

Chapitre I : Les liaisons chimiques

Introduction

Les atomes s'assemblent en molécule en **mettant en commun** ou **en cédant des électrons**. Le but étant que la molécule soit plus stable que chaque atome isolé. Ainsi, dans certains cas, des électrons seront cédés d'un atome à un autre afin que chacun des deux atomes atteigne un état stable. Dans certains cas, l'attraction réciproque entre des atomes, la liaison entre eux, se justifiera par le fait qu'ils sont chargés de signes contraires (+/-). Il peut y avoir des liaisons basées sur la simple attraction électrostatique ou basée sur le partage d'électron.

Les forces qui assurent la stabilité des molécules sont appelées **liaisons chimiques**. **Une liaison chimique résulte de l'union stable dans le temps, et sous certaines conditions énergétiques, de deux ou plusieurs atomes.**

La formation des liaisons chimiques nécessite donc un apport d'énergie et en conséquence, chaque liaison possède son propre potentiel énergétique.

Les distances interatomiques varient entre 10^{-10} m et $3 \cdot 10^{-10}$ m. L'unité usuelle de mesure est l'Ångström (Å).

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-8} \text{ cm}$$

Tableau 1 : Valeurs moyennes de quelques longueurs de liaisons et énergies de liaison associées.

Liaison	Longueur moyenne (Å)	Énergie (kcal · mole ⁻¹)
H-H	0,74	103
C-H	1,09	95-100
C-C	1,54	80-90
C=C	1,34	155
C≡C	1,20	> 200
C-O	1,40	85
C=O	1,20	160-180
C-Cl	1,70	70
C-F	1,40	110

Le tableau 1 montre qu'à une longueur donnée, donc à un mode de liaison donné (simple, double, triple), est associée une énergie de liaison.

Plusieurs classifications des liaisons chimiques sont proposées. Une des classifications, fait la distinction entre **les liaisons chimiques fortes** et **les liaisons chimiques faibles**.

Cette classification est basée sur l'énergie de liaison qui permet de mesurer la force de la liaison.

Remarque : l'énergie de liaison = - l'énergie de dissociation.

1. Liaisons chimiques fortes

Dans ce type de liaisons, l'énergie de dissociation (nécessaire pour briser les liaisons) est comprise entre 200 à 500 kJ.mol⁻¹ (47,8 kcal · mole⁻¹ - 119,5 kcal · mole⁻¹). (1 kJ · mole⁻¹ = 0,239 kcal · mole⁻¹).

On distingue **03 types limites** de liaisons fortes, mais plusieurs autres liaisons sont des cas intermédiaires entre ces 3 types limites :

1.1. La liaison covalente

Se forme entre atomes d'électronégativités voisines. Quand les deux atomes sont identiques, les électrons liants sont répartis également entre les atomes liés. Tel est le cas dans les molécules de H₂, Cl₂, N₂, O₂,... On parle dans ce cas de **liaison covalente non polaire** ou **liaison covalente pure**.

Mais, lorsque les atomes liés sont différents, le partage n'est pas toujours égal. C'est, par exemple, le cas des liaisons **O-H** dans la molécule d'eau: l'atome d'oxygène attire plus fortement les électrons liants que l'hydrogène. Le partage est inégal et l'on a donc une **liaison covalente polaire**.

La liaison covalente, qui est le principal mode de liaison entre les éléments qui composent les molécules de la cellule, est très répandue dans les systèmes biologiques. Les liaisons carbone-carbone (C – C), qui sont de type covalent, interviennent dans la formation du squelette de base des lipides, des protéines, des acides nucléiques et des glucides cellulaires.

Une liaison covalente résulte du partage **d'au moins une paire d'électrons**. Ex: Le partage d'électrons dans la molécule d'hydrogène où deux protons partagent deux électrons (cf. Figure 01).

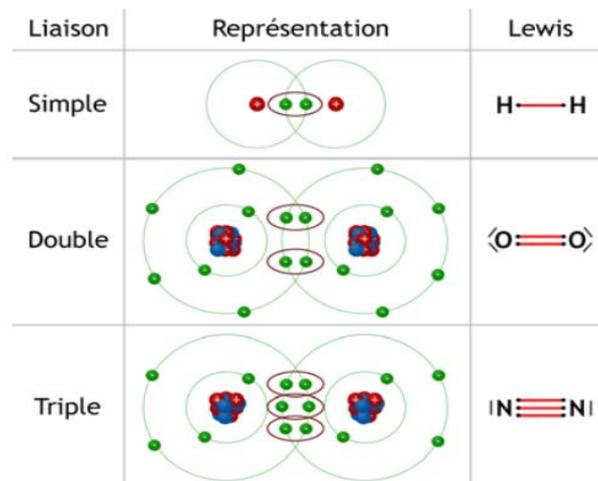


Figure 01 : Les échanges d'électrons dans quelques molécules d'intérêt biologique

Ces électrons gravitent autour des deux noyaux. C'est un exemple de **liaison covalente simple** car une seule paire d'électrons est partagée. Le méthane et l'eau sont d'autres exemples de liaisons covalentes simples.

Une **liaison covalente double** est formée par le partage de deux paires d'électrons. C'est le cas du dioxyde de carbone (CO_2) (cf. Figure 02). Le dioxyde de carbone est une molécule stable car chaque atome d'oxygène a une valence de -2 et l'atome de carbone a une valence de $+4$. Les quatre électrons de la couche externe de l'atome de carbone sont partagés avec deux électrons provenant de chaque atome d'oxygène. Ce partage permet de compléter l'orbitale externe des deux types d'atomes.

La formation de doubles liaisons par partage de deux paires d'électrons entre atomes de carbones adjacents ($\text{C}=\text{C}$) est fréquente dans beaucoup de composés cellulaires importants (Fonction aldéhyde et fonction cétone dans les oses) (cf. Figure 3).

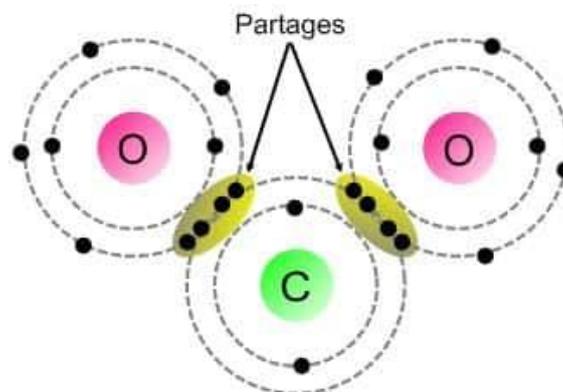


Figure 02 : Formation d'une double liaison (<https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-liaison-intramoleculaire-16161/>).

La molécule du dioxyde de carbone est formée grâce à un échange d'électrons entre un atome de carbone et deux atomes d'oxygène.

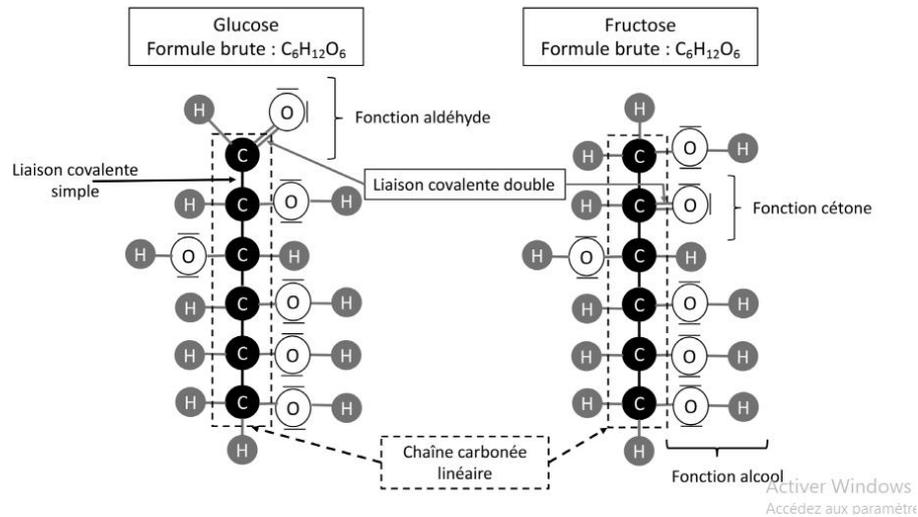


Figure 03 : Formation de doubles liaisons (C=C) dans les oses (Fonction aldéhyde, fonction cétone).

Dans certains cas, une triple liaison peut se former par partage de trois paires d'électrons. Exemple : $\text{N}\equiv\text{N}$ (N_2). Cette triple liaison est l'une des plus fortes parmi les liaisons chimiques.

1.2. La liaison ionique

Se forme entre atomes d'électronégativités très différentes.

Pour que deux atomes complètent leur orbitale électronique externe, l'un doit donner le nombre d'électrons nécessaire, et l'autre doit accepter ces électrons. L'atome **donneur** a une charge positive (**cation**) et l'atome **accepteur** une charge négative (**anion**). La perte d'électron(s) entraîne un excès de protons par rapport au nombre d'électrons chez le donneur et l'acquisition d'électrons aboutis à un excès d'électrons par rapport au nombre de protons.

- Un élément a une charge **positive** (+) lorsque le nombre de **protons est en excès**. (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Mn^{+2}) ;
- Les éléments qui présentent un **excès d'électrons** sont chargés **négativement** (-) comme le cas du Cl^- , I^- , S^{2-} .

Un élément chargé positivement peut se lier à un élément de charge négative. La liaison qui s'établit entre eux est une **liaison ionique**. Ex : La réaction entre Na^+ et Cl^- pour former le chlorure de sodium NaCl (cf. Figure 04).

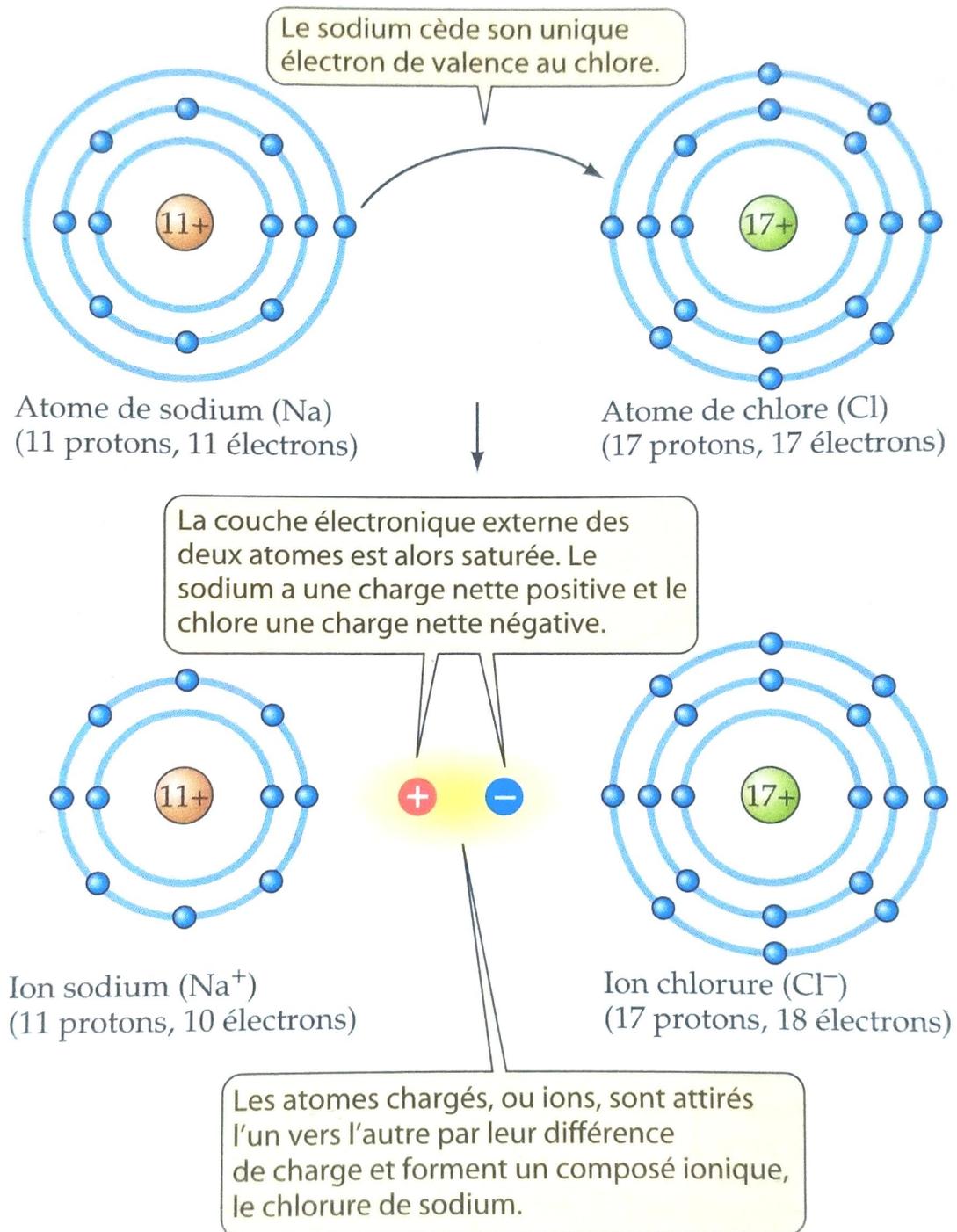


Figure 04 : Formation d'un composé par liaison ionique.

1.3. La liaison métallique:

Se forment entre atomes d'électronégativités voisines. La liaison métallique est considérée comme une liaison forte. Cependant, elle n'est pas aussi forte que les liaisons covalente et ionique.

La liaison métallique s'établit entre atomes d'électronégativités faibles, et possédant peu d'électrons sur leur couche externe (1, 2 ou 3 électrons). Elle met en commun des électrons non pas sur 2 atomes mais sur un nombre illimité d'atomes. C'est le phénomène de délocalisation des électrons dans tout l'échantillon.

Les atomes métalliques perdent, dans l'établissement de la liaison, l'influence sur leurs électrons externes: ils deviennent donc des ions positifs dont les positions, si le métal est solide, sont fixes les unes par rapport aux autres.

Dans un corps présentant des liaisons métalliques, les électrons de valence ne sont plus localisés auprès de leurs atomes d'origine. Ceux-ci se délocalisent et forment un gaz d'électrons baignant les ions constitués par les noyaux et leurs électrons de cœur (cf. Figure 05).

Remarque :

La mobilité des électrons est à l'origine des bonnes propriétés de conduction électrique et thermique dans les métaux.

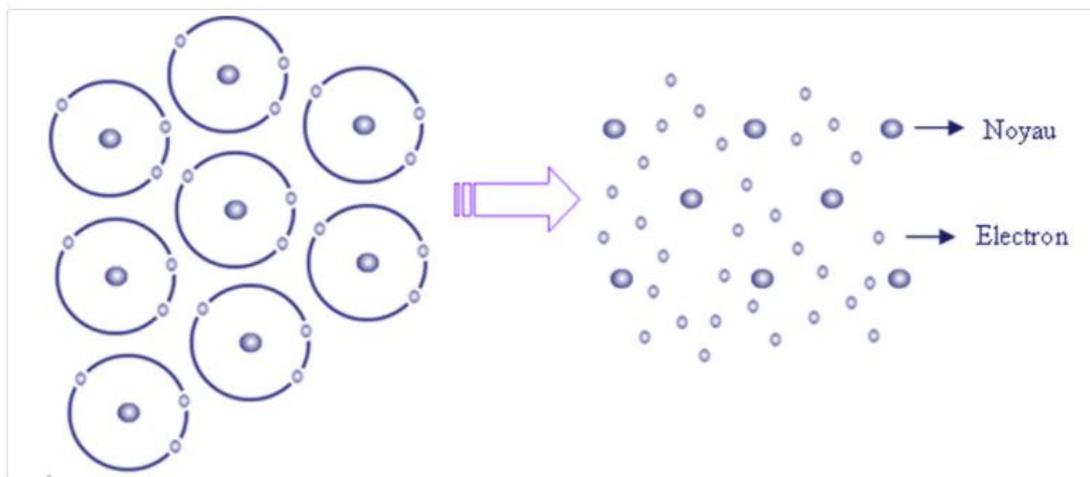


Figure 5 : Représentation schématique de la liaison métallique (Nuage d'électrons entourant les noyaux).

2. Liaisons chimiques faibles

L'énergie de dissociation dans les liaisons faibles est 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. Liaisons hydrogènes

Il existe des liaisons **Hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires**.

Cette liaison 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.

La liaison hydrogène intervient lorsque dans une molécule l'atome d'hydrogène est uni à un **atome A** très électronégatif (comme l'oxygène ou le fluor). Il s'ensuit que l'unique électron de l'hydrogène se déplace vers l'atome A, ce qui fait de l'hydrogène un pôle positif capable d'attirer le doublet libre d'un autre atome électronégatif **B** d'une molécule voisine.

Cette attraction est purement de nature électrostatique. L'atome H assure ainsi, comme un pont, la liaison entre l'atome A et l'atome B d'une autre molécule.

Les molécules contenant un atome d'hydrogène capable d'assurer une liaison de ce type avec une autre molécule sont NH₃, H₂O,...

A la température de 0°C, pour l'eau, la liaison hydrogène s'établit entre toutes les molécules d'eau, ce qui donne la glace. La liaison hydrogène joue un rôle important dans les solvants.

Lorsque l'hydrogène forme une liaison covalente avec un atome électro-négatif comme l'azote ou l'oxygène, le partage d'électrons n'est pas équilibré. Le noyau relativement grand de l'azote ou de l'oxygène attire plus fortement l'électron de l'hydrogène que ne le peut le seul proton du noyau de ce dernier. Dans une molécule d'eau, tous les électrons qui gravitent autour des noyaux sont en permanence plus proches du noyau d'oxygène que des noyaux d'hydrogène. Ce déséquilibre crée une électro-négativité partielle (δ^-) (**Delda**) autour du noyau d'oxygène et une électro-positivité partielle (δ^+) autour des noyaux d'hydrogène. Il en résulte une attraction entre la partie positive d'une molécule d'eau et la partie négative d'une autre molécule électro-négative comme l'ammoniac ou une seconde molécule d'eau (cf. Figure 6).

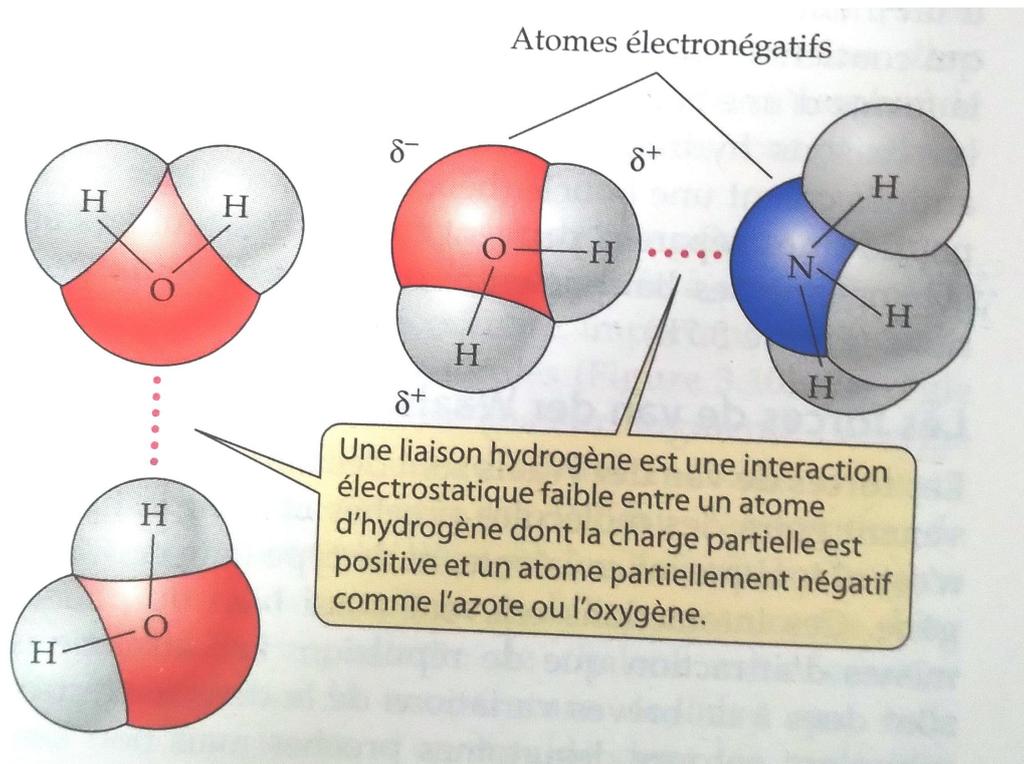


Figure 06 : liaison hydrogène.

Formation d'une liaison hydrogène entre un atome d'hydrogène associé par liaison covalente à un atome électronégatif plus grand et un second atome électronégatif.

L'hydrogène contenu dans une molécule d'eau est attiré par l'atome d'azote et la liaison résultante entre les deux molécules est appelée **liaison hydrogène**. La force d'une liaison hydrogène ne représente qu'environ 5% de celle d'une liaison covalente.

Les liaisons hydrogène ont une importance considérable dans les systèmes biologiques. La double hélice de l'ADN et la conformation des protéines cellulaires résultent de liaisons hydrogène.

2.2. Les forces de van der Waals

Les forces de van der Waals sont des interactions intervenant entre des molécules proches et dont la nature n'est ni ionique, ni covalente, ni de type liaison hydrogène. Ces interactions relèvent aussi bien de phénomènes d'attraction que de répulsion.

♦ Les **attractions** sont dues à de brèves variations de la densité électronique qui entoure des atomes proches mais non liés. Ces variations sont appelées (moment dipolaire). Un dipôle se forme lorsqu'une molécule électriquement neutre se polarise. Cette polarité se produit lorsque la zone de charge négative (électrons) est décentrée par rapport à la zone de charge positive (cf. Figure 7).

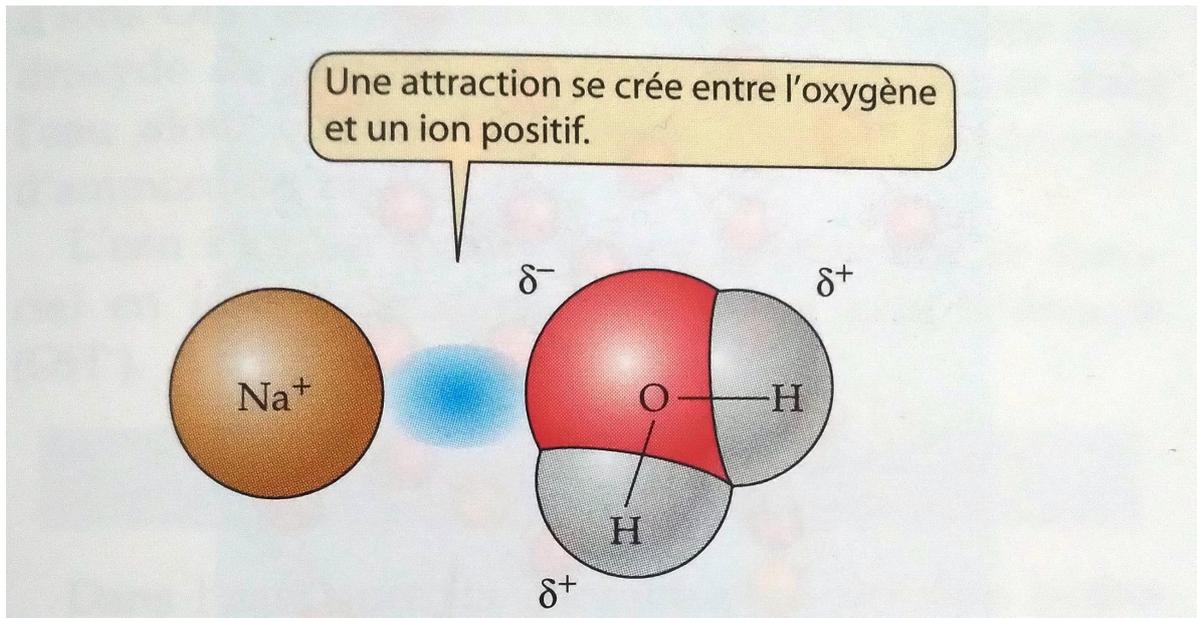


Figure 07 : Dipôle ionique.

Dipôle ionique formé entre un ion sodium (Na^+) et une molécule polaire (eau). Au cours de leur gravitation autour des atomes de la molécule d'eau, les électrons sont déviés vers l'atome d'oxygène créant une charge négative partielle. Plusieurs molécules d'eau s'orientent de façon particulière autour de l'ion ; ce phénomène est appelé **hydratation**.

Il en résulte une polarité transitoire de la molécule globalement neutre qui peut provoquer l'attraction d'une molécule voisine de charge opposée.

Les forces de Van der Waals interviennent dans les liaisons Enzyme-Substrat et dans les interactions entre les protéines et l'acide nucléique.

♦ La **répulsion** se produit lorsque deux atomes qui ne sont pas associés par liaison covalente se rapprochent et se repoussent l'un l'autre. Lorsque les électrons qui entourent une molécule empiètent sur l'espace occupé par les électrons d'une autre molécule, les charges négatives tendent à repousser les atomes.