

Une liaison chimique entre deux atomes est formée si le système qui résulte est plus stable que celle des deux atomes séparés.

il ya plusieurs liaisons : On peut classées comme suivant :

Liaisons fortes : Liaisons ioniques, liaisons covalentes, liaisons métalliques.

Liaisons faibles : liaisons hydrogène, liaisons de Van der Waals

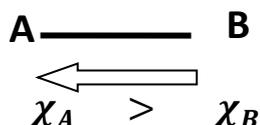
III.1 Energie de dissociation :

L'énergie de dissociation d'une liaison est énergie minimale qu'il faut fournir pour briser cette liaison. C'est une grandeur positive.

L'énergie de liaison est son opposée (elle est donc négative) : est l'énergie dégagée par l'ensemble des atomes libres lorsqu'ils se lient entre eux.

III.2 Electronegativité et types de liaisons chimiques ΔE_N :

L'électronégativité est la capacité d'un atome dans une molécule à attirer vers lui les électrons des liaisons qui forme avec d'autres atomes.



2-1 Différentes échelles :

- **Échelle de Mulliken** : l'électronégativité d'un élément est proportionnel à la moyenne de son affinité électronique A_e et de son énergie d'ionisation :

$$\chi = \alpha \frac{A_e + E_I}{2} \quad \alpha = 0,317 eV^{-1}$$

est d'utiliser des grandeurs atomiques, indépendant de l'environnement chimique. Elle permet ainsi de déterminer l'électronégativité des gaz nobles.

- **Échelle de Pauling** : la différence d'électronégativité entre les éléments A et B, dépend de l'énergie de liaison

$$\Delta E = \chi_A - \chi_B$$

Différence d'électronégativité :

$-\Delta E_N > 1,7$ liaison ionique

$-0,4 < \Delta E_N < 1,7$ liaison covalente non polaire (pure)

$-0,4 > \Delta E_N$ liaison polaire

III.3 Type de liaisons:

3-1 Liaisons fortes :

1.1 Liaison ionique :

Dans la liaison ionique, les électrons sont transférés d'un atome à l'autre pour former des ions de charges opposés. La charge ionique résulte de l'attraction mutuelle des charges des ions et des cations. [storage]

Exemples :

KCl

K : le potassium appartient au 1^{er} groupe, donc un électron de valence.

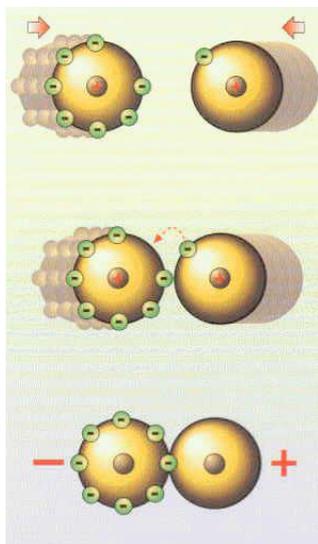
Cl : le chlore appartient au 7^{eme} groupe, sept électrons de valence.

Configuration électronique :

K(19es) : $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^1$

Cl(17es) : $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^5$

Équations ioniques : $K - 1e^- \rightarrow K^+$ $Cl + 1e^- \rightarrow Cl^-$

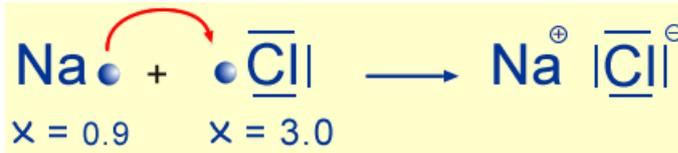
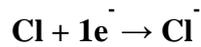
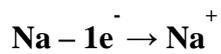


Le transfert de l'électron selon la règle

Les charges de signes opposés s'attirent

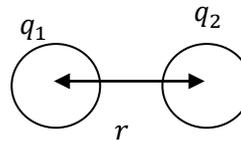
Les ions forment une liaison ionique

Équations ioniques :



La liaison ionique est formée entre ions de signes contraires, qui résulte alors ; la présence d'une force interaction électrostatique

Force électrostatique :
$$\vec{F} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2} \vec{u}$$



Champ électrostatique :
$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1}{r^2} \vec{u}$$

1-1 Les réseaux ioniques :

Les réseaux ioniques sont formés de l'association de deux ou plusieurs ions de charges opposées (anions-cations), la cohésion de leurs structures est alors assurée par des forces de nature électrostatiques.

La stabilité du cristal ionique exige que l'édifice solide possède l'énergie la plus stable, ce qui se traduit par la mise en contact du plus grand nombre possible d'ions de signe opposé, l'ensemble restant électriquement neutre.

-) Structure de type CsCl :

Dans le réseau ionique de type CsCl les anions Cl^- forment un réseau cubique simple (P): ils occupent les sommets d'un cube d'arête a . Les cations Cs^+ occupent le centre du cube.

Nombre d'ions par maille :

Ion Cl^- : 1 ion à chaque sommet (0,0,0)

$$8 \times \frac{1}{8} = 1 \text{ ion Cl}^- / \text{maille}$$

Ions Cs^+ : 1 ion au milieu du cube : $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

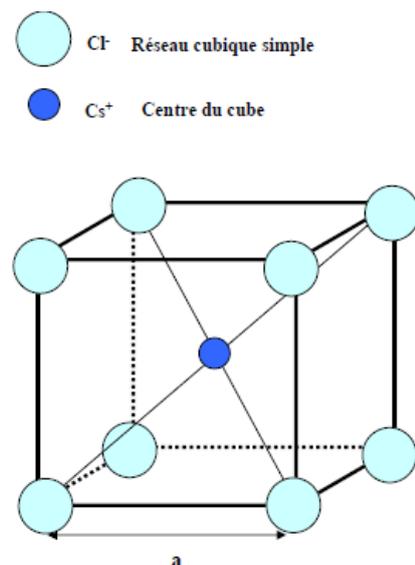


Figure II-2: Structure CsCl

$$1 = 1 \text{ ion } \text{Cs}^+ / \text{maille}$$

Chaque cation Cs^+ est entouré par 8 anions Cl^- situés à la même distance

$d = a\sqrt{3}/2$. De même chaque anion Cl^- est entouré par 8 cations Cs^+ à la même distance $d = a\sqrt{3}/2$.

Exemples: Ce type de structure existe pour CsCl, CsBr, CsI, TlCl...

→ Structure type chlorure de sodium NaCl :

Dans le réseau ionique de type NaCl, les ions Cl^- constituent un réseau

cubique à faces centrées (CFC): ils occupent les sommets et les centres des faces d'un cube d'arête a . Les ions Na^+ occupent le centre du cube et les milieux des arêtes du cube.

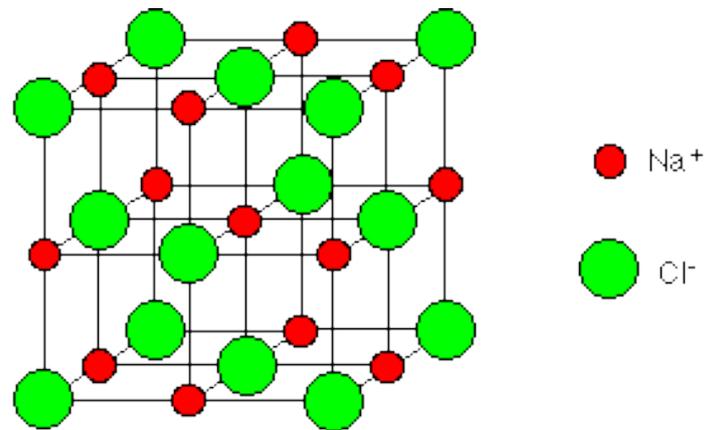


Figure III-3 : Structure NaCl.

Nombre d'ions par maille :

Ions Cl^- : 1 ion chaque sommet $8 \frac{1}{8}$; $(0,0,0)$

1 ion au centre de chaque face $6 \frac{1}{2}$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ $8 \frac{1}{8} + 6 \frac{1}{2} = 4 \text{ ions } \text{Cl}^- / \text{maille}$

Ions Na^+ : 1 ion au milieu de chaque arête $12 \frac{1}{4}$; $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ $(0, \frac{1}{2}, 0)$ $(0, 0, \frac{1}{2})$

1 ion au centre du cube 1 ; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

$$12 \frac{1}{4} + 1 = 4 \text{ ions } \text{Cl}^- / \text{maille}$$

Chaque cation Na^+ est entouré de 6 anions Cl^- situés à la même distance

$a/2$, de même chaque anion Cl^- est entouré par 6 cations Na^+ à la même distance

$a/2$. L'indice de coordination est donc 6 pour les cations Na^+ et 6 pour les anions Cl^- .

Exemples: AgF, AgCl, MnO, MnS, NaF, NaBr, KCl ...

1-2 Energie de réseau :

Soient deux charges ponctuelles q_1 et q_2 distantes de r . le module de La force d'interaction

électrostatique est : $F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2}$

L'énergie potentielle d'interaction E_P entre les deux charges q_1, q_2 :

$$E_P = - \int F dr = q_1 V \quad \text{où } V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r} q_2 \quad \text{v potentiel electrostatique}$$

L'énergie potentielle dans un cristal : $E_P = q_1 \sum V_i$

$$E_P = q_1 (V_2 + V_3 + \dots + V_n)$$

$$E_P = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q_1 \left(\frac{q_2}{R_2} + \frac{q_3}{R_3} + \dots + \frac{q_n}{R_n} \right)$$

Exemple $NaCl$:

Dans une structure cristalline de $NaCl$, Considérons le cation Na^+ placé au centre du réseau décrit par une maille cubique d'arête a . un ion Na^+ est soumis au potentiel V :

- 6 anions Cl^- à la distance $R = \frac{1}{2}a$
- 12 cations Na^+ à la distance $R\sqrt{2}$
- 8 anions Cl^- à la distance $R\sqrt{3}$
- 6 cations Na^+ à la distance $2R$

Le potentiel V s'écrit donc :

$$V = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{6}{R} + \frac{12}{\sqrt{2}R} - \frac{8}{\sqrt{3}R} + \frac{6}{2R} - \dots \right)$$

L'énergie potentielle d'un ion Na^+ est :

$$E_P = -\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(+\frac{6}{R} - \frac{12}{\sqrt{2}R} + \frac{8}{\sqrt{3}R} - \frac{6}{2R} + \dots \right) = -\frac{Z^2 e^2 M}{4\pi\epsilon_0 R}$$

D'où :

$$\text{Le terme } \left(+\frac{6}{R} - \frac{12}{\sqrt{2}R} + \frac{8}{\sqrt{3}R} - \frac{6}{2R} + \dots \right) = M$$

M (constante de Madelung): est une constante positive , par conséquent l'énergie E_P est négative pour que l'ion Na^+ soit stable dans la structure $NaCl$. elle dépend uniquement de la géométrie du cristal.

Le tableau suivant donne quelques valeurs de la constante de Madelung pour des structures usuelles :

Structure	Constante de Madelung M
$CsCl(C.S)$	1,763
$NaCl(C.F.C)$	1,748
$ZnS(Blende)$	1,638
$ZnS(wurtzite)$	1,641
$CaF_2(Fluorine)$	2,519
$TiO_2(Rutile)$	2,408
$Al_2O_3(Corindon)$	4,172

Tableau III-1 : quelques valeurs de la constante de Madelung pour des structures usuelles [A.Belayachi]

1-3 Formation des ions à partir des éléments du tableau périodique :

En général, la liaison ionique s'établit entre les atomes métalliques donateurs d'électrons des familles Ia, IIa et IIIa (*Éléments situés dans la partie gauche du tableau périodique*) et les atomes non métalliques accepteurs d'électrons des familles VIA et VIIa (*Éléments situés dans la partie droite du tableau périodique*).

Les atomes métalliques : sont des atomes qui ont tous *moins* de 4 électrons de valence, perdent tous leurs électrons de valence en formant des cations.

Exemple:

Le sodium Na : situé dans la 1^{ère}(Ia) colonne du tableau périodique (un électron de valence)

Le magnésium Mg : situé dans la 2^{ème}(IIa) colonne du tableau périodique (deux électrons de valence) .

L'aluminium Al : situé dans la 3^{ème} (IIIa) colonne du tableau périodique (trois électrons de valence) .

Les atomes non-métalliques : sont des atomes qui ont tous plus de 4 électrons de valence, acceptent des électrons supplémentaires sur la couche de valence en formant des anions.

Exemple :

L'oxygène O : situé dans la 16^{ème}(VIA) colonne du tableau périodique (six électrons de valence)

Iode I : situé dans la 17^{ème}(VIIa) colonne du tableau périodique (sept électrons de valence).

1.2 Liaison covalente :

La liaison covalente entre deux atomes A et B non métalliques est la mise en commun de deux électrons. Chaque atome fournit un électron de valence.

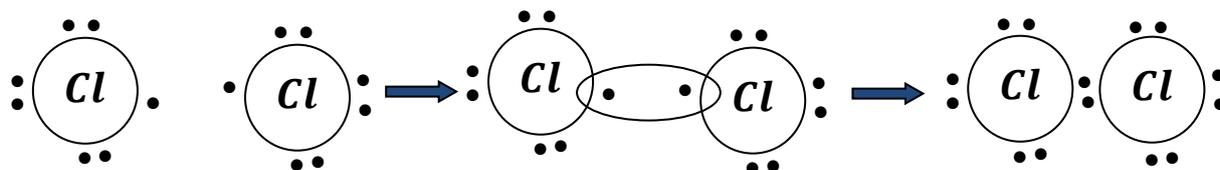
Il existe deux types de liaisons covalentes :

2-1 La liaison covalente pure : est le mode de liaison utilisé entre deux éléments dont la différence d'électronégativité est nulle ($\Delta\chi = 0$) ; c.a.d Deux atomes de nature identique partagent « équitablement » les électrons

Exemple : $H_2, Cl_2, F_2...$

Le dichlore Cl_2 : Les atomes de chlore sont associés en molécules diatomiques.

La configuration électronique : Cl (17es) : $\begin{matrix} K & L & M \\ 2 & 8 & 7 \end{matrix}$



Molécule dichlore : Après mise en commun des électrons, chacun des deux atomes a rempli sa couche de valence M par 8 électrons.

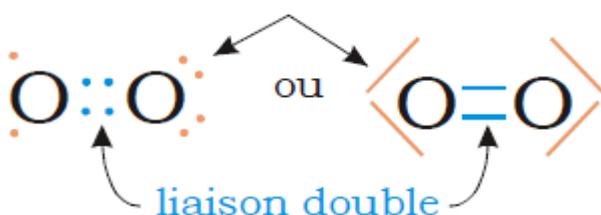
Les composés covalents peuvent former des liaisons simples, multiples (doubles et triples).

Exemples de liaisons covalentes :

- **Liaisons simples** : si il y a une seule liaison entre deux atomes (exemple : Cl_2)
- **Les liaisons multiples** : Si entre deux atomes il y a deux ou trois liaisons

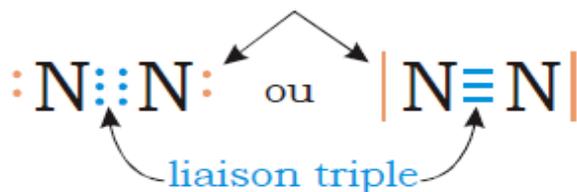
Exemples :

Une liaison covalente double : la molécule de dioxygène O_2



Chaque atome d'oxygène possède deux électrons célibataires. Les deux atomes mettent en commun leurs électrons célibataires.

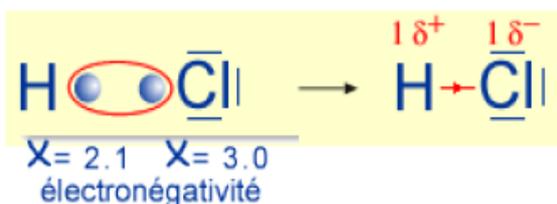
Une liaison covalente triple : la molécule de diazote N_2



Chaque atome d'azote possède trois électrons célibataires, les deux atomes mettent en commun leurs électrons célibataires.

2-2 La liaison covalente polaire : est le mode de liaison utilisé entre deux éléments dont la différence d'électronégativité est différent de 0 ($0 < \Delta\chi < 1,5$) ; c.a.d entre deux atomes de nature différente est covalente polarisée.

Exemple HCl :



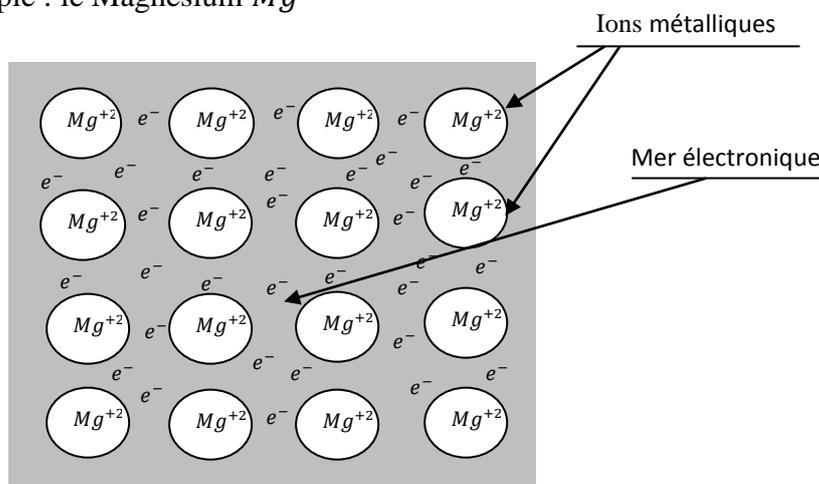
$$\Delta\chi = \chi(Cl) - \chi(H) = 3 - 2.1 = 1.1$$

1.3 liaison métallique :

Un métal peut être décrit comme un assemblage d'ions positifs baignant dans un nuage (ou mer) électronique faible et dont les électrons sont facilement mobiles, d'où la grande conductibilité électrique des métaux

La liaison métallique s'établit entre atomes d'électronégativités faibles et possédantes peu d'électrons sur leur couche externe (1, 2 ou 3 électrons)[**storage**]

Exemple : le Magnésium Mg



FigureIII-4: liaison métallique pour le magnésium

Dans le magnésium ; les deux électrons de valence de chaque atome sont libres de se déplacer dans une mer électronique.

3-2 liaisons faibles :

Les liaisons faibles ont des énergies de dissociation inférieure à 50 kJ.mol^{-1} , elles 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.

2.1 Liaison hydrogène :

est une force intermoléculaire impliquant un atome d'hydrogène et un atome électronégatif comme l'oxygène, l'azote et le fluor.

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.

La liaison hydrogène est la plus forte des interactions intermoléculaires. Elle joue un grand rôle dans la cohésion des phases condensées solides et liquides. [Pierre- Alexis Gauchard]

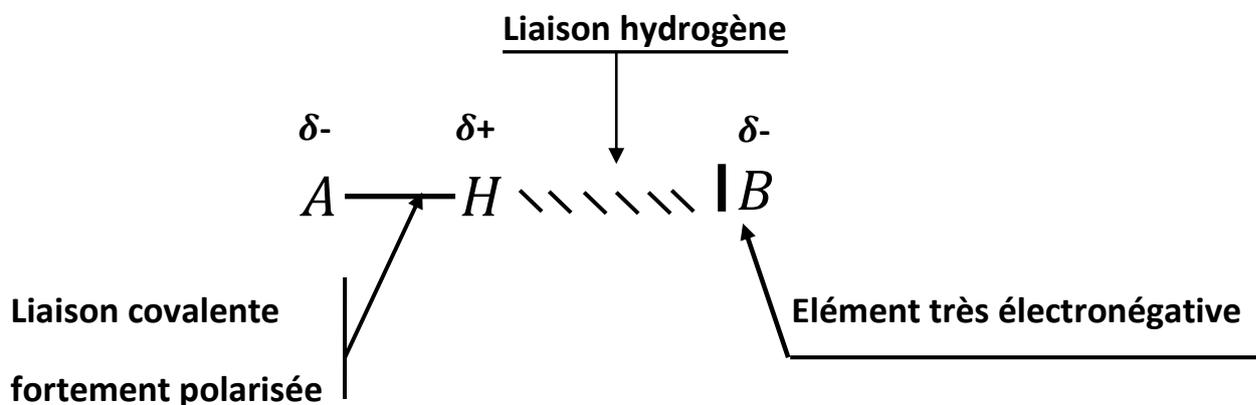


Figure III-5 : représente la liaison hydrogène.

Exemple: l'eau H_2O

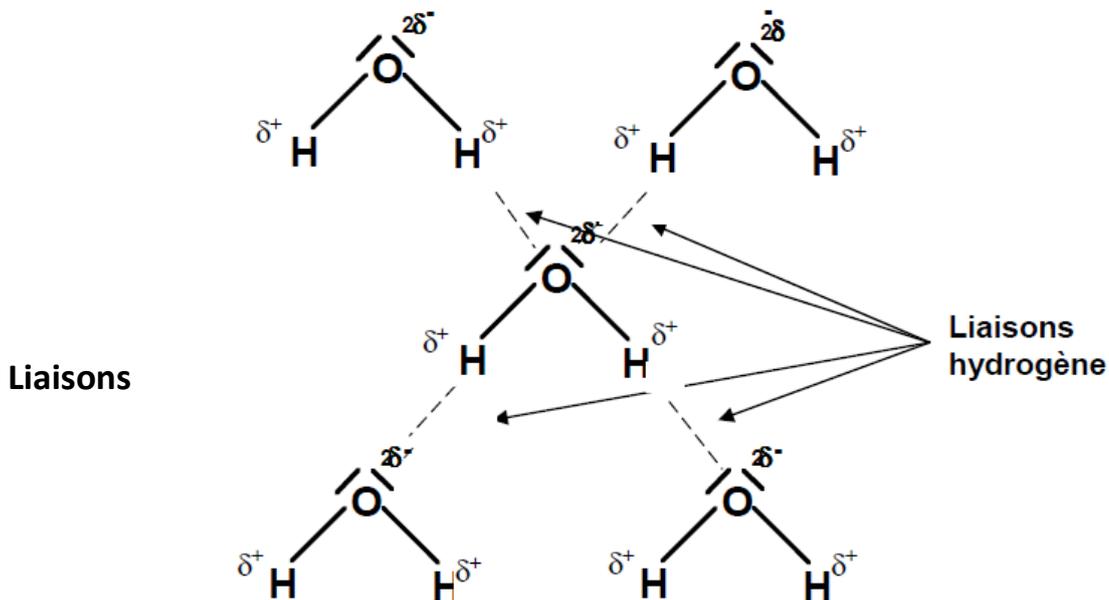


Figure III-6: représente la liaison hydrogène entre les molécules eaux H_2O .

Les molécules d'eau forment des liaisons hydrogène entre elles, le pôle positif étant les atomes d'hydrogène δ^+ et le pôle négatif étant l'atome d'oxygène $2\delta^-$ avec ses deux paires libres.

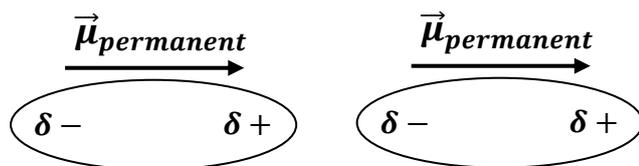
la liaison covalente **O-H** est forte polarisée car la grande différence 'électronégativité entre l'oxygène et l'hydrogène $\Delta\chi = 1,2$.

2.2 Les liaisons de Van der Waals :

La liaison de van der Waals est une interaction de faible intensité entre atomes, molécules, ou une molécule et un cristal. Elle est due aux interactions entre les moments dipolaires électriques des deux atomes mis en jeu. Aucun électron n'est mis en commun entre les deux atomes. On distingue trois types d'interaction entre moments dipolaires :

2-1 Interaction entre deux dipôles permanents : force d'orientation ou de Keesom

C'est une orientation de type "dipôle permanent - dipôle permanent". Elle s'effectue donc entre molécules polaires, c'est-à-dire possédant un moment dipolaire non nul, Les interactions dipôle-dipôle sont plus fortes que les moments dipolaires sont élevés.



Exemple $Cl - I$

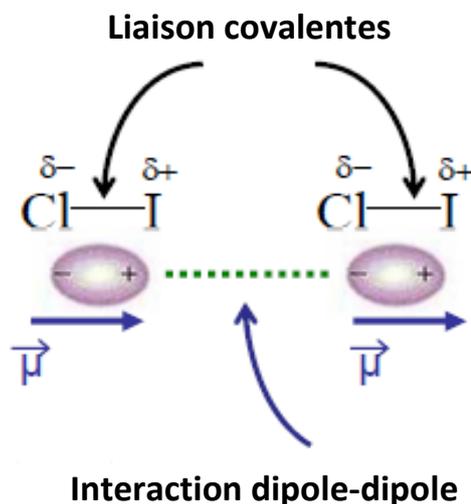


Figure III-7 : représente la liaison Van der Waals ; interaction dipôle-dipôle.

Energie de Keesom est de la forme:

$$U_{Keesom}(r) = -\mu_1\mu_2/(Tr^6)$$

Où :

d : la distance entre les centres de gravité des deux molécules.

Le signe – indique que cette interaction est attractive.

$|U_{Keesom}|$: est en général comprise entre 0 et $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

2-2 Interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit : force de polarisation ou de Debye

C'est une orientation de type "dipôle permanent - dipôle induit". Elle s'effectue donc entre une molécule polaire et une molécule apolaire qui se polarise sous l'effet du champ électrique créé par la molécule polaire (induit). Les interactions entre une molécule polaire et une molécule apolaire sont d'autant plus fortes que : le moment dipolaire de la molécule polaire est grand la polarisabilité de la molécule apolaire est grande. [Pierre- Alexis Gauchard]

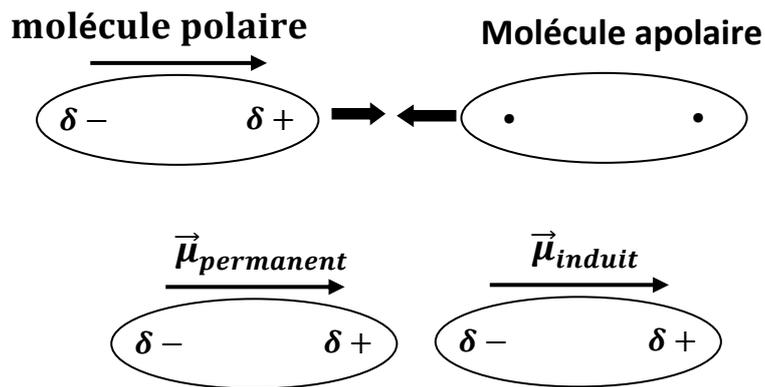


Figure III-8 : représente la liaison Van der Waals ; interaction dipôle permanent-dipôle induit.

Energie de Debye est de la forme :

$$U_{Debye} = -\alpha\mu^2/(d^6)$$

Où :

d : distance entre les deux molécules.

μ : moment dipolaire permanent.

α : est la polarisabilité.

$|U_{Debye}|$: est en général comprise entre 0 et $10\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2-3 Interaction entre deux dipôles instantanés : force de dispersion ou de London

C'est une interaction de type "dipôle instantané - dipôle instantané". Elle s'effectue donc entre deux molécules apolaires. Les électrons dans une molécule ont des positions qui changent à chaque instant. À un instant donné, une molécule a un moment dipolaire non nul. Elle peut donc être considérée comme un dipôle instantané. Chaque dipôle instantané donne naissance à un champ électrique instantané. Où il peut créer un moment dipolaire induit sur une molécule proche et donc interagir avec elle.

Les interactions entre deux molécules apolaires sont d'autant plus fortes que les molécules considérées sont polarisables.

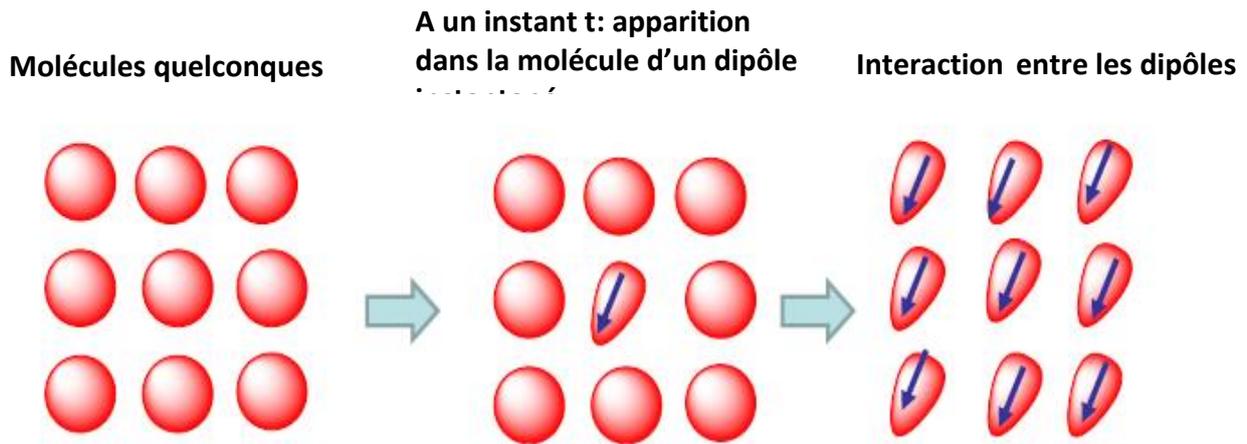


Figure III-9 : représente la liaison Van der Waals ; interaction dipôle instantané-dipôle instantané.

Energie de London est de la forme :

$$U_{London}(r) = -\alpha_1\alpha_2/(d^6)$$

Où :

Le signe – indique que cette interaction est attractive.

α_1, α_2 : sont les polarisabilités des 2 molécules

$|U_{London}|$: est en général comprise entre 10 et 50kJ.mol⁻¹.