

Université Mohamed BOUDIAF M'Sila

Faculté des Sciences

1^{ère} année Médecine de l'Annexe de Médecine

Chapitre II

Liaison Chimique

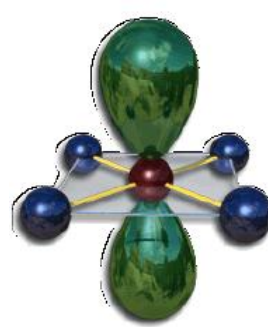
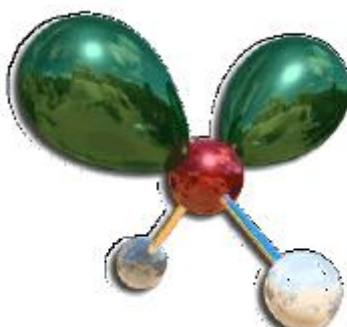
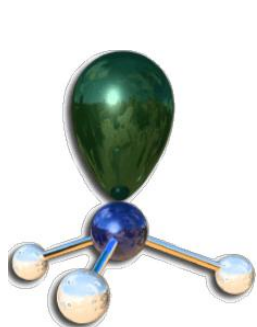
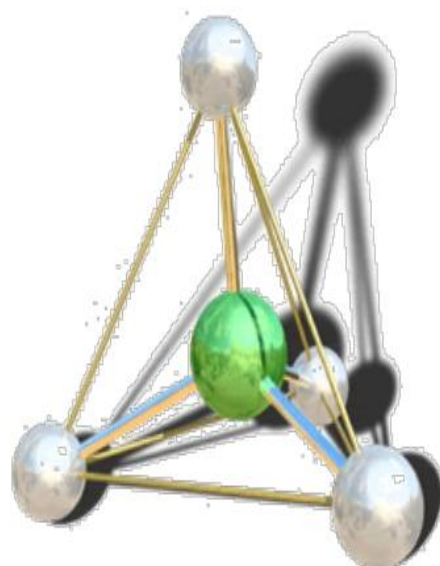
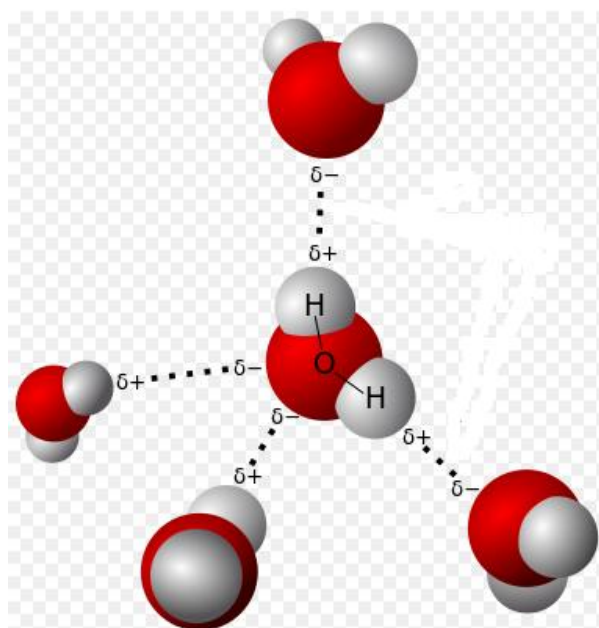
Réalisé par :

Dr. BOULEGHLEM Hocine

Année universitaire 2023/2024

Chapitre II

Liaison Chimique



Chapitre II. LIAISON Chimique

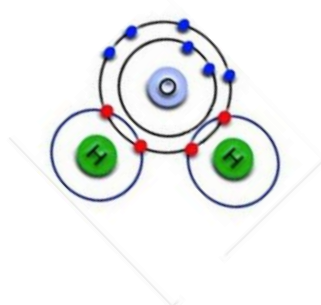
II.1.Introduction:

Plusieurs atomes peuvent s'unir par des liaisons interatomiques et former ainsi des molécules, elles-mêmes liées par des liaisons intermoléculaires. Avant d'aborder ce problème, rappelons quelques règles simples intervenant dans la formation des liaisons chimiques.

II.1.1.Définition :

La liaison chimique est le phénomène physique qui lie les atomes entre eux en échangeant ou partageant un ou plusieurs électrons. Les électrons de valence sont les responsables de la formation d'une liaison chimique.

Exemple : H_2O



II.1.2.Règle de l'octet

C'est une règle chimique simple qui énonce que les atomes avec un numéro atomique $Z \geq 4$ tendent à se combiner de façon à avoir huit électrons dans leur couche de valence, ce qui leur donne la même structure électronique qu'un gaz noble.

Les atomes d'une molécule échangent autant de doublets d'électrons que nécessaire pour réaliser leur octet (une configuration électronique en $ns^2 np^2$).

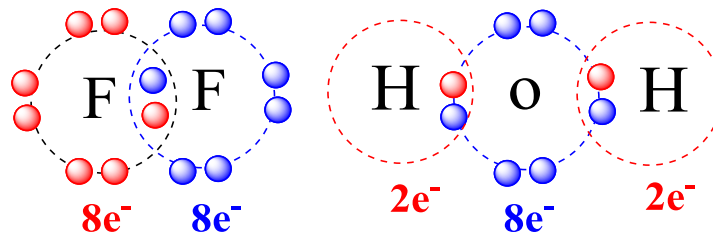
Le nombre maximal de liaisons que peut former un atome est **X = 8 (Nombre d'électrons de Valence)**.

✘ Lewis a proposé que tout atome, sauf l'hydrogène, a tendance à former des liaisons jusqu'à ce qu'il soit entouré de huit électrons de valence.

✘ Ceci est la règle de l'octet

✘ L'hydrogène doit posséder deux électrons

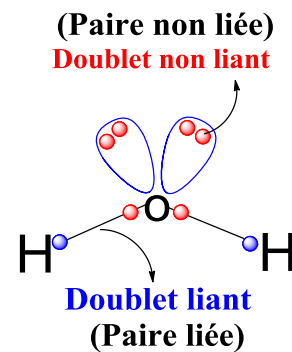
✘ Au-delà de la deuxième période (Li à F), on verra des exceptions à la règle de l'octet dues à la disponibilité des orbitales d dans la même couche que les orbitales s et p de valence.



II.1.3. Structure de Lewis

La structure de Lewis consiste à définir la localisation des électrons sur ou entre les atomes de la molécule. Seuls les électrons de valence sont considérés. On obtient ainsi une certaine vision de la structure électronique de la molécule par ses doublets libres, ses doublets liants, ses lacunes et ses éventuels électrons célibataires (dans le cas des radicaux).

Dans cette représentation, les électrons célibataires sont notés par des points et les paires d'électrons par des traits (plus rarement par deux points). Les traits peuvent être localisés sur un atome (doublet libre ou non liant) ou entre les atomes (doublet liant, liaison covalente).



Structures de LEWIS

Exemples de molécules avec des paires d'électrons liantes et non liantes

	<p>Méthane</p>	<p>Fluor</p>	<p>Néon</p>
Doublets non-liants	0	6	4
Doublets liants	4	1	0

II.1.3.1. Représentation de Lewis (Schéma de Lewis)

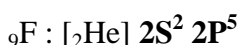
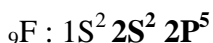
Ce schéma constitue une description symbolique de la structure électronique externe des atomes composants la molécule (la localisation des électrons sur ou entre les atomes de la molécule).

Selon la proposition de **Gilbert Newton Lewis**:

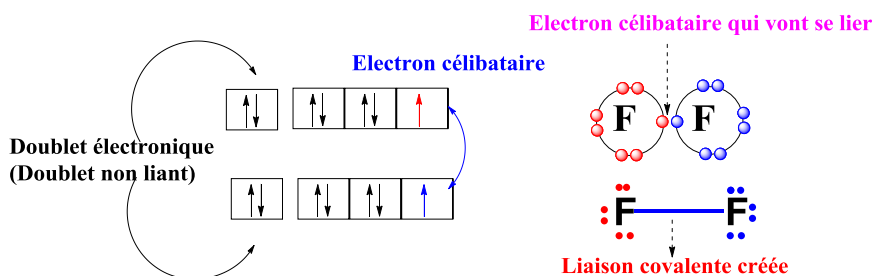
- ⊕ Un électron célibataire est représenté par un point (•).
- ⊕ La liaison entre deux atomes, est représentée par un tiret ou un trait (-).
- ⊕ Le doublet électronique (doublet non liant) par un trait .

Exemple :

Exemple : F₂



Représentation de Lewis



II.1.4. Différents types de liaisons chimiques

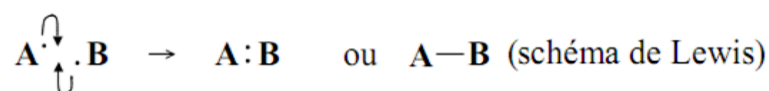
Il existe 2 types de liaisons chimiques (liaisons localisées et liaisons délocalisée).

II.1.4.1. Liaisons localisées :

- ✓ Liaisons covalentes ;
- ✓ Liaisons ioniques ;
- ✓ Liaisons semi-polaire et complexe.

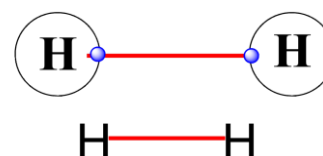
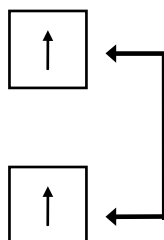
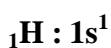
II.1.4.1.1. Liaison de covalence : toute liaison s'obtenant par mise en commun d'électrons est appelée **liaison covalente**.

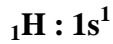
C'est une mise en commun d'un ou de plusieurs doublets d'électrons entre deux atomes identiques ou ayant des électronégativités voisines. Chacun des deux atomes fournit un ou plusieurs électrons de sa couche externe.



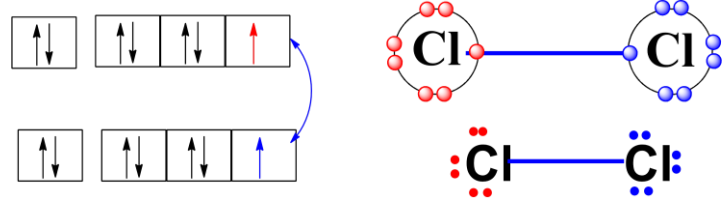
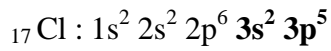
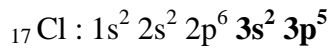
II.1.4.1.1.a. Liaison covalente simple: une paire d'électron est mise en commun, chaque atome participe par un électron.

Exemple: Molécule H₂ :



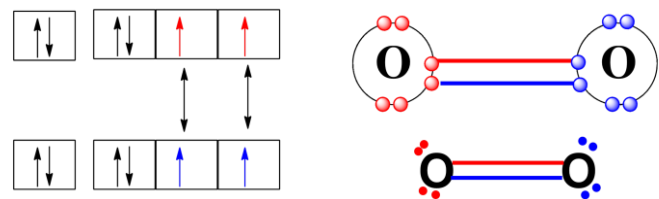
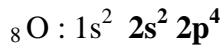
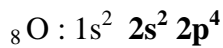


Molécule Cl₂ :

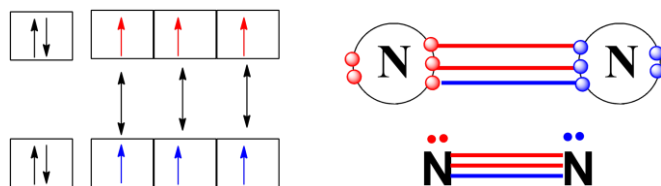
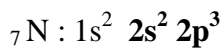
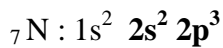


II.1.4.1.1.b. Liaison covalente multiple: mise en commun de deux ou trois paires d'électrons.

Molécule O₂ :

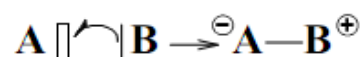


Molécule N₂ :

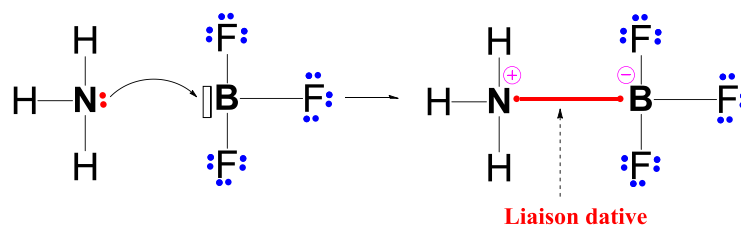


II.1.4.1.1.c. Liaison dative ou de coordinence : C'est une liaison où un atome **donneur** fournit son doublet de covalence au deuxième atome **accepteur** qui possède une lacune électronique (case vide). Une fois formée, on ne distinguera pas la liaison dative de la covalente normale.

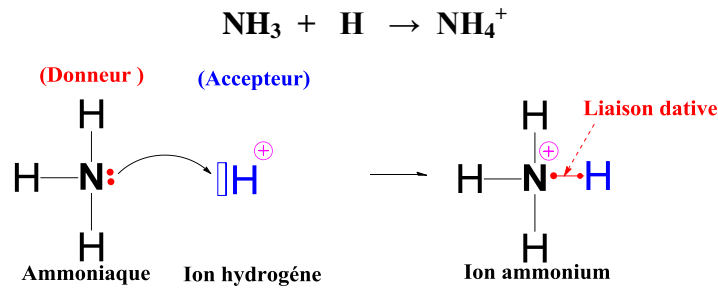
Exemple : C'est une mise en commun d'électrons entre un atome B qui possède un doublet libre (non liant) et un autre atome A qui comporte une lacune électronique:



Exemple : Le Trifluorure de bore BF₃ et l'ammoniac NH₃ forment un composé d'addition.



Exemple : NH₄⁺



II.1.4.1.1.d. Liaison covalente polarisée: Une liaison covalente entre deux atomes d'électronégativité dissemblable, est dite liaison polarisée. Le doublet mis en commun est déplacé vers l'atome le plus électronégatif lequel portera une charge partielle négative (δ^-). La charge portée par l'autre atome sera (δ^+). Ainsi apparaît un dipôle dont le moment est :

$$\vec{\mu} = \delta \cdot \vec{d}$$

$$\mu = \delta \text{charge} \cdot d \text{ distance}$$

Où : d = distance internucléaire (longueur de la liaison)

δ = charge partielle ($\delta < e$)

Unité du moment est le Debaye (D)

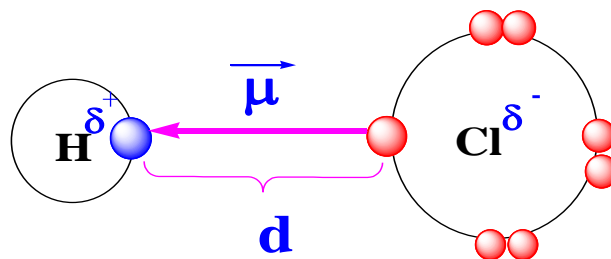
$$1 \text{ D} = 0.33 \cdot 10^{-29} \text{ C m}$$

Remarques :

1. Le vecteur $\vec{\mu}$ s'orientera du pôle (δ^-) vers le pôle (δ^+)

Exemple : HCl \rightarrow H⁺ + Cl⁻

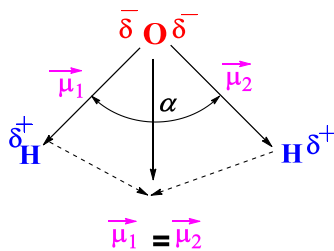
H est moins électronégatif que Cl; on aura



2. Plus l'électronégativité est grande, plus la liaison est polarisée.

3. On parle aussi du moment dipolaire angulaire.

Exemple : la molécule d'eau (H₂O)



$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 = 2 \vec{\mu}_2 = 2 \vec{\mu}_1 \cos(\alpha/2)$$

Représentation vectorielle du moment dipolaire d'une molécule d'eau

Où :

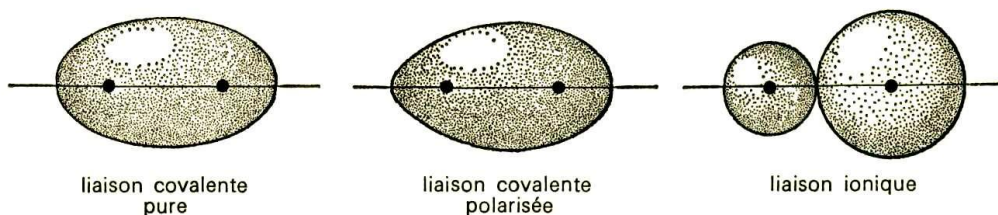
μ : est le moment dipolaire de chaque liaison;

α : angle formée entre les deux liaisons.

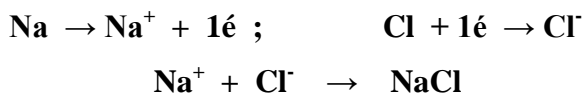
Dans le cas où deux liaisons sont identiques, le moment dipolaire global de la molécule est :

$$\mu_{ABC}^2 = 2\mu(1 + \cos \alpha)$$

II.1.4.1.2. Liaison ionique: Un atome donnera un ou plusieurs électrons à un autre atome pour donner des ions stables (ion = charge totale) qui former ont une liaison ionique.



Exemple : NaCl



Remarque :

Caractère ionique partiel (CI)

Le caractère ionique est le rapport entre le moment dipolaire mesuré est le moment dipolaire théorique. Si une liaison était à 100% ionique, la charge serait $|\delta \pm| = Q$. $d = e \cdot d$.

Comme la liaison était partiellement chargée, on a : $q = x\% \cdot Q$ avec : x , caractère ionique partiel d'une liaison

$$\%ionique(A-B) = 100 \cdot \frac{\mu_{A-B}(\text{expérimental})}{\mu_{A-B}(\text{théorique})} = 100 \cdot \frac{\delta \cdot d}{e \cdot d}$$

Où : μ_{exp} est le moment dipolaire expérimental ;

$\mu_{\text{théo}}$ est le moment dipolaire de la liaison supposée ionique = $e \cdot d$

Le pourcentage de caractère ionique (% i) d'une liaison A-B est lié à la valeur de δ :

✓ Si $\delta = 0$: la liaison est covalente à 100 % δ (% i) = 100 $\delta = 0$ % ;

✓ Si $\delta = 1$: la liaison est ionique à 100 % δ (% i) = 100 $\delta = 100$ %

Exemple: Calculer le caractère du pourcentage ionique (% i) de la molécule H-F sachant que:

$$\mu_{\text{exp}} = 1,98 \text{ D} = 6,60 \cdot 10^{-30} \text{ C.m} ; d = 0,92 \text{ \AA} = 0,92 \cdot 10^{-10} \text{ m.}$$

$$\mu_{\text{th}} = |e| \cdot d = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 0,92 \cdot 10^{-10} = 14,72 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$$

$$(\% \text{ i}) = \frac{\mu_{\text{exp}}}{e \cdot d} \times 100 = \frac{6,60 \cdot 10^{-30}}{14,72 \cdot 10^{-30}} \times 100 = 45\%$$

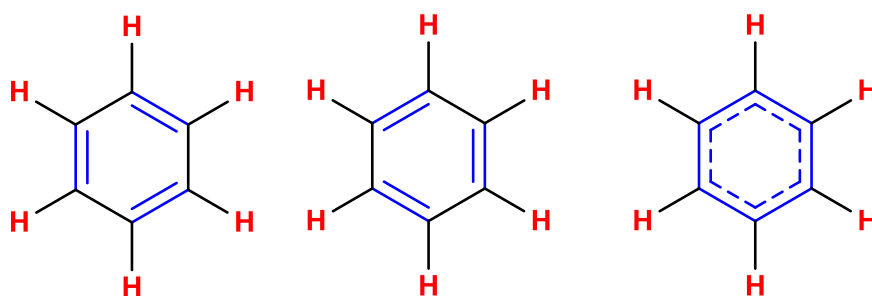
$$\delta = 0,45$$

II.1.4.2. Liaisons délocalisées: Jusqu'à présent, les liaisons intervenant dans les molécules envisagées, étaient localisées entre 2 atomes. Il existe cependant beaucoup de molécules où les liaisons peuvent être délocalisées.

II.1.4.2. 1. Molécules conjuguées :

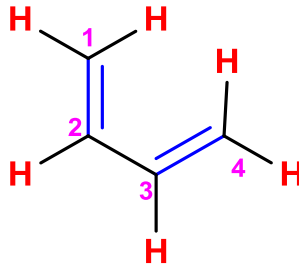
II.1.4.2. 1.a. Systèmes cycliques (Benzène C_6H_6): La liaison C-C dans le benzène n'est ni une liaison simple, ni une liaison double, elle n'est pas tout à fait à mi-chemin entre les deux, mais elle est plus proche de cette dernière, comme en témoignent les longueurs de liaisons.

	Liaison simple C-C	Liaison dans le benzène C-C	Liaison double C=C
Longueur de la liaison (Å)	1,54	1,40	1,34

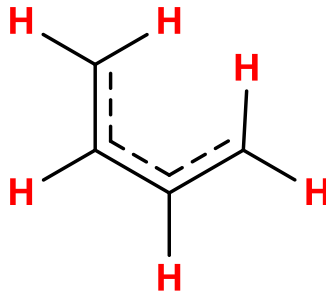


Les trois doubles liaisons délocalisées sont encore appelées liaisons conjuguées.

II.1.4.2. 1.b. Systèmes non cycliques (Butadiène C_4H_6) : On rencontre aussi la conjugaison des doubles liaisons dans un grand nombre de molécules acycliques.



Le diagramme de Lewis ne rend pas compte de la conjugaison. En fait, les orbitales Pz des carbones 2 et 3 se recouvrent et le nuage électronique s'étend sur les quatre carbones:

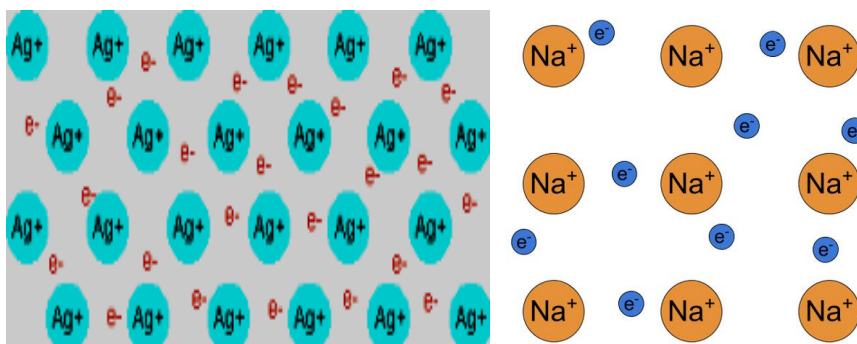


II.1.4.2.2. Liaisons métalliques : Ce sont des liaisons se produisant entre atomes d'électronégativités voisines. La liaison est, dans ce cas, assurée par un nombre d'électrons inférieur à une paire. Elle est parfois dite « insaturée » (en électrons). Ne pas confondre avec ce qu'on appelle en chimie organique une molécule « insaturée » (en hydrogènes), ce qui signifie une molécule avec des doubles ou des triples liaisons. La liaison métallique est un peu plus faible que les deux autres types de liaison.

D'une autre façon on peut dire que la liaison métallique :

- ✗ S'établit entre atomes d'électronégativités faibles et possédant peu d'électrons sur leur couche externe (1, 2 ou 3 électrons) ;
- ✗ Mise en commun d'électrons non pas sur 2 atomes mais sur un nombre illimité d'atomes.

Exemple



✗ Les métaux sont connus pour leur conductibilité thermique qui est très importante. Si le métal est chauffé en un point, la délocalisation des électrons permet un transfert de l'énergie thermique par leur agitation. D'où une propagation de la chaleur dans tout le métal provoquant ainsi une élévation de la température du solide dans sa totalité ;

✘ Les métaux sont aussi de bons conducteurs électriques. Sous l'effet d'un champ électrique, même faible, on assiste au passage d'un courant. Ceci est lié à la facilité qu'ont les électrons à se déplacer dans le solide.

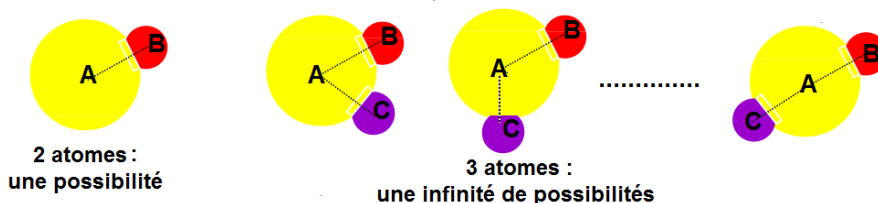
II.1.5.Limites et insuffisances du modèle de Lewis

Le modèle de Lewis :

- Permet d'interpréter d'une façon satisfaisante les mécanismes fondamentaux de formation et de rupture des liaisons.
- N'explique pas les propriétés magnétiques des molécules ou des ions moléculaires.
- N'apporte pas d'éléments sur l'orientation géométrique des liaisons, la différence de comportement entre les liaisons σ et les liaisons π .
- La structure de Lewis d'une molécule ne donne aucune indication sur sa géométrie spatiale.

II.2. Géométrie des molécules

Les molécules possèdent une certaine forme géométrique. Les liaisons autour de l'atome central ont une certaine orientation qui va donner une forme particulière à la molécule. L'objet de ce papier va être la prévision à priori de la forme d'une molécule. Le problème ne se pose que pour les molécules comportant au moins trois atomes, en effet les molécules diatomiques seront forcément linéaires puisque deux points ne peuvent être qu'alignés. À partir de trois atomes on va pouvoir obtenir plusieurs géométries différentes selon les angles que feront les liaisons entre elles.



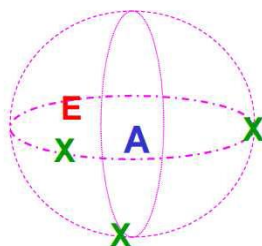
II.2. 1.Principe de la Méthode V.S.E.P.R (ou Méthode de GILLESPIE)

La VSEPR ou « *RPECV en français (Répulsion des paires électroniques de la couche de valence)* » est une méthode mise au point par « Gillespie » qui permet de prévoir très simplement la forme géométrique des molécules à partir de leur schéma de Lewis moléculaire. La forme de ces molécules (ou ions) est déterminée par les répulsions des volumes électroniques formés par les doublets électroniques (paires d'électrons) situés dans la couche de valence de l'atome central. Les doublets électroniques proviennent des électrons de valence de l'atome central et des électrons fournis à la liaison covalente par les ligands (atomes liés).

La liaison covalente est considérée comme un volume électronique :

- ⊕ 1 liaison simple un volume électronique ;
- ⊕ 1 liaison double deux volumes électroniques ;
- ⊕ 1 liaison triple trois volumes électroniques

L'atome central (A) est donc entouré par m volumes électroniques liants (X) et n volumes électroniques anti-liant (E). L'édifice formé s'écrit alors AX_mE_n et sa représentation dépend des valeurs de m et n. Ces doublets électriquement chargés vont se repousser au maximum et vont se placer le plus loin possible les uns des autres suivant une sphère centrée sur l'atome A.



Modèle moléculaire	Nombre de Volumes électroniques	Description de la géométrie (AX_mE_n)				Exemple
AX_2	2 volumes	Linéaire	180°			CO_2
AX_3	3 volumes	Trigonale	120°			BF_3
AX_4	4 volumes	tétraédrique	$109^\circ.28''$			CH_4
AX_5	5 volumes	Bipyramide trigonale	$2 \times 90^\circ$ $3 \times 120^\circ$			PCl_5
AX_6	6 volumes	Octaédrique	90°			SF_6

II.2.2. Quelques exemples de Geometrie

- ✘ Dans la méthode VSEPR la géométrie est déterminée uniquement par les doublets électroniques autour de l'atome central. Les doublets libres des atomes liés à cet atome ne sont pas pris en compte ;

- ✗ Le modèle moléculaire AX_nE_m peut être déterminé par la représentation de Lewis de la molécule ou par le décompte des volumes électroniques (VE) ;
- ✗ Les liaisons multiples (double ou triple) n'interviennent donc pas dans le modèle moléculaire, elles sont considérées comme des liaisons simples. Ce n'est donc pas le nombre de doublets de liaisons qui compte mais le nombre d'atomes liés à l'atome central.



A : désigne l'atome central ;

X : tout atome lié à A ;

n : nombre des liaisons ;

E : tout Doublet Non Liant (DNL) de l'atome central A ;

m : nombre de DNL.

La somme $(n + m)$ appelé le nombre total de doublets renseigne sur la géométrie de base de la molécule.

Intérêt et principe

Intérêt : La méthode **VSEPR** permet de prévoir la géométrie des molécules à partir de la représentation de **LEWIS**.

Principe : Les différentes paires d'électrons, liées ou libres (paires de valence ou paires non-liantes), de la couche externe de valence d'un atome se repoussent entre elles.

La forme de la figure de répulsion autour d'un atome s'obtient en considérant que **liaisons et paires libres se positionnent le plus loin possible les unes des autres** de manière à minimiser leur répulsion mutuelle. On obtient des arrangements typiques suivant la valeur de $(n + m)$.

Type moléculaire → **Figure de répulsion**

Tous les doublets participent à la figure de répulsion (sauf liaisons multiples)

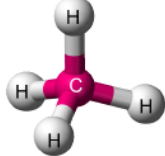
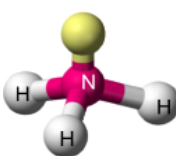
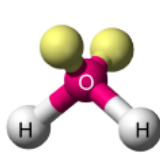
p = (m + n)	Géométrie VSEPR	Angles entre les doublets*
2	Linéaire	180°
3	Triangle	120°
4	Tétraèdre	109°
5	Bipyramide à base Triangulaire	120° et 90°
6	Octaèdre	90°

*Angles entre les doublets = Angle de valence

II.2.3. Valeurs réelles des angles de liaison

II.2.3.1. Influence du nombre de paires non liantes

L'augmentation du nombre de paires libres sur l'atome central contribue à la fermeture de l'angle. Ceci traduit l'effet répulsif prépondérant des paires libres par rapport aux paires liantes.

Molécule	CH ₄	NH ₃	H ₂ O
Type VSEPR	AX ₄	AX ₃ E	AX ₂ E ₂
n + m	4+0 = 4	3+1 = 4	2+2 = 4
Géométrie VSEPR	Tétraèdre	Tétraèdre	Tétraèdre
Angles entre les doublets	109°,28'	107,3°	104,5°
Molécules tridimensionnelles			

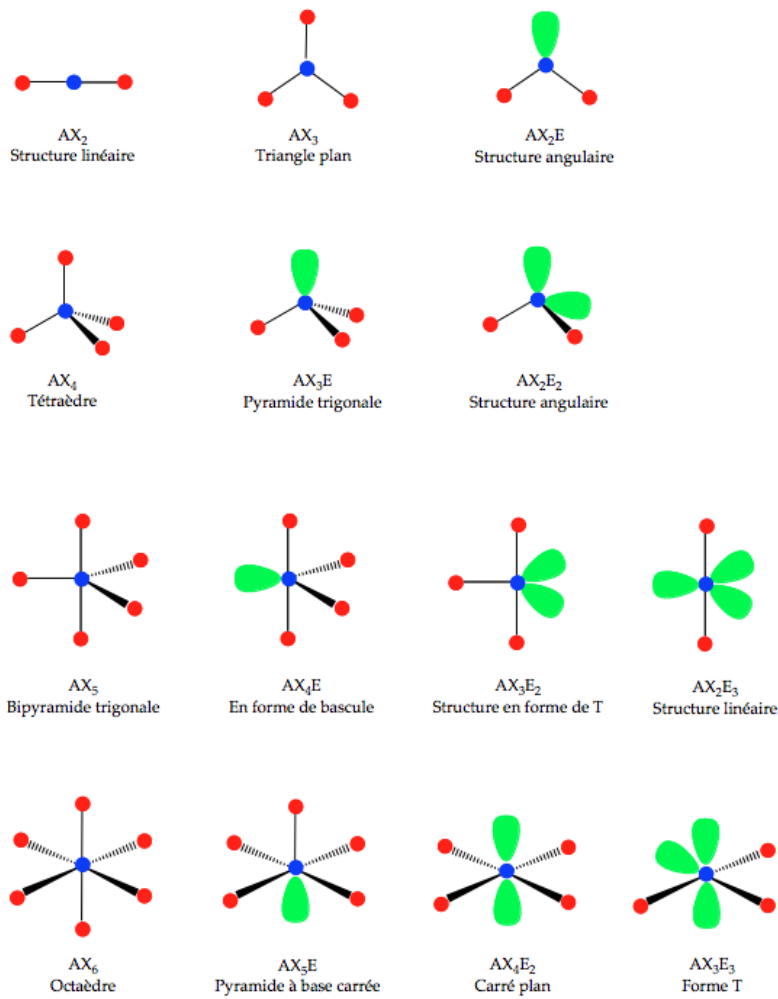
- ✗ Les doublets liants sont attirés à la fois par les noyaux de l'atome central et de l'atome latéral. Les doublets libres ne sont attirés que par le noyau de l'atome central.
- ✗ Les doublets de liaison sont donc plus éloignés de l'atome central que les doublets libres.
- ✗ Les distances entre doublets seront donc différentes : H₂O < NH₃ < CH₄

II.2.3.2. Les règles à suivre pour appliquer le modèle VSEPR

- ✓ Écrire la structure de Lewis de la molécule, tenant compte des doublets d'électrons qui entourent l'atome central (les doublets libres sur un atome terminal n'influencent pas la géométrie) ;
- ✓ Compter les liaisons (m) et les doublets libres (n) autour de l'atome central ;
- ✓ Considérer les liaisons doubles et triples comme des liaisons simples ;
- ✓ Une fois (m + n) déterminée, baser la forme moléculaire sur la forme linéaire si (m + n) = 2, la forme trigonale si (m + n) = 3, la forme tétraédrique si (m + n) = 4, ... ;
- ✓ Si on a des doublets libres, les placer dans des positions afin de minimiser les répulsions entre les doublets libres et les autres doublets (exemple. une position équatoriale dans la bipyramide trigonale)

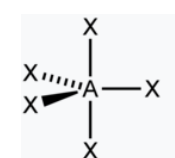



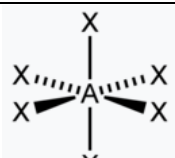
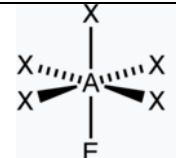
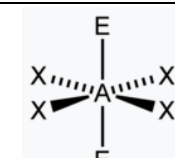
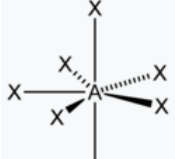
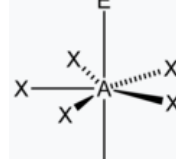
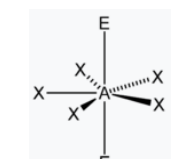
Note. Il est impossible de prédire exactement les angles des liaisons si on a un ou plusieurs doublets libres ou des liaisons qui ne sont pas toutes identiques.

AX_nE_m	Géométrie	Exemples
$AX_1E_0 (AX_1)$	<u>Linéaire</u>	<u>HF</u>
AX_1E_1	Linéaire	<u>CN⁻</u>
AX_1E_2	Linéaire	<u>O₂</u>
AX_1E_3	Linéaire	<u>HCl</u>
$AX_2E_0 (AX_2)$	Linéaire	BeCl ₂ , CO ₂
AX_2E_1	<u>Coudée</u>	<u>SO₂, O₃</u>
AX_2E_2	Coudée	<u>H₂O</u>
AX_2E_3	Linéaire	<u>KrF₂, XeF₂</u>
$AX_3E_0 (AX_3)$	<u>Trigonale plan</u>	<u>BF₃, AlCl₃</u>
AX_3E_1	<u>Pyramide trigonale</u>	NH ₃
AX_3E_2	<u>Forme en T</u>	<u>ClF₃, BrF₃</u>
$AX_4E_0 (AX_4)$	<u>Tétraèdre</u>	<u>CH₄</u>
AX_4E_1	<u>Balançoire à bascule</u>	SF ₄
AX_4E_2	<u>Carré (plan)</u>	<u>XeF₄</u>
$AX_5E_0 (AX_5)$	<u>Bipyramide trigonale</u>	PCl ₅
AX_5E_1	<u>Pyramide à base carrée</u>	<u>BrF₅</u>
$AX_6E_0 (AX_6)$	<u>Octaèdre</u>	SF ₆
AX_6E_1	<u>Pyramide pentagonale</u>	XeOF ₅ ⁻
$AX_7E_0 (AX_7)$	<u>Bipyramide pentagonale</u>	IF ₇
AX_5E_2	<u>Pentagone (plan)</u>	XeF ₅ ⁻
$AX_8E_0 (AX_8)$	<u>Antiprismatique carrée</u>	<u>[XeF₈]²⁻</u>




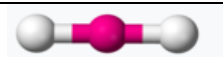
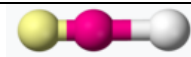
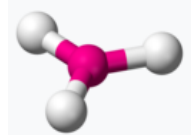
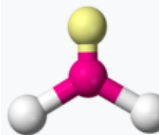
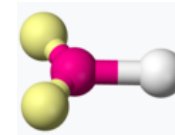
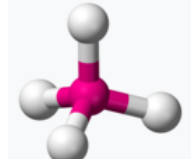
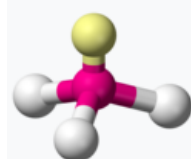
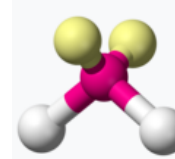
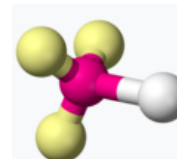
Molécules bidimensionnelles

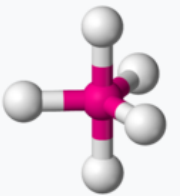
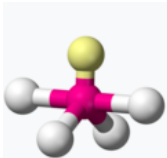
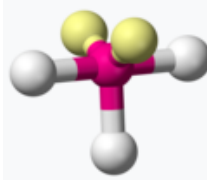
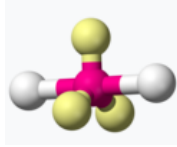
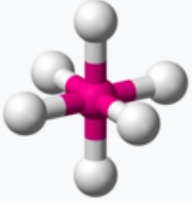
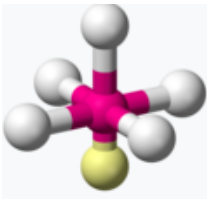
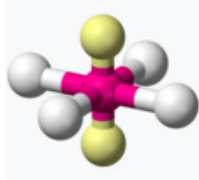
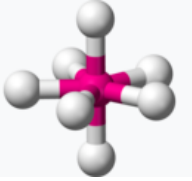
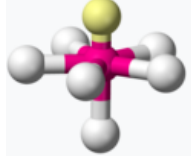
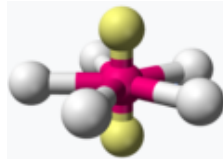

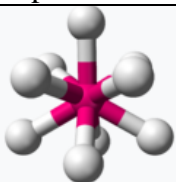
$m + n$	Géométrie de base 0 doublet non-liant $m=0$	1 doublet non-liant $m=1$	2 doublets non-liants $m=2$	3 doublets non-liants $m=3$
1	$A-X$ Linéaire			
2	$X-A-X$ Linéaire	$E-A-X$ Linéaire		
3	 Triangle (Plan)	 Coudée	 Linéaire	
4	 Tétraèdre	 Pyramide Trigonale	 Coudée	 Linéaire

5	 <p>Bipyramide Trigonale</p>	 <p>Balançoire (Seesaw)</p>	 <p>Forme en T</p>	 <p>Linéaire</p>
6	 <p>Octaèdre</p>	 <p>Pyramide à base Carrée</p>	 <p>Carré (Plan)</p>	
7	 <p>Bipyramide Pentagonale</p>	 <p>Pyramide Pentagonale</p>	 <p>Pentagone (Plan)</p>	
8	Antiprismatique Carrée			

n + m : Nombre de doublets

Molécules tridimensionnelles

m+n	Géométrie de base 0 doublet non-liant m = 0	1 doublet non-liant m = 1	2 doublets non-liants m = 2	3 doublets non-liants m = 3
1	 <p>Linéaire</p>			
2	 <p>Linéaire</p>	 <p>Linéaire</p>		
3	 <p>Triangle (Plan)</p>	 <p>Coudée</p>	 <p>Linéaire</p>	
4	 <p>Tétraèdre</p>	 <p>Pyramide Trigonale</p>	 <p>Coudée</p>	 <p>Linéaire</p>

5	 Bipyramide Trigonale	 Balancoire	 Forme en T	 Linéaire
6	 Octaèdre	 Pyramide à base Carrée	 Carré (Plan)	
7	 Bipyramide Pentagonale	 Pyramide Pentagonale	 Pentagone (Plan)	
8	 Antiprisme Carré			
9	 Prisme Trigonal Tricappé			

II.2. 3.3.Limites de la méthode VSEPR

La méthode VSEPR permet la plupart du temps la prédiction correcte de l'arrangement local des paires d'électrons autour d'un atome lorsque celui-ci peut être choisi sans ambiguïté comme atome central. En revanche, son application est beaucoup plus problématique quand il s'agit de prévoir la géométrie globale de molécules complexes. Ainsi il n'est pas possible de prévoir la planéité de la molécule d'éthylène ni d'expliquer pourquoi chez les allènes les substituants sont situés dans des plans perpendiculaires.

Par ailleurs les molécules ne sont pas des objets statiques. Cela est particulièrement net dans des molécules faisant intervenir des atomes pyramidaux comme NH_3 , PH_3 . Il existe aussi des phénomènes plus complexes comme l'échange des positions axiale et équatoriale en géométrie pentagonale (pseudo-rotation de Berry).

Conclusion

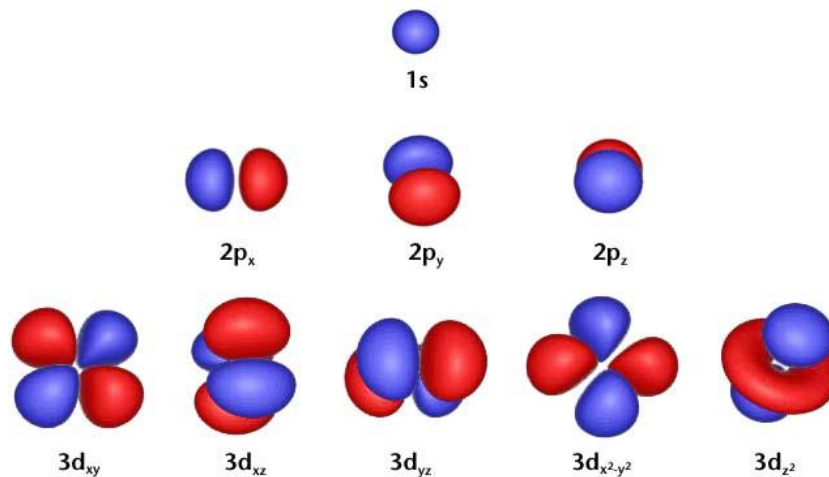
La géométrie des molécules peut se déduire assez simplement du schéma de Lewis

moléculaire. La méthode VSEPR permet de prévoir la géométrie de base à partir du type moléculaire AX_nE_m . On peut affiner ces prévisions en tenant compte des divers facteurs modifiant les angles entre liaisons. La longueur des liaisons peut être estimée à partir des rayons de covalence des atomes.

II.3.Hybridation

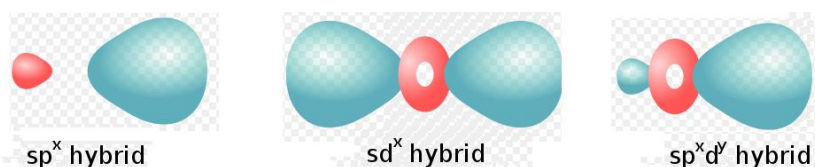
Hybridation des orbitales atomiques (OA) est le mélange des orbitales atomiques d'un atome appartenant à la même couche électronique de manière à former de nouvelles orbitales atomiques dites orbitales hybrides (sp , sp^2 et sp^3). Ces orbitaux hybrides présentent une forme plus adéquate pour la description des liaisons associées à une géométrie de l'édifice moléculaire étudié. L'hybridation est basée généralement sur l'utilisation des OA s et p. il existe plusieurs types d'hybridation selon le nombre et la nature des OA qui sont hybridées. Les orbitales hybrides sont très utiles pour expliquer la forme des orbitales moléculaires. Bien que parfois enseignées avec la théorie VSEPR, liaison de valence et hybridation sont en fait indépendantes du VSEPR.

II.3.1.Théorie de l'hybridation des orbitales atomiques (OA) : L'utilisation des orbitales atomiques pures (s, p, d, f) ne conduit pas toujours à la bonne géométrie. Ces orbitales fusionnent pour donner de nouvelles orbitales différentes dans leurs formes et leurs orientations. Elles sont appelées : **orbitales hybrides**.



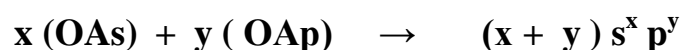
Les orbitales atomiques (OA)

Remarques : Toute orbitale hybride aura la forme suivante :



A chaque hybridation correspondra une géométrie propre.

La combinaison de n O. A pures conduit à n orbitales hybrides.



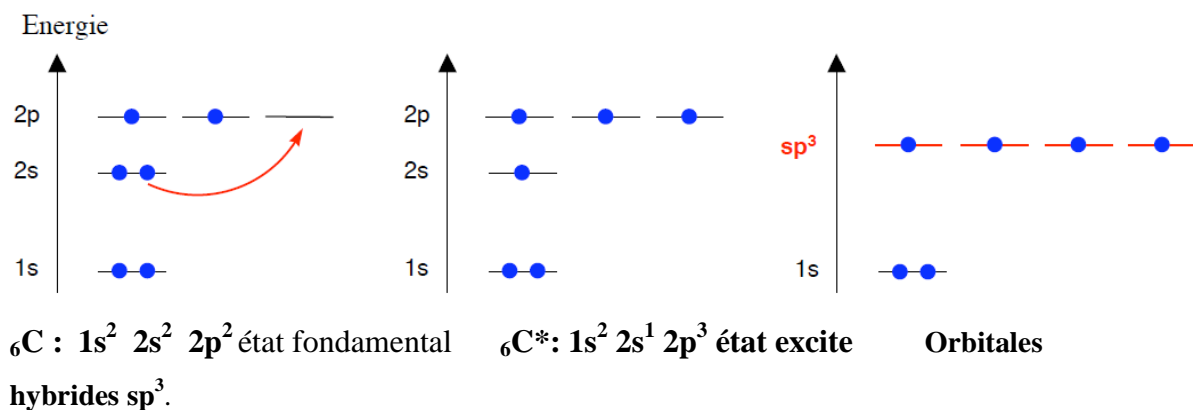
II.3.2. Hybridation des orbitales s et p

Ce type d'hybridation intéresse les éléments de la deuxième période du tableau périodique. Il existe trois types d'hybridation : sp^3 , sp^2 et sp .

II.3.2.1. Hybridation sp^3

C'est la formation de quatre orbitales hybrides sp^3 à partir d'une orbitale s et de trois orbitales p (p_x , p_y et p_z). Ces orbitales hybrides sont orientées vers les quatre sommets d'un tétraèdre. La configuration électronique de la couche de valence du carbone à l'état fondamental est $2s^2 2p^2$ dans cette configuration les quatre électrons externes ne sont pas tous situés dans le même type d'orbitale atomique, ce qui ne permet pas d'expliquer la tétravalence de carbone, le carbone doit désappairier un électron de 2s et le promouvoir dans l'orbitale vide de 2p.

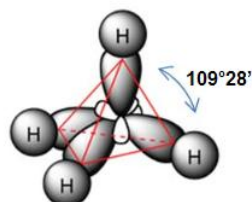
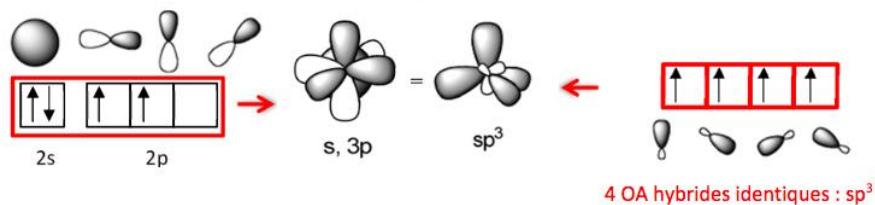
Exemple : La molécule de méthane CH_4



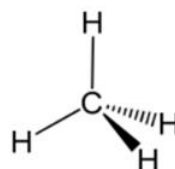
Les 4 orbitales 2s et 2p de manière à former 4 orbitales hybrides sp^3 ($sp^3 =$ combinaison d'une orbitale s et de 3 orbitales p)

L'atome de carbone ne contient que deux électrons célibataires. Sa structure électronique est telle que si l'on se bornait à compléter les orbitales incomplètes on devrait s'attendre à des composés de type CH_2 , avec deux liaisons de covalence ; on en trouve certains tel que CO). L'existence de la valence quatre du carbone et la satisfaction de la règle de l'octet font qu'une réorganisation à l'intérieur de sa structure s'impose : l'atome de carbone, par excitation, se réorganise pour donner quatre électrons célibataires (mélange d'orbitale s avec trois orbitales p). Le mélange va former quatre orbitales atomiques hybrides appelées : **orbitales hybrides sp^3** .

Les quatre orbitales hybrides sp^3 s'orientent dans l'espace selon un tétraèdre et forment entre elles des angles de **$109^\circ 28'$** .



Formation de 4 liaisons σ du méthane



Type VSEPR : AX₄ ; tétraédrique

Les orbitales sp^3 forment un tétraèdre régulier

Comment reconnaît-on l'hybridation sp^3 :

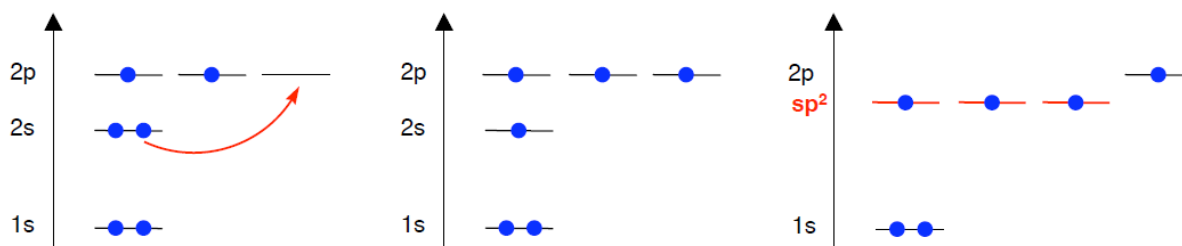
Molécule	CH ₄	NH ₃	H ₂ O
Type VSEPR	AX ₄	AX ₃ E	AX ₂ E ₂
n + m	4+0 = 4	3+1 = 4	2+2 = 4
Géométrie VSEPR	Tétraèdre	Tétraèdre	Tétraèdre
Angles entre les doublets	109°,28'	107°,3''	104°,5''
Liaisons	4 liaisons σ	3 liaisons σ et 1 doublet non liant	2 liaisons σ et 2 doublets non liants
Hybridation	sp^3		
Molécules tridimensionnelles			

II.3.2.2. Hybridation sp^2

Elle résulte de la combinaison linéaire d'une orbitale s avec 2 orbitales p d'un même atome. Pour décrire une molécule trigonale telle que BH₃ ; l'autre orbitale p est inchangée et sera à l'origine de la liaison π de l'éthylène.

Exemple : La molécule de méthane C₂H₄

Energie

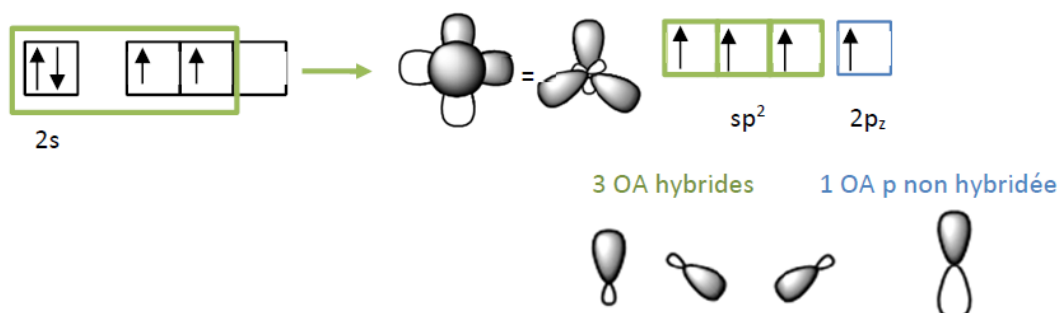


${}^6\text{C} : 1s^2 2s^2 2p^2$ état fondamental

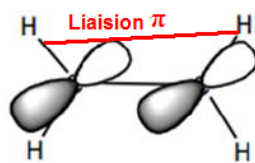
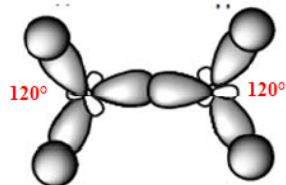
${}^6\text{C}^* : 1s^2 2s^1 2p^3$ état excité

Orbitales

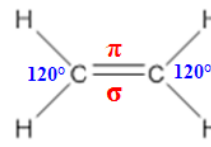
hybrides sp^2



Formation de 5 liaisons σ



Formation d'une liaison π



Type VSEPR : AX_3

La double liaison entre les carbones est constituée d'une liaison σ et d'une liaison π . Chaque carbone est entouré de 3 atomes (2H et 1C). Une liaison C-H est également une liaison σ . Pour expliquer la molécule d'éthylène, on va hybrider 3 orbitales atomiques de chaque atome de carbone ($2s$, $2p_x$ et la $2p_z$). La $2p_y$ ne participe pas à l'hybridation.

L'hybridation de ces 3 orbitales atomiques donnera naissance à 3 orbitales sp^2 . (une orbitale s et 2 orbitales p). Chaque carbone sera entouré de 3 orbitales hybrides sp^2 . Les liaisons σ de la molécule vont être :

- ✓ Combinaison sp^2 du C avec $1s$ de H ;
- ✓ Combinaison sp^2 du C avec $1s$ de H ;
- ✓ Combinaison sp^2 du C avec sp^2 de l'autre carbone.

Note

- ✗ L'orbitale $2p_y$ de chaque carbone n'a pas participé à l'hybridation ;
- ✗ Ces 2 orbitales vont se combiner pour former la liaison π .
- ✗ On reconnaît l'hybridation sp^2 si on a :

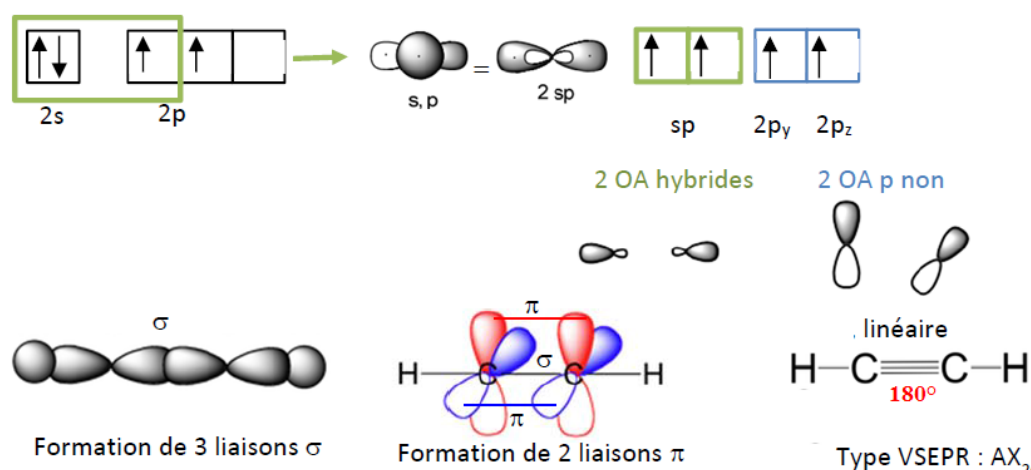
3 liaisons σ + une liaison σ ; **Exemple:** C_2H_4 .

3 liaisons σ + une lacune électronique; **Exemple:** BH_3 .

II.3.2.3. Hybridation sp

Elle résulte de la combinaison linéaire d'une orbitale s avec une orbitale p d'un même atome. Pour décrire une molécule linéaire telle que BeH_2 ; les deux autres orbitales p sont inchangées et seront à l'origine, par exemple, des deux liaisons π dans l'acétylène.

Exemple : La molécule de méthane C_2H_2



⊕ Les deux orbitales p forment deux liaisons π , il ne restera pour chaque atome de carbone qu'une orbitale atomique p qui fusionne avec une orbitale atomique s pour donner deux orbitales hybrides sp ;

⊕ Les deux orbitales hybrides sp qui adoptent une géométrie linéaire (selon une droite) forment 180° entre elles.

Une hybridation sp peut-être :

✗ 2 liaisons σ et 2 liaisons σ **Exemple:** C_2H_2

✗ 2 liaisons σ et 2 lacunes électroniques **Exemple:** Be_2H_2

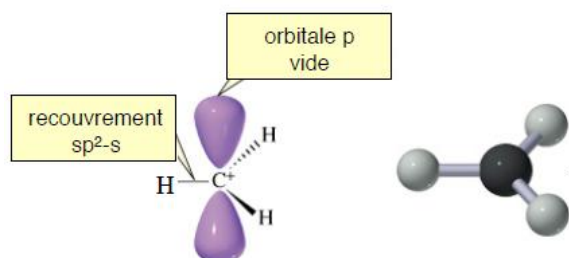
Conclusion (Correspondance entre hybridation et VSEPR)

Orbitales Hybrides	m+n n	Figure de répulsion	Types de liaison	Liaison
sp^3	4	Tétraédrique	Simple	1σ
sp^2	3	Triangulaire	Double	$1\sigma+1\pi$

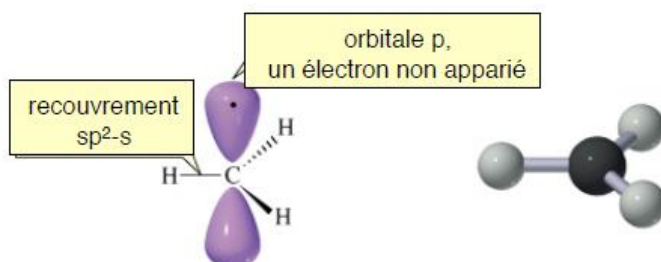
sp	2	Linéaire	Triple	$1\sigma+2\pi$
-----------	---	----------	--------	----------------

Remarque : Carbone: cas particuliers

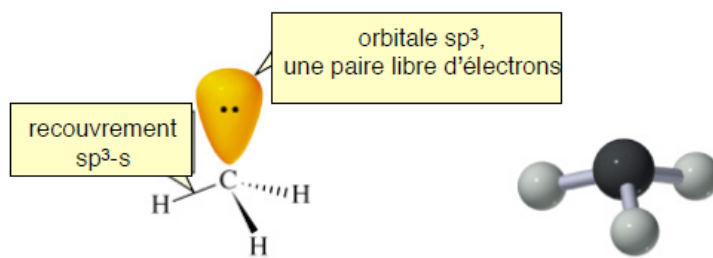
1. Le cation méthyle CH_3^+ : C hybridé sp^2



2. Le radical méthyle $\text{CH}_3\cdot$: C hybridé sp^2

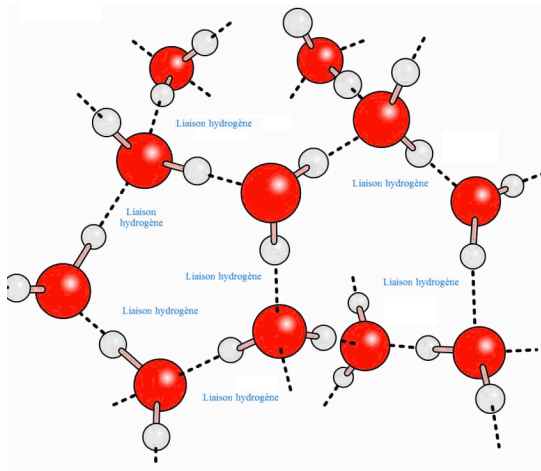


3. L'anion méthyle CH_3^- : C hybridé sp^3



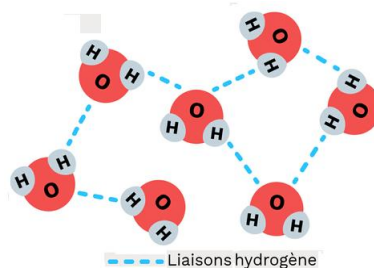
II.4. Liaisons intermoléculaires :

Une liaison intermoléculaire correspond à une liaison qui s'établit, comme son nom l'indique, entre deux molécules, de manière à maintenir une certaine cohésion entre celles-ci. Le concept de liaison intermoléculaire est lié à celui de polarité des liaisons et des molécules impliquées.



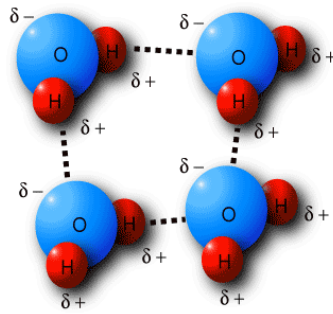
II.4.1. Cristaux moléculaires : Ces cristaux sont constitués par un assemblage de molécules. Des liaisons intermoléculaires assurent la cohésion. On distingue les liaisons de Van der Waals et les liaisons par pont hydrogène.

II.4.1.1. Liaisons hydrogènes : Ce type de liaison très important associe des molécules contenant des liaisons telles que F-H, O-H et N-H à des molécules possédant un atome électronégatif porteur d'un doublet non liant (O, N, F).



II.4.1.2. Liaisons de Van der Waals :

Liaisons de Van der Waals s'agit d'une liaison de type intermoléculaire qui s'exerce entre les molécules d'une substance (*contrairement aux liaisons de covalence qui sont des liaisons intramoléculaires car elles s'établissent entre les atomes d'une même molécule*). Cette liaison est plus précisément une interaction électrique de faible intensité qui s'exerce entre les molécules présentant un moment dipolaires. Par définition ces molécules sont globalement neutres mais présentent un pôle positif (centre des charges partielles positives localisées sur les atomes les moins électronégatifs) et un pôle négatif (centre des charges partielles négatives). Il s'exerce une force électrique globalement attractive entre les pôles de signes opposés des différentes molécules.



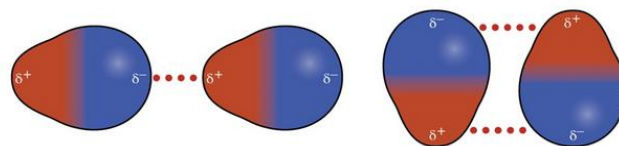
Liaisons de Van der Waals

Remarque

Les liaisons de Van der Waals doivent leur nom au physicien théoricien néerlandais Johannes Diderik Van der Waals (1837-1923). Il soutient en 1873 une thèse proposant une description de la structure moléculaire des gaz et des liquides (à une époque où la notion de molécule n'était pas encore admise par la totalité de scientifiques) en tenant compte des attractions mutuelles pouvant exister entre différentes molécule.

Toutes les interactions entre molécules neutres se situent dans une zone d'énergie de 1 à 10 kJ/mol. Ces forces regroupées sous le terme générique de forces de Van der waals, peuvent s'expliquer de la façon suivante :

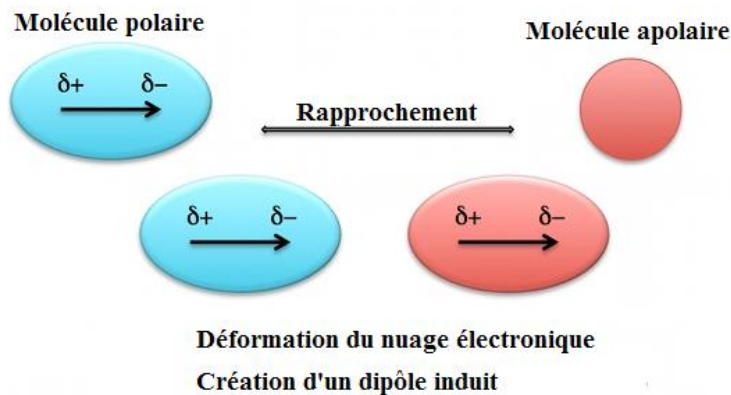
II.4.1.2.a. Molécules polaires : les dipôles interagissent les uns sur les autres comme des charges électriques ordinaires, mais associées deux par deux et de signe opposés. Il en résulte une action intermoléculaire.



II.4.1.2.b. Molécules apolaires : Les molécules sont neutres mais se trouvent proches d'autres molécules portant des dipôles. Ceux-ci créent un champ électrique qui agit sur les charges (+) et (-) des molécules neutres et les déplacent en sens inverse, en fonction de la polarisabilité de la molécule ce qui conduit celles-ci à devenir le siège d'un dipôle, d'où le phénomène d'interaction avec des dipôles permanents des autres molécules.

II.4.1.2.c. Molécules polaires et apolaires : 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 (d'où le terme "induit"). Plus le moment dipolaire de la molécule polaire est élevé plus cette interaction est forte.



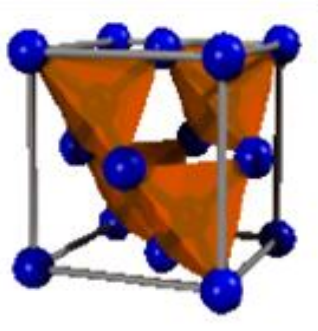
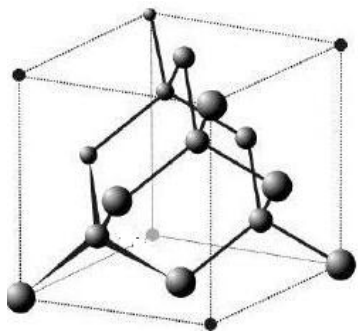
II.4.2. Cristaux covalents : Les particules du réseau cristallin sont des atomes et les liaisons sont de véritables liaisons covalentes. On peut distinguer trois types de cristaux covalents :

- ⊕ Structures tridimensionnelles que l'on peut considérer comme une macromolécule se développant dans les trois directions de l'espace ;
- ⊕ Structures en feuillets dans lesquelles on peut regrouper les atomes en plans ;
- ⊕ Structures linéaires dans lesquelles on peut grouper les atomes en macromolécules linéaires. Nous n'en parlerons pas.

II.4.2.1. Structures tridimensionnelle : **(Diamant)**

- ✓ Le carbone est hybridé sp^3 (chaque atome est entouré tétraédriquement de quatre autres atomes) ;
- ✓ Tous les atomes sont reliés par covalence et toutes les liaisons C-C sont égales ;
- ✓ En juxtaposant une infinité de motifs structuraux, on reproduit le réseau cristallin tridimensionnel du diamant.

Dans ce motif, les atomes de carbone occupent les sommets et les centres des faces d'un cube d'arête a ainsi que les centres des petits cubes d'arête $a/2$ par alternance.



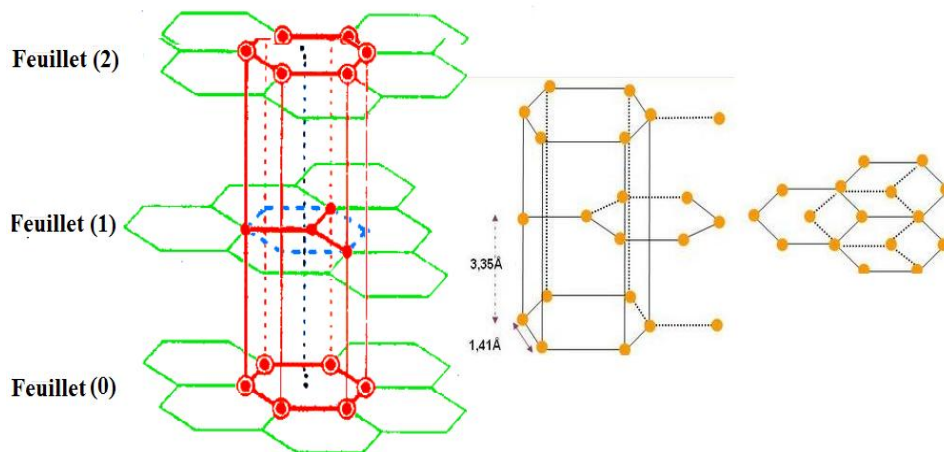


Structure cristalline du diamant

Diamant

II.4.2.2. Structure bidimensionnelle : (Graphite)

✓ Les atomes de carbone sont hybridés sp^2 ; ils sont disposés dans des plans parallèles. Dans chaque plan les atomes forment un réseau d'hexagones réguliers jointifs. Le motif structural est un prisme droit à base hexagonale, de côté $b = 1,41 \text{ \AA}$ et de hauteur $2c$ ($c = 3,35 \text{ \AA}$). La projection orthogonale du réseau du feuillet (1) sur le feuillet (0) montre que les deux réseaux sont décalés de b .



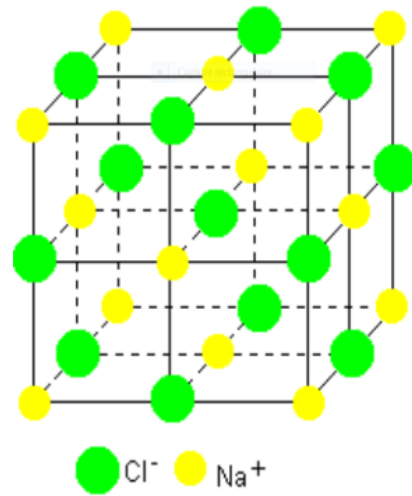
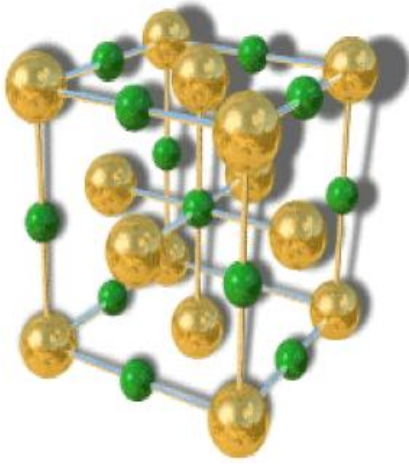
Structure du graphite

Graphite

II.4.2.3. Cristaux ioniques : Dans un cristal ionique, les nœuds du réseau sont occupés par des ions positifs ou cations et des ions négatifs ou anions.

Exemple : Cristal du chlorure de sodium NaCl

Les ions occupent les sommets d'un cube d'arête a , les milieux des arêtes, le centre du cube et les centres des faces. On dit que la structure est cubique à faces centrées (CFC).



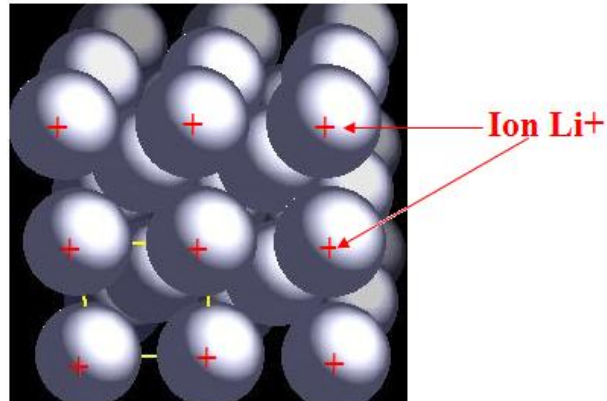
Structure de NaCl

NaCl (Sel de table)

Remarque : Sur une même ligne, on remarque qu'il y'a alternance entre Na^+ et Cl^- .

II.4.2.4. Cristaux métalliques : (Cristal du lithium)

Le métal apparaît comme un ensemble d'ions positifs Li^+ noyés dans un nuage électronique qui se répartit sur tout le cristal.



Structure du cristal de lithium

Remarque : Cette représentation n'est pas pleinement satisfaisante car en fait si un atome de lithium perd son électron propre, il en récupère un autre. On peut dire donc que la liaison métallique est " communautaire " où chaque atome partage avec d'autres ses électrons de valence.