

VII – LA LIAISON CHIMIQUE (quelques mots)

La formation d'ensembles polyatomiques stables appelés **molécules** implique que les atomes soient capables de s'unir pour former des agrégats dont l'énergie est plus faible que celle des atomes séparés. La **liaison chimique** est un concept indispensable pour expliquer la cohésion de la matière et elle a une influence primordiale sur les propriétés des matériaux (comme vous allez l'étudier sans doute en école d'ingénieur).

La physique quantique conduit à une vue unitaire de la liaison chimique. Cependant, il est commode, pour des raisons didactiques surtout, de faire la distinction entre les liaisons suivantes :

– 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 ($\approx 1-10 \text{ kJ.mol}^{-1}$)

Pour une meilleure compréhension du cours de chimie, nous allons dès à présent dire quelques mots sur les liaisons primaires. Nous parlerons plus tard des liaisons secondaires.

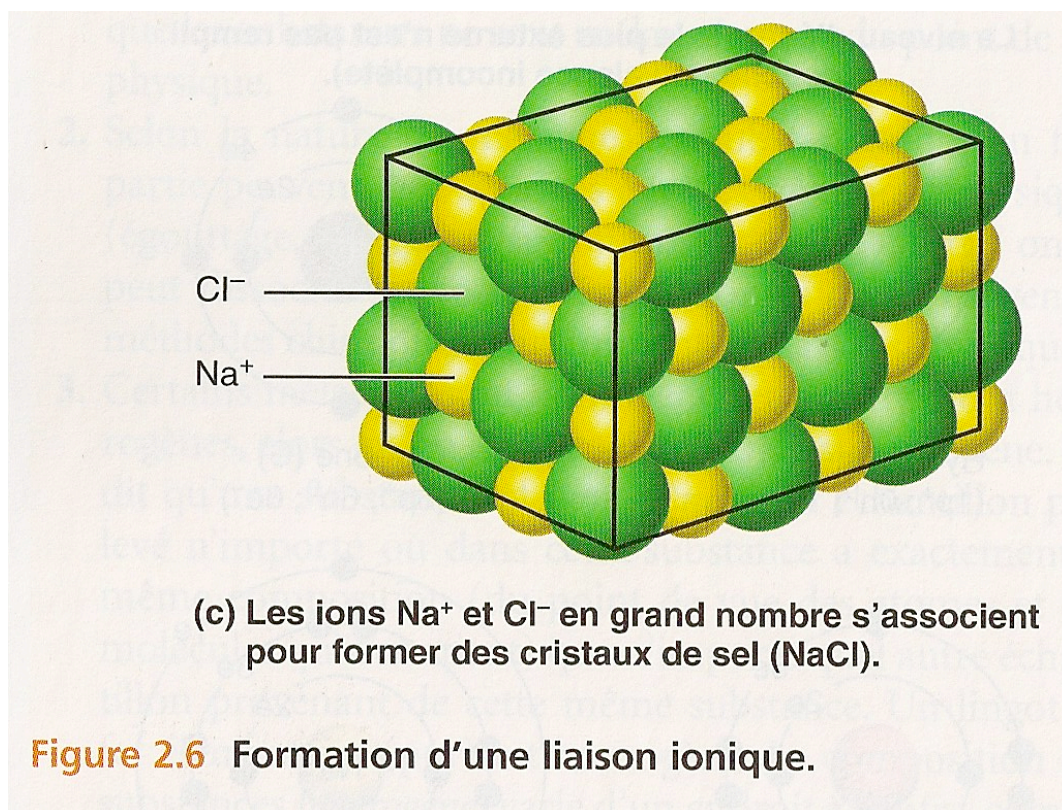
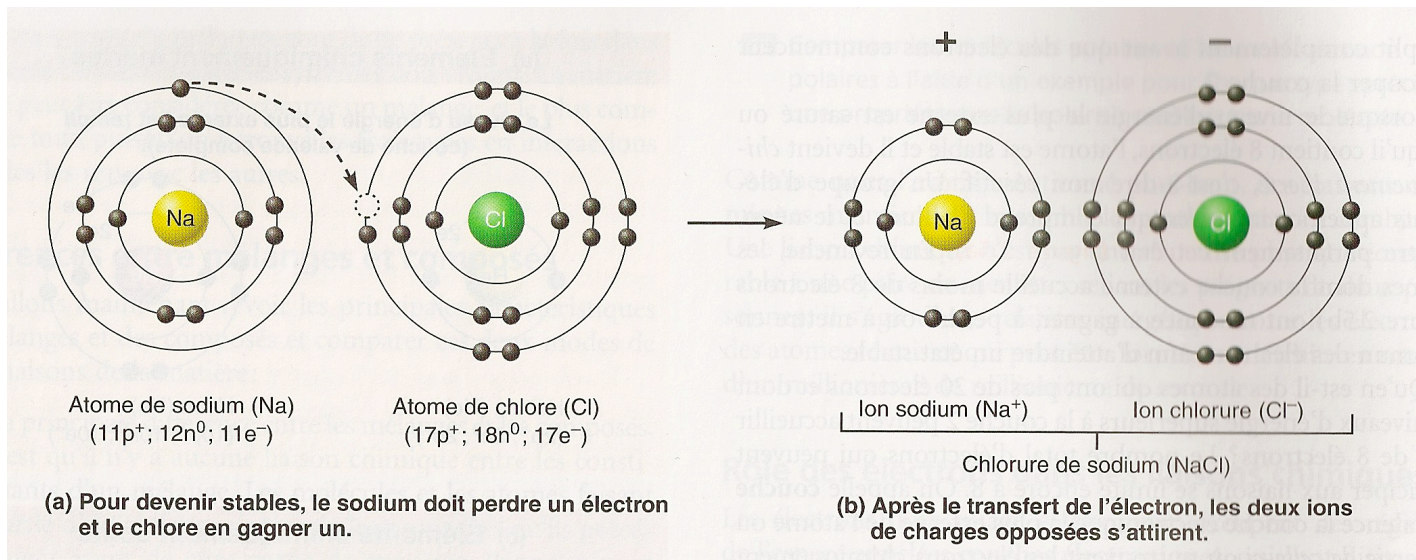
La structure électronique la plus stable énergétiquement est celle des gaz rares qui possèdent en général huit électrons périphériques, à l'exception de l'hélium qui n'en comporte que deux ; pratiquement les gaz rares sont chimiquement inertes. De manière générale, lors de la formation d'une liaison chimique, les atomes ont tendance à se doter d'une couche électronique externe similaire à celle des gaz rares soit en partageant des électrons (liaison covalente) soit en perdant ou en gagnant des électrons (liaison ionique). La liaison métallique procède d'une façon différente. Décrivons à présent, de façon plus détaillée, chaque type de liaison.

7.1 La liaison ionique

Quand un **atome métallique interagit avec un atome non métallique**, il y a transfert d'un ou plusieurs électrons. L'atome métallique perd un ou plusieurs électrons et devient un cation (ion chargé positivement) et l'atome non métallique gagne ce ou ces électrons perdus, il devient un anion (ion chargé négativement). L'anion et le cation sont alors liés par **l'interaction électrostatique**, on a une liaison ionique.

La figure ci-après illustre la formation du chlorure de sodium NaCl (le sel de cuisine) à partir du métal solide sodium $\text{Na}_{(s)}$ et du dichlore gazeux $\text{Cl}_{2(g)}$. Le chlorure de sodium est un solide ionique cristallin formé d'un empilement tridimensionnel régulier d'ions Na^+ et d'ions Cl^- (on reparlera de cristallographie en fin d'année).

Comme autre exemple, on peut citer le carbonate de calcium CaCO_3 (le calcaire des machines à laver) constitué des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} (ion carbonate).



La figure ci-dessous donne d'autres exemples de cristaux ioniques.

FIGURE 2.16 Some common ionic compounds.

Common Name	Name	Formula	Ions Involved
Calcite	Calcium carbonate	CaCO ₃	Ca ²⁺ , CO ₃ ²⁻
Fluorite	Calcium fluoride	CaF ₂	Ca ²⁺ , F ⁻
Gypsum	Calcium sulfate dihydrate	CaSO ₄ · 2 H ₂ O	Ca ²⁺ , SO ₄ ²⁻
Hematite	Iron(III) oxide	Fe ₂ O ₃	Fe ³⁺ , O ²⁻
Orpiment	Arsenic sulfide	As ₂ S ₃	As ³⁺ , S ²⁻

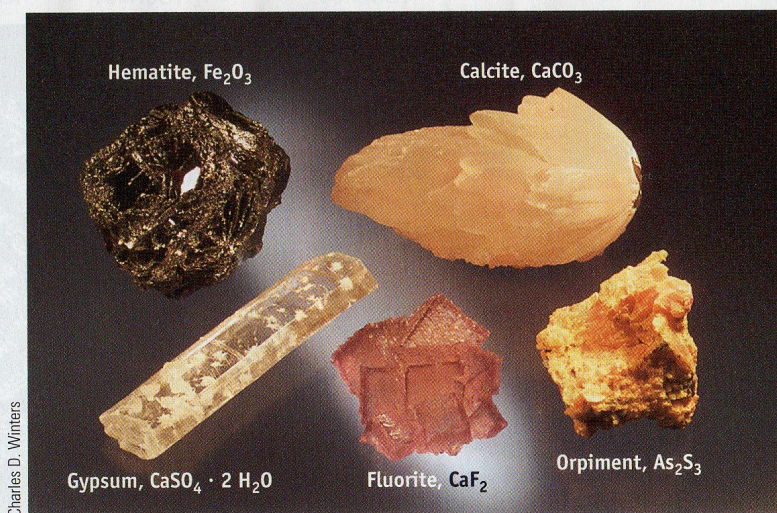


Figure 2.18 Some common monatomic ions of the elements.
Main-group elements usually form a single monatomic ion. Note that members of a group have ions with the same charge. [Hydrogen is shown as both the cation H^+ in Group 1A(1) and the anion H^- in Group 7A(17).] Many transition elements form two different monatomic ions. (Although Hg_2^{2+} is a diatomic ion, it is included for comparison with Hg^{2+} .)

	1A (1)	2A (2)	3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8)	9B (9)	10B (10)	1B (11)	2B (12)	3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8A (18)
1	H^+																H^-	
2	Li^+														N^{3-}	O^{2-}	F^-	
3	Na^+	Mg^{2+}											Al^{3+}			S^{2-}	Cl^-	
4	K^+	Ca^{2+}				Cr^{2+} Cr^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{2+} Fe^{3+}	Co^{2+} Co^{3+}		Cu^+ Cu^{2+}	Zn^{2+}					Br^-	
5	Rb^+	Sr^{2+}									Ag^+	Cd^{2+}	Sn^{2+} Sn^{4+}				I^-	
6	Cs^+	Ba^{2+}										Hg_2^{2+} Hg^{2+}	Pb^{2+} Pb^{4+}					
7																		

La figure ci-dessus donne les ions formés par les éléments chimiques les plus couramment rencontrés.

7.2 La liaison covalente

La liaison covalente assure la **cohésion entre les atomes non métalliques**. Aucun des deux atomes participant à la liaison ne transfère un ou des électrons à l'autre atome. Il y a plutôt **partage, mise en commun des électrons**, ce qui assure la stabilité de la molécule ainsi formée.

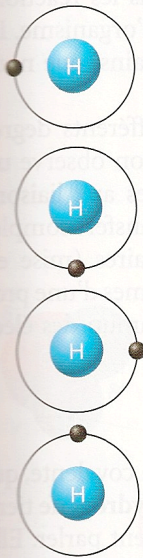
La figure ci-contre illustre le processus de mise en commun des électrons.

Par exemple, les molécules d'eau H_2O , de glucose $C_6H_{12}O_6$ et de méthane CH_4 ne sont constituées que d'éléments non métalliques. La liaison entre les atomes est donc de nature covalente.

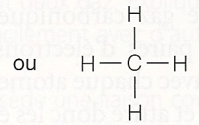
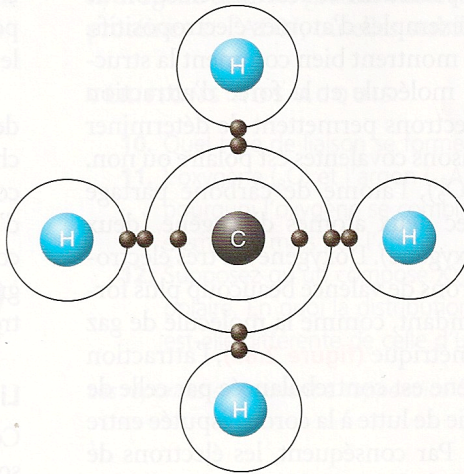
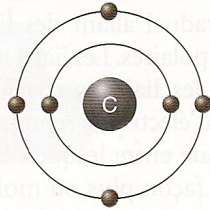
Dans la réalité, une liaison chimique entre deux éléments n'est jamais purement ionique ou purement covalente. Plus les deux éléments mis en jeu dans la liaison chimique sont éloignés dans le TP (caractère métallique vs caractère non métallique), plus la liaison sera de nature ionique. Dans le cas contraire, la liaison sera davantage de nature covalente. On dit qu'une liaison a un caractère ionique à tant de pourcent et un caractère covalent à tant de pourcent. Les figures ci-dessous donnent des exemples de molécules covalentes

Atomes réactifs

Molécules produites



+



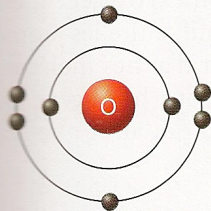
La formule développée montre les liaisons simples.

Atomes d'hydrogène

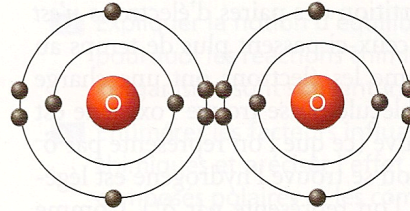
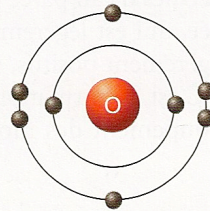
Atome de carbone

Molécule de méthane (CH_4)

(a) Formation de quatre liaisons covalentes simples : le carbone partage quatre paires d'électrons avec quatre atomes d'hydrogène.



+



ou $\text{O}=\text{O}$

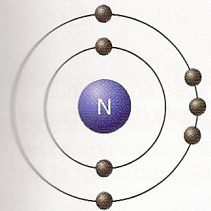
La formule développée montre la liaison double.

Atome d'oxygène

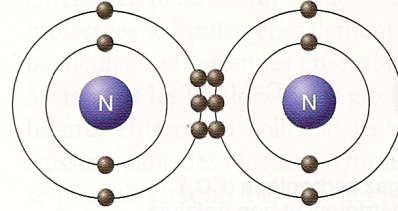
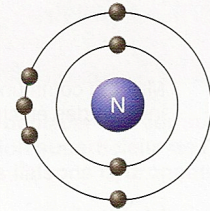
Atome d'oxygène

Molécule d'oxygène gazeux (O_2)

(b) Formation d'une liaison covalente double : deux atomes d'oxygène partagent deux paires d'électrons.



+



ou $\text{N}\equiv\text{N}$

La formule développée montre la liaison triple.

Atome d'azote

Atome d'azote

Molécule d'azote gazeux (N_2)

(c) Formation d'une liaison covalente triple : deux atomes d'azote partagent trois paires d'électrons.

Figure 2.7 Formation de liaisons covalentes.

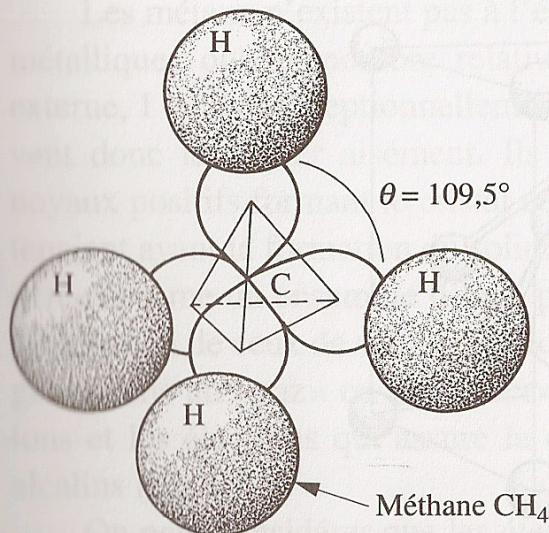


Fig. 2.13 Représentation de la molécule de méthane.

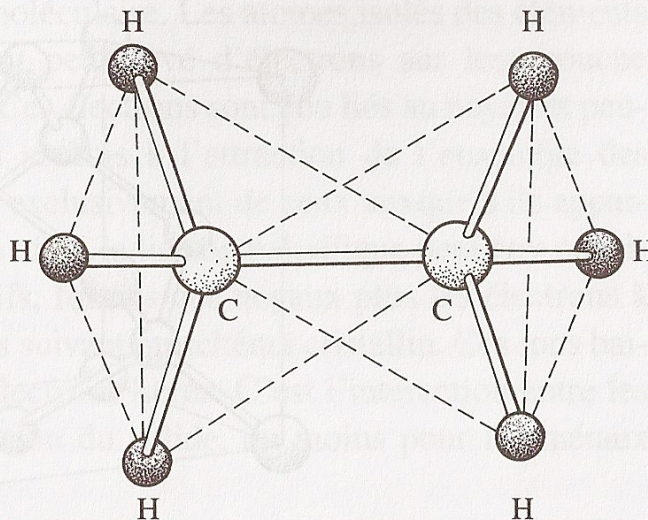


Fig. 2.14 Représentation de la molécule d'éthane formée de deux groupes CH_3 reliés entre eux de manière que les liaisons conservent les mêmes angles que pour le méthane.

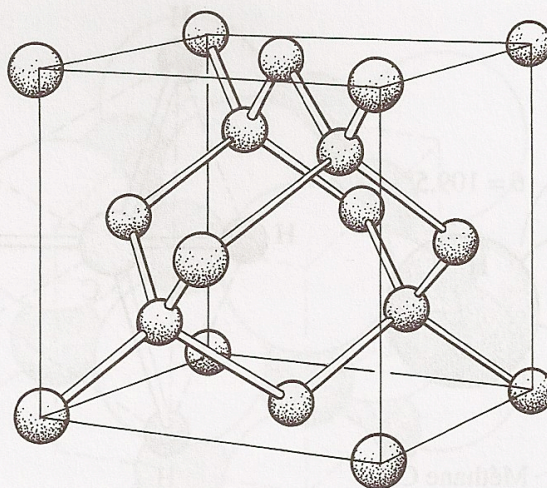


Fig. 2.15 Structure cristalline d'un solide covalent, le diamant, qui consiste en deux réseaux cubiques à faces centrées qui s'interpénètrent. Chaque atome d'un des réseaux est entouré par quatre proches voisins équidistants de l'autre réseau formant un tétraèdre. La distance interatomique est de $1,54 \text{ \AA}$.

7.3 La liaison métallique

Les métaux, qui forment presque les trois-quarts des éléments, sont caractérisés par une faible énergie d'ionisation et une faible électroaffinité (cf. paragraphe 8). Les électrons de valence, qui sont très peu nombreux, sont donc très faiblement liés au noyau de l'atome métallique. En pratique, les électrons de valence ne sont pas liés à un atome déterminé, mais ils sont délocalisés et répartis dans l'ensemble du métal. La liaison métallique est donc caractérisée par une structure d'ions positifs noyés dans un gaz d'électrons. Ce dernier assure la liaison entre les ions positifs. La liaison métallique est une liaison intense qui agit de manière identique dans toutes les directions de l'espace. Ce type de liaison favorise la création de structures cristallines simples, de grande symétrie et très compactes. C'est la présence d'électrons mobiles qui permet d'expliquer la conductivité électrique et thermique élevée des métaux.

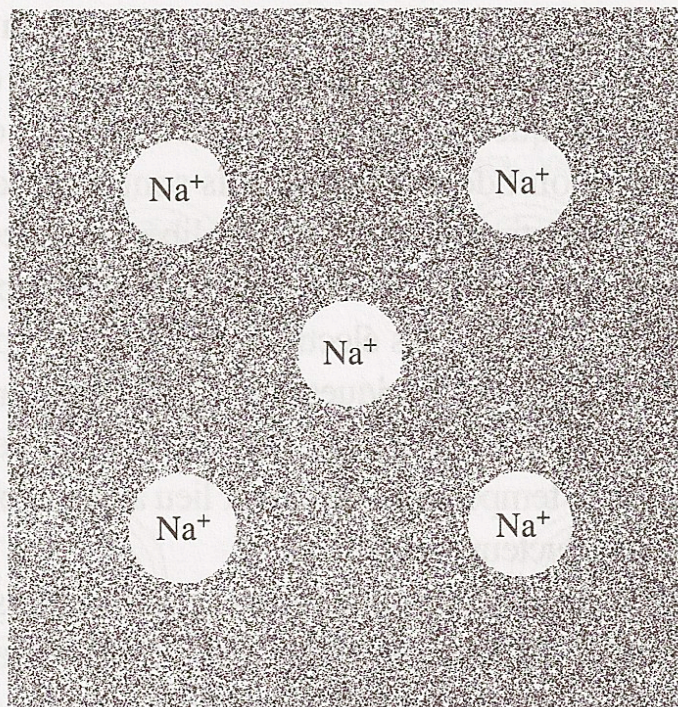


Fig. 2.16 Liaison métallique: les électrons de valence ne sont pas liés à des atomes particuliers, mais se partagent entre tous les atomes et se meuvent librement à l'intérieur du cristal.

VIII – EVOLUTION DE QUELQUES PROPRIETES ATOMIQUES DANS LE TP

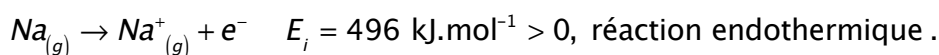
8.1 Energie de première ionisation (notée E_i)

Définition : L'énergie de première ionisation E_i est l'énergie à fournir pour **arracher** un électron à l'atome gazeux et dans son état fondamental : $X_{(g)} \rightarrow X_{(g)}^+ + e^- \quad (E_i)$.

Remarque : Lorsqu'un système physique quelconque (ici un atome) **reçoit de l'énergie** du milieu extérieur (son environnement), elle est **comptée positivement**. Lorsque le système **cède de l'énergie** au milieu extérieur, elle est **comptée négativement**. C'est la convention thermodynamique généralement utilisée. Il s'agit de la même chose avec l'argent et votre compte bancaire. L'argent qui rentre est compté positif et celui qui sort négatif.

On a toujours $E_i > 0$, il faut donc toujours fournir de l'énergie à un atome pour lui arracher un électron, on dit que la réaction est **endothermique**. Dans le cas contraire (énergie cédée à l'environnement), la réaction serait dite **exothermique**.

Exemple

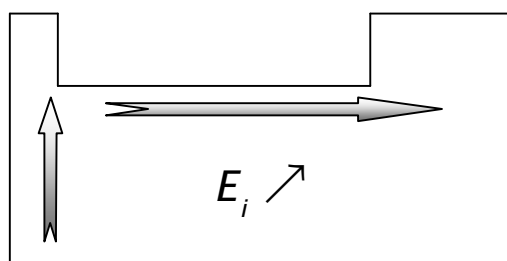


Evolution dans le tableau périodique :

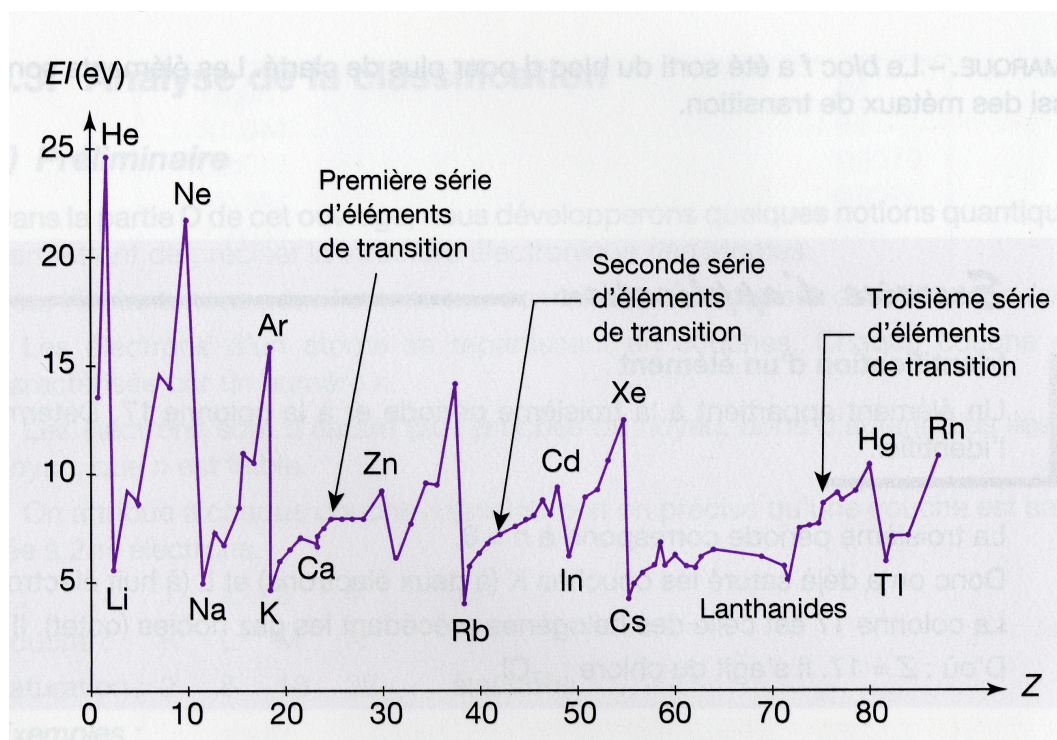
- Sur une ligne : Pour les gaz nobles, les couches électroniques sont saturées en électrons, ils sont très stables et il est difficile de leur arracher un électron, E_i est important. Pour les halogènes, E_i reste important, ils ont plutôt tendance à vouloir capter un électron pour acquérir la structure du gaz noble le plus proche. Pour les alcalins, au contraire, il est très facile d'arracher un électron, ils souhaitent perdre un électron pour acquérir la structure électronique du gaz noble le plus proche. Donc sur une ligne, E_i croît de gauche à droite.

- Sur une colonne : Quand $Z \nearrow$, les électrons externes (de valence) sont de plus en plus loin du noyau, ils sont donc de moins en moins retenus par ce dernier. De plus la présence des autres électrons (de cœur) a un effet d'écran en diminuant l'interaction électrostatique entre les électrons externes et le noyau. Ainsi $E_i \searrow$ quand on descend dans une colonne, il est plus facile d'arracher un électron.

La figure ci-dessous résume l'évolution de E_i dans le TP.



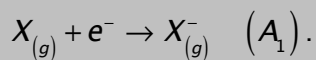
La figure ci-dessous donne la valeur de E_i pour différents éléments chimiques. On retrouve l'évolution de E_i décrite précédemment ($1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$).



8.2 Affinité électronique (notée EA)

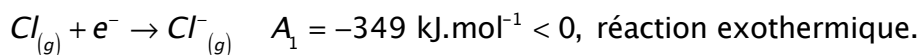
a) Energie d'attachement électronique (notée A_1)

Définition : L'énergie d'attachement électronique est l'énergie **gagnée ou cédée** par un atome à l'état gazeux et dans son état fondamental pour capter un électron supplémentaire :



On a souvent $A_1 < 0$ (c'est le système qui cède de l'énergie à son environnement en captant un électron) mais on a aussi $A_1 > 0$ (c'est l'environnement donc ici l'expérimentateur, qui doit fournir de l'énergie à l'atome).

Exemple



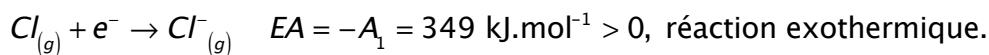
b) Affinité électronique (notée EA)

Définition : $EA = -A_1$

En effet, très souvent $A_1 < 0$ et comme on préfère en général travailler avec une grandeur positive, on prend $EA = -A_1$. Dans ce cas-là, la convention thermodynamique n'est plus respectée :

$$\left. \begin{array}{l} EA > 0 \text{ } (A_1 < 0) \text{ réaction exothermique} \\ EA < 0 \text{ } (A_1 > 0) \text{ réaction endothermique} \end{array} \right\} \text{convention contraire à la thermodynamique.}$$

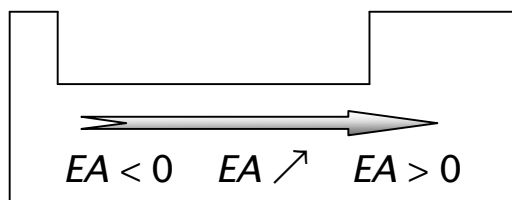
Exemple



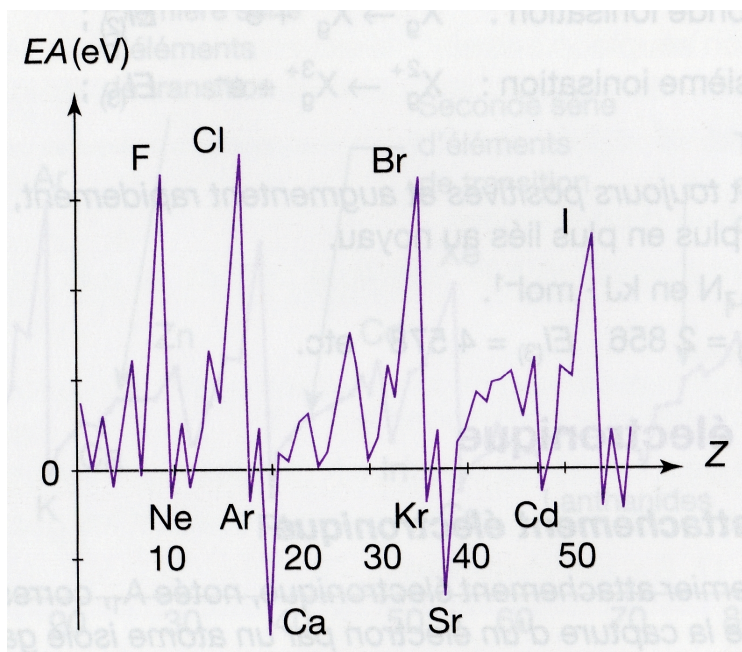
Evolution dans le tableau périodique :

- Sur une ligne : Les halogènes captent facilement un électron supplémentaire donc $EA > 0$. Pour les alcalins, c'est la situation inverse donc $EA < 0$. Ainsi sur une ligne $EA > 0$ croît de gauche à droite.
- Sur une colonne : Il est plus difficile de dégager une tendance générale.

La figure ci-dessous résume l'évolution de EA dans le TP.

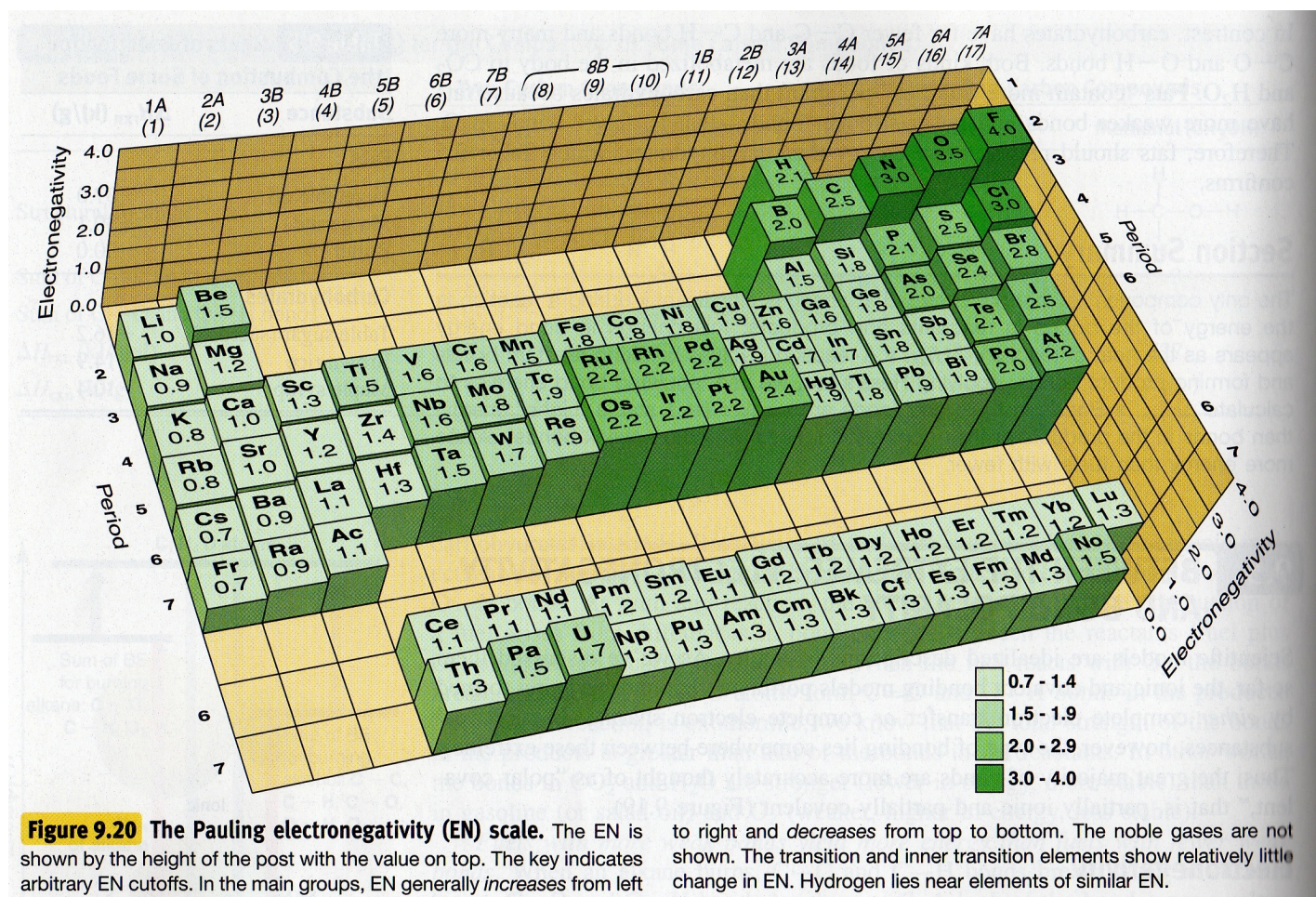


La figure ci-dessous donne la valeur de EA pour différents éléments chimiques.



8.3 Electronégativité (notée χ)

Définition : L'électronégativité χ est une grandeur **sans dimension** qui traduit l'aptitude d'un atome à attirer à lui les électrons dans une liaison chimique covalente.

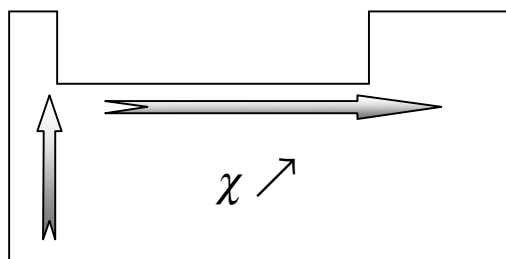


Exemple

Dans le chlorure d'hydrogène $H-Cl$, le tiret symbolise les deux électrons mis en commun par H et Cl . D'après les tables, $\chi(Cl) > \chi(H)$, le chlore a tendance à attirer vers le doublet d'électrons liants.

La figure ci-dessus donne la valeur de l'électronégativité pour les différents éléments chimiques dans l'échelle de Pauling. Il existe aussi l'échelle de Mulliken qui donne des valeurs très proches. On constate que le fluor est l'élément le plus électronégatif (c'est un halogène) et le francium et le césium les moins électronégatifs (ce sont des alcalins).

De façon générale, l'électronégativité suit l'évolution suivante dans le TP :



IX – EVOLUTION DE QUELQUES PROPRIETES CHIMIQUES DANS LE TP

9.1 Les oxydes ioniques et les oxydes covalents

L'oxygène, un élément non métallique qui est présent en abondance dans l'atmosphère, s'associe avec de très nombreux éléments pour former des **oxydes**. Par exemple, la plupart des métaux à la surface de la terre sont présents sous forme d'oxydes. Une exception notable est l'or.

a) Oxydes ioniques

Quand l'oxygène s'associe avec les métaux (à gauche du TP), il y a formation **d'oxydes ioniques** sous forme de cristaux.

Exemple

- Na_2O ($2Na^+ + O^{2-}$)
- Al_2O_3 ($2Al^{3+} + 3O^{2-}$)
- Fe_2O_3 ($2Fe^{3+} + 3O^{2-}$)

b) Oxydes covalents

Quand l'oxygène s'associe avec des non métaux (à droite du TP), il y a formation **d'oxydes covalents**, molécules liées par des liaisons covalentes.

Exemple

- H_2O $H-O-H$
- CO_2 $O=C=O$

c) Bilan, évolution dans le TP

oxydes ioniques → oxydes covalents

9.2 Caractère acido-basique des oxydes

Que se passe-t-il lorsque l'on essaie de dissoudre des oxydes dans l'eau ?

a) Oxyde basique avec les éléments du groupe 1A et 2A, exemples :

• $Li_2O_{(s)} + H_2O_{(l)} = 2Li^+_{(aq)} + 2HO^-$. La solution aqueuse devient basique car il y a production d'ions hydroxydes HO^- .

• $BaO_{(s)} + H_2O_{(l)} = Ba^{2+}_{(aq)} + 2HO^-$. La solution aqueuse devient basique car il y a production d'ions hydroxydes HO^- .

b) Oxyde acides avec des non métaux, exemples :

• $\underbrace{SO_{2(g)}}_{\text{dioxyde de soufre}} + H_2O_{(l)} \xrightarrow{\text{dissolution du gaz dans l'eau}} \underbrace{H_2SO_{3(aq)}}_{\text{acide sulfurique, un diacide}}, \text{ dissolution.}$

$H_2SO_{3(aq)} + H_2O_{(l)} = HSO_{3(aq)}^- + H_3O^+_{(aq)}$, première acidité.

$HSO_{3(aq)}^- + H_2O_{(l)} = SO_{3(aq)}^{2-} + H_3O^+_{(aq)}$, deuxième acidité.

• $\underbrace{CO_{2(g)}}_{\text{dioxyde de carbone}} + H_2O_{(l)} \xrightarrow{\text{dissolution du gaz dans l'eau}} \underbrace{H_2CO_{3(aq)}}_{\text{acide carbonique, un diacide}}, \text{ dissolution.}$

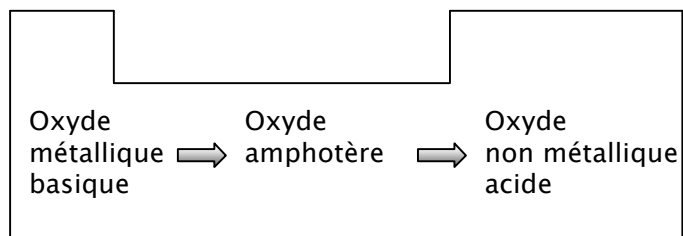
$H_2CO_{3(aq)} + H_2O_{(l)} = \underbrace{HCO_{3(aq)}^-}_{\text{ion hydrogénocarbonate}} + H_3O^+_{(aq)}$, première acidité.

$HCO_{3(aq)}^- + H_2O_{(l)} = \underbrace{CO_{3(aq)}^{2-}}_{\text{ion carbonate}} + H_3O^+_{(aq)}$, deuxième acidité.

c) Oxyde amphotère

Lorsque l'oxygène se combine avec un élément situé au milieu du TP, la situation est plus compliquée. Par exemple, $Al_2O_{(s)}$, insoluble dans l'eau, peut se comporter comme une base (il peut réagir avec un acide comme $HCl_{(aq)}$) ou comme un acide (il peut réagir avec une base comme $NaOH_{(aq)}$), on parle d'**oxyde amphotère**.

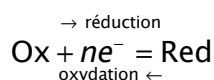
d) Bilan, évolution dans le TP



Nous reparlerons en détail du concept d'acide et de base dans le cours sur les solutions aqueuses.

9.3 Caractère oxydant et réducteur des éléments chimiques, quelques mots

Nous reparlerons en détail dans le cours sur les solutions aqueuses des équilibres d'oxydoréduction. Vous savez peut-être, depuis le lycée, qu'un élément qui au cours d'une réaction chimique capte un électron est un **oxydant** et que celui qui cède l'électron est le **réducteur**. On symbolise cela par la demi-équation rédox suivante :



Les alcalins et les alcalino-terreux ont une forte tendance à perdre des électrons, ils ont un caractère **réducteur**.

Les halogènes ont une forte tendance à capter des électrons, ils ont un caractère **oxydant**.

Plus un élément est électronégatif et plus il a un caractère oxydant et inversement.

De façon générale, on a l'évolution suivante dans le TP :

