

Cours de Liaisons chimiques

Responsable: *Dr Corneille BAKOUAN*

Objectifs

- ❑ Décrire le modèle de Lewis de la liaison covalente localisée et connaître ses caractéristiques : longueur et énergie de liaison, moment dipolaire.
- ❑ Connaître la règle de l'octet et ses limites. Savoir l'utiliser.
- ❑ Savoir établir la représentation de Lewis d'un édifice polyatomique.
- ❑ Connaître la méthode de la mésomérie et savoir reconnaître le caractère localisé ou délocalisé d'une liaison.
- ❑ Savoir prévoir la structure géométrique des composés polyatomiques par la méthode V.S.E.P.R. et en déduire leur éventuel caractère polaire

I. Introduction

Le chapitre aborde les différents types de liaisons : ionique, covalente et métallique. Il présente les règles d'écritures des formules de Lewis pour les atomes et les molécules et la règle VSEPR qui permet de prévoir la géométrie des édifices polyatomiques. Les interactions intermoléculaires de type forces de London, forces de Van der Waals et liaison hydrogène sont décrites. Enfin le chapitre expose le principe de la création d'une liaison entre atomes à partir des interactions entre leurs orbitales atomiques. La distribution électronique finale au sein d'une molécule pourra alors être décrite.

II. La liaison covalente localisée : le modèle de Lewis

Dans la nature, les atomes se rencontrent très rarement à l'état isolé. Ils tendent à se regrouper pour constituer des **édifices polyatomiques** (*) qui mettent en jeu un nombre déterminé d'atomes, nombre dont rend compte la formule chimique. Le passage spontané de l'état atomique à l'état d'édifice polyatomique résulte de la loi générale d'évolution thermodynamique des systèmes : **tout système évolue spontanément vers l'état qui minimise son énergie globale**. Cette loi sera précisée en seconde année.

Les **interactions intramoléculaires** qui assurent la cohésion d'une molécule isolée ne dépendent, en première approximation, que des caractéristiques des atomes, en particulier de leur structure électronique. Les molécules sont des assemblages d'atomes liés par des liaisons chimiques résultant d'interactions entre les électrons les plus externes des atomes : les **électrons de valence**. Les électrons de cœur sont trop fortement attirés par le noyau pour contribuer à l'établissement des liaisons chimiques.

1. Modèle de Lewis

La première explication raisonnée de la liaison chimique dans les composés moléculaires a été proposée par G. LEWIS en 1916. Avant que la mécanique quantique n'apporte des réponses théoriques satisfaisantes aux problèmes d'interactions entre atomes voisins, il imagina le concept de liaison covalente résultant de la mise en commun d'une ou de plusieurs paires d'électrons de valence par deux atomes.

Bien que se trouvant dans l'incapacité de justifier l'existence même d'une telle paire (il fallut attendre la découverte du principe d'exclusion de Pauli pour comprendre la raison de cette association de deux électrons), G. LEWIS considérait intuitivement que le rôle de la paire d'électrons était d'attirer à elle les noyaux, les rapprochant ainsi l'un de l'autre.

L'étude de la configuration électronique des atomes a montré que leurs électrons sont décrits par des orbitales atomiques. Les orbitales de valence (décrivant les électrons de valence) peuvent être occupées par un seul électron alors dit **électron célibataire**, ou par deux électrons aux spins appariés ; certaines orbitales de valence peuvent rester vacantes.

2. Schéma de Lewis atomique d'un atome

Ce qui concerne essentiellement un chimiste, c'est le comportement des atomes lors des réactions chimiques, or, au cours d'une réaction chimique, ne se manifestent que des réarrangements des couches les plus externes (les moins énergétiques) des atomes.

La sous-couche de valence est la couche la plus externes de l'atome, occupée par des électrons c'est-à-dire la couche de nombre quantique **n** le plus élevé. C'est elle qui fixe les propriétés chimiques. Si une sous-couche interne n'est pas totalement remplie, on considérera cette sous-couche faisant partie de la couche de valence.

Les électrons appartenant à la couche de valence sont dits électrons de valence. Les autres électrons sont des électrons de cœurs.

2. Schéma de Lewis atomique d'un atome

Exemples

7N Configuration électronique

Pour Si, $Z = 14$

Pour As, $Z = 33$

Pour Fe, $Z = 26$

La sous-couche interne 3d est considérée comme faisant partie de la couche de valence $n = 4$  6 électrons de valence.

2. Schéma de Lewis atomique d'un atome

Représentation atomique de Lewis

Le schéma ou structure de Lewis porte sur les électrons de valence.

- On représente simplement la couche de valence sous forme de schéma figurant les diverses cases quantiques de celle-ci et leur occupation ou non par les électrons. Seuls les orbitales atomiques des électrons de valence sont représentées.
- Autour du symbole de l'élément chimique, on représente ces électrons de valence: un électron de valence est représenté par un point \bullet et un doublet ou paire d'électrons par un trait —
- Une case vide est parfois représentée au-dessus de l'atome concerné (acide de Lewis).

Exemple: 7N^{\bullet} ; 8O^{\bullet}

2. Schéma de Lewis atomique d'un atome

Représentation atomique de Lewis

Les schémas de Lewis ne sont utilisés que pour les éléments ne comportant que des sous-couches s ou p sur les couches de valence, ils ne se justifient que pour les éléments 3 premières lignes du tableau périodique.

3. Notion de valence

La valence v d'un élément est le nombre de liaisons que peut former un atome de cet élément. Elle correspond en général au nombre d'électrons qui peuvent être célibataires dans la couche de valence de l'atome considéré. La valence normale se déduit du schéma de Lewis atomique et donc sa configuration électronique.

Quelques valences d'atomes

4. Liaisons covalentes

4.1 La liaison covalente simple ou normale

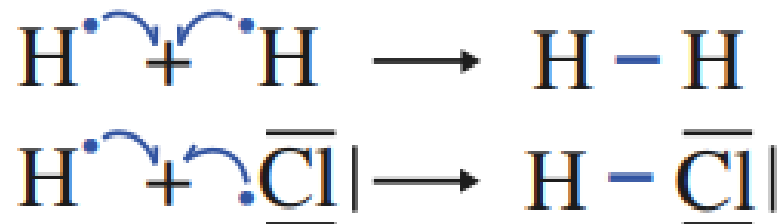
La constitution d'une paire électronique entre deux atomes A et B peut en fait résulter de deux types d'association différents :

Les deux atomes, A et B , apportent chacun un électron (schématisé par un point) à la liaison chimique (schématisée par un tiret) :



La liaison $A - B$ constitue une **liaison covalente**.

Les molécules de dihydrogène H_2 et de chlorure d'hydrogène HCl résultent d'une telle association :



Les transferts électroniques sont schématisés par des flèches **courbes**.

4. Liaisons covalentes

4.2 La liaison covalente dative

L'un des atomes mis en jeu B possède au moins un doublet d'électrons (schématisé par un tiret) et l'autre atome A possède une orbitale de valence vacante correspondant à une lacune électronique (schématisée par un rectangle vide). Le **donneur** B fournit une de ses paires déjà constituées à la liaison. L'**accepteur** A met alors en jeu l'une de ses orbitales de valence libre.

La liaison résulte de la mise en commun du doublet apporté par B que A peut accepter grâce à sa lacune électronique selon :



Ce type d'interactions, longtemps connu sous le nom de liaison dative, porte aujourd'hui celui de liaison de coordination.

4. Liaisons covalentes

4.2 La liaison covalente dative

L'édifice $A - B$ obtenu est globalement non chargé car les atomes A et B sont initialement non chargés. Cependant, la mise en commun par B de ses deux électrons se traduit :

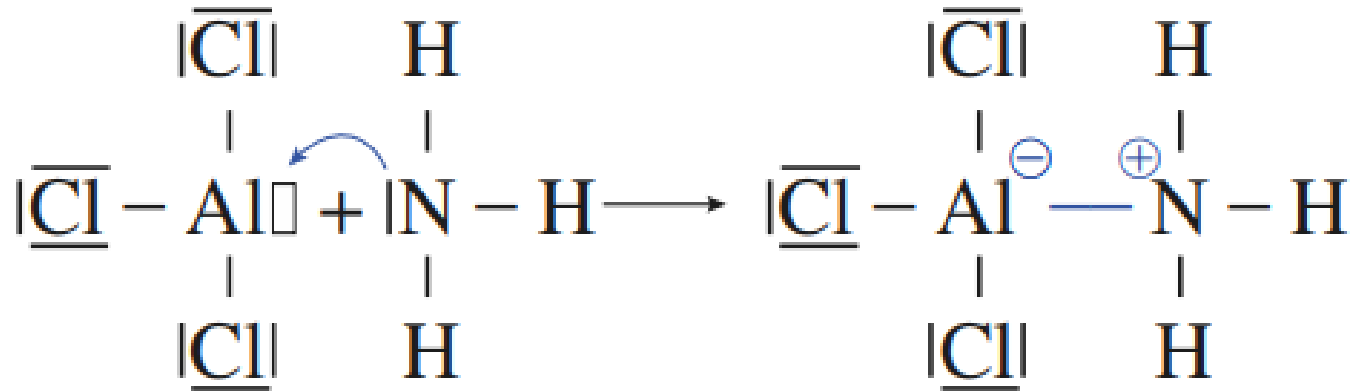
- ❑ pour B par la perte formelle d'un électron et l'apparition d'une charge formelle $+e$;
- ❑ pour A par le gain formel d'un électron et l'apparition d'une charge formelle $-e$.

D'où la notation : $^{\ominus}A - B^{\oplus}$

Une telle liaison est établie lors de la réaction entre le chlorure d'aluminium $AlCl_3$ et l'ammoniac NH_3 :

4. Liaisons covalentes

4.2 La liaison covalente dative



Lors de cette association entre un accepteur A et un donneur B , l'attaque chimique s'effectue toujours par l'intermédiaire du doublet fourni par l'atome donneur. Elle est conventionnellement représentée par une flèche courbe

4. Liaisons covalentes

Retenons

Dans une *liaison covalente*, les paires électroniques qui associent deux atomes résultent de la mise en commun d'électrons de valence pouvant provenir des deux atomes ou d'un seul.

Dans les deux types de liaison, une fois la liaison $A - B$ formée, il devient impossible de retrouver l'origine des électrons de la paire qui la constitue (principe d'*indiscernabilité*).

II. Règle de l'octet

Le nombre de liaisons covalentes susceptibles d'être formées par un atome dépend donc non seulement du nombre d'électrons célibataires qu'il possède (aptitude à former des liaisons covalentes classiques), mais aussi du nombre de doublets propres de valence et d'orbitales vacantes de valence (aptitude à constituer des liaisons de coordination) qui l'entourent.

II. Règle de l'octet

1. Enoncé de la règle

Nous avons déjà vu que, à l'exclusion de l'hélium dont la couche de valence ne possède qu'un doublet $1s^2$, tous les gaz nobles présentent une configuration de valence $ns^2 np^6$; leurs huit électrons de valence constituent alors quatre doublets autour du noyau, en un ensemble appelé **octet**. Par analogie avec les composés ioniques dans lesquels les atomes tendent à présenter la structure électronique du gaz noble voisin, G. LEWIS a suggéré que, dans une molécule, les atomes mettent en commun leurs doublets afin que chacun tende vers cette même configuration. Il a exprimé cette notion dans la **règle de l'octet**.

II. Règle de l'octet

1. Enoncé de la règle

Règle de l'octet : Les atomes d'un édifice polyatomique tendent à partager autant de doublets d'électrons qu'il leur en est nécessaire pour la réalisation de leurs octets.

La stabilité maximale est obtenue lorsque l'octet est atteint, en particulier pour les éléments de la seconde période, C, N, O, F.

Pour l'atome d'hydrogène ($Z = 1$), dont le numéro atomique est inférieur à celui de l'hélium ($Z = 2$), la structure électronique recherchée est un *duet* constitué d'un doublet d'électrons : c'est la *règle du duet*.

Cette règle permet de déterminer la **valence** d'un atome, c'est-à-dire le nombre x de liaisons covalentes auxquelles peut participer cet atome.

II. Règle de l'octet

1. Enoncé de la règle

Le nombre x de liaisons covalentes que peut former un atome dépend directement du nombre N_v de ses électrons de valence ; pour $N_v \geq 4$:

$$x = 8 - N_v$$

L'hydrogène doit former une liaison pour acquérir la structure électronique de l'hélium : il est *monovalent*.

La règle de l'octet explique la tendance des éléments fluor ($N_v = 7$), oxygène ($N_v = 6$), azote ($N_v = 5$) et carbone ($N_v = 4$) à former une, deux, trois ou quatre liaisons covalentes

Le fluor est monovalent, l'oxygène divalent, l'azote trivalent et le carbone tétravalent

2. Liaisons covalentes simples ou multiples

L'exemple des molécules diatomiques homonucléaires, de formule générale A_2 , de la seconde période permet d'illustrer l'existence de plusieurs types de liaisons. Ces molécules sont formées par deux atomes d'un même élément et contiennent alors $2N_v$ électrons de valence à répartir afin que chaque atome suive la règle de l'octet. Plusieurs cas de figure sont possibles :

Cas du néon [He] $2s^2 2p^6$

Chaque atome possède un octet en propre (**3a**). Étant déjà dans un état stable, l'atome ne s'associe pas et reste donc isolé : la molécule Ne_2 ne peut se former ; d'où, par extension, la justification du caractère monoatomique des gaz nobles.

Cas du fluor $[\text{He}]2s^22p^5$

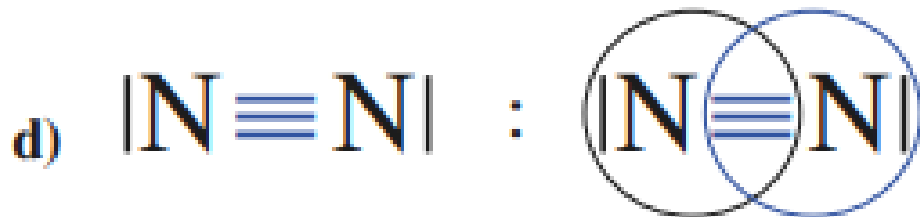
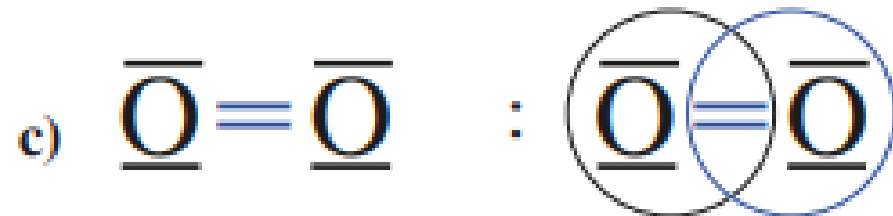
C'est un cas très simple : avec $N_v = 7$ électrons de valence, chaque atome du difluor tend à « emprunter » un électron à son voisin en formant une liaison covalente simple $\text{F} - \text{F}$ (3 b). Il en est de même pour les autres dihalogènes, ainsi que pour la molécule de dihydrogène.

Autres cas

La règle des « $8 - N_v$ » indique que chaque élément doit former, avec son voisin, un nombre de liaisons d'autant plus grand que N_v est petit. Le modèle de Lewis prévoit ainsi la formation d'une liaison covalente multiple : double dans le cas du dioxygène (3c), triple dans celui du diazote (3 d)

2. Liaisons covalentes simples ou multiples

Liaisons π et σ



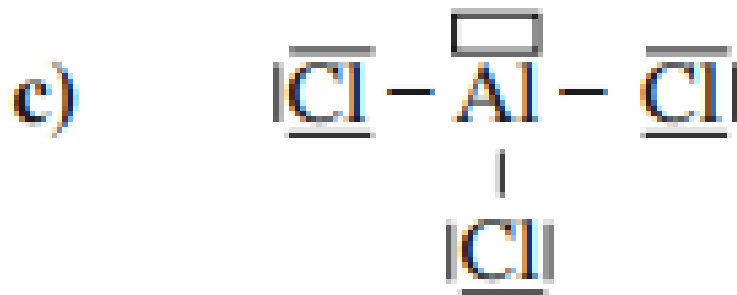
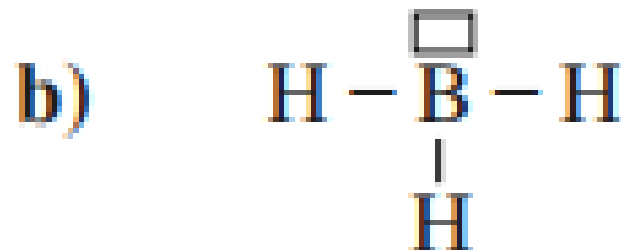
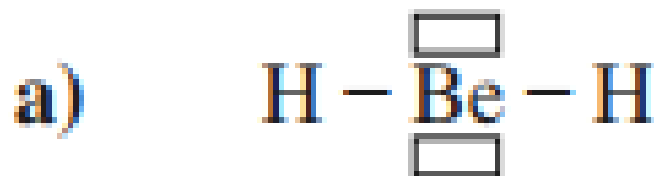
3. Limites du modèle de l'octet

Les atomes de certains édifices polyatomiques sont entourés de moins de huit électrons. C'est le cas du béryllium dans l'hydruure de béryllium BeH_2 , du bore dans l'hydruure de bore BH_3 , de l'aluminium dans le chlorure d'aluminium AlCl_3 , ... (*doc. 6*).

G. LEWIS, face à l'existence de ces molécules, a imaginé le concept d'**octet réduit** qui traduit leur caractère déficitaire, ou **lacunaire**, en électrons et a prévu qu'elles auront tendance, à l'instar d'atomes au cortège électronique insaturé, à jouer le rôle d'accepteur (liaison de coordination) ; cette prévision est confirmée pour BH_3 et pour AlCl_3

3. Limites du modèle de l'octet

Doc. 6: La règle de l'octet n'est pas suivie par les atomes de béryllium dans BeH_2 (**a**) ; de bore dans BH_3 (**b**) ; d'aluminium dans AlCl_3 (**c**).



4. Composés hypervalents

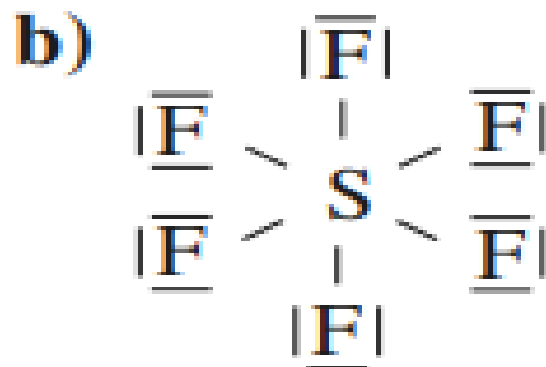
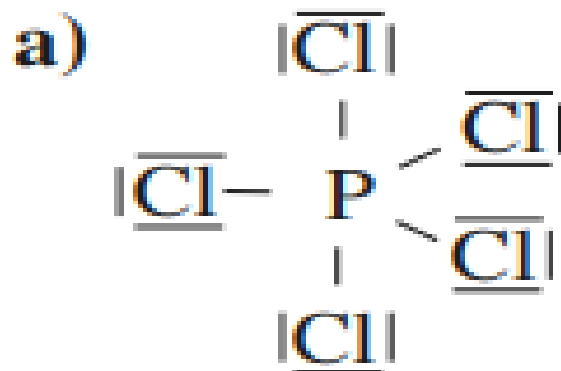
À partir de la troisième période, la règle de l'octet peut ne pas être suivie pour d'autres raisons. En effet, dans certaines espèces, pourtant stables, des atomes sont entourés de plus de quatre doublets, et donc de plus de huit électrons. C'est, par exemple, le cas :

- ❑ du pentachlorure de phosphore PCl_5 dans lequel l'atome de phosphore est lié avec chacun des cinq atomes de chlore et donc entouré de dix électrons (*doc. 7 a*) ;
- ❑ de l'hexafluorure de soufre SF_6 dans lequel l'atome de soufre est lié avec chacun des six atomes de fluor et donc entouré de douze électrons (*doc. 7 b*). De tels composés sont dits *hypervalents*.

Un composé dont un atome engage plus de quatre liaisons simples est dit hypervalent.

4. Composés hypervalents

Doc. 7 L'atome de phosphore est entouré de dix électrons dans PCl_5 (a) ; l'atome de soufre est entouré de douze électrons dans SF_6 (b).



4. Composés hypervalents

À partir de la quatrième période, le remplissage progressif des orbitales ns , $(n-1)d$, puis np peut mettre en jeu jusqu'à dix-huit électrons. Cela a conduit N. SIGDWICK à proposer une extension de la règle de l'octet, **la règle des dix-huit électrons**.

À partir de la quatrième période, les atomes peuvent engager des liaisons de façon à tenter d'acquérir l'environnement électronique du gaz noble qui les suit dans la classification :

[gaz noble] $(n-1)d^{10} ns^2 np^6$

Considérons l'environnement électronique du fer dans l'ion $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. La configuration électronique à l'état fondamental de l'atome de fer ($Z = 26$) s'écrit : $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$. L'ion fer (II) Fe^{2+} a donc pour configuration électronique à l'état fondamental $[\text{Ar}] 3d^6$. Il possède donc six électrons de valence

4. Composés hypervalents

Cet ion est lié à chacune des six molécules d'eau par une liaison de coordination qui met en jeu un doublet libre de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau ; $6 \times 2 = 12$ électrons sont ainsi mis en jeu. Le fer est donc entouré de $12 + 6 = 18$ électrons de valence dans l'ion $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; il a alors la structure électronique du krypton.

Notons cependant que l'atome central de tels composés n'est jamais un élément de la seconde période.

Remarque: Les atomes des éléments de la seconde période ne peuvent jamais être entourés de plus de huit électrons.

Les atomes des éléments des périodes suivantes (troisième, quatrième, cinquième et sixième période) peuvent être entourés de plus de huit électrons.

III. Caractéristiques d'une liaison covalente

La liaison covalente, associant deux atomes A et B d'un édifice polyatomique, présente des propriétés qui dépendent peu des autres atomes de l'édifice. Ainsi, la longueur d'une liaison simple $C - C$ (ou d'une liaison $C - H$) reste quasi constante dans les molécules organiques. Il en va de même pour l'énergie nécessaire pour les rompre.

1. Longueur de liaison

La longueur d'une liaison $A - B$ se définit comme la distance internucléaire, c'est-à-dire la distance d_{AB} séparant les noyaux correspondants à l'équilibre. Elle dépend donc de la taille des atomes isolés. L'étude des valeurs numériques des lignes de **l'exemple 1** montre que l'évolution des distances d_{AB} se corrèle facilement à quelques facteurs simples.

1. Longueur de liaison

Exemple 1

Longueur d_{AB} (en pm) et énergie moyenne de liaison D_{AB} (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) de quelques liaisons covalentes, simples ou multiples, AB . Dans cet exemple, les éléments sont classés par numéro atomique croissant, de A d'abord et de B ensuite. Si plusieurs liaisons associent deux éléments A et B , elles sont ensuite classées par multiplicité croissante.

* Liaison associant deux atomes identiques dans la molécule diatomique homonucléaire A_2 .

1. Longueur de liaison

Exemple 1

$A - B$	d_{AB}	D_{AB}	$A - B$	d_{AB}	D_{AB}	$A - B$	d_{AB}	D_{AB}	$A - B$	d_{AB}	D_{AB}
H - H*	74	436	H - C	109	415	H - N	101	390	H - O	96	463
H - F	92	570	H - Cl	127	432	H - Br	141	366	H - I	161	298
C - C	154	345	C = C	134	615	C \equiv C	120	812			
C - N	147	305	C = N	126	615	C \equiv N	116	890			
C - O	143	356	C = O	120	743	C \equiv O	113	1076			
C - F	135	439	C - Cl	177	327	C - Br	194	276	C - I	214	213
N - N	145	159	N = N	125	418	N \equiv N*	110	945			
N - O	145	210									
O - O	147	143	O = O*	121	498	O - F	142	190			
F - F*	142	159	F - Cl	163	251	F - Br	176	250	F - I	191	271
Cl - Cl*	199	243	Cl - Br	214	218	Cl - I	232	211			
Br - Br*	229	193	Br - I	254	179	I - I*	267	151			

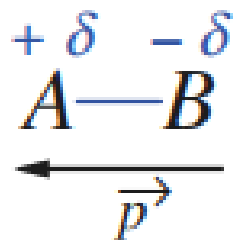
2. Énergie de liaison

L'énergie de liaison D_{AB} , caractérise l'énergie à fournir pour dissocier la molécule AB à l'état gazeux en deux radicaux $A\cdot$ et $B\cdot$, tous deux gazeux, selon l'équation :



Les données numériques de l'exemple ci-dessous montrent que les énergies de liaison D_{AB} , qui donnent une idée précise de la force des interactions qui associent les atomes A et B , varient en sens inverse de la longueur de liaison d_{AB} . D'où la conclusion.

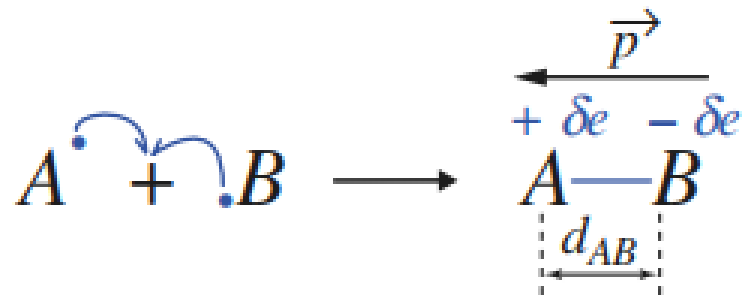
Exemple



L'énergie d'une liaison AB est d'autant plus forte que la distance internucléaire d_{AB} est courte.

3. Polarisation de la liaison covalente

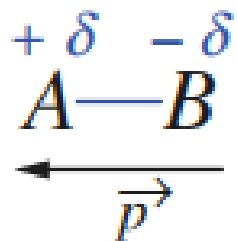
Lorsque des atomes A et B liés par liaison covalente simple ou multiple présentent des électronégativités χ différentes, le(s) doublet(s) électronique(s) ne joue(nt) plus un rôle symétrique à l'égard des deux atomes : quelle que soit la manière dont s'est constituée la liaison (covalence ou coordination), il(s) tend(ent), en général, à se rapprocher du plus électronégatif des deux atomes. Ainsi, dans le cas d'une liaison simple dans le cas où $\chi(A) < \chi(B)$:



3. Polarisation de la liaison covalente

Tout se passe comme s'il y avait un transfert électronique partiel de A , qui prend alors une charge partielle $q_A = +\delta e$, vers l'atome B qui prend la charge partielle $q_B = -\delta e$. La liaison prend alors un caractère ionique partiel ; elle est purement covalente pour $\delta = 0$, purement ionique pour $\delta = 1$. La valeur de δ , $0 \leq \delta \leq 1$, définit le **pourcentage ionique de la liaison $A-B$** .

La séparation des charges engendre un **moment dipolaire \vec{P}** , colinéaire à la liaison, orienté du pôle $-$ vers le pôle $+$ du dipôle



$$\vec{P} = q \cdot \vec{BA}$$

L'expression de sa norme s'en déduit:

$$\|\vec{P}\| = q \cdot d_{AB}$$

3. Polarisation de la liaison covalente

Dans le Système International, le moment dipolaire d'une liaison ionique pure, produit de la charge élémentaire ($q = e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$) par une distance internucléaire d_{AB} (de 100 à 200 pm = 1 à 2. 10^{-10} m) est ainsi de l'ordre de $3 \cdot 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$. Cette grandeur est très petite ; on préfère donc l'exprimer dans une autre unité, le **debye**, de symbole **D** ($1,00 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$).

Le moment dipolaire d'une molécule est une grandeur mesurable, tout particulièrement dans les états dilués (solutions, gaz).

Le **pourcentage ionique** I_{AB} de la liaison $A-B$, $I_{AB} = \delta$, se détermine en comparant le moment dipolaire expérimental p_{exp} au moment dipolaire théorique p_i obtenu dans le cadre d'une liaison purement ionique :

$$I_{AB} = \delta = \frac{p_{\text{exp}}}{p_i}$$

Application

- 1) *Établir la représentation de Lewis de la molécule de chlorure d'hydrogène HCl.*
- 2) *La mesure expérimentale du moment dipolaire du chlorure d'hydrogène, molécule gazeuse dans laquelle la distance interatomique est de 127,4 pm, conduit à $p_{exp} = 1,07 \text{ D}$.*

Calculer son moment dipolaire théorique en supposant la liaison purement ionique. En déduire le pourcentage ionique de la liaison H–Cl.

Solution

1) Le nombre d'électrons de valence est : $Ne = 1 + 7 = 8$, soit un nombre de doublets $D = 4$.

Un doublet est utilisé pour établir une liaison simple entre les deux atomes ; les trois autres doublets permettent de compléter l'octet de l'atome de chlore. D'où la représentation de Lewis :

2) Dans l'hypothèse d'une liaison ionique, il y a transfert de l'électron de l'hydrogène vers le chlore. Avec une charge théorique $q_{th} = e = 1,60 \cdot 10^{-19}$ C, le moment dipolaire théorique, exprimé en debye, vaut alors :

$$p_i = \frac{127,4 \cdot 10^{-12} \cdot 1,60 \cdot 10^{-19}}{3,33 \cdot 10^{-30}} = 6,12 \text{ D}$$

$$I_{\text{HCl}} = \delta = \frac{p_{\text{exp}}}{p_i} = \frac{1,07}{6,12} = 17,5 \%$$

IV. La liaison métallique

Une autre forme de liaison se manifeste dans les métaux (très bons conducteurs de l'électricité et de chaleur). Elle est appelée pour cela la liaison métallique. C'est une liaison forte.

Un métal est un empilement d'atomes formant des réseaux d'ions métalliques positifs entre lesquels existent des électrons libres, susceptibles de se déplacer dans le réseau métallique. Ces électrons libres appartiennent à tous les atomes du métal; leur mobilité assure la conductivité thermique et électrique du métal.

- ❑ La configuration du gaz rare est obtenue en cédant un ou plusieurs électrons de valence (peu lié au noyau) des atomes métalliques
→ ions métalliques positifs (réseau métallique)
- ❑ Électrons cédés en mouvement libre à travers le réseau métallique : la charge négative totale maintient ensemble les ions métalliques positifs et assure donc la cohésion du réseau.

En somme, les interactions entre le réseau d'ions métalliques positifs et le nuage électronique, constituent la force de la liaison métallique

V. Géométrie des édifices polyatomiques

La formule brute d'un corps donne son atomicité, c'est-à-dire le nombre d'atomes qu'il comporte. Si sa connaissance constitue une condition nécessaire, elle est loin d'être suffisante pour en prévoir les propriétés, dont beaucoup découlent directement de la géométrie des molécules.

C'est ainsi que les molécules d'oxyde et de sulfure d'hydrogène, H_2O et H_2S , sont coudées et constituent, à l'état liquide, d'excellents solvants des produits ioniques, tandis que leurs homologues, dioxyde et disulfure de carbone CO_2 et CS_2 , sont linéaires et servent de solvants pour des molécules covalentes.

V. Géométrie des édifices polyatomiques

La géométrie d'un édifice polyatomique, c'est-à-dire la disposition de ses atomes dans l'espace, peut être déterminée expérimentalement, par diffraction des rayons X par exemple. **La méthode V.S.E.P.R. (Valence Shell Electron Pair Repulsion), basée sur la répulsion des paires électroniques de la couche de valence, en permet une** prévision qualitative.

1. Géométrie des édifices covalents. Règles de GILLESPIE

Partant de l'idée, émise par N. SIDGWICK et H. POWEL, que les paires d'électrons de valence d'un atome se repoussent mutuellement, R.J. GILLESPIE a établi les règles qui prévoient l'orientation des liaisons autour d'un atome, appelé pour la circonstance *atome central*, d'une molécule ou d'un ion. R.J. GILLESPIE postule que, pour les espèces ne comportant pas de liaisons multiples, en première approximation :

Toutes les *paires d'électrons liantes et libres* se trouvent statistiquement à la même distance du noyau, comme s'ils se plaçaient à la surface d'une sphère dont le noyau occuperait le centre. Ces doublets se repoussent mutuellement et se localisent, dans des positions qui *minimisent les répulsions électroniques*. Ils sont alors le plus éloignés possible les uns des autres

1. Géométrie des édifices covalents. Règles de GILLESPIE

Pour des raisons de symétrie, les doublets de la couche externe de l'atome central forment alors des figures géométriques régulières inscrites selon les cas, soit dans un cercle pour les espèces planes, soit dans une sphère pour les autres.

Pour les espèces comportant des liaisons multiples, R.J. GILLEPSIE considère qu'une liaison multiple se comporte, en première approximation, comme une liaison simple, il suffit donc de connaître le nombre total d'atomes liés à l'atome central quelle que soit la nature de ces liaisons.

1. Géométrie des édifices covalents. Règles de GILLESPIE

Dans ces conditions, la formulation V.S.E.P.R. du composé au niveau de l'atome central *A* s'exprime ainsi par une expression du type.



A : atome central

X : atome lié à A

m : nombre d'atomes X liés à A

E : doublet libre autour de A

n : nombre de doublets libres autour de A

Il est donc nécessaire d'avoir établi la représentation de Lewis d'un édifice avant de rechercher la formulation V.S.E.P.R. au niveau d'un de ses atomes.

2. Règles de Gillespie

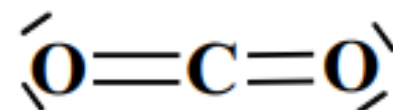
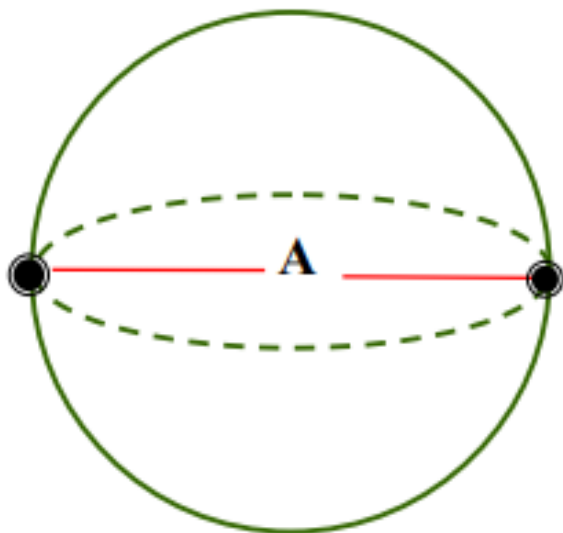
- 1) Tous les doublets (liants et libres) de la couche de valence de l'atome central A sont placés à la surface d'une sphère centrée sur le noyau.
- 2) Les doublets d'électrons se positionnent de telle sorte que les répulsions électroniques soient minimales (les doublets sont situés aussi loin que possible les uns des autres).

2. Règles de Gillespie



$m + n$	Géométries de base
2	linéaire
3	triangulaire plane
4	tétraédrique
5	bipyramide trigonale
6	octaédrique

Géométrie de base linéaire

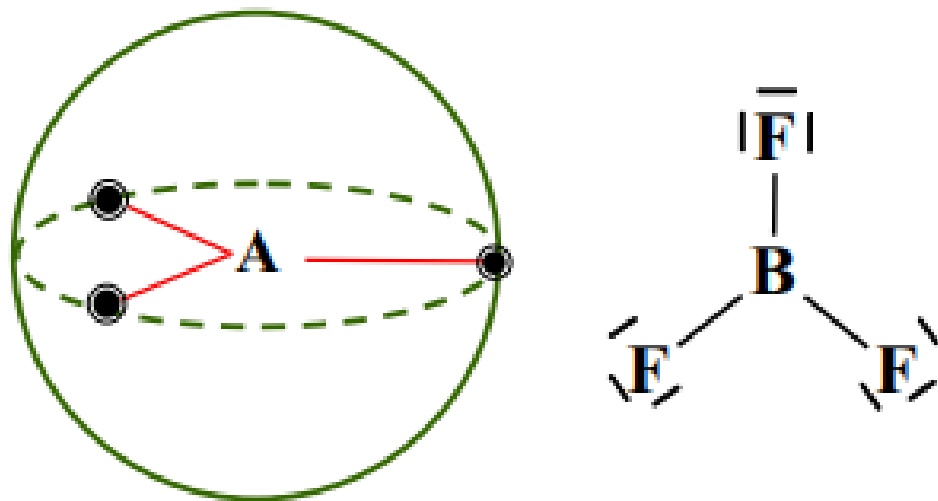


La géométrie adoptée est celle qui éloigne au maximum les deux doublets

$$\alpha = 180^\circ$$

Molécule linéaire

Géométrie de base triangulaire plane

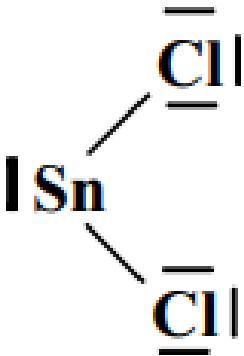
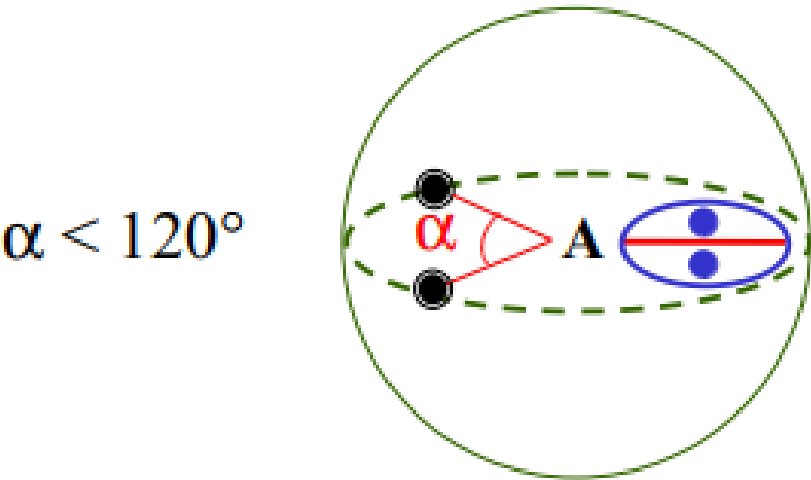


Exemple : BF_3

$\alpha = 120^\circ$

Molécule triangulaire plane

Molécule coudée ou angulaire



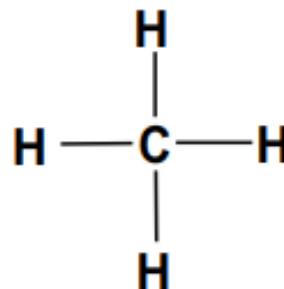
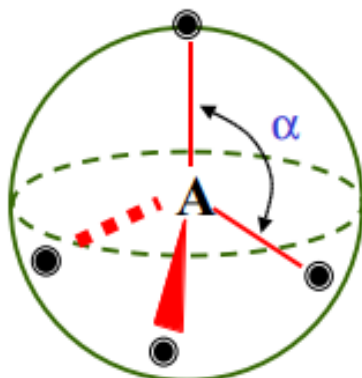
Exemple : $SnCl_2$

Un doublet libre E occupe un volume supérieur à celui d'un doublet liant au voisinage de l'atome central

$\Rightarrow \alpha \searrow$; $\alpha < 120$

Géométrie de base tétraédrique

AX_4E_0

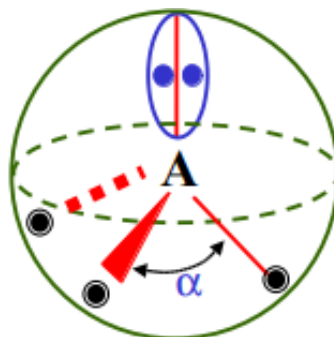


Exemple : CH_4

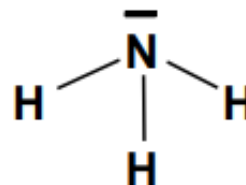
$$\alpha = 109^\circ 28'$$

Pyramide trigonale

AX_3E_1



$$\alpha < 109^\circ 28'$$



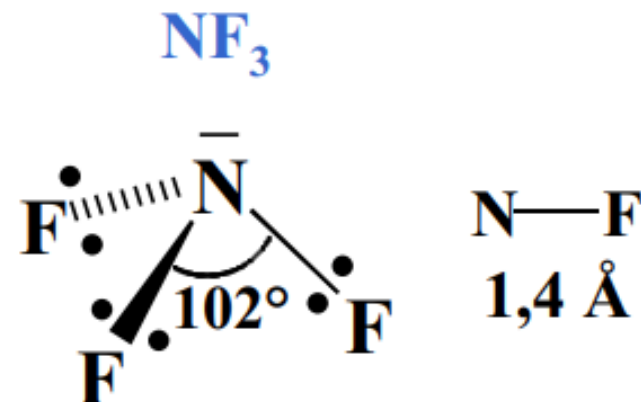
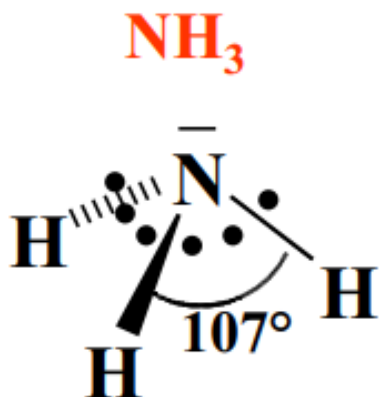
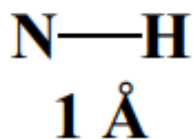
**Pyramide
trigonale**

Exemple : NH_3

$$\alpha = 107^\circ$$

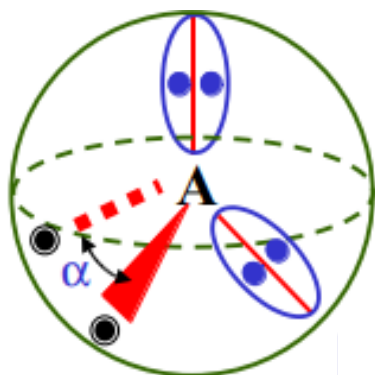


Pyramide trigonale

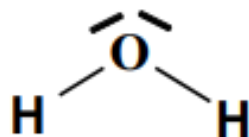


$$\alpha_{\text{NH}_3} > \alpha_{\text{NF}_3}$$

Molécule coudée en forme de V ou angulaire



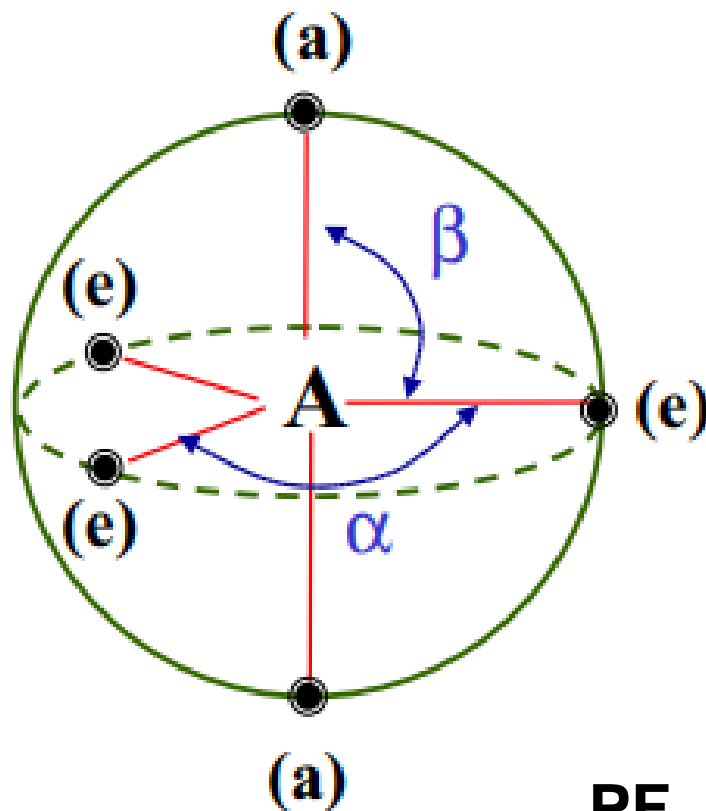
$$\alpha \ll 109^\circ 28'$$



Molécule
coudée en forme de V
ou angulaire

Exemple : H₂O
 $\alpha = 104^\circ$

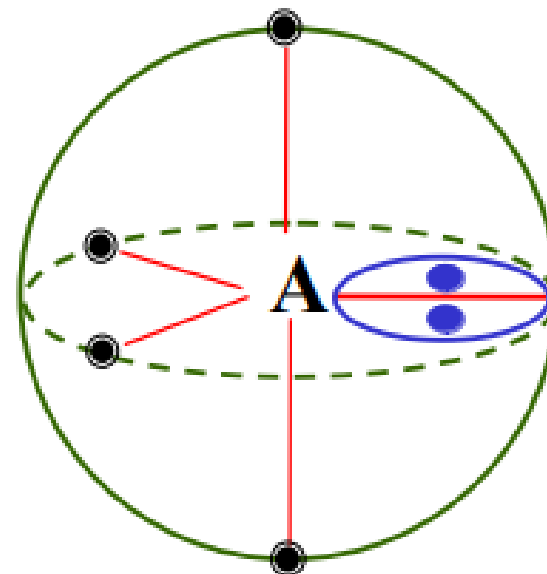
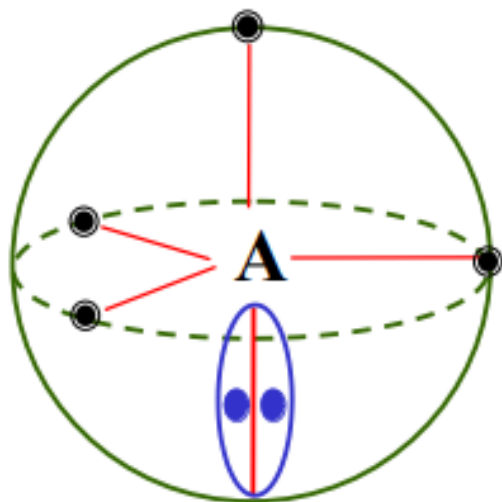
Géométrie de base : Bipyramide trigonale



$$\alpha = 120^\circ$$
$$\beta = 90^\circ$$

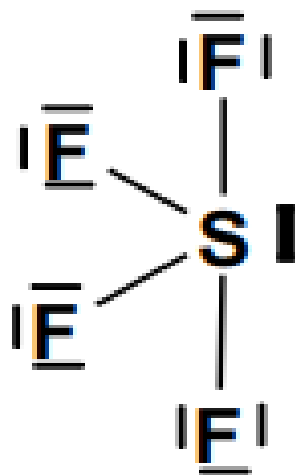
(a) : axial
(e) : équatorial

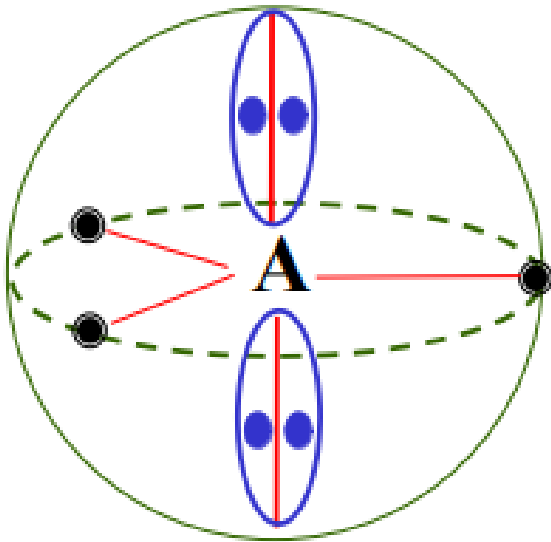




*énergétiquement
plus favorable*

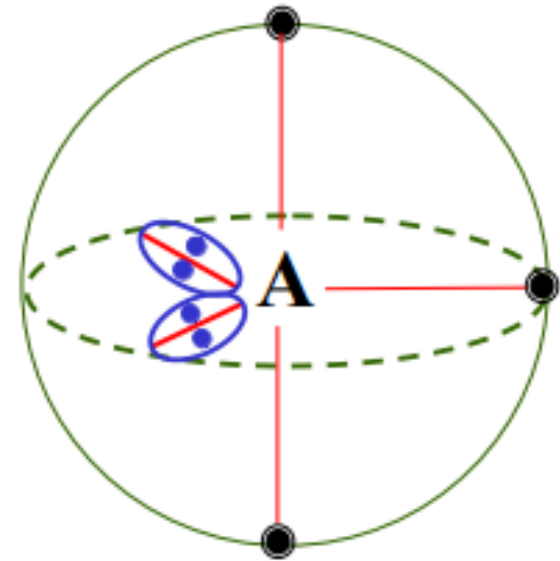
Exemple : SF_4



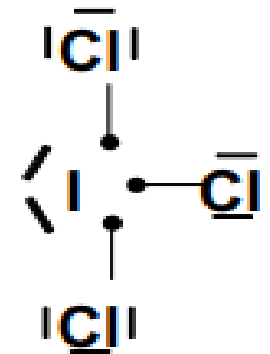


Exemple : ICl_3

Forme en T



*énergétiquement
plus favorable*

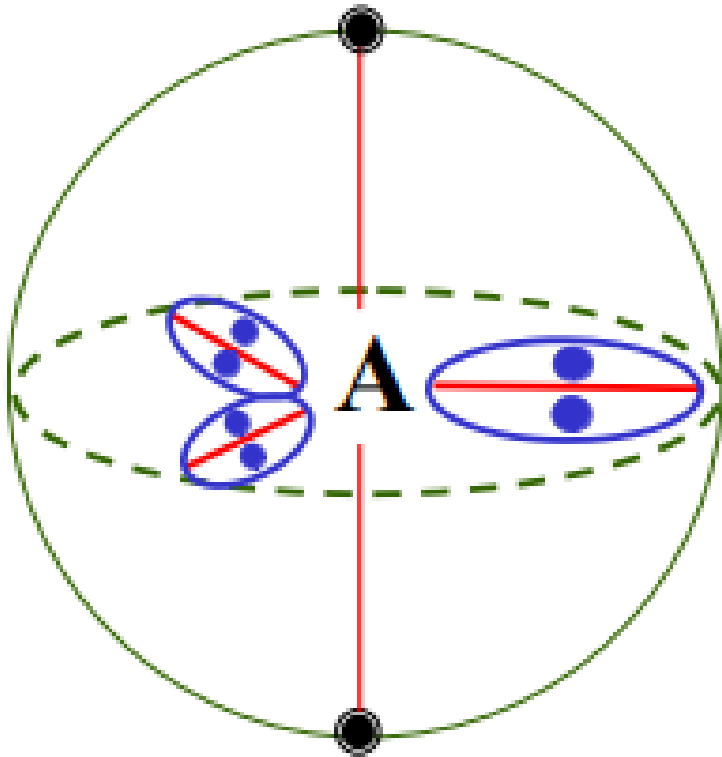




Exemple : XeF_2

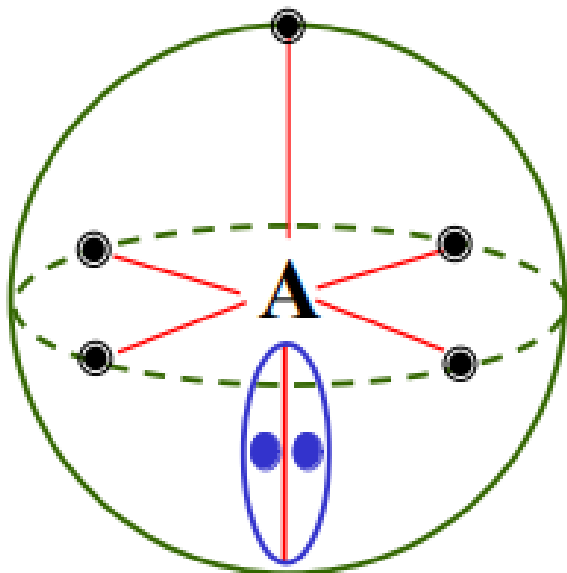


Molécule linéaire



AX_6E_0 Géométrie de base octaédrique (ex : SF₆)

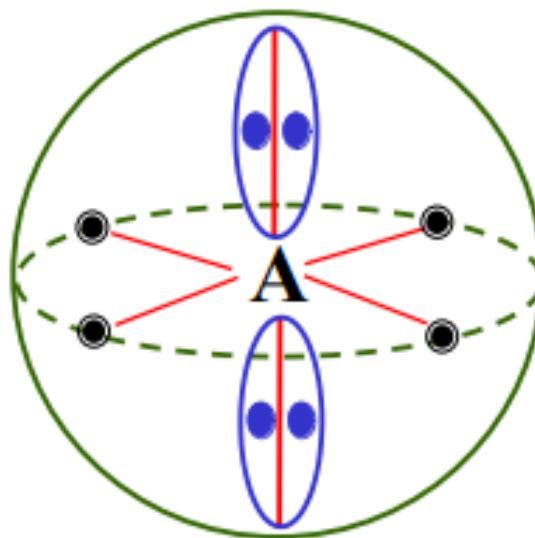
AX_5E_1



Pyramide à base carrée

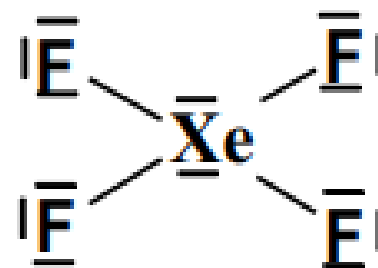
Exemple : BrF_5

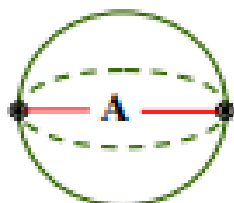
AX_4E_2



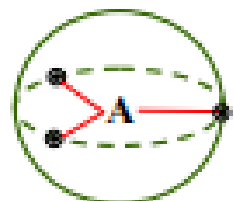
Molécule plane carrée

Exemple : XeF_4

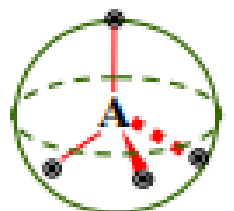




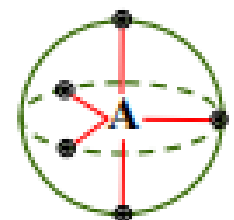
2 doublets AX_2
linéaire : $\alpha = 180^\circ$



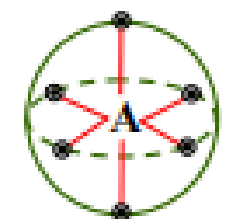
3 doublets AX_3
triangle plan : $\alpha = 120^\circ$, mais aussi AX_2E_1
 $\Rightarrow \alpha < 120^\circ$



4 doublets AX_4
tétraèdre : $\alpha = 109^\circ 28'$, mais aussi AX_3E_1 et $AX_2E_2 \Rightarrow \alpha < 109^\circ 28'$



5 doublets AX_5
 $\alpha = 120^\circ$, $\beta = 90^\circ$
bipyramide à base triangulaire, mais aussi : AX_4E_1 , AX_3E_2 et AX_2E_3



6 doublets AX_6
octaèdre : $\alpha = 90^\circ$,
mais aussi : AX_5E_1 , AX_4E_2 , AX_3E_3 et AX_2E_4

VI. Hybridation

Définition :

L'hybridation est donc un phénomène au cours duquel on assiste à une redistribution énergétique au terme de laquelle les orbitales concernées acquièrent la même énergie, la même forme et se répartissent de façon symétrique dans l'espace.

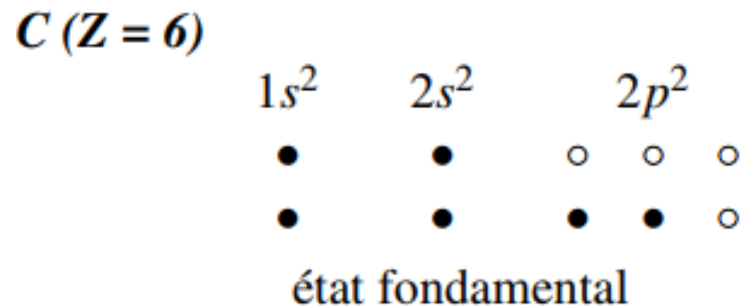
Éléments à considérer

Considérer les orbitales moléculaires σ formées distinctement à partir d'orbitales s ou p était acceptable tant que la différence d'énergie entre les niveaux s et p était très grande.

En outre, il ne faut pas perdre de vue que le grand principe de base retenu dans tous les développements consiste à déterminer pour l'ensemble des particules interagissantes l'état d'énergie minimum.

1. Hybridation sp^3

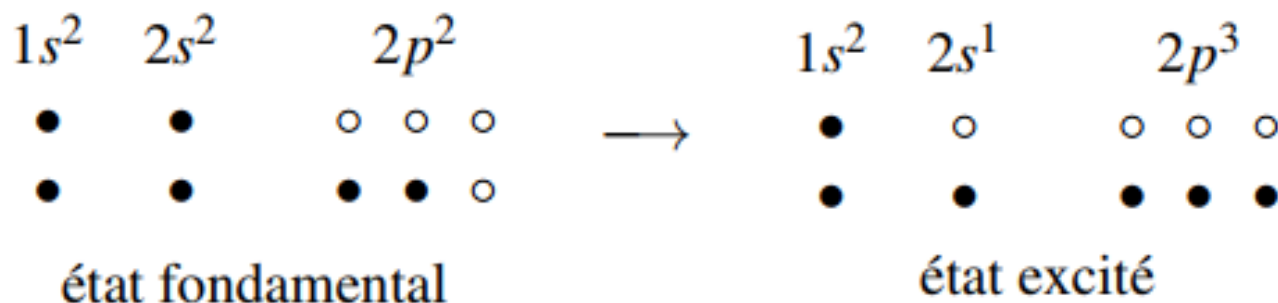
Si l'on considère la structure électronique du carbone dans son état fondamental, on constate que ce dernier ne devrait former que deux liaisons covalentes. Supposons qu'un atome de carbone ait ainsi réagi avec une molécule d'hydrogène pour former du CH_2 (« carbène », molécule très instable quasi inexistante en pratique) :



On aurait, dans ce cas, combiné linéairement l'orbitale $1s$ de chacun des deux atomes d'hydrogène avec les orbitales p_x et p_y du carbone. Or, il est bien connu que la covalence du carbone est généralement égale à quatre.

En fait, un électron de l'orbitale 2s du carbone peut passer à l'état 2p_z. Ce saut d'électron requiert environ 65 kcal/mole mais crée deux nouvelles orbitales à demi-remplies. Le carbone peut ainsi former quatre liaisons de covalence.

C (Z = 6)



Si on imagine à partir du carbène et que l'on veut maintenant ajouter une nouvelle molécule de H_2 , il faut d'abord la dissocier, ce qui demande 103 kcal/mol. Toutefois, on forme ainsi deux nouvelles liaisons C-H qui restituent chacune environ 100 kcal/mol. On constate donc que la promotion d'un électron 2s à l'état 2p, accompagnée de la dissociation de la molécule H_2 requiert moins d'énergie que n'en libère la formation de deux nouvelles liaisons C-H ($65 + 103 - 2 \times 100 = -32$ kcal/mol).

Toutefois, l'expérience prouve, en outre, que les quatre liaisons $C - H$ sont identiques, ce qui, si l'énergie du système n'évolue pas, serait inconcevable puisque l'on a impliqué dans les liaisons une orbitale s et trois orbitales p .

C'est ici que *Pauling* ajoute la notion d'hybridation, en ce sens qu'il a recherché mathématiquement quatre nouvelles combinaisons linéaires qui conduisent aux liaisons les plus fortes, donc les plus stables, c'est-à-dire celles qui présentent l'énergie la plus basse.

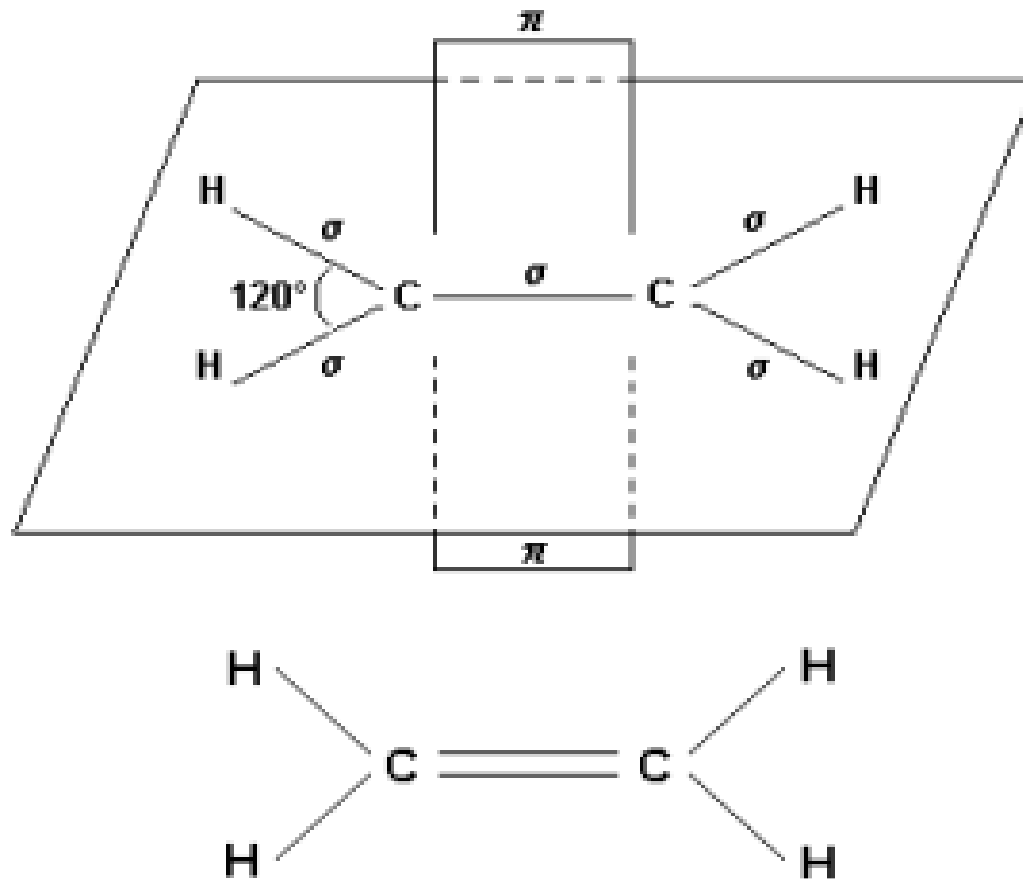
Si, comme dans le cas particulier que nous avons traité, toutes les orbitales s et p à moitié remplies participent à l'hybridation, cette hybridation est dite du type sp^3 (1 orbitale s et 3 orbitales p). Cette combinaison assure le meilleur recouvrement des orbitales. La molécule présente une symétrie tétraédrique où les 4 liaisons $C - H$ sont identiques et forment entre elles des angles de $109^\circ 28'$

L'excitation conduit donc à une nouvelle répartition des électrons sur la coque de valence (passage à un état excité). L'hybridation peut ensuite avoir lieu. Celle-ci est un phénomène au cours duquel les orbitales (de types différents) concernées (ici s et p) acquièrent la même énergie, la même forme et se répartissent de façon symétrique dans l'espace.

2. Hybridation sp^2

Selon le composé formé, certaines orbitales peuvent échapper à l'hybridation. Ainsi, dans l'éthylène (C_2H_4 , (Fig. ci-dessous)), une des orbitales p de chaque atome de carbone échappe à l'hybridation. On a, dans ce cas, une hybridation du type sp^2 avec une orbitale p encore disponible. La symétrie autour de chaque atome de carbone est alors triangulaire et les orbitales hybrides forment des angles de 120° . Les deux orbitales p (une pour chaque atome de carbone) qui ont échappé à l'hybridation mettront leurs électrons en commun par recouvrement latéral dans un plan perpendiculaire au plan des orbitales hybrides (orbitales moléculaires π)

Il y a formation d'une double liaison $C = C$, les électrons des orbitales ayant échappé à l'hybridation sont appelés électrons π .



Orientation des orbitales liantes dans la molécule C_2H_4

3. Hybridation sp

L'hybridation de type sp concerne une orbitale s et une orbitale p . Les orbitales hybrides sp possèdent un lobe plus gros que l'autre et s'orientent dans des directions opposées

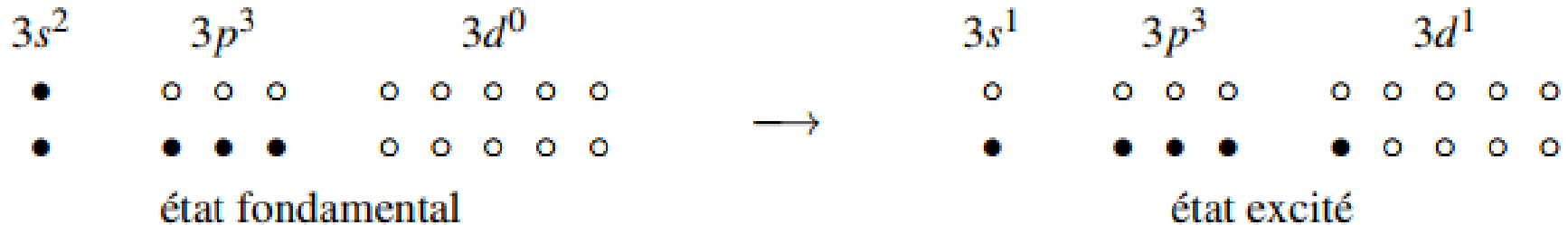
Dans l'acétylène (C_2H_2) deux orbitales p de chaque atome de carbone échappent à l'hybridation. On a, dans ce cas, une hybridation du type sp comportant deux orbitales hybrides σ disposées linéairement et deux orbitales π disposées à angle droit et dont le recouvrement s'effectue latéralement. La molécule d'acétylène présente ainsi une triple liaison.

La molécule formée est donc linéaire dans le cas d'une hybridation du type sp .

4. Autres types d'hybridation

Le phénomène d'hybridation peut également se manifester avec les orbitales d , c'est le cas par exemple du pentachlorure de phosphore PCl_5 .

P ($Z = 15$)




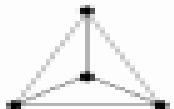
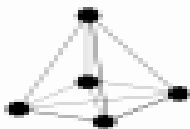
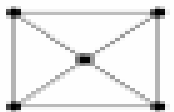
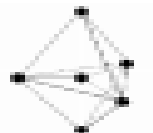
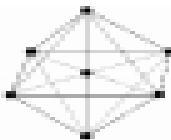
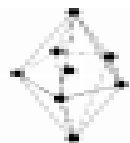
L'hybridation est alors du type sp^3d et la symétrie est celle d'une bipyramide trigonale

On constate, par conséquent, que ce type de raisonnement peut être continu et englober de plus en plus d'orbitales. Il s'agit donc d'un phénomène très fréquent. Notons qu'une excitation électronique n'implique pas nécessairement une hybridation. De même, une hybridation ne nécessite pas forcément une excitation préalable. Ces deux phénomènes sont *a priori* bien distincts.

Le tableau ci-dessous résume les principaux types d'hybridation (liste non exhaustive)

Si l'on considère que les éléments ont tendance à capter huit électrons dans leur couche de valence, on constate donc qu'ils sont susceptibles de former autant de liaisons de covalence qu'ils peuvent fournir d'orbitales partiellement remplies.

Pour les éléments des groupes principaux, le nombre de liaisons est donc limité par le nombre d'électrons ou de vacances dans la coque de valence.

Type d'hybridation	Forme de la molécule		Angle de liaison	Exemple de molécules	
				simple	complexe
sp	linéaire		180°	$BeF_2, HgCl_2, C_2H_2$	$[Ag(CN)_2]^- , [Ag(NH_3)_2]^+$
sp^2	triangle plan		120°	$BF_3, B(CH_3)_3, AlCl_3, C_2H_4$	
sp^3 (sd^3)	tétraèdre		$109^\circ 28'$	$CH_4, CCl_4, ClO_4^-, SiO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, NH_4^+$	$Ni(CO)_4$
(dsp^2)	plan carré		90°		$PtCl_4^{2-}, [Ni(CN)_4]^{2-}, [Pt(NH_3)_4]^{2+}$
sp^3d	bipyramide trigonale		120° et 90°	PCl_5	
sp^3d^2	octaèdre		90°	SF_6	$PtCl_6^{4-}, [Co(NH_3)_6]^{2+}, [Cr(NH_3)_6]^{3+}, [Fe(CN)_6]^{3-}$
sp^3d^3	bipyramide pentagonale		72° et 90°	IF_7	

FIN