons hydrogène qui lui fournissent nombre de ses propriétés particulières.

## LA LIAISON CHIMIQUE

### 1.1.2 Liaisons de van der Waals

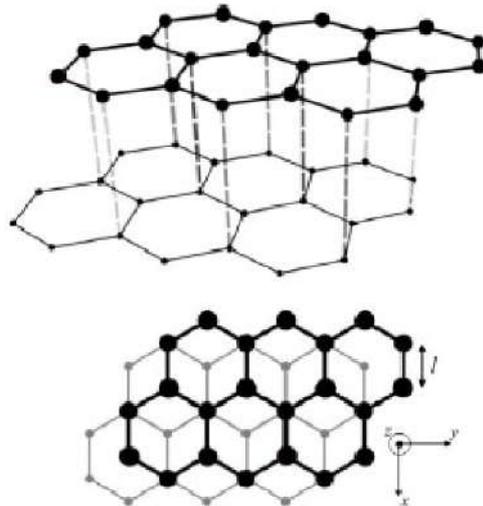
C'est une interaction électrique de faible intensité qui s'exerce entre les molécules d'une substance présentant un moment dipolaires. ces molécules sont globalement neutres mais présentent un pôle positif et un pôle négatif ou s'exerce une force électrique globalement attractive entre les pôles de signes opposés des différentes molécules.

#### Exemples de structures basées sur des liaisons de type Van der Waals/London

Les liaisons de type Van der Waals/ London, très faibles, ne se manifestent qu'à basses températures ou lorsqu'elles se trouvent très nombreuses, entre macromolécules par exemple. Ainsi, les petites molécules telles que le butane, le propane etc. se présentent à l'état gazeux ou liquide, alors que les macromolécules de structure chimique comparables sont des solides, amorphes ou semi-cristallins.

Les liaisons Van der Waals se rencontrent également dans les structures cristallines dites en feuillets ou lamellaires. Le graphite en est l'exemple le plus connu (Figure ci-dessous) ; sa structure est constituée d'une succession de feuillets de structure hexagonale décalés les uns par rapport aux autres. Les liaisons sont covalentes dans un même feuillet (hybridation  $sp^2$ ) et de type Van der Waals entre feuillets. Là encore, c'est le nombre important d'atomes dans les feuillets qui permet aux forces de Van der Waals de donner une certaine cohésion au solide. Le graphite reste cependant une structure fragile, dont les plans se désolidarisent facilement. Ces propriétés mécaniques particulières justifient son usage en tant que lubrifiant, mines de crayon... Alors même que le cristal de diamant, aussi constitué de carbone, est l'un des matériaux existants les plus durs !

Enfin, les liaisons de type Van der Waals/London sont à l'origine de la cristallisation des gaz rares à basses températures (inférieures à  $\sim 5K$ ), au sein de structures cubiques compactes.



Structure de graphite, l'une des formes allotropiques du carbone les plus connues avec le diamant

### 1.2 Liaisons fortes

Ces liaisons chimiques sont des forces intramoléculaires qui maintiennent les atomes ensemble dans les molécules et les solides. Ces liaisons peuvent être simples, doubles ou triples. Elles peuvent avoir une énergie de dissociation variant de 200 à 500  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Le type de liaison dépend de la différence d'électronégativité et de la distribution des orbitales possibles dans les atomes liés. Plus l'électronégativité est importante, plus l'électron est attiré par un atome particulier et plus la liaison a un caractère ionique. Si l'électronégativité est faible, la liaison est covalente. Ces liaisons sont classées en 3 types limites:

- liaison ionique: se forme entre atomes d'électronégativités très différentes.
- liaison métallique: se forme entre atomes d'électronégativités voisines. assurée par un nombre d'électron inférieur à une paire. Beaucoup plus faible que les 2 autres
- liaison covalente: se forme entre atomes d'électronégativités voisines.

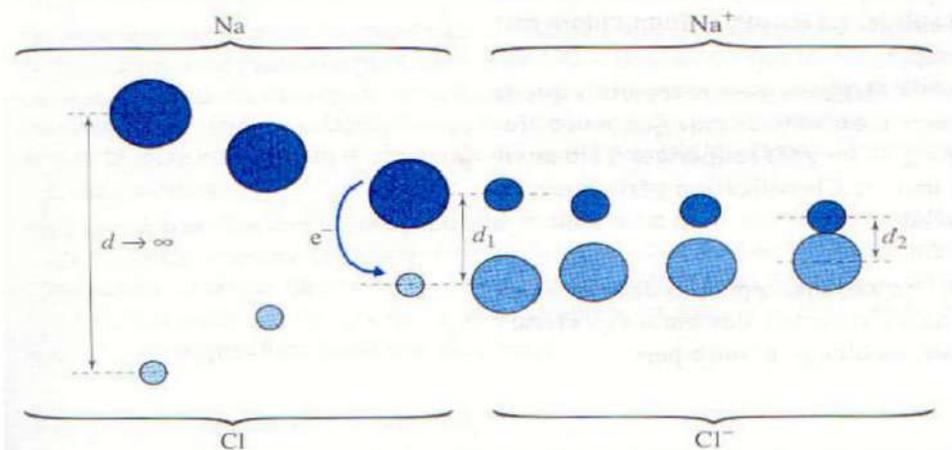
#### 1.2.1 La liaison ionique :

La liaison ionique résulte d'interactions électrostatiques entre ions de charges opposées. Les ions les plus simples sont formés à partir d'un seul atome dont le numéro atomique  $Z$  est proche de celui d'un gaz rare. Dans ce cas, la perte ou le gain d'électrons permet d'atteindre la configuration électronique de ce gaz rare, caractérisée par une distribution sphérique des électrons très stable chimiquement

---

## LA LIAISON CHIMIQUE

### Exemple : le chlorure de sodium



**Evolution de la nature des espèces chimiques en fonction de la distance internucléaire d'atomes et ions sont visualisés par des cercles de rayons proportionnels à leur taille réelle.**

D'écrivons ce qui se passe lors du rapprochement d'un atome de sodium (métal fortement électropositif) et d'un atome de chlore, tous deux gazeux, initialement infiniment éloignés l'un de l'autre.

A une certaine distance  $d_1$ , l'atome de sodium ( $R(\text{Na}) = 217 \text{ pm}$ ) perd un électron et devient un cation  $\text{Na}^+$  ( $R(\text{Na}^+) = 97 \text{ pm}$ ), alors que l'atome de chlore ( $R(\text{Cl}) = 78 \text{ pm}$ ) se transforme simultanément en un anion  $\text{Cl}^-$  ( $R(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm}$ ). Ces deux ions s'attirent mutuellement sous l'effet d'une force coulombienne, et s'ils deviennent tangents, la distance  $d_2$  séparant leurs centres correspond à la somme de leurs rayons ioniques

$$d_2 = 278 \text{ pm}$$

Ce processus met en jeu une énergie  $E$ , que l'on peut décomposer, pour une mole d'atomes de chaque espèce, de la manière suivante :

- un premier terme mesurant l'énergie de première ionisation du sodium

$$E_{i1} = +496 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

- un deuxième terme correspondant à l'énergie d'attachement électronique du chlore ( $\text{Cl} + e^- \rightarrow \text{Cl}^-$ )

$$A = -350 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

- un dernier terme traduisant l'énergie potentielle coulombienne du système due à l'interaction des ions assimilés à des sphères tangentes,