

Chapitre 4

Caractéristiques de la liaison covalente

Dr. Pierre-Alexis GAUCHARD

Chapitre 4.

Caractéristiques de la liaison covalente

I. Doublets σ et doublets π

II. Energie et longueur de liaison

III. Notion de liaison délocalisée

IV. Notion de liaison polarisée

I. Doublets σ et doublets π

A — B

Liaison simple : 1 doublet σ

$\underline{\sigma}$

A = B

Liaison double : 1 doublet σ
1 doublet π

$\underline{\pi}$
 $\underline{\sigma}$

A ≡ B

Liaison triple : 1 doublet σ
2 doublets π

$\underline{\pi}$
 $\underline{\pi}$
 $\underline{\sigma}$

II. Energie et longueur de liaison

L'énergie d'une liaison covalente correspond à l'énergie nécessaire pour rompre cette liaison.
Elle correspond en 1^{ère} approximation au gain énergétique de la mise en commun des électrons.

Liaison forte (par comparaison aux liaisons faibles, cf. chapitre 6) : plusieurs centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
345 kJ/mol pour une liaison C—C, 356 kJ/mol pour une liaison C—O

Longueur d'une liaison covalente : de l'ordre de la centaine de picomètres ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$).
154 pm pour une liaison C—C, 143 pm pour une liaison C—O

Plus la liaison est forte est plus elle est courte.

Pour deux éléments donnés, les liaisons multiples sont plus fortes et plus courtes que les liaisons simples.

liaison C=C → longueur de 134pm ; énergie de liaison de 615 kJ/mol

liaison C≡C → longueur de 120pm ; énergie de liaison de 812 kJ/mol

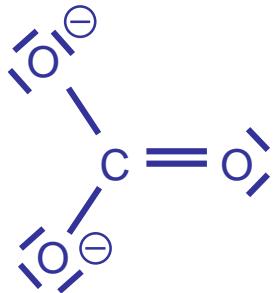
III. Notion de liaison délocalisée

III.1) Position du problème : cas de l'ion carbonate

III.2) Autres exemples

III.1) Position du problème : cas de l'ion carbonate

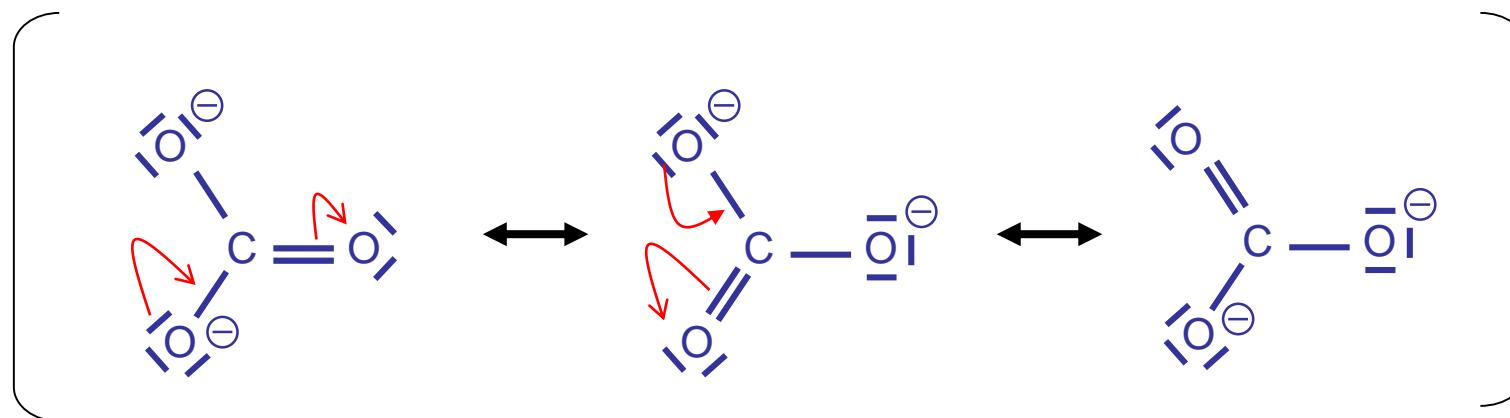
Ion carbonate CO_3^{2-}



Liaison C=O → longueur 122 pm

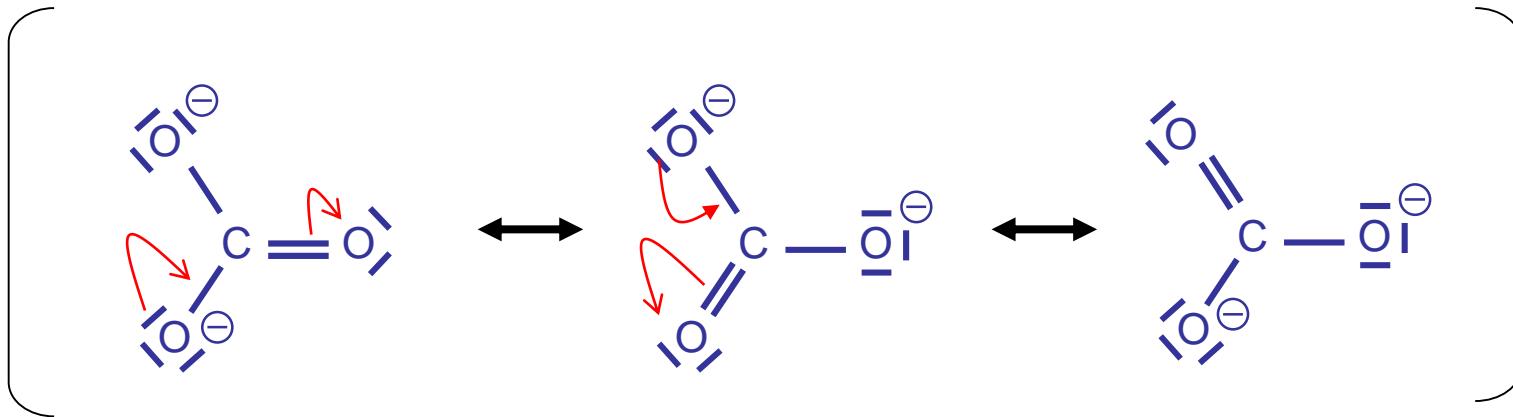
Liaison C—O → longueur 143 pm

Expérimentalement, on constate que les 3 liaisons carbone oxygène sont équivalentes et que leur longueur est comprise entre 122 et 143 pm (toutes les trois faisant en réalité 129 pm)



1 représentation ne reflète pas la réalité. L'ensemble des trois si.

III. 1) Position du problème : cas de l'ion carbonate



Théorie de la mésomérie.

La délocalisation d'électrons ne concerne que des doublets non liants (n) et des doublets π , jamais de doublets σ

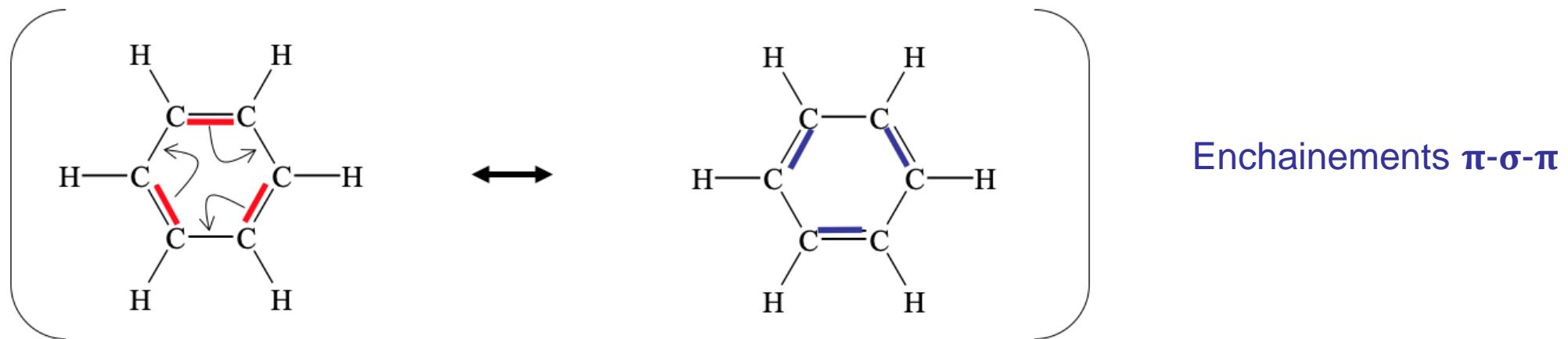
Enchainement $n-\sigma-\pi$ et enchainement $\pi-\sigma-\pi$ propices à une délocalisation

↪ cours de chimie organique

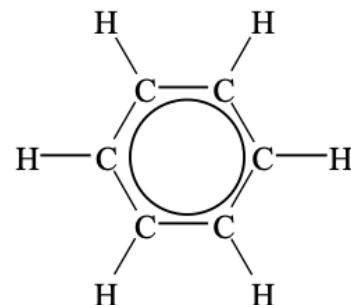
III.2) Autres exemples

≈ cours de chimie organique et la biochimie (composés aromatiques)

Cas du benzène C_6H_6 : 6 liaisons carbone-carbone parfaitement équivalentes et intermédiaires entre une simple et une double liaison carbone-carbone.



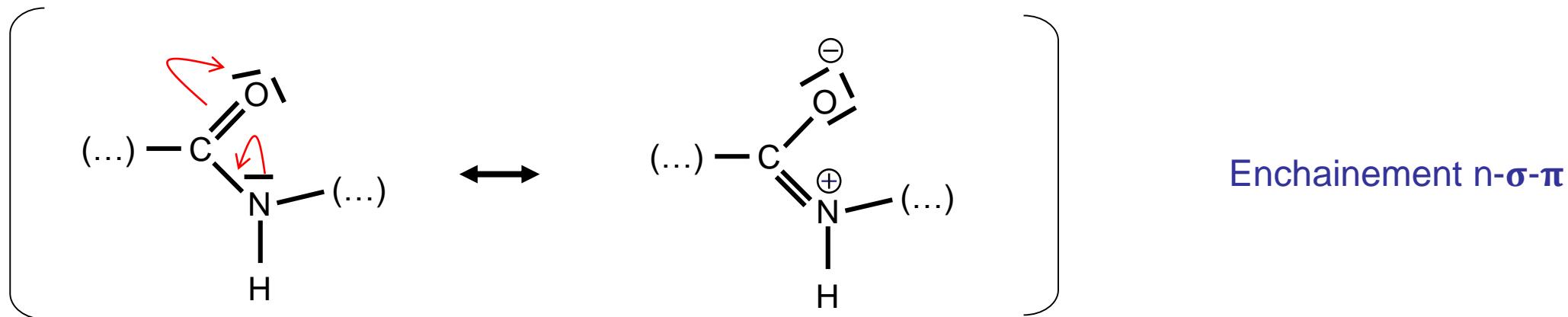
Représentation usuelle du benzène :



III.2) Autres exemples

≈ cours de chimie organique et la biochimie (liaison peptidique)

Liaison peptidique : (...)—C(O)—NH—(...)



Ces 2 formes mésomères sont deux cas limites de la distribution des électrons entre l'oxygène et l'azote.

La structure réelle (distribution moyenne des électrons) est intermédiaire entre ces 2 représentations.

IV) Notion de liaison polarisée

DEFINITION : L'électronégativité χ est la capacité d'un atome à attirer vers lui les électrons des autres atomes avec lesquels il est engagé par des liaisons covalentes.

Un élément qui attire à lui les électrons est dit électronégatif et possède une valeur de χ élevée

Données (dans l'échelle de Pauling) :

H (2,2), C (2,5) , N (3,0), O (3,5), P (2,2) , S (2,6)

L'oxygène O et l'azote N sont très électronégatifs

Pauling : prix Nobel de chimie 1954



IV) Notion de liaison polarisée

Une liaison est polarisée si la différence d'électronégativité entre les 2 atomes de cette liaison est importante (typiquement $> 0,5$)

Cette notion importante induira la notion de polarité ou non d'une molécule (cf. chapitres 5, 6 et 7)

La différence d'électronégativité confère une caractère ionique partiel à la liaison et on attribue à chaque atome de la liaison une charge partielle $\delta+$ ou $\delta-$



Les liaisons polarisées d'importance biologique sont les liaisons O—H, les liaisons N—H, et les liaisons carbone-oxygène (simples et doubles)

Les liaisons C—H (les plus courantes) ne sont pas polarisées

L'essentiel

Energie d'une liaison covalente (énergie nécessaire pour rompre cette liaison) : plusieurs centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Longueur d'une liaison covalente : de l'ordre de la centaine de picomètres ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$).

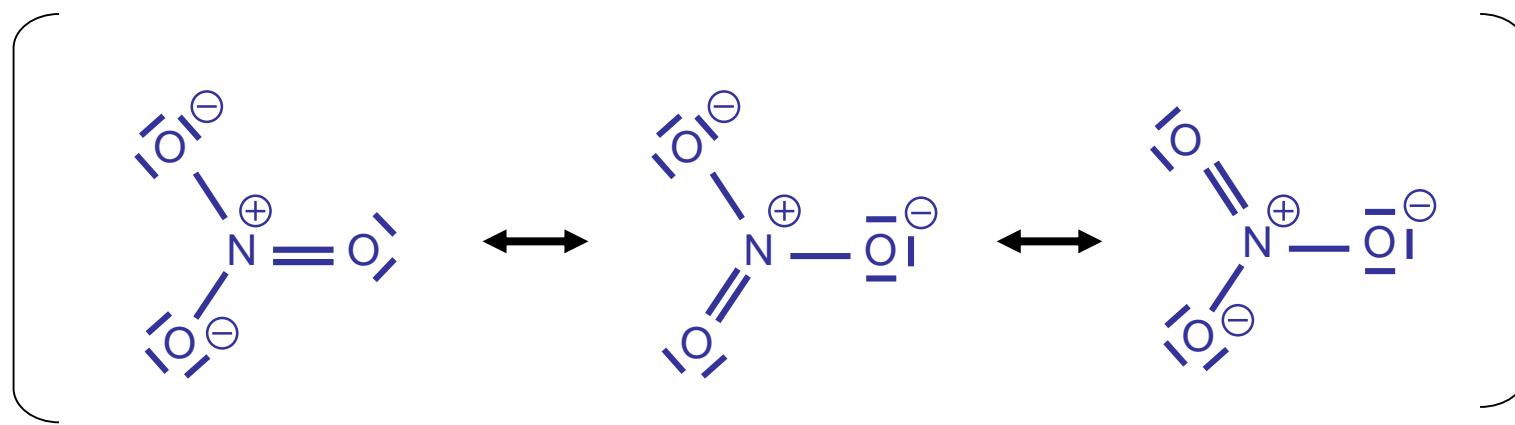
Pour deux éléments donnés, les liaisons multiples (doublet σ + doublet(s) π) sont plus fortes et plus courtes que les liaisons simples (doublet σ).

La théorie de la mésomérie intervient quand une formule de Lewis unique ne traduit pas les propriétés de la molécule réelle. On écrit alors plusieurs formes limites dites mésomères par délocalisation de doublets π et de doublets non liants n afin de traduire au mieux la répartition électronique réelle de la molécule.

Une liaison est polarisée si la différence d'électronégativité (i.e. capacité d'un atome à attirer vers lui les électrons des liaisons covalentes) entre les 2 atomes de cette liaison est importante. Les liaisons polarisées d'importance biologique sont les liaisons O—H, les liaisons N—H, et les liaisons carbone-oxygène (simples et doubles). Les liaisons C—H (les plus courantes) ne sont pas polarisées.

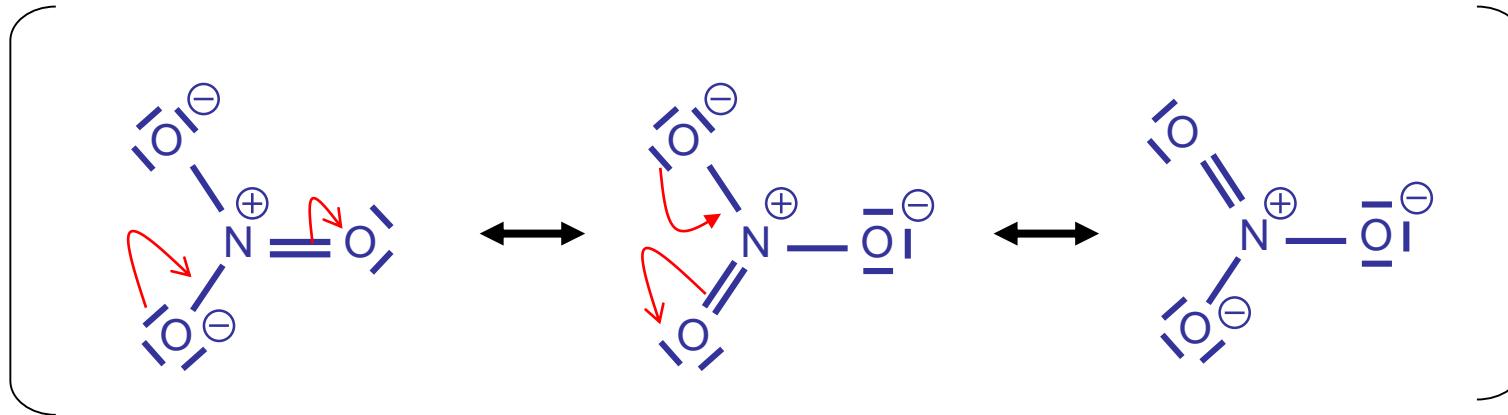
Exercice

Signifier par des flèches les déplacements de doublets électroniques permettant de passer de la première formule mésomère de l'ion nitrate (NO_3^-) à la seconde, puis de la seconde à la troisième.



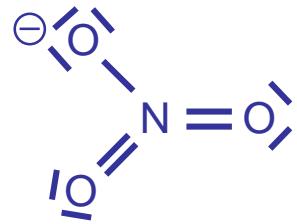
Que penser de la longueur des liaisons azote-oxygène dans cet ion ?

Exercice (correction)



Avec l'écriture des 3 formes mésomères on voit que les 3 liaisons azote oxygène sont équivalentes. Elles ont même longueur (longueur intermédiaire entre une $\text{N}-\text{O}$ et une $\text{N}=\text{O}$ classiques)

Avec la délocalisation d'un doublet n il est bien nécessaire de délocaliser un doublet π
Afin de ne pas écrire de formule interdite du style :



Formule interdite (non respect de l'octet)

Mentions légales

L'ensemble de ce document relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle. Tous les droits de reproduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Ce document est interdit à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'Université Grenoble Alpes (UGA).

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits à l'Université Grenoble Alpes (UGA), et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.