

La liaison Chimique

Objectif du cours :

Comprendre le processus de formation d'une liaison chimique et son incidence sur la nature, la géométrie et les propriétés réactives des molécules.

La liaison Chimique

Introduction:

La liaison chimique est une **interaction attractive** entre deux atomes pour former une liaison chimique.

Les liaisons chimiques maintiennent les atomes ensemble pour former **des entités chimiques stables** tel que : les molécules, les ions moléculaires, les cristaux etc...

La formation d'une liaison **dégage de l'énergie**, plus cette énergie est grande, plus la liaison est stable.

- De nombreux modèles existent pour décrire la liaison chimique on peut citer **le schéma de Lewis et la théorie des orbitales moléculaires.**
- La théorie de la liaison chimique doit rendre compte de la géométrie et les propriétés réactives des molécules .
- On distingue deux grands types de liaisons, **les liaisons localisées et les liaisons délocalisées.**

Les différents types de liaisons:

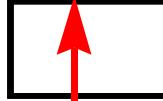
- - La Liaison covalente **simple** et **multiple**
- - La Liaison covalente **polarisée**
- - Liaison covalente de **coordination ou dative**
- - La Liaison **ionique**
- - La liaison **métallique**
- - Les liaisons **Inter –moléculaires.**

A. La liaison Localisée

- **1) La liaison covalente simple :** est une liaison entre deux atomes possédant des électronégativité identiques.
- **1.1) Le schéma de Lewis :** C'est la mise en commun de l'électron célibataire de chaque atome pour former une liaison. On représente la liaison par un trait entre les deux atomes.



Exemples: H₂, F₂, O₂, N₂ ...

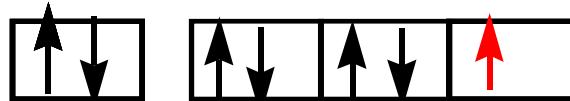
- **1.2)La Liaison covalente simple: H₂**
- ${}_1\text{H} : 1\text{s}^1 :$ 

Chaque atome d'hydrogène met en commun son **électron célibataire** avec l'autre atome d'hydrogène pour former la liaison H-H. Chaque atome sature sa couche externe pour avoir la couche externe d'un gaz rare (He). Il respecte la règle de Duet.



• 1.3) Liaison covalente simple: F₂

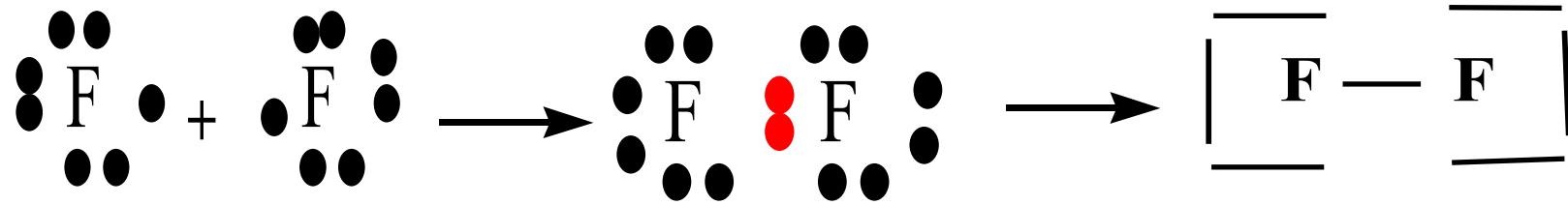
₉F : 1s² 2s² 2p⁵



→ 7 é de valence:

Chaque atome du fluor (**F**) met en commun son **électron célibataire** avec celui de l'autre atome du fluor pour former la liaison F-F.

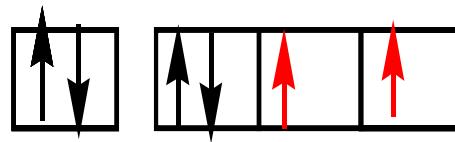
Les autres électrons de valence forment sur chaque atome de Fluor (**F**) des doublets non liants.



Chaque atome de fluor (**F**) tend à s'entourer de 8 électrons pour saturer sa couche externe comme un gaz rare (Ne). On dit qu'il respecte la règle de l'**Octet**.

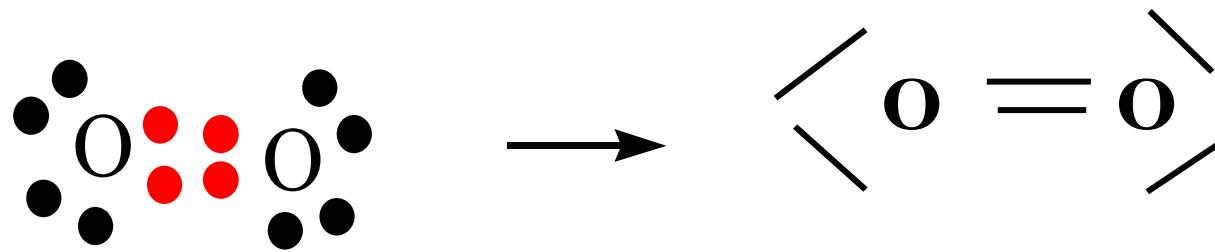
1.4) Liaison covalentes multiples: O₂

₈O : 1s² 2s² 2p⁴



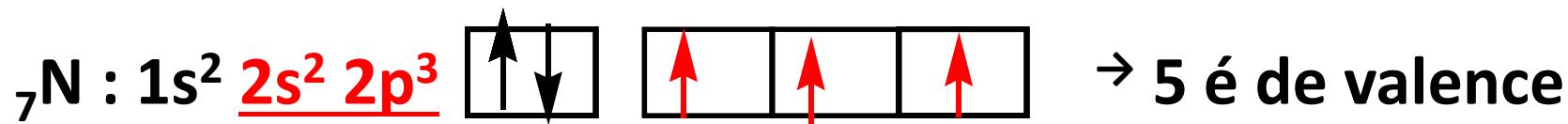
→ 6 é de valence

Chaque atome d'oxygène va mettre en commun ces deux **électrons célibataires** avec l'autre atome d'oxygène pour former une double liaison : (O=O). Les autres électrons de valence vont former des doublets non liants sur chaque atome d'oxygène.

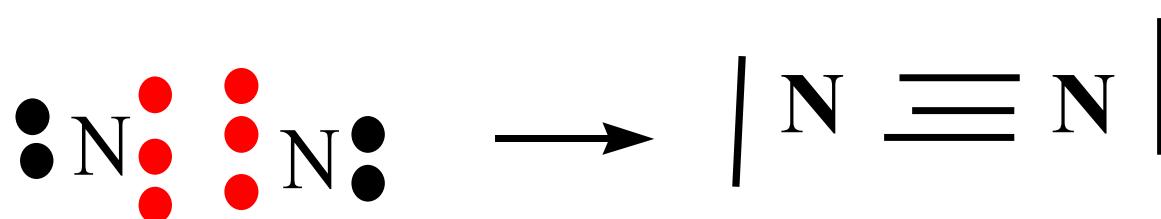


Chaque atome d'oxygène (O) tend à s'entourer de 8 électrons pour saturer sa couche externe comme un gaz rare (Ne). On dit qu'il respecte la règle de l'Octet.

1.5) Liaison covalente multiple: N₂



Chaque atome d'azote(N) va mettre en commun ces trois électrons célibataires avec l'autre atome d'azote pour former une triple liaison : (N≡N). Les deux électrons de valence restant sur chaque atome d'azote vont former un doublet non liant sur chaque atome.

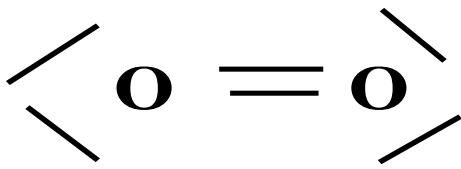


Chaque atome d'azote(N) tend à s'entourer de 8 électrons pour saturer sa couche externe comme un gaz rare (Ne). On dit qu'il respecte la règle de l'Octet.

1.6) Nature des liaisons covalentes multiples:

Exemples:

Le dioxyde O₂:



nature des liaisons : **1σ et 1π**

La molécule de N₂ :



nature des liaisons : **1σ et 2π**

2) Liaison covalente polarisée:

- Lorsque les atomes de la liaison A-B possèdent des électronégativités différentes, on observe un déplacement du nuage électronique de l'atome **le moins électronégatif** supposé **(A)** vers l'atome **le plus électronégatif** supposé **(B)**. Ils y a apparition de charges partielles sur les deux atomes



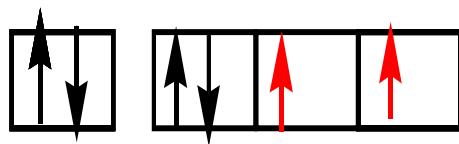
- La liaison A-B dans ce cas est une **liaison covalente polarisée**.

Exemple : Dans la molécule de HCl, l'atome de chlore (Cl) est plus électronégatif que celui de l'hydrogène (H) donc :

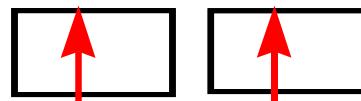


2.1) Molécule polyatomique : Exemple : H₂O

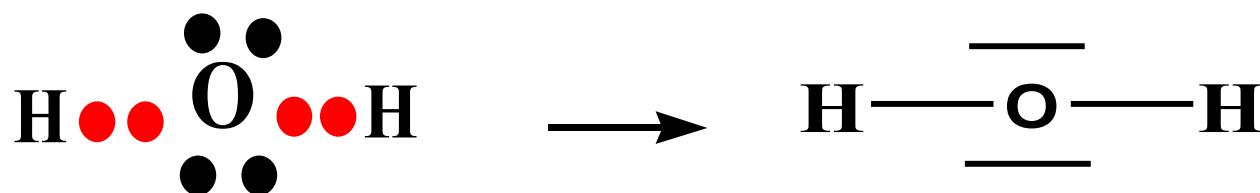
₈O : 1s² 2s² 2p⁴ :



₁H : 1s¹ :



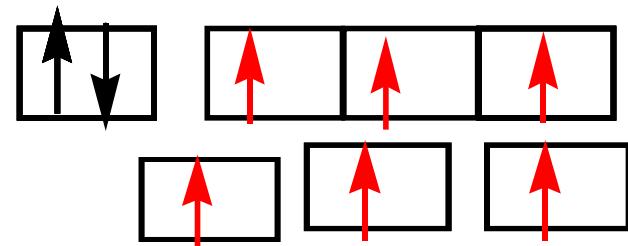
Les **électrons célibataires** de l'atome d'oxygène vont se mettre en commun avec les électrons des deux atomes d'hydrogène pour former la molécule de H₂O. Les autres électrons de valence de l'atome d'oxygène vont former des **doublets non liants** sur l'atome d'oxygène.



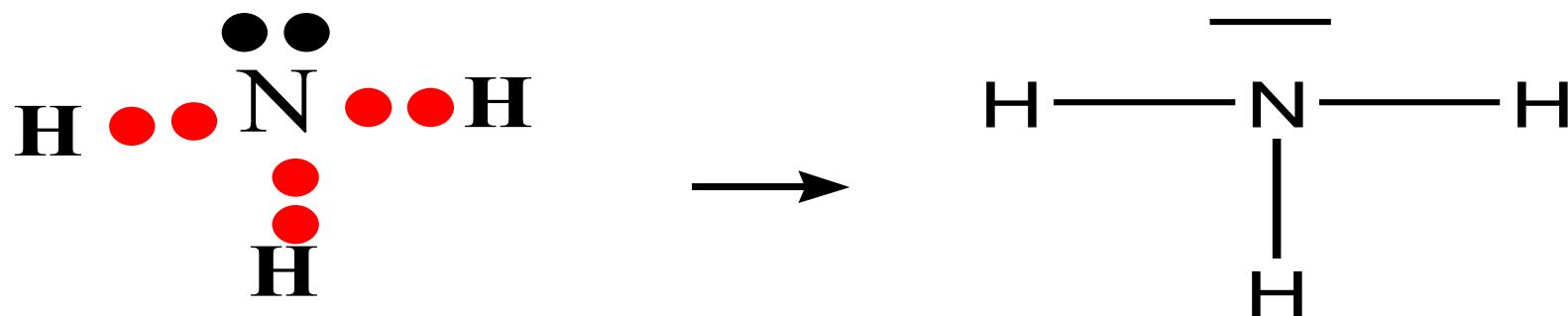
2.1) Molécule polyatomique: Exemple : NH₃

₇N : 1s² 2s² 2p³ → 5 é de valence

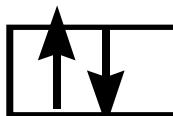
₁H : 1s¹



Les **électrons célibataires** de l'atome d'azote vont se mettre en commun avec les **électrons** des trois atomes d'hydrogène pour former la molécule de NH₃. Les deux électrons de valence restant de l'atome d'azote vont former un **doublet non liant** sur l'atome d'azote.

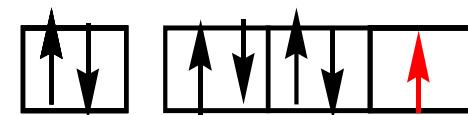
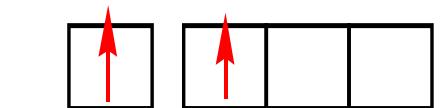


- *Exceptions à la règle de l'octet:
- Pour les éléments de la 2^{ème} période la règle de l'octet est pratiquement respectée sauf pour le beryllium dans BeCl_2 et le bore dans le BH_3 .

- BeCl_2 : ${}_4\text{Be} : 1s^2 \underline{2s^2} \rightarrow$  état fondamentale

- ==> le Béryllium à l'état fondamentale ne peut former de liaison. Il passe donc à un état excité appelé état de valence (un électron de la sous couche 2s par excitation passe dans la sous couche 2p).

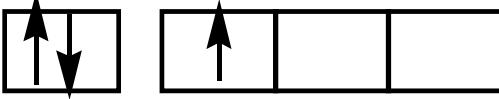
- état de valence $\rightarrow {}_4\text{Be}^* : 1s^2 \underline{2s^1} \underline{2p^1} \rightarrow$
 ${}_{17}\text{Cl} : \dots \underline{3s^2} \underline{3p^5} \rightarrow$



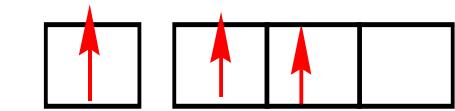
- Le Be va mettre ces deux électrons célibataires en commun avec l'électron célibataire de chaque atome du Chlore(Cl) pour former la molécule BeCl_2 .

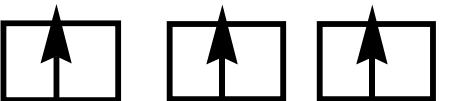


Le béryllium(Be) présente deux lacunes électroniques (2 cases vides), ne respecte pas donc la règle d'Octet, il est entouré de 4é au lieu de 8é.

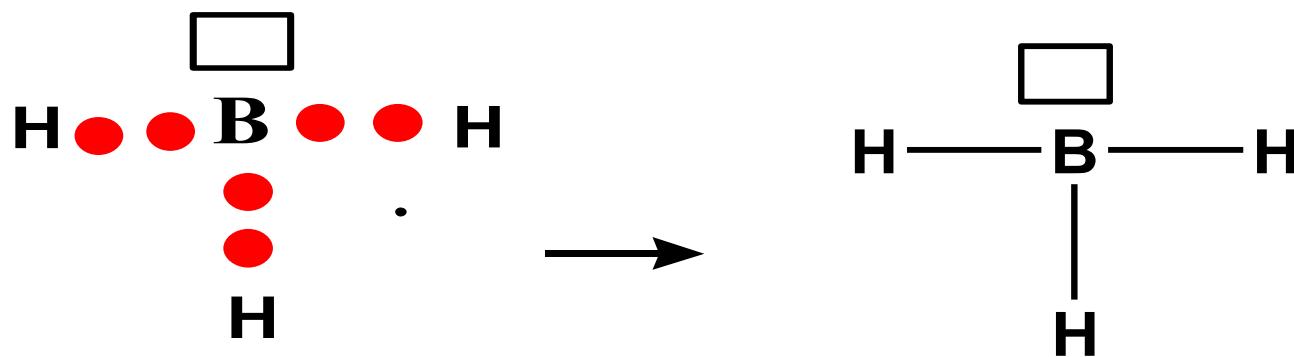
- BH_3 : ${}^5\text{B} : 1s^2 \underline{2s^2} \underline{2p^1}$ → 

état fondamentale
- ==> le bore à l'état fondamentale ne peut former qu'une seule liaison. Il passe à l'état de valence (un électron de la sous couche **2s** par excitation passe dans la sous couche **2p**).

- état de valence → ${}^5\text{B}^* : 1s^2 \underline{\underline{2s^1}} \underline{\underline{2p^2}}$ → 

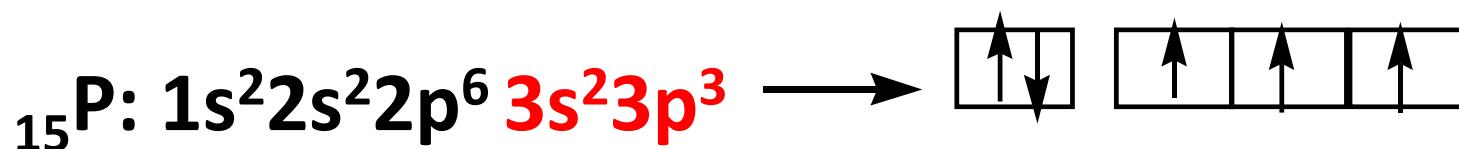
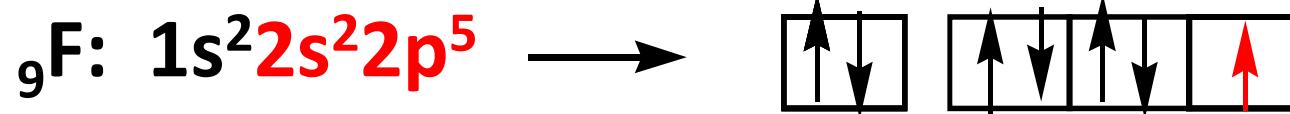
 ${}^1\text{H} : 1s^1$ 

- Le bore(B) va mettre ces trois électrons célibataires en commun avec les électrons célibataires des trois atomes d'hydrogène(H) pour former la molécule BH_3 .



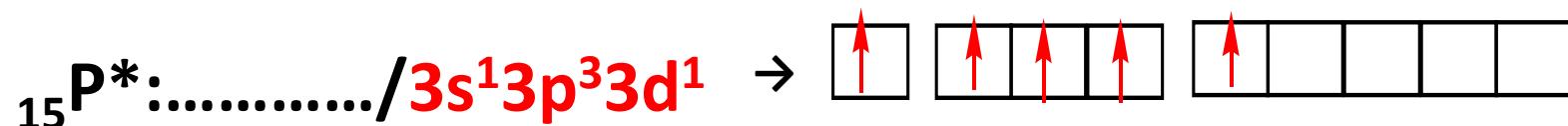
- Le bore (B) présente une lacune électronique (1case vide), ne respecte pas la règle d'octet, il est entouré de 6é au lieu de 8é.

- Pour les autres éléments de la classification périodique des éléments la règle de l'octet n'est pas toujours respectée.
- Exemple: **Hypervalence** du phosphore(P) dans le PF_5

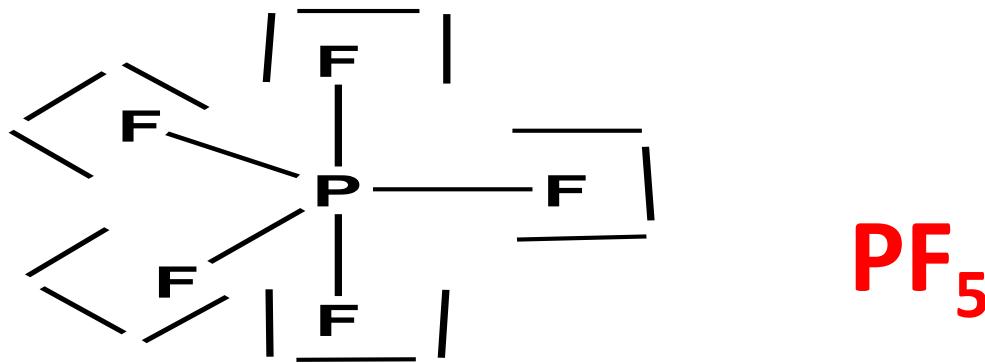


A l'état fondamental le phosphore (P) présente trois électrons célibataires, donc pour former la molécule PF_5 un électron de la sous couche $3s$ est excité et passe dans la sous- couche $3d$.(La 3^{ème} couche contient $3s, 3p$ et $3d$).

Le phosphore(P) va présenté alors 5 électrons célibataires dans sa couche externe:



Chaque électron du phosphore forme une liaison avec l'électron célibataire du Fluor.



Le phosphore (P) ne respecte pas la règle d'octet , il est entouré de 10é au lieu de 8é , on dit que le phosphore est à l'état d'hypervalence.

- Etat de valence du carbone :
- ${}_6C$: $1S^2 \underline{2S^2} 2P^2$ état fondamental: 

• A l'état fondamental le carbone ne peut faire que 2 liaisons. Or le carbone en général est tétravalent il forme 4 liaisons, il passe à l'état de valence (**état excité**).

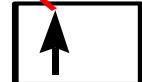
- ${}_6C^*$: $1S^2 2S^1 2P^3$ état de valence : 

Exemple: Ethène: C_2H_4

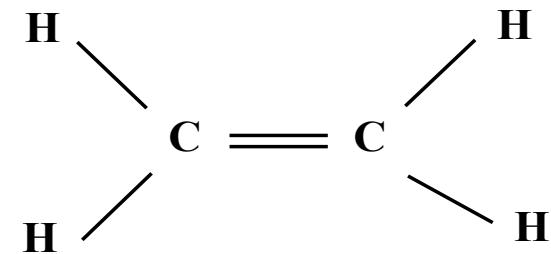
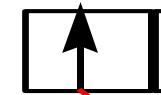
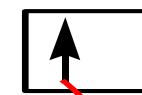
H: 1S¹ :



₆C*: 1S²2S¹2P³ :



₆C*: 1S²2S¹2P³ :

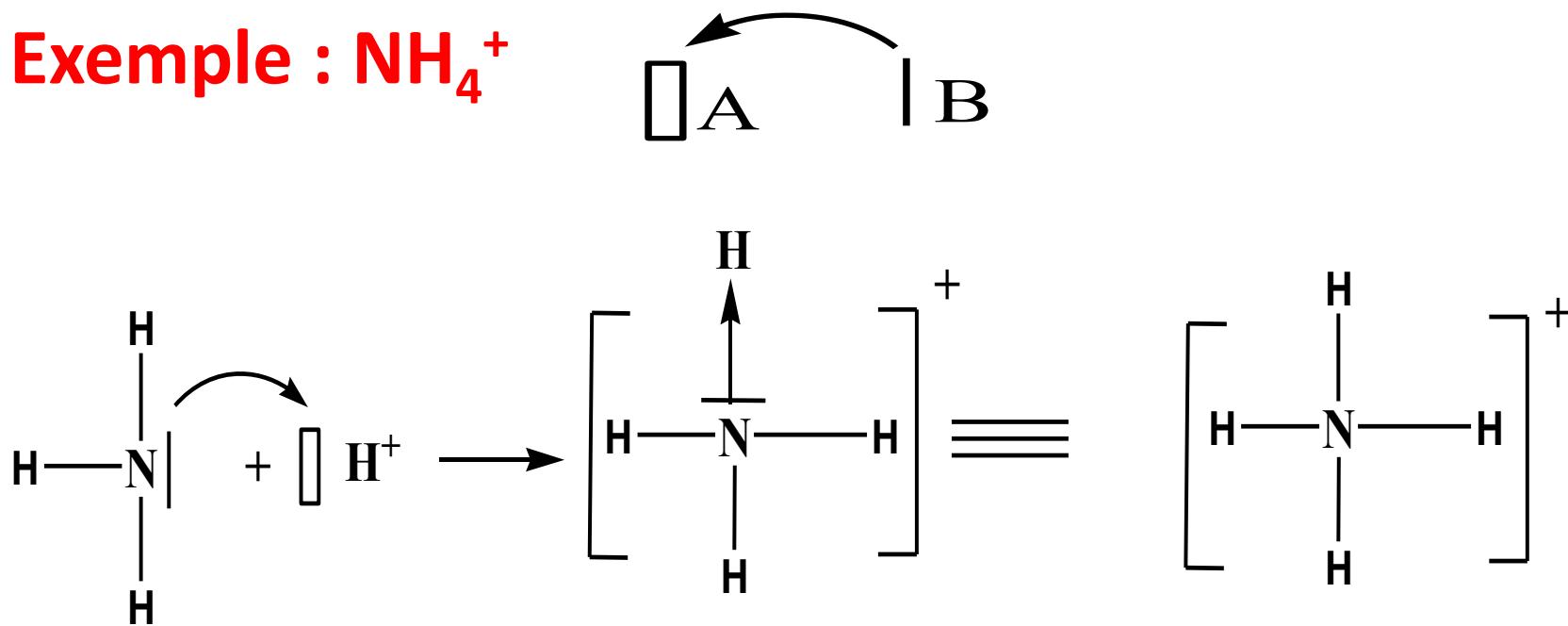


Chaque atome de carbone forme 4 liaisons : 3 σ et 1 π

3) Liaison covalente de coordination ou dative :

- C'est la mise en commun d'électrons entre un atome **B** qui possède **un doublet non liant** et un autre atome **A** qui possède **une lacune électronique (case vide)**:

Exemple : NH_4^+



L'azote a en effet fonctionné comme un **donneur** et a perdu un électron.

4) Notion du moment dipolaire :

- Dans une liaison covalente polarisée, la molécule **AB** se présente sous la forme d'un dipôle, il y a présence d'un moment dipolaire noté : $\vec{\mu}_{AB}$
 $A-B \Rightarrow {}^{+\delta}A-B^{-\delta} \Rightarrow \vec{\mu}_{AB}$
- Par définition $\mu_{AB} = q \cdot d = | \delta.e | \cdot d$
- On exprime couramment le moment dipolaire en Debye :
 $1 D = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ c.m}$
- Le moment dipolaire d'une molécule est la grandeur reflétant sa polarité.

*Pourcentage du caractère ionique partiel :

- La liaison **covalente polarisée** prend un caractère ionique partiel qu'il faut calculer.
- Le pourcentage de caractère ionique d'une liaison **A–B** est lié à la valeur de δ (charge partielle portée par chaque atome).
 - Si $\delta = 0$ la liaison est covalente à 100%
 - Si $0 < \delta < 1$ la liaison est covalente polarisée
 - Si $\delta = 1$ la liaison est ionique à 100%

- (% ionique) = [μ réel / μ ionique] x 100
- μ réel = moment dipolaire réel : μ expérimental
- μ réel = q .d = | $\delta.e$ | .d
- μ ionique ==>moment ionique : dans ce cas la liaison est supposé ionique.
 μ ionique = leI.d

Exemple: La distance entre les deux atomes de HCl est égale à 1,26 Å . Le moment dipolaire expérimental de HCl est égal à 1,08 D. Calculer le caractère ionique partiel de la liaison de H-Cl .

Réponse: On donne μ réel, on calcul μ ionique :

$$\mu \text{ ionique} = IeI.d = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 1,29 \cdot 10^{-10} = 20,16 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$$

$$1D = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$$

$$\mu \text{ ionique} = 60,54 \text{ D}$$

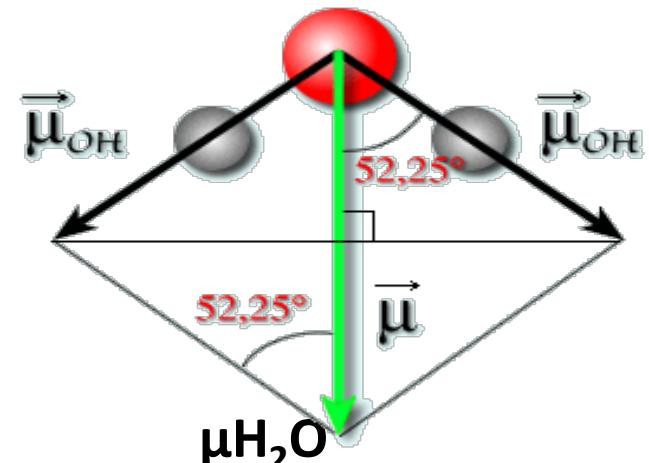
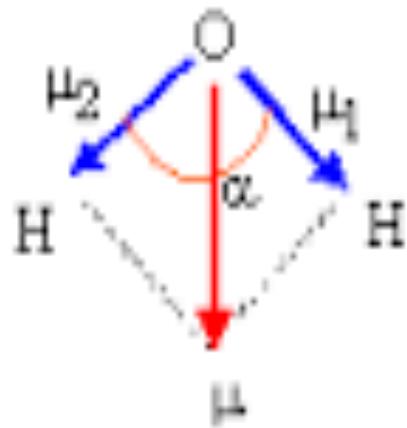
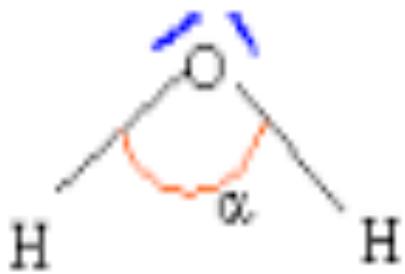
$$\Rightarrow (\% \text{ ionique}) = [\mu \text{ réel} / \mu \text{ ionique}] \times 100$$

$$= (1,08 / 60,54) \cdot 100 = 17,8 \%$$

(la liaison H-Cl est ionique seulement à 17,8 % , le reste 82,2% est covalent).

- Cas de molécules polyatomiques:

- Exemple : H_2O



- $\alpha = 105^\circ$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}/2$$

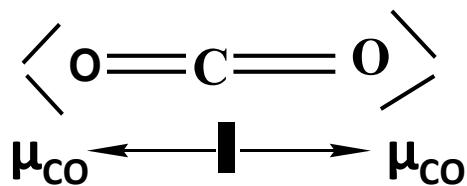
- $\frac{\cos \alpha/2}{\mu_{\text{OH}}} \Rightarrow \mu_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \mu_{\text{OH}} \cos \alpha/2$

uel.unisciel.fr

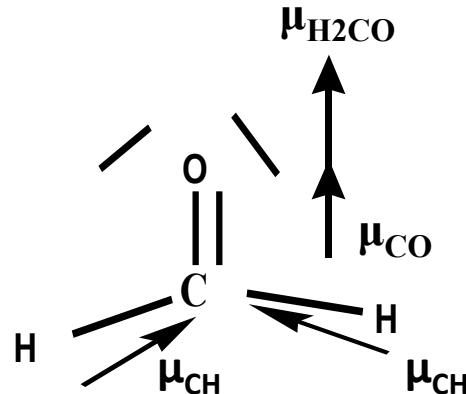
- $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 1,54 \cdot \cos 52,25 = 1,87 \text{ D}$

Exercice d'application : Parmi les molécules suivantes, déterminez lesquelles sont polaires : CO_2 , H_2CO

Réponse :



$$\mu_{\text{CO}_2} = \sum \mu_{\text{CO}} = 0 \implies \text{molécule non polaire}$$



$$\mu_{\text{H}_2\text{CO}} = \mu_{\text{CO}} + \sum \mu_{\text{CH}} \neq 0 \implies \text{molécule polaire.}$$

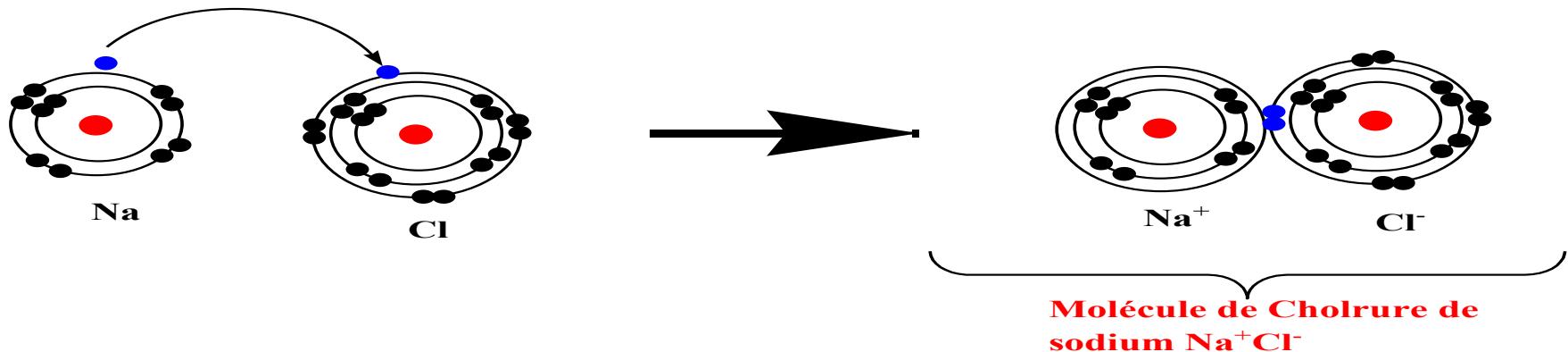
5) La Liaison ionique :

- Une liaison ionique est un type de liaison chimique qui peut être formé par deux atomes possédant une grande différence d'électronégativités, l'atome le plus électronégatif dans notre cas l'atome **(B)** arrache l'électron de l'atome le moins électronégatif dans notre cas l'atome **(A)**.



- Ils se forment alors des ions **A⁺** et **B⁻** qui se lie par attraction électrostatique.
- La liaison ionique se forme généralement entre les atomes métalliques et les atomes non métalliques.

- Exemple : NaCl : chlorure de sodium : sel de cuisine :
- Le chlore (Cl) est plus électronégatif que le sodium (Na) :
- $_{11}\text{Na}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 \rightarrow$ métal alcalin : perd un électron \rightarrow
 $\text{Na}^+ : 1s^2 2s^2 2p^6$
- $_{17}\text{Cl}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 \rightarrow$ halogène : gagne un électron \rightarrow
 $\text{Cl}^- : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
- $\text{Na} + \text{Cl} \rightarrow \text{Na}^+\text{Cl}^-$
- Les ions Na^+ et Cl^- s'attirent, s'empilent et forment des cristaux grâce à la liaison ionique. Son nom chimique est



2. Théorie des orbitales moléculaires :

- Les orbitales moléculaires se forment par combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO). On aura le même concept que les pour les atomes. On remplace les orbitales atomiques dans les atomes par les orbitales moléculaires dans les molécules.
- L'état de l'électron dans la molécule sera décrit par les orbitales moléculaires (OM).
- En règle générale, la répulsion des électrons de la molécule dans les orbitales moléculaires suit les mêmes règles que celles des orbitales atomique. – règle de stabilité -Principe de Pauli et règle de Hund.

- Les OM sont obtenues par la combinaison linéaire des orbitales atomiques qui possèdent :
 - –les mêmes énergies ou des énergies voisines
 - –la même symétrie
- –La combinaison de deux OA de deux atomes donne deux OM moléculaire : 1OM liante et 1OM antiliante. (ns)
- –La combinaison de trois OA de deux atomes donne six OM moléculaire : 3 OM liante et 3OM antiliantes. (np)

2-1 : Les Molécules Homonucléaires :

Les Molécules Homonucléaires sont des molécules formées de même atomes (H₂ , C₂, N₂ , O₂ etc...)

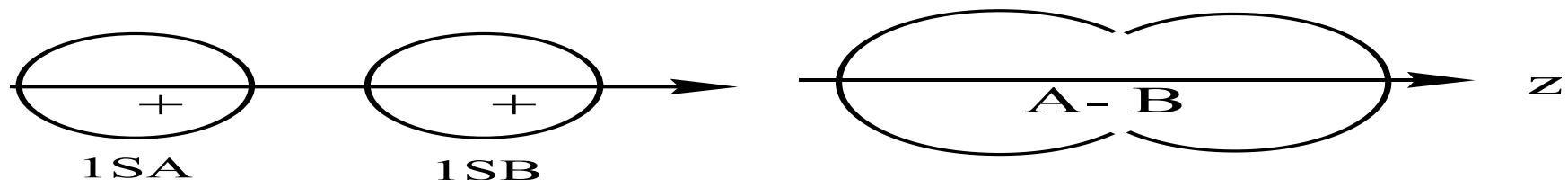
a) Combinaison linéaire des OA 1S_A et 1S_B : Formation de la liaison sigma (σ) par recouvrement axial des 2 OA. (Exemple molécule de H₂).

L'atome d'H_A est décrit par une orbital atomique 1s_A et l'atome d'H_B est décrit par une orbital atomique 1s_B. Les deux électrons de la molécule H₂ seront décrits par les orbitales moléculaires qui sont la combinaison linéaire des orbitales atomiques 1s_A et 1s_B:

$\sigma_{1s} = N(1s_A + 1s_B)$ orbitale moléculaire liante

$\sigma^*_{1s} = N(1s_A - 1s_B)$ orbitale moléculaire antiliante

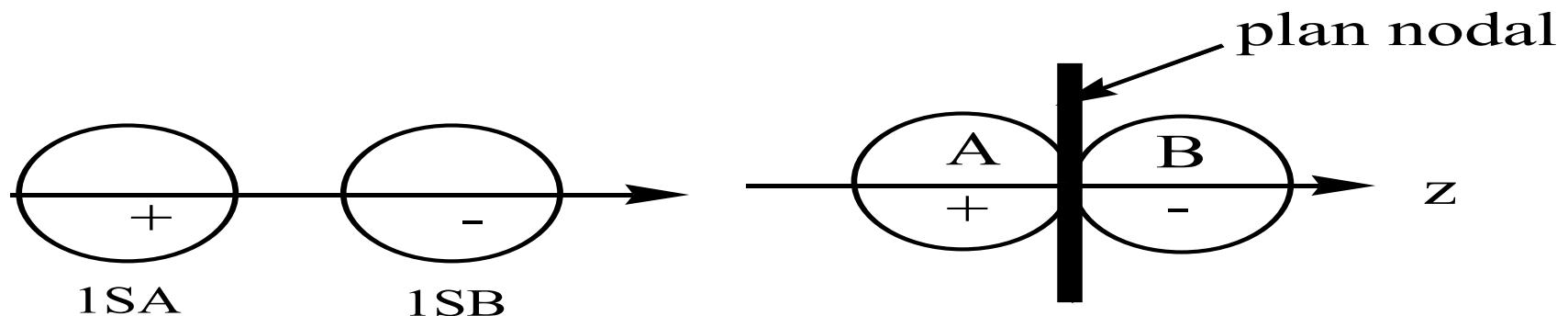
*Formation de l'Orbitale Moléculaire liante (σ_{1s})



$$\sigma_{1s} = N(1s_A + 1s_B)$$

Orbitale Moléculaire liante σ_{1s}

*Formation de l'Orbitale Moléculaire antiliante (σ^*_{1s})



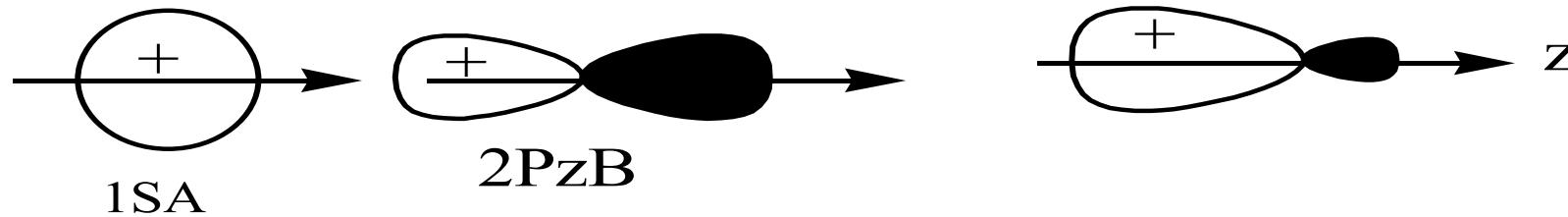
$$\sigma^*_{1s} = N(1s_A - 1s_B)$$

Orbitale Moléculaire antiliante σ^*_{1s}

b) Combinaison linéaire des OA $1S_A$ et $2p_zB$.

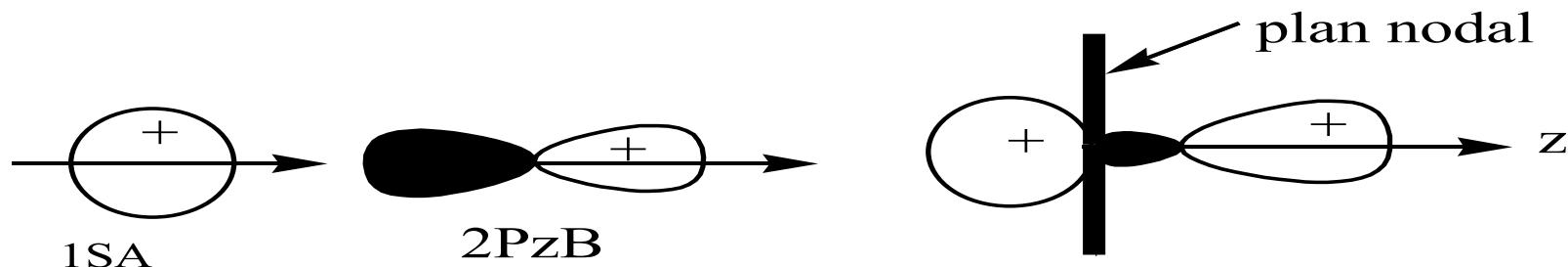
Formation de la liaison sigma (σ) par recouvrement axial des 2 OA.

*Formation de l'OM liante (σ_{sp})



Orbitale Moléculaire liante σ_{sp}

*Formation de l'OM antiliante (σ^*_{sp})

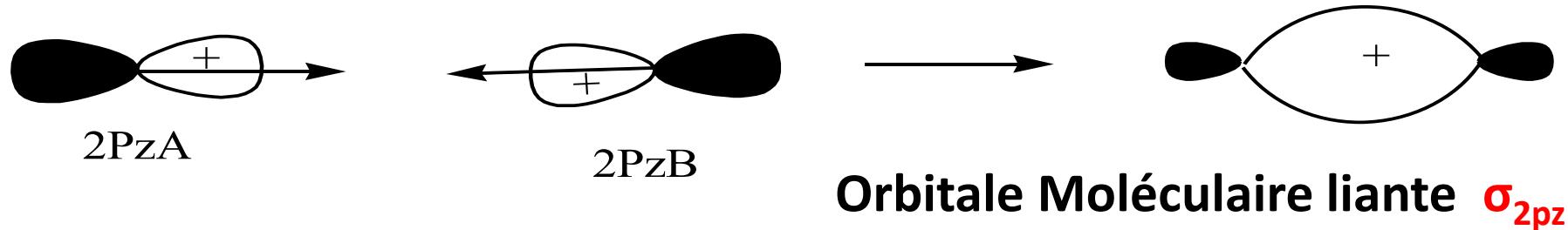


Orbitale Moléculaire antiliante σ^*_{sp}

c) Combinaison linéaire des OA : $2p_{zA}$ et $2p_{zB}$.

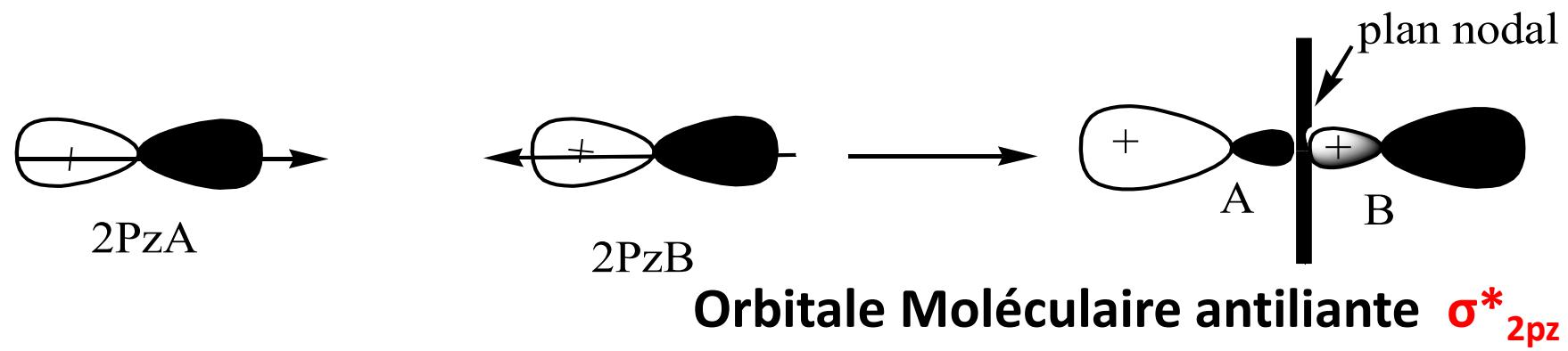
Formation de la liaison sigma(σ) par recouvrement axial des 2 OA.
(Exemple molécule AB).

*Formation de l'OM liante σ_{2p_z}



$$\sigma_{2p_z} = N_1(2p_{zA} + 2p_{zB})$$

*Formation de l'OM antiliante $\sigma^*_{2p_z}$

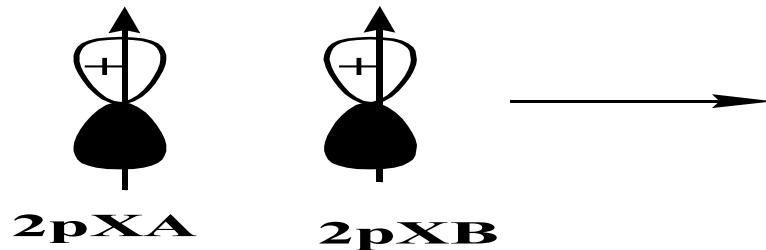


$$\sigma^*_{2p_z} = N'_1(2p_{zA} - 2p_{zB})$$

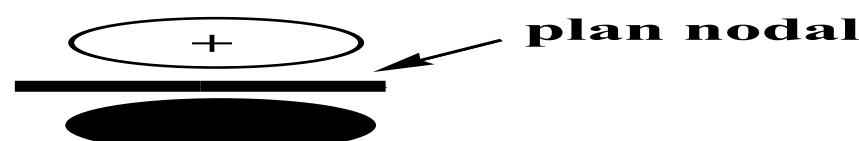
d) Combinaison linéaire des OA $2(p_{xA}, p_{yA})$ et $2(p_{xB}, p_{yB})$.

Formation de la liaison (π) par recouvrement latéral des 2 OA.
(Exemple O₂ ; C₂ ; N₂ etc...)

* Formation de l'OM liante:

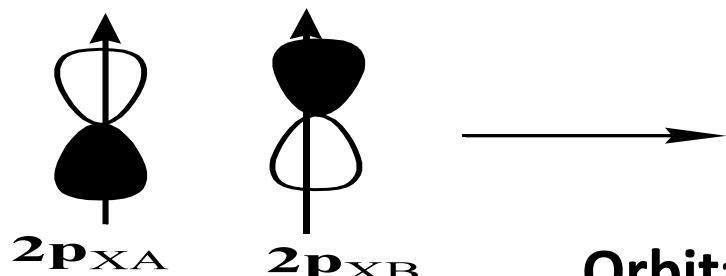


$$2\pi_x = N_2(2p_{xA} + 2p_{xB})$$



Orbitale Moléculaire liante $2\pi_x$ ou $2\pi_y$

* Formation de l'OM antiliante: $2\pi^*_x$ ou $2\pi^*_y$



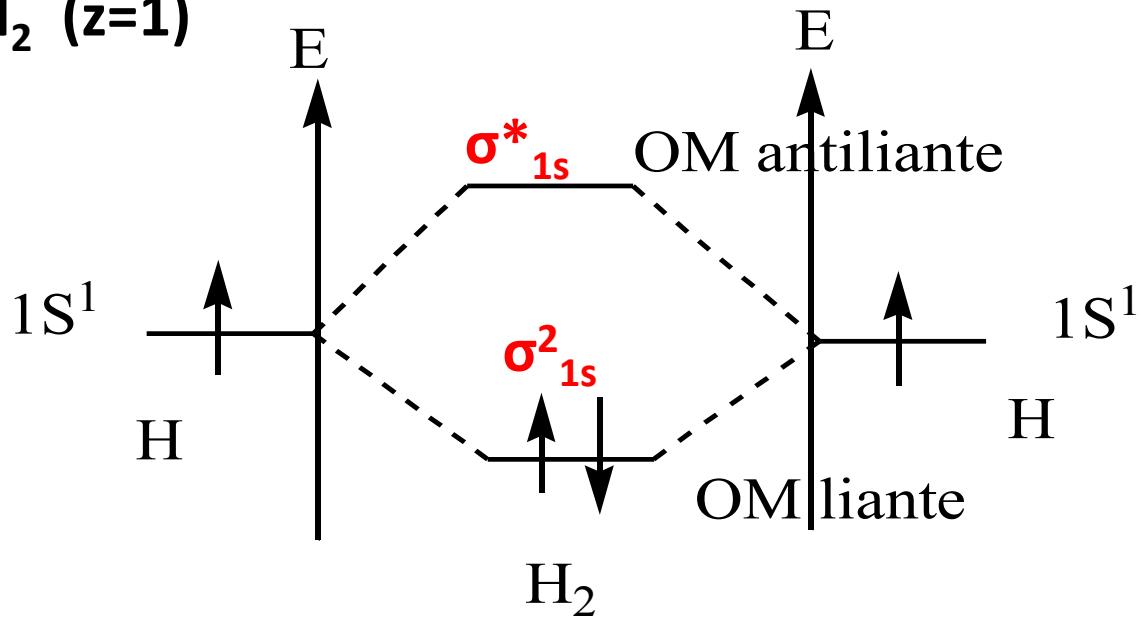
$$2\pi^*_x = N'_2(2p_{xA} - 2p_{xB})$$



Orbitale Moléculaire antiliante $2\pi^*_x$ ou $2\pi^*_y$

e) Les diagrammes énergétiques des molécules homonucléaires :

* Molécule d' H_2 ($z=1$)

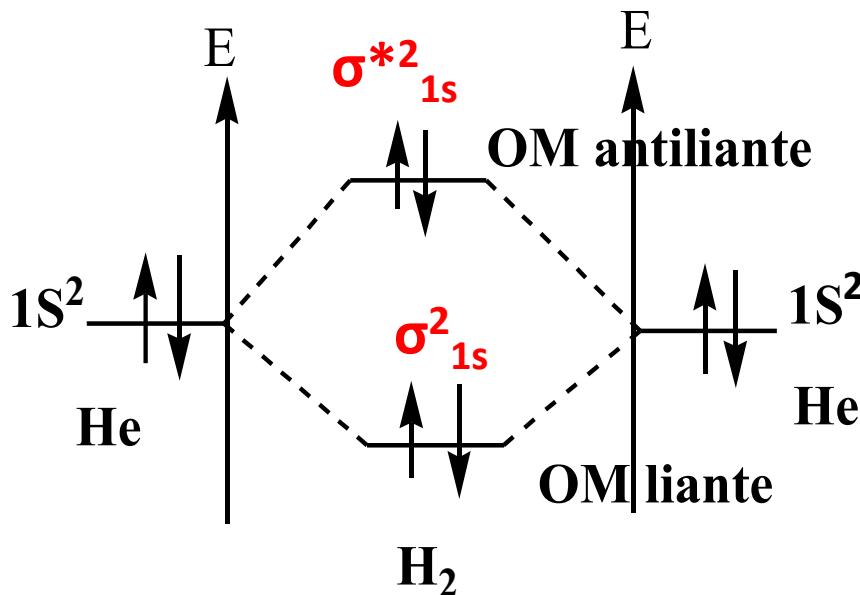


1- Configuration électronique de H_2 : σ^2_{1s}

2-ordre de liaison = Nbre des é des OM liantes - Nbre des é des OM antiliantes / 2 = $2-0/2 = 1$ (1 liaison H-H).

3-Propriétés magnétique : la molécule H_2 ne présente pas d'é célibataire donc elle est diamagnétique.

* Molécule d' He_2 ($z=2$)



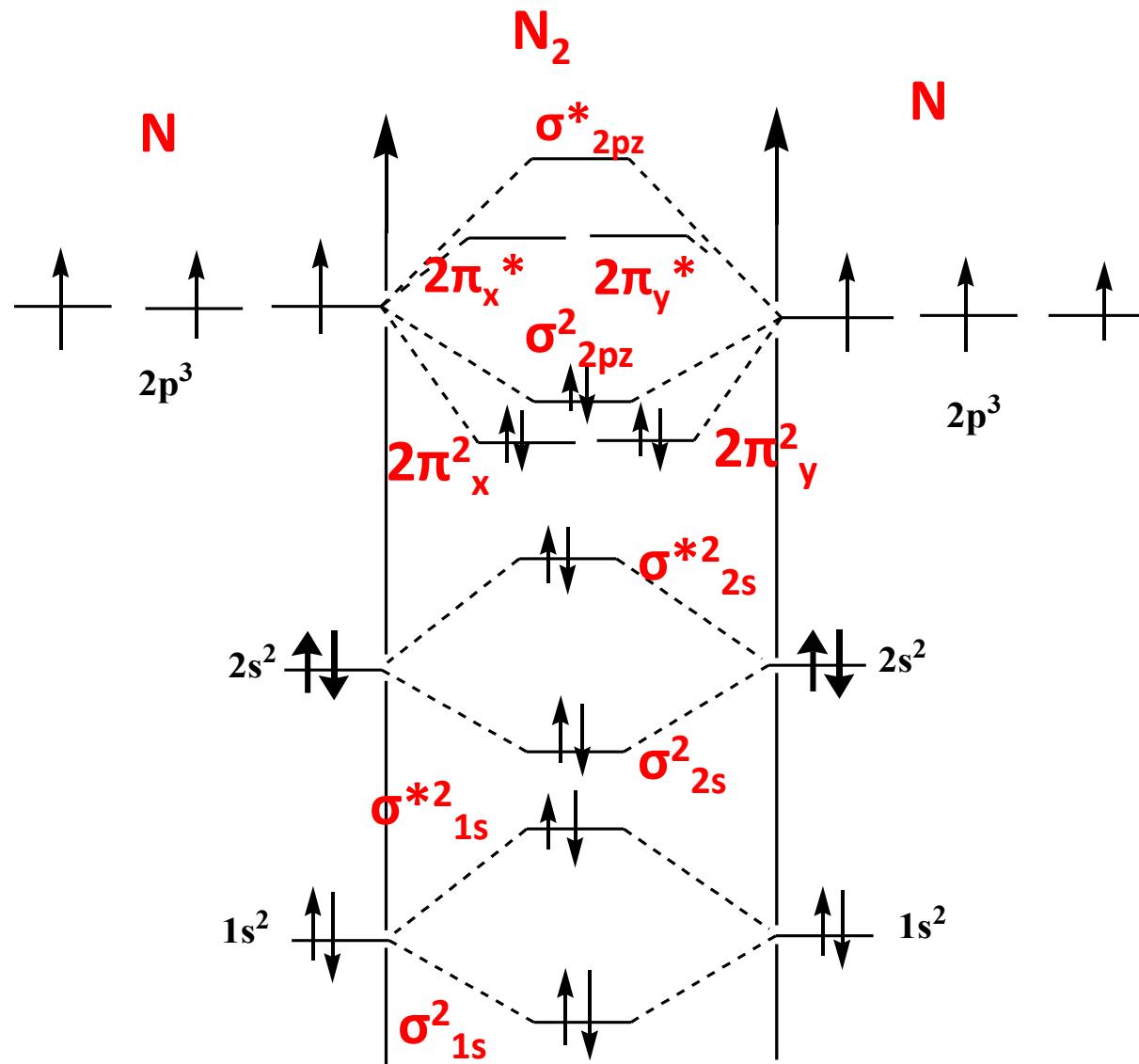
1- Configuration électronique de He_2 : $\sigma^2_{1s} \sigma^{*2}_{1s}$

2-ordre de liaison = Nbre des é des OM liantes - Nbre des é des OM antiliantes / 2 = $2-2/2 = 0$. La molécule de He_2 n'existe pas

3-Propriétés magnétique : la molécule He_2 si elle existe ne présente pas d'é célibataire donc elle sera diamagnétique.

***) Molécules légères : (Z < 8)**

Exemples : molécules légères (B₂ , C₂ , N₂)



Remarque : Dans les molécules légères ($Z<8$), la différence de niveau d'énergie entre les OM σ_{2pz} et σ^*_{2s} est assez faible, les électrons ont tendance à occuper la même zone de l'espace ils se repoussent, il en résulte une augmentation de l'énergie de l'OM σ_{2pz} par rapport aux OM $2\pi_x$ et $2\pi_y$.

1. Configuration électronique de N₂:

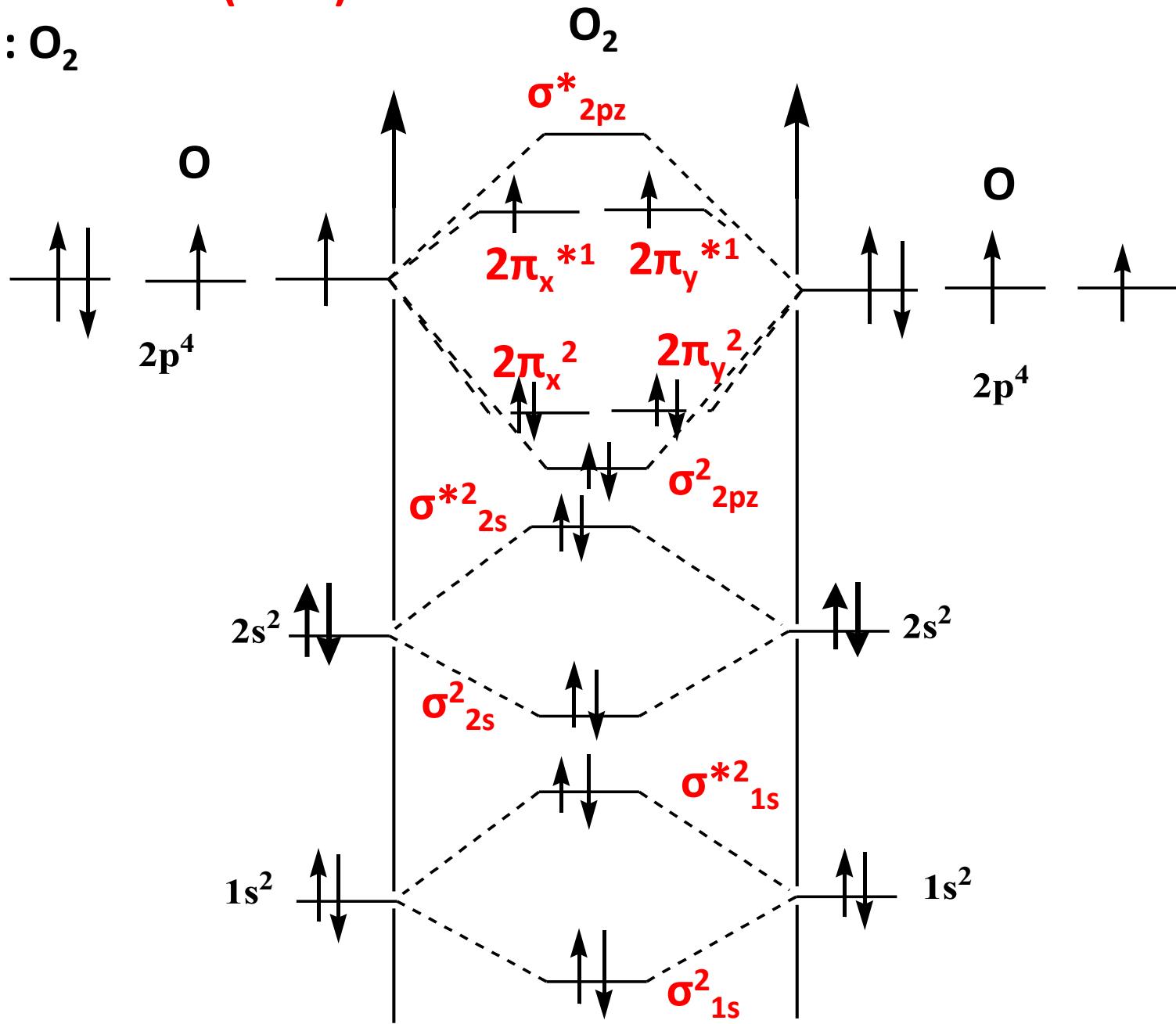


2. Indice de liaison : (10 – 4) / 2 = 3 → il ya 3 liaisons (1 liaison σ + 2 liaison π)

3. Propriétés magnétique : N₂ est Diamagnétique (absence d'é célibataire).

*) Molécule lourde: ($Z \geq 8$)

Exemple : O_2



Remarque : Dans les molécules lourdes ($Z \geq 8$), la différence de niveau d'énergie entre les OM σ_{2pz} et σ^*_{2s} est assez grande les électrons n'ont pas tendance à occuper la même zone de l'espace , ils ne se repoussent pas, il n'en résulte pas une augmentation de l'énergie de l'OM σ_{2pz} par rapport aux OM $2\pi_x$ et $2\pi_y$.

1. Configuration électronique de O₂:



2. Indice de liaison : (10 – 6) / 2 = 2 → il ya 2 liaisons
(1 liaison σ + 1 liaison π)

3. Propriétés magnétique : O₂ est paramagnétique
(présence de 2 électrons célibataires).

2-2. Molécules Hétéronucléaire :

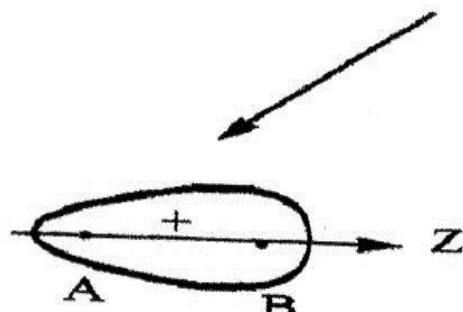
Molécules formées d'atomes différents ayant des électronégativités différentes.

- Recouvrement des OA d'une molécule AB formées par deux atomes différents :**

On suppose que B est plus électronégatif que A.

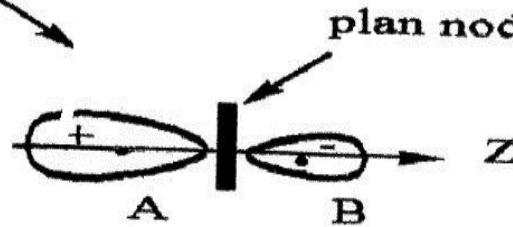
« L'électronégativité est la capacité d'un atome d'attirer une partie ou la charge totale de l'autre atome »

2 orbitales s



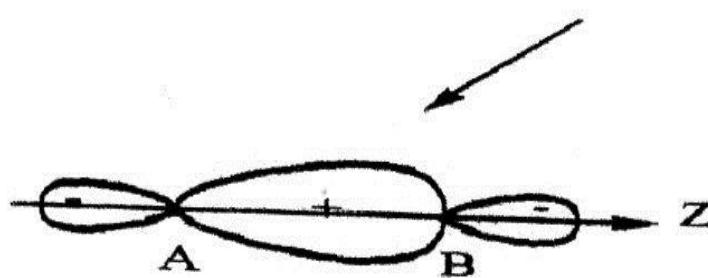
OM liantes σ_{ns}

plan nodal



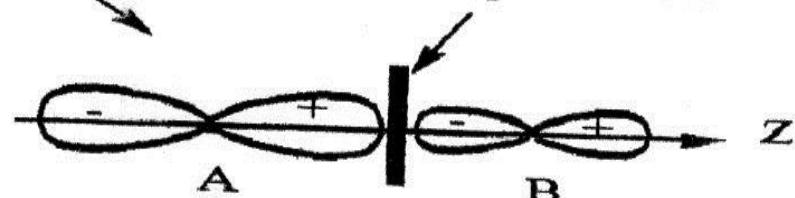
OM antiliantes σ^*_{ns}

2 orbitales p_z



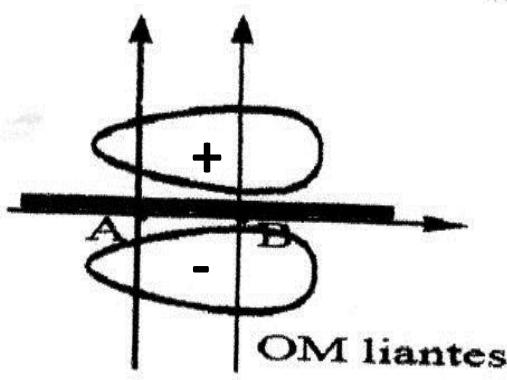
OM liantes σ_{npz}

plan nodal

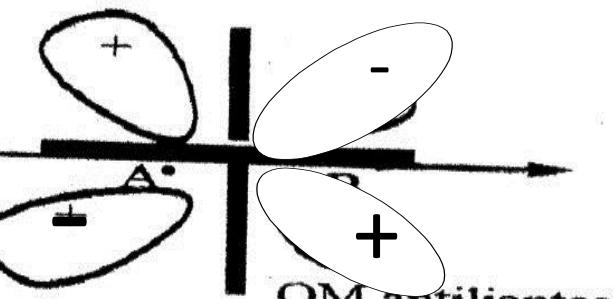


OM antiliantes σ^*_{npz}

2 orbitales p_x ou p_y



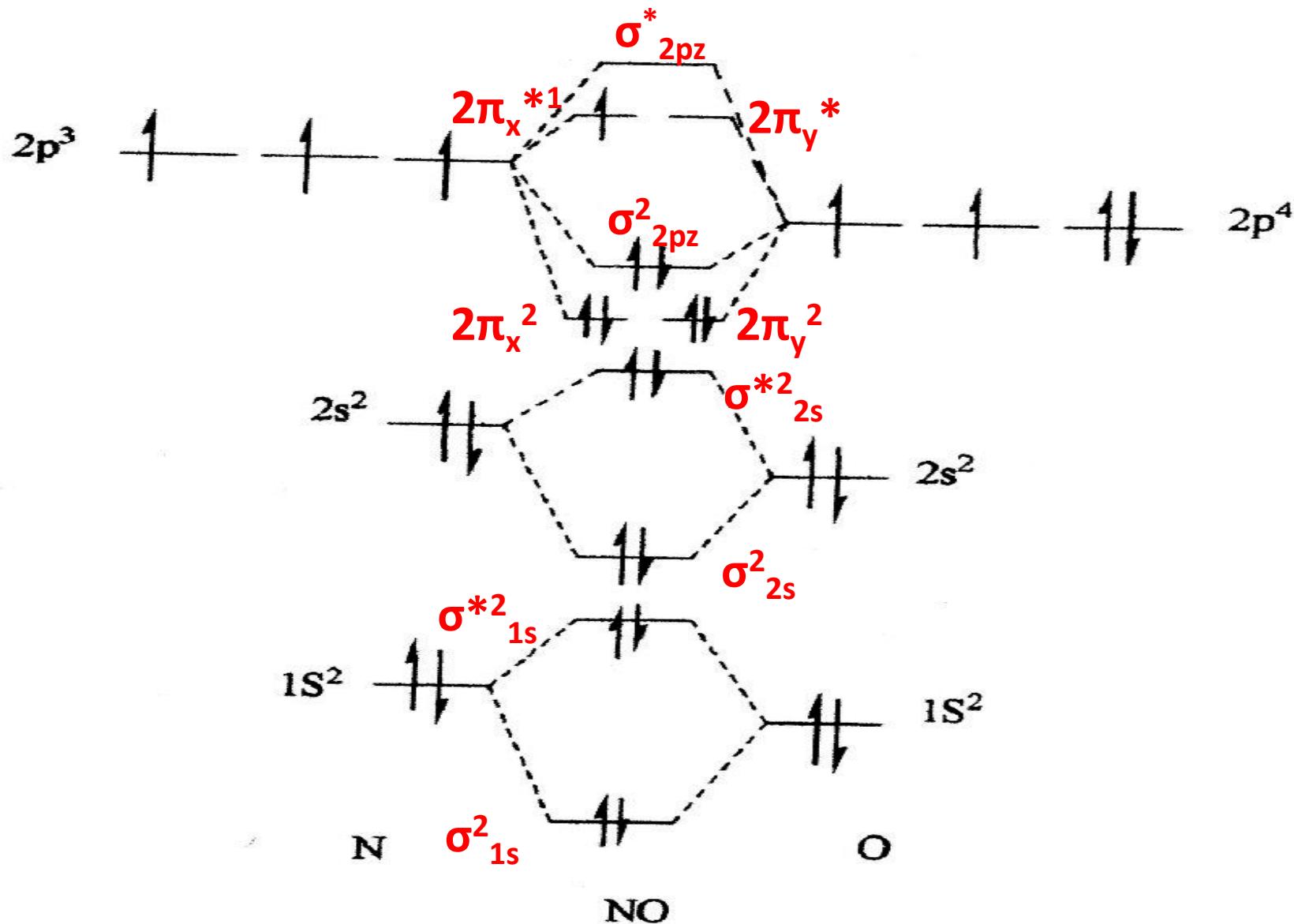
π_x ou π_y



π^*x ou π^*y

OM antiliantes

Exemple : molécule NO : O(Z=8) est plus électronégatif que N(Z=7).



- Remarque : Dans les molécules hétéronucléaires l'atome le plus électronégatif (O) est plus chargé que celui de (N), le niveau d'énergie des OA de (O) sont plus basse que celles de (N). L'énergie de l'**OM σ_{2pz}** devient supérieure aux niveaux des énergies $2\pi_x$ et $2\pi_y$.

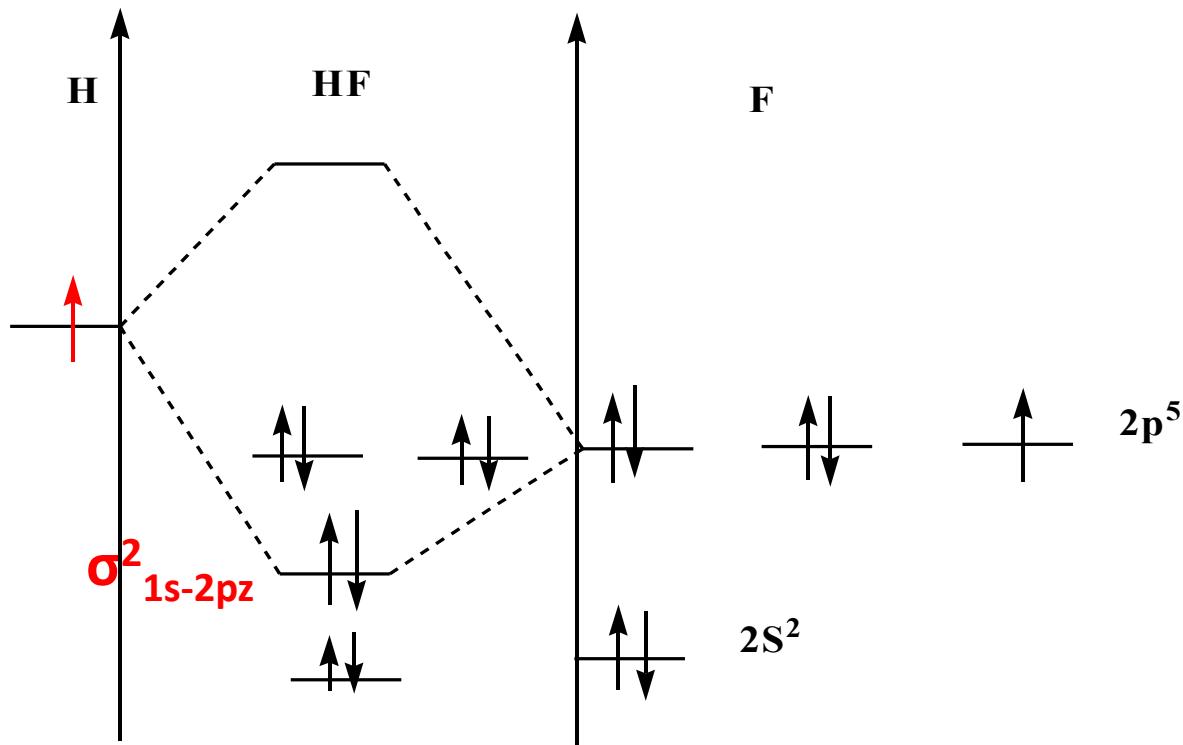
- *) Configuration électronique de NO :



- Ordre de liaison : $(10 - 5) / 2 = 2,5$ liaisons.

- Propriétés magnétiques : NO est paramagnétique (présence d'un célibataire).

• Cas particulier: Molécule HF



Configuration électronique: σ^2 $1s-2p_z$

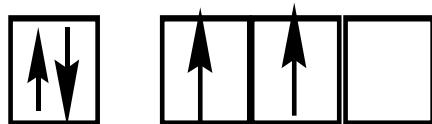
OI = $1/2 (2-0) = 1$, on a une liaison covalente polarisée (liaison σ) et trois doublets non liants autour de F.

Propriété magnétique : diamagnétique

Notion d'Hybridation des Orbitales Atomiques

- **1-Définition :** L'hybridation est un mélange (combinaison linéaire) des OA **d'un atome** appartenant à la même couche électronique (**ns,np**) de manière à former de nouvelles **OA hybrides** qui permettent de mieux décrire qualitativement **les liaisons sigma entre atomes.**
- Il existe trois types d'hybridation : **SP³, SP² et SP**

- A) Hybridation SP³:
- À l'état fondamental le carbone possède la configuration électronique suivante :

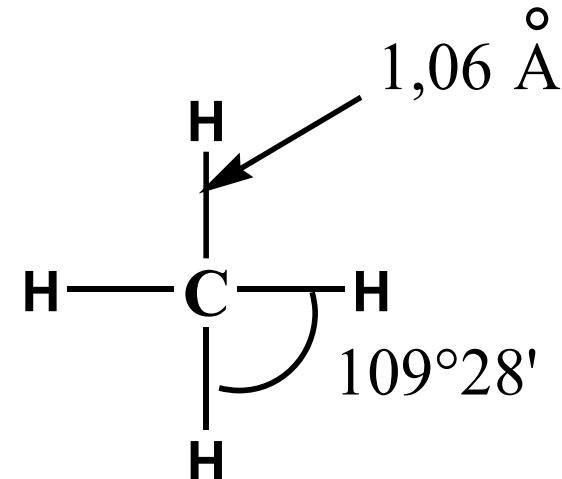
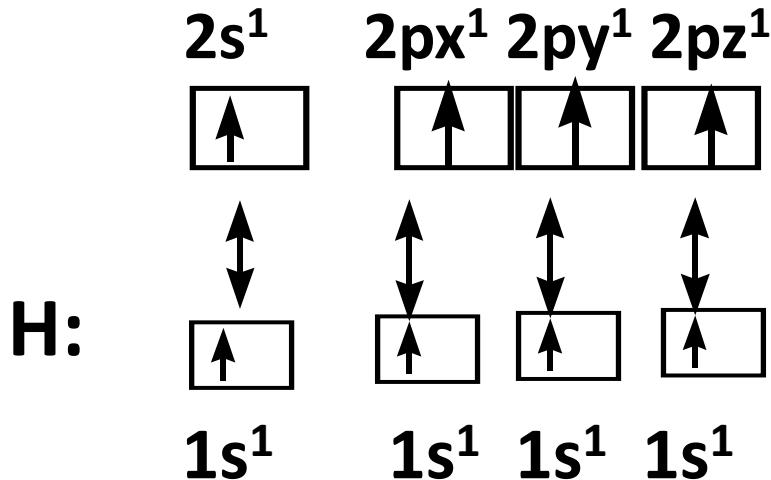


- ${}^6\text{C}$: $1\text{s}^2 \underline{2\text{s}^2} 2\text{p}^2$:

dans ce cas le carbone ne peut former que 2 liaisons, alors que dans la molécule de méthane CH_4 par exemple , les 4 liaisons C-H sont identiques.

Pour expliquer cette situation on doit songer à l'existence d'un état de valence pour le carbone sous la forme de:

• ${}^6C^*$:



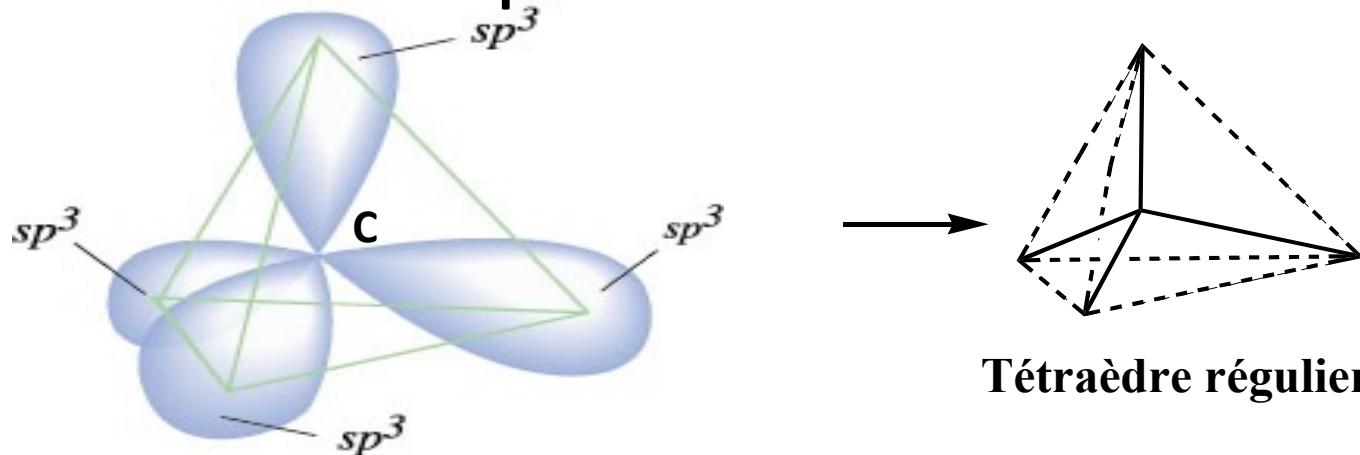
On va s'attendre à la formation de 3 liaisons de même types **1s-2p** et une liaison du type **1s-2s**.

Or l'expérience montre que dans la molécule de **CH₄**, les **4 liaisons C-H sont identiques (1,06 Å)** et forment des angles égaux H-C-H de **109° 28'**.

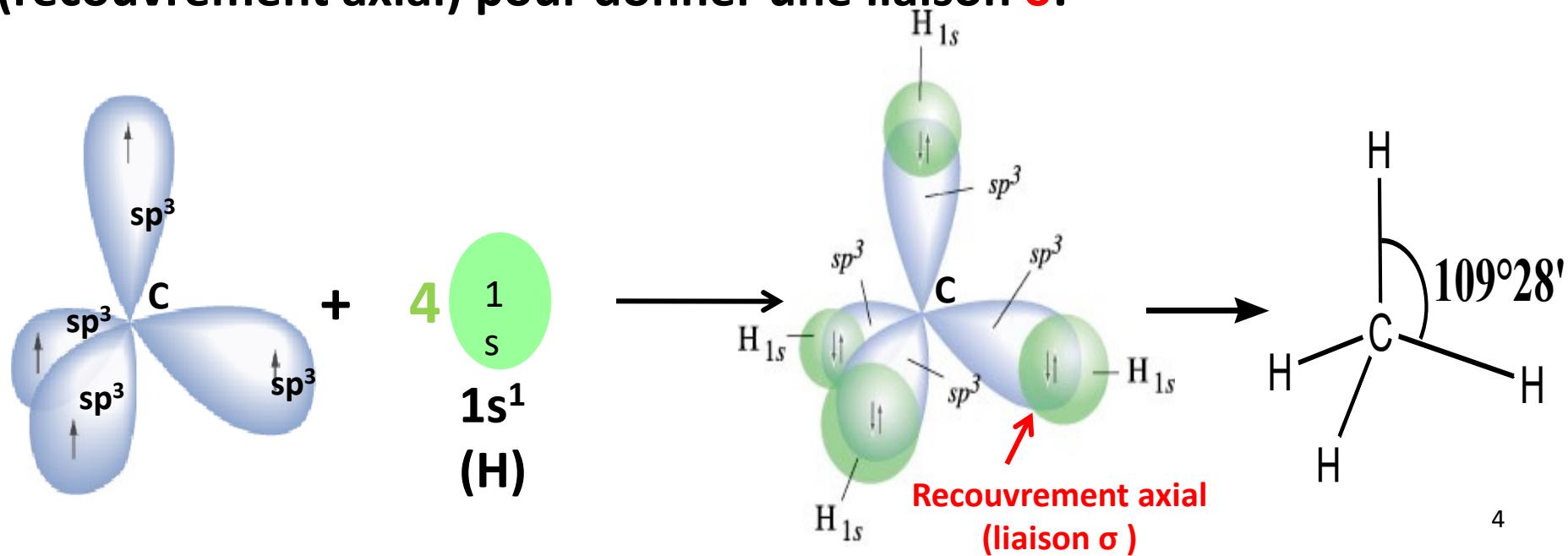
Alors les O.A 2s, 2px, 2py et 2pz se combinent pour former **4 orbitales hybrides**.

$$2s^1 + 2px^1 + 2pz^1 + 2py^1 = 4 \text{ orbitales hybrides du type } \textcolor{red}{SP}^3$$

Les 4 O.hybridées sp^3 sont dirigées du centre au sommet d'un tétraèdre régulier et elles sont équivalentes.



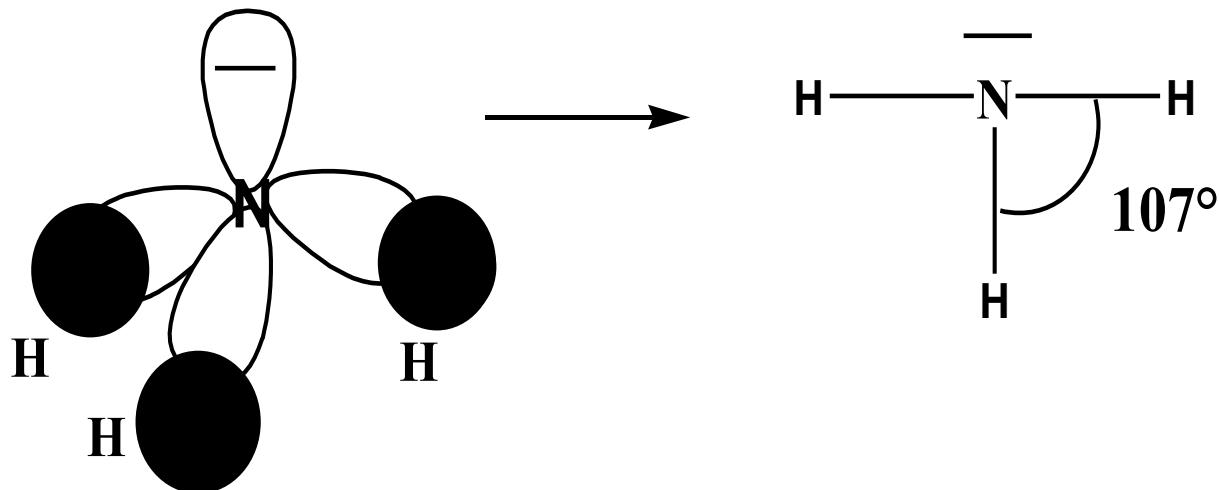
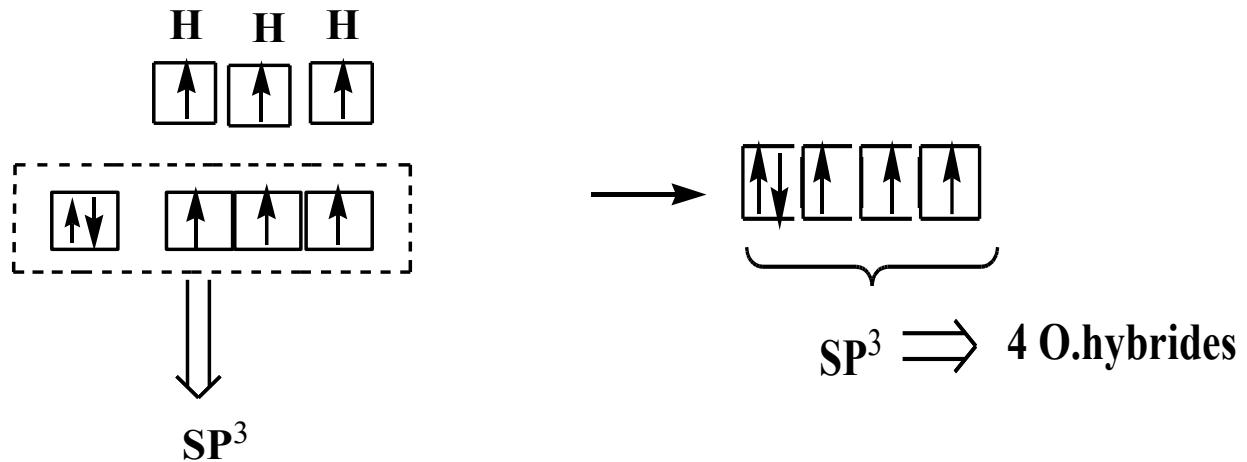
Une orbitale hybridée sp^3 peut se combiner avec une autre orbitale (recouvrement axial) pour donner une liaison σ .



Cas particulier NH₃

H : 1S¹

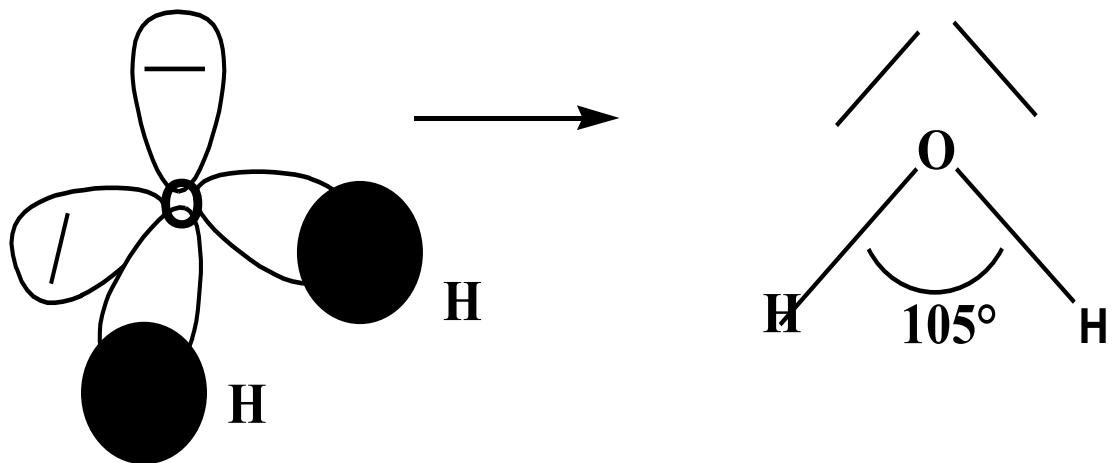
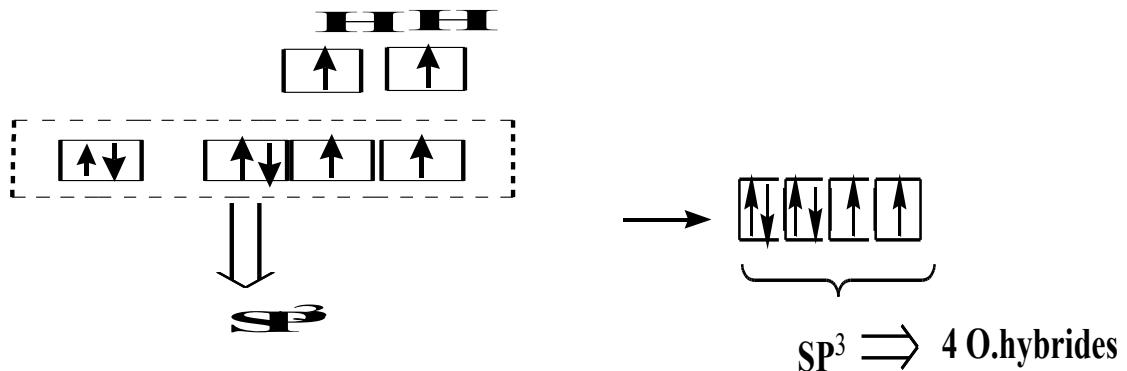
₇N : 1s²2s²2p³



Cas particulier H_2O

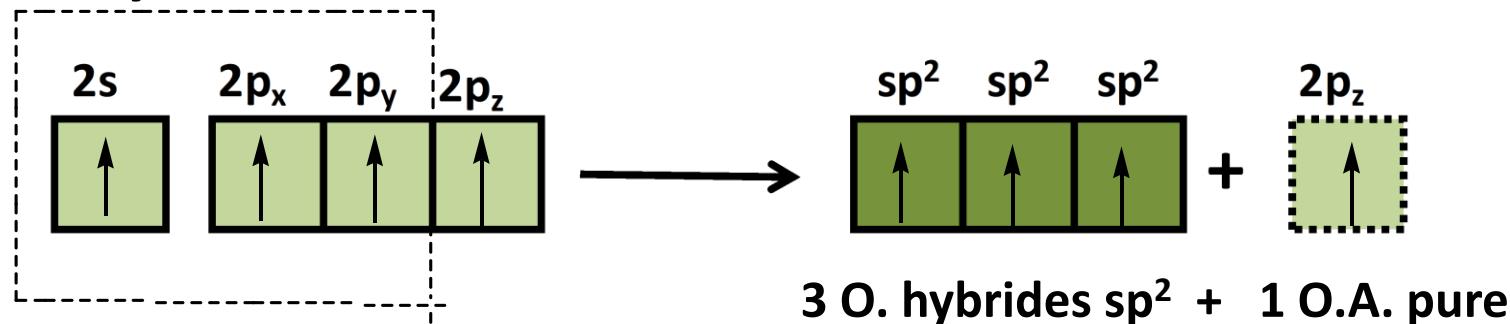
$\text{H} : 1\text{S}^1$

${}_8\text{O} : 1\text{s}^2 2\text{s}^2 2\text{p}^4$

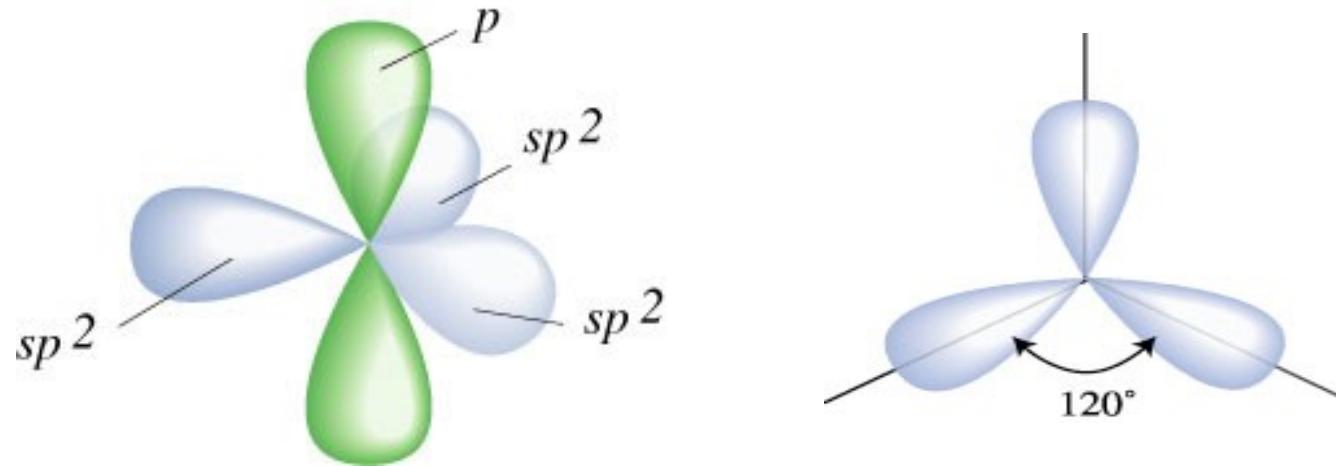


b) Hybridation sp^2

Cette hybridation est un recouvrement entre une O.A. s et 2 O.A. p donnant lieu à trois orbitales *hybrides* identiques sp^2 , la 3^{ème} O.A. reste non hybridé.

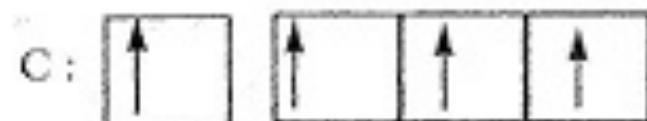


Les trois O. hybrides sp^2 ont une configuration plane formant un angle de 120°.

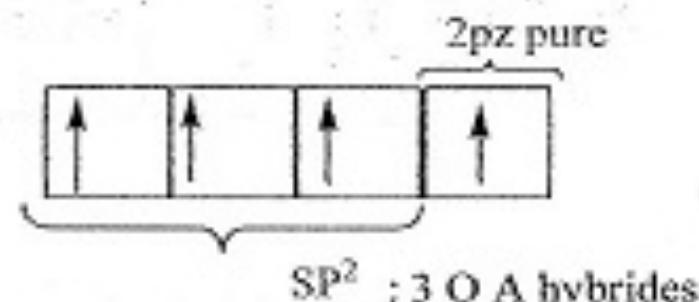


Cas d'une liaison multiple : Exemple : C₂H₄ : (CH₂=CH₂)

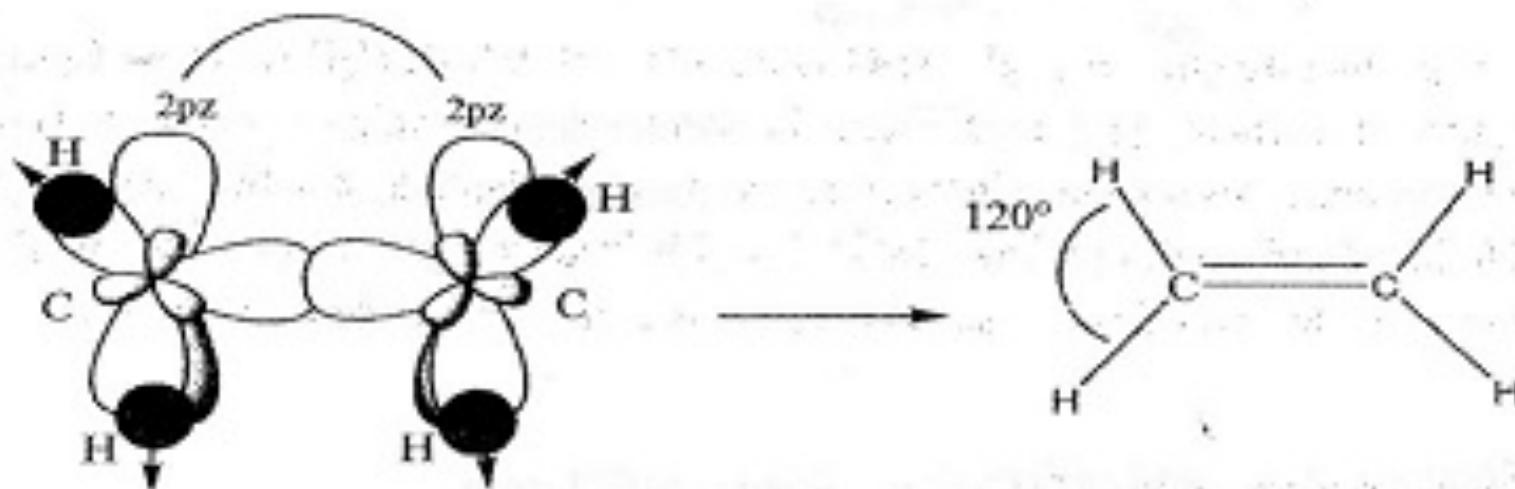
C : 1s²2s²2p² \Rightarrow 1s² 2s¹2p³



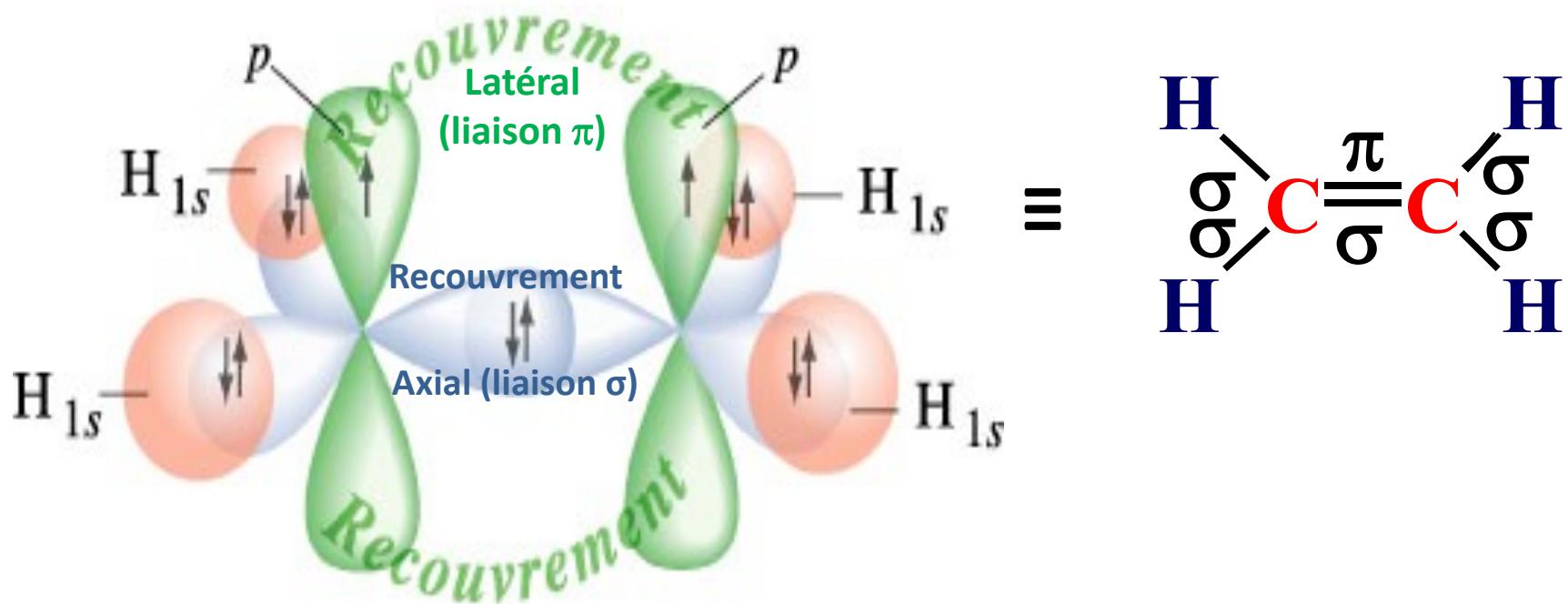
Hybridation \rightarrow



Chaque carbone de C₂H₄ (CH₂=CH₂) va former trois orbitales hybrides de type sp², deux orbitales hybrides vont former deux liaisons σ avec deux hydrogènes et la troisième va former une liaison σ avec l'autre carbone. Les deux OA 2p_z pure restantes vont former une liaison π entre les deux carbones.



Formation de la molécule C₂H₄

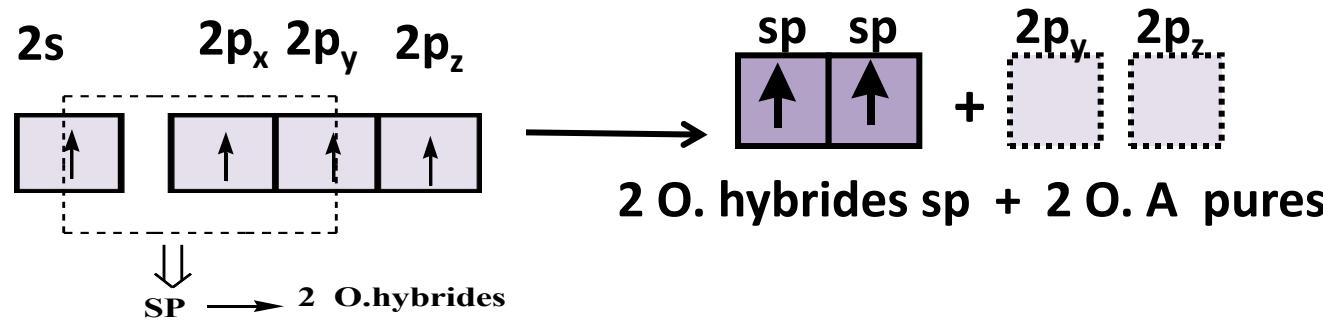


Un carbone dont l'état d'hybridation est sp² donne 2 types de liaison:

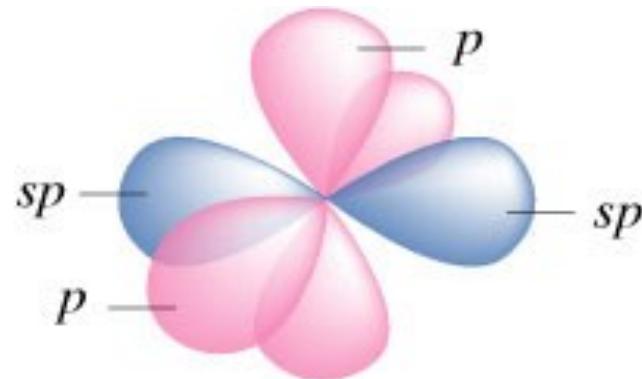
- Recouvrement axial (3 liaisons σ).
- Recouvrement latéral (1 liaison π).

c) Hybridation sp

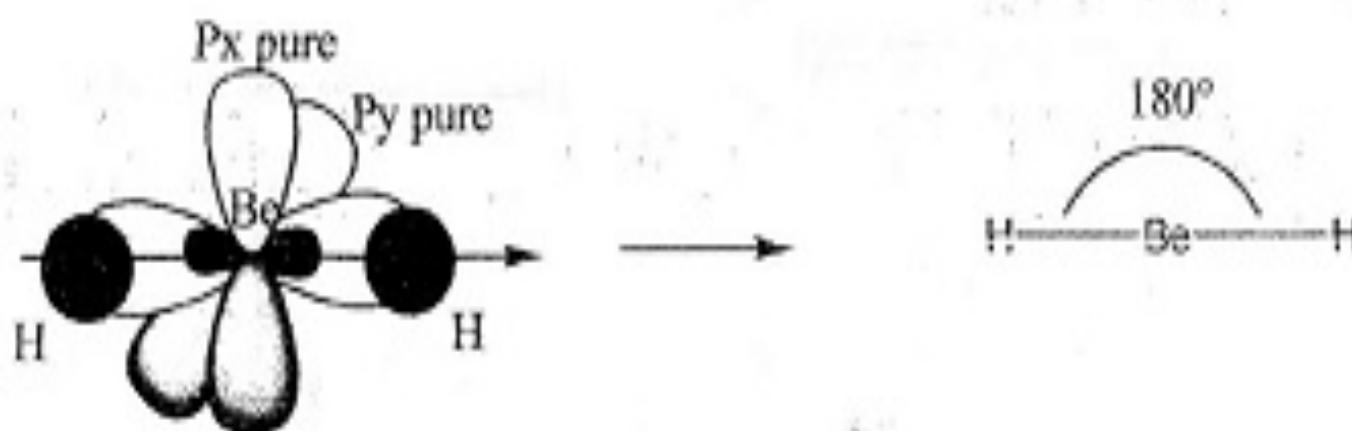
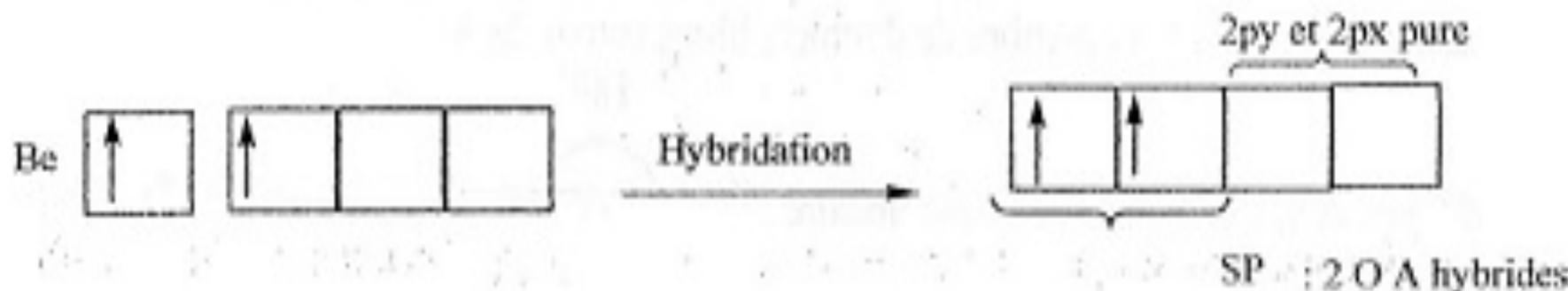
Cette hybridation est un recouvrement entre une O.A. $2s$ et une O.A. $2p$ donnant lieu à deux orbitales *hybrides sp*.



Les O. hybridées sp sont encore appelées O.hybrides diagonales, l'angle entre les orbitales hybrides sp est de 180° .



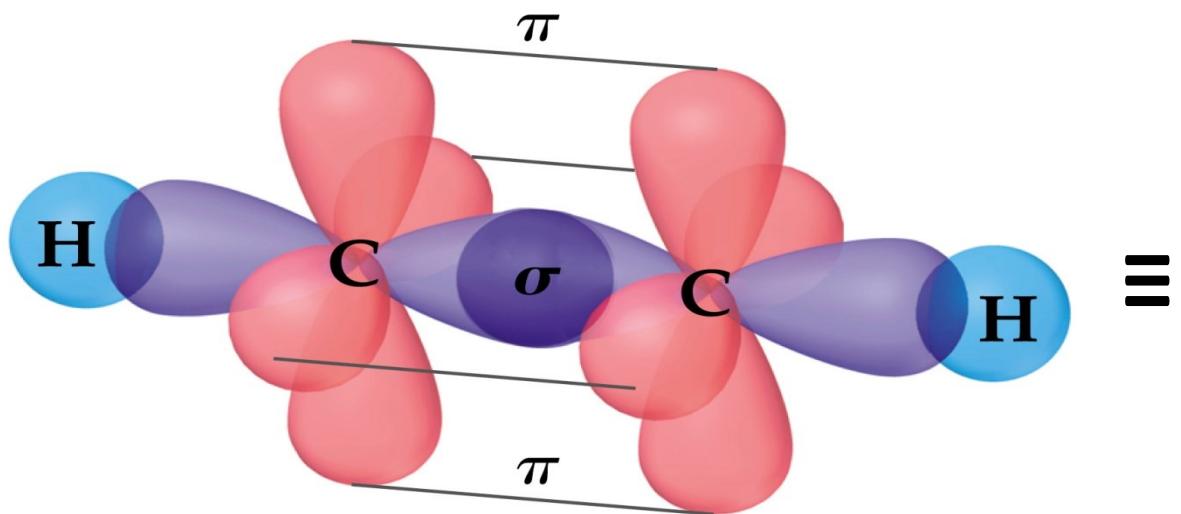
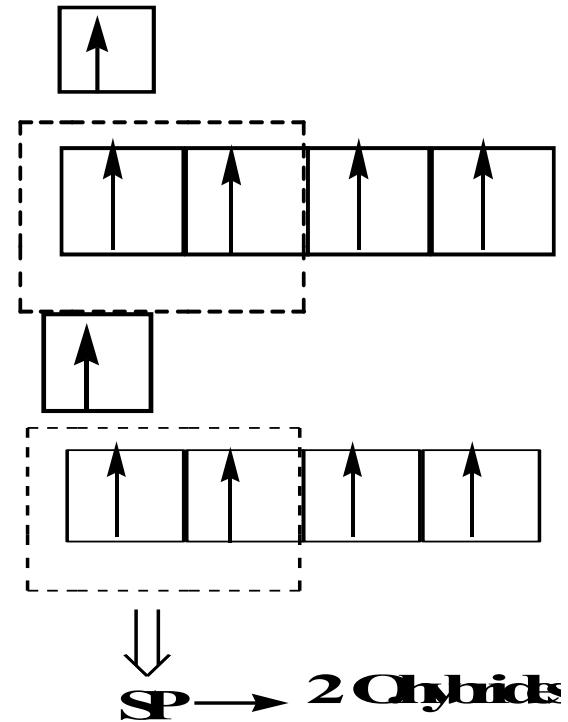
*) Cas d'une liaison simple : Exemple BeH₂ : 4Be : 1s²2s² \Rightarrow 1s² 2s¹2p¹



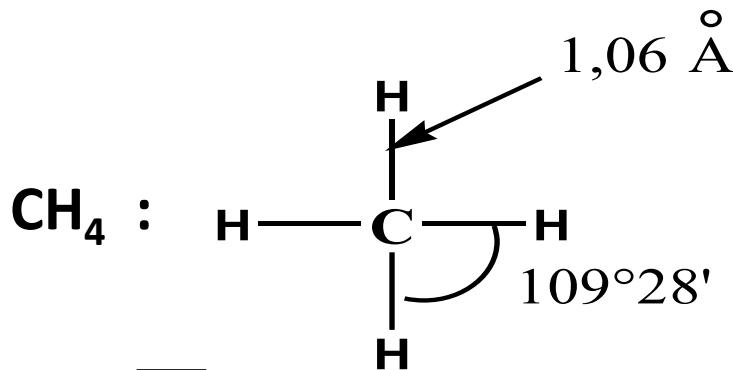
Les deux orbitales hybrides SP du Be forment deux liaisons σ avec les hydrogènes. Les deux OA 2px et 2py pures restent vides (vides).

Formation de la molécule C₂H₂

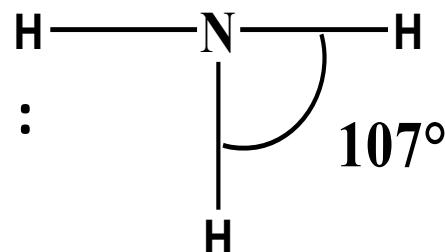
${}^6\text{C}^* : 1s^2 \underline{2s^1} \underline{2p^3} : \quad 2s^1 \quad 2px^1 \quad 2pz^1 \quad 2py^1$
 H : 1S¹
 ${}^6\text{C}^* : 1s^2 \underline{2s^1} \underline{2p^3} : \quad 2s^1 \quad 2px^1 \quad 2pz^1 \quad 2py^1$
 H : 1S¹



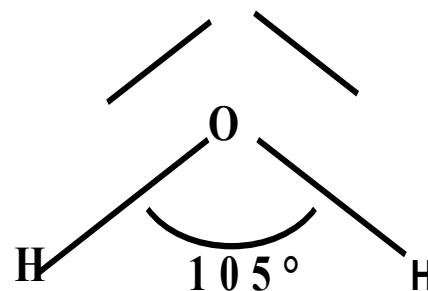
SP³ : - 4 liaisons σ :



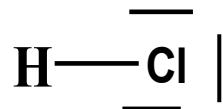
- 3 liaisons σ + 1 dnl :



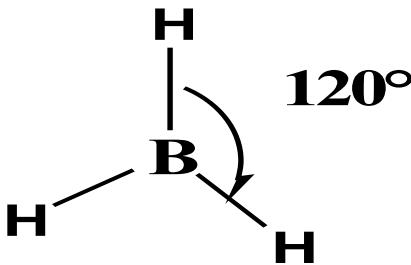
- 2 liaisons σ + 2 dnl :



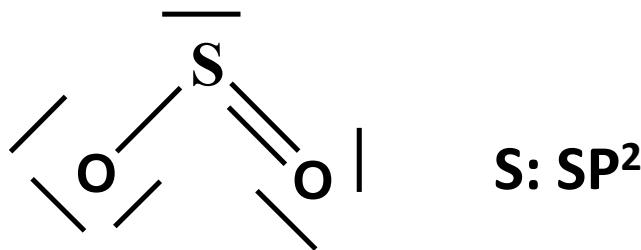
- 1 liaisons σ + 3 dnl :



SP² : - 3 liaisons σ : BH_3 :

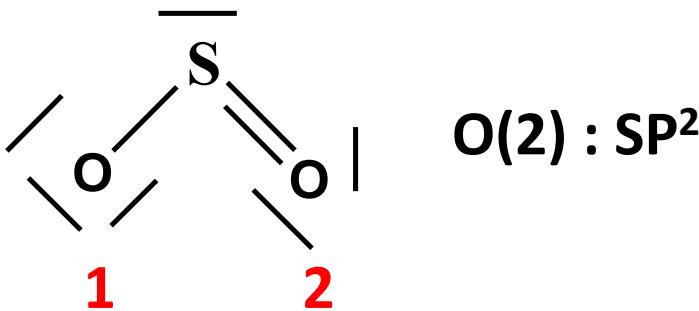


- 2 liaisons σ + 1 dnl : SO_2 :



S: SP²

- 1 liaisons σ + 2 dnl : SO_2 :



O(2) : SP²

SP:

- 2 liaisons : BeH_2 :



Théorie VSEPR: (Répulsion Électronique des Paires de Valence).

a) Principe

- Les paires électroniques (ou doublets) de valence (liantes et non liantes) d'un atome subissent des répulsions électrostatiques.
- Gillespie suppose qu'elles se disposent à la surface d'une sphère.
- Le centre est occupé par l'atome.
- L'énergie de répulsion doit être la plus faible possible.

Ce principe impose la géométrie de la molécule. Quelques règles qui permettent d'estimer qualitativement les angles de liaisons.

b) Règle de GILLESPIE

Une molécule : AX_mE_n

A : Atome central.

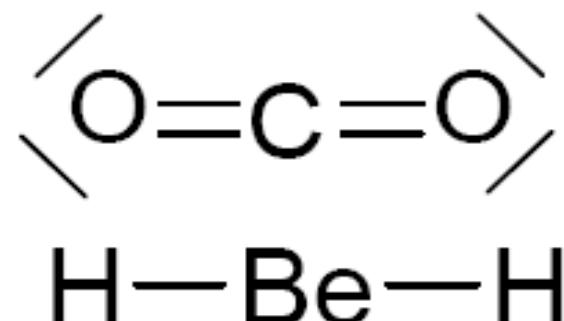
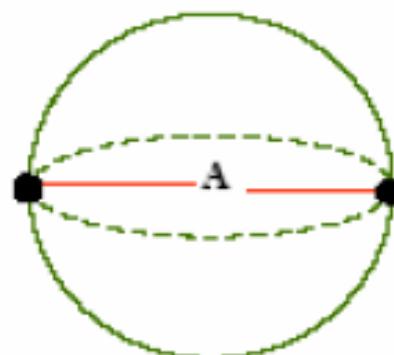
X : Atomes ou molécules liés à l'atome A par liaison de covalence et **m** leur nombre.

E : doublets libres et **n** leur nombre sur la couche de valence de l'atome **A**.

Dans la méthode V.S.E.P.R la géométrie est déterminée uniquement par **la répulsion** entre les doublets non liants de l'atome central. Les doublets non liants des atomes latéraux n'entrent donc pas en ligne de compte.

- Les liaisons multiples (double et triple) n'interviennent pas dans la détermination du type moléculaire. Elles sont considérées comme des liaisons simples.

AX_2



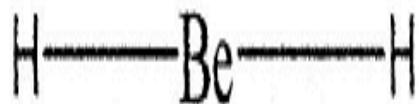
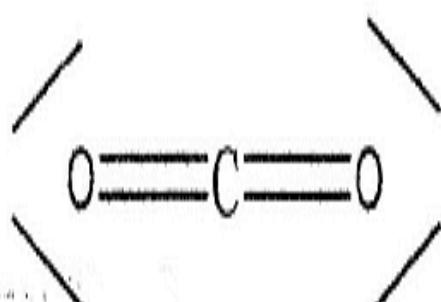
Géométrie adoptée: éloignement max
des dblets liants

→ $\alpha = 180^\circ$

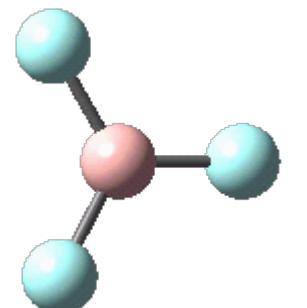
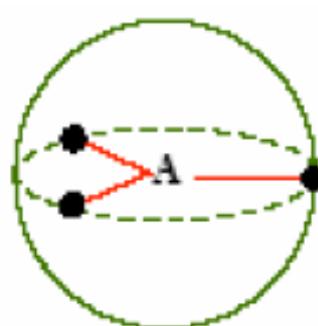
Molécule linéaire

180°

1) Type AX_2 : Géométrie de base linéaire : $X-A-X$; exemples : CO_2 ; BeH_2

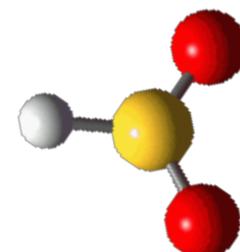
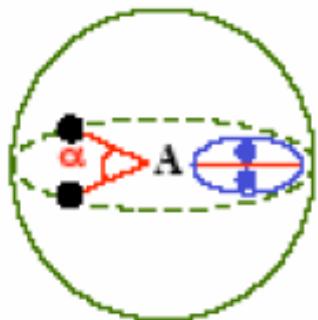
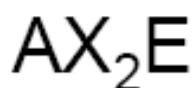


Géométrie de base triangulaire plane



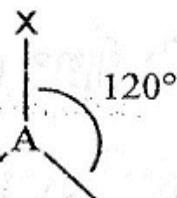
$$\alpha = 120^\circ$$

Molécule triangulaire
plane

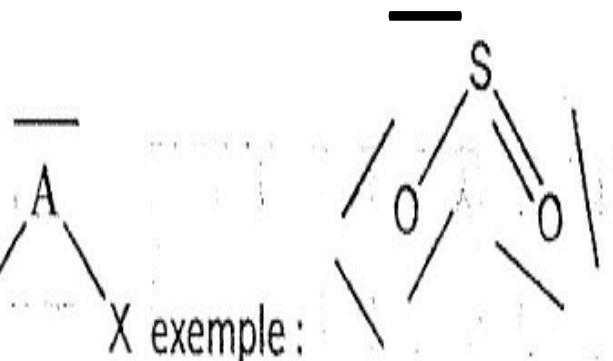
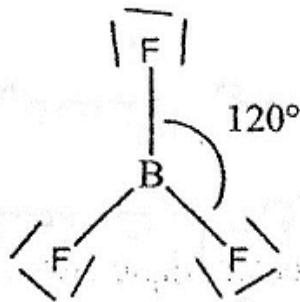


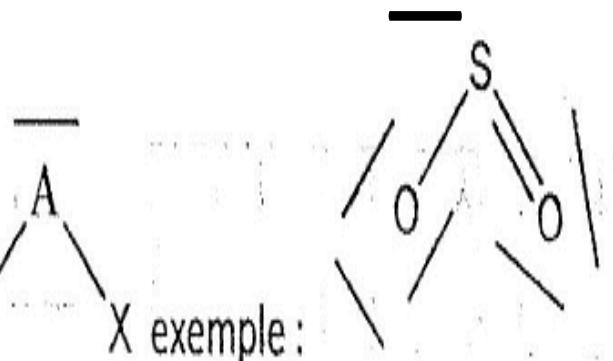
Molécule coudée
ou angulaire

A : Volume (dblet libre) > Volume (dblet liant)
 $\rightarrow \alpha < 120^\circ$



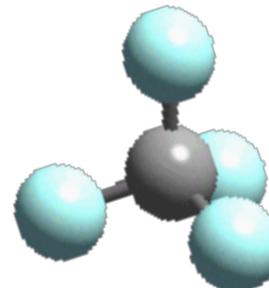
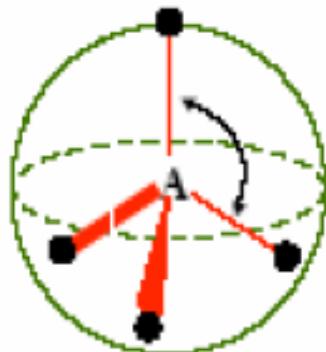
2) Type AX_3 : Géométrie de base triangulaire plane : ; exemples : BF_3 ,



*Type AX_2E : Géométrie en coudée ou en V :  exemple :

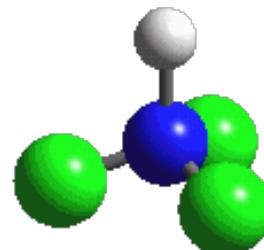
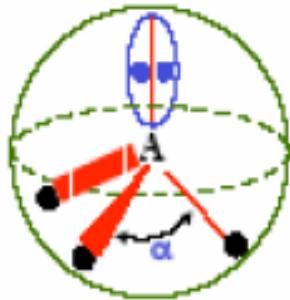
Géométrie de base tétraédrique

AX_4



→ $\alpha = 109^\circ 28'$

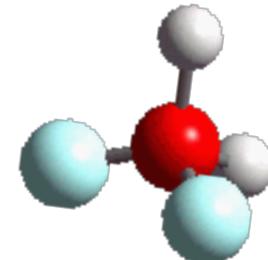
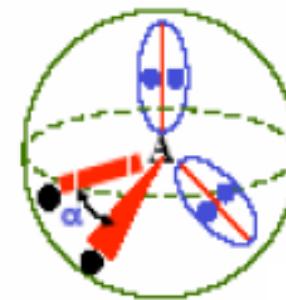
AX_3E



→ Pyramide trigonale

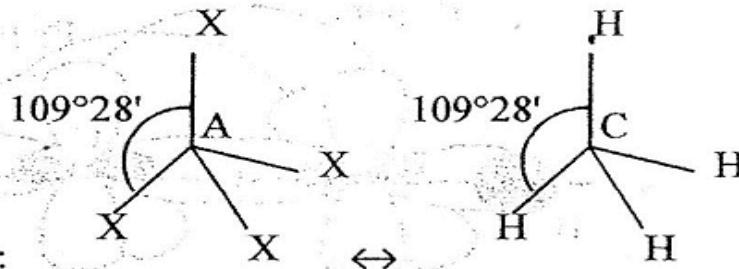
→ $\alpha = 107^\circ$

AX_2E_2



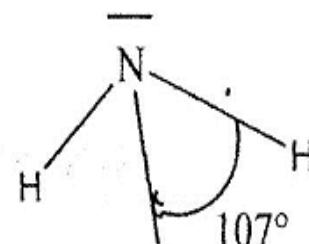
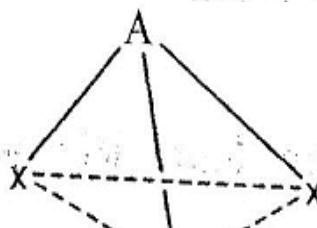
→ Coudée en V

→ $\alpha = 105^\circ$



3) Type AX_4 : Géométrie de base tétraédrique :

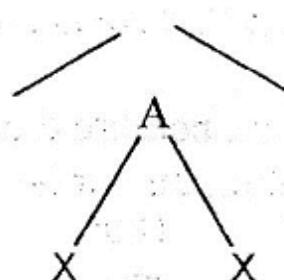
Exemple : CH_4 :



Cas particulier : AX_3E :

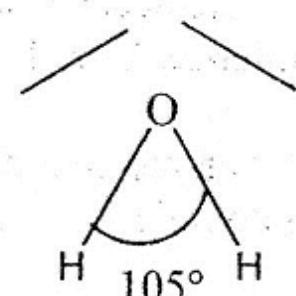
pyramide trigonale

Exemple : NH_3 :



Cas particulier : AX_2E_2 :

molécule coudée ou en V.

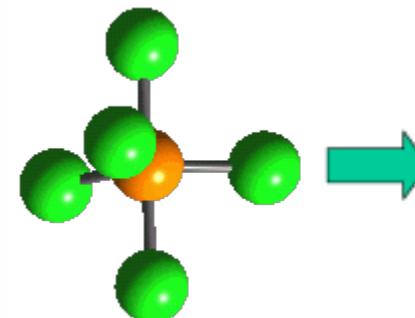
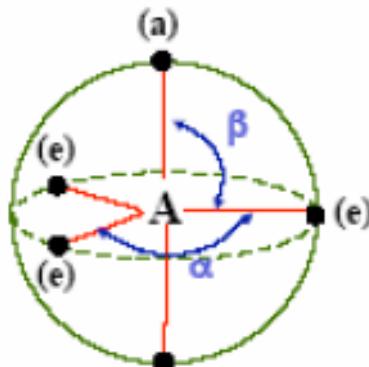


Exemple : H_2O :

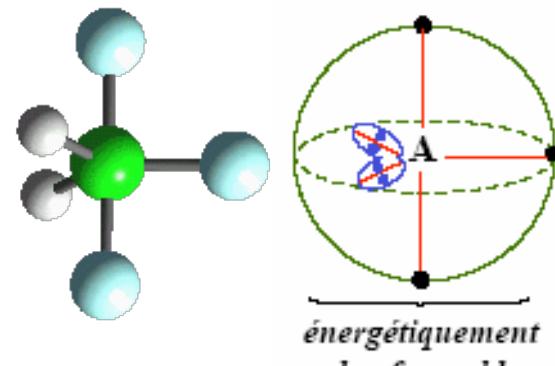
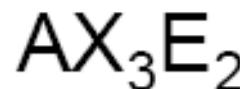
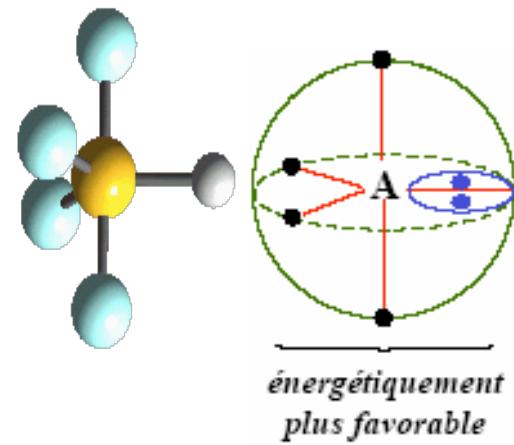
Géométrie de base bipyramide trigonale



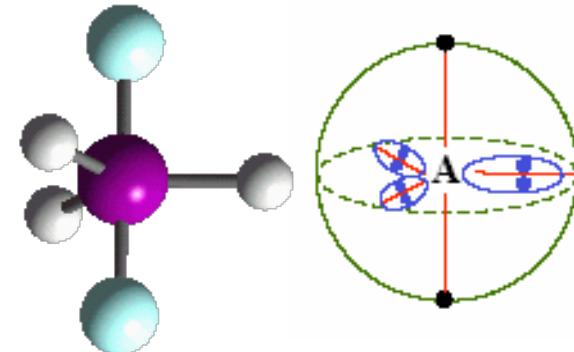
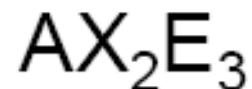
a: axiale
e: équatoriale



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



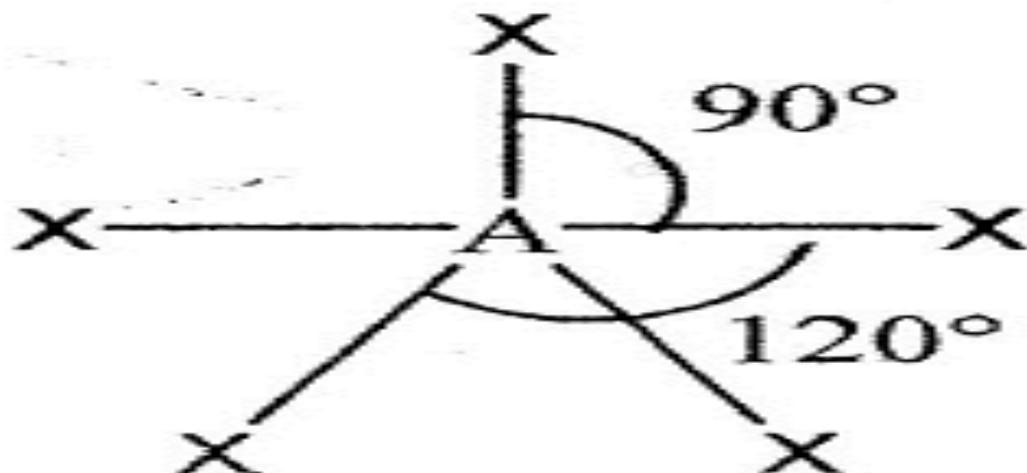
en T



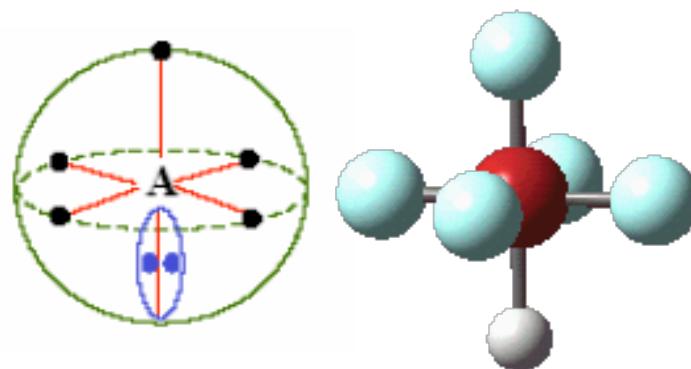
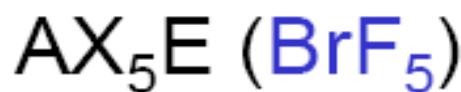
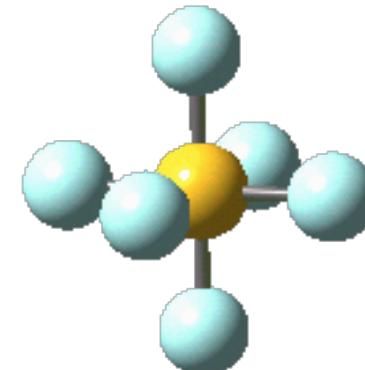
linéaire

4) Type AX₅ : Géométrie de base bipyramide trigonale : (ex : PF₅)

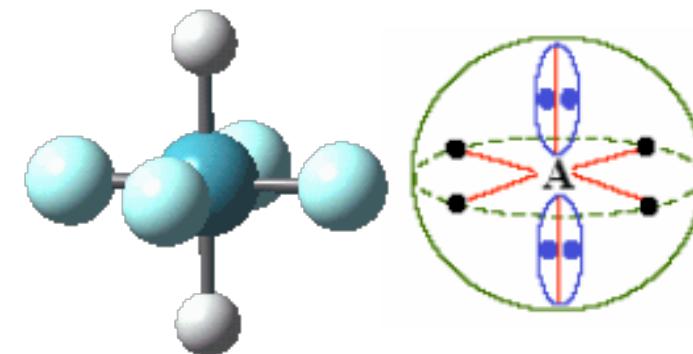
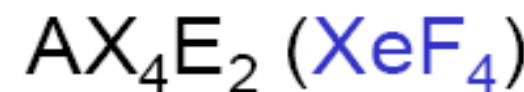
Cas particulier : (AX₄E, AX₃E₂, AX₂E₃)



Géométrie de base octaédrique



→ pyramide
base carrée



→ plane carrée

Nombre de doublets	Arrangement	Type de molécule	Géométrie	Exemple
2	Linéaire	AX_2	linéaire	BeH_2
3	Triangulaire	AX_3 AX_2E	Triangle équilatéral Forme en V (angle < 120°)	BF_3
4	Tétraèdre	AX_4	Tétraèdre	CH_4
		AX_3E	Pyramide trigonale (angle < 109°28')	NH_3
		AX_2E_2	Forme en V (angle < 109°28')	H_2O
5	Bipyramide Trigonal	AX_5	Bipyramide trigonale	PCl_5
		AX_4E	Tétraèdre irrégulier	SF_4
		AX_3E_2	molécule en T	ClF_3
		AX_2E_3	linéaire	XeF_4
6	Octaèdre	AX_6	Octaèdre	SF_6
		AX_5E	Pyramide à base carrée	IF_5
		AX_4E_2	Plan carré	XeF_4

Correspondance entre Hybridation et VSEPR

VSEPR AXmEn	Hybridation	Nature des liaisons	Géométrie
AX_2	SP	2σ	Linéaire
AX_3	Sp^2	3σ	Trigonal plan
AX_2E_1	Sp^2	$2 \sigma + 1\text{dnl}$	Coudée
AX_4	Sp^3	4σ	Tétraédrique
AX_3E_1	Sp^3	$3 \sigma + 1\text{dnl}$	Pyramide plan
AX_2E_2	Sp^3	$2 \sigma + 2\text{dnl}$	Coudée

Facteurs qui influencent la géométrie moléculaire

- Influence de la nature des **doublets non liants**

Les doublets libres (E) sont plus volumineux que les doublets liants (X).

Les distances entre doublets non liants et doublets liants se classent ainsi :

Distance **non liant / non liant < distance non liant / liant < distance liant / liant.**

Les interactions répulsives entre doublets non liants et doublets liants varient en sens inverse de la distance :

Répulsion non liant / non liant > répulsion non liant / liant > répulsion liant / liant.

6) La liaison dans les complexes :

Dans les complexes, espèces dans lesquelles divers anions ou molécules neutres (H_2O , NH_3 ...) se lient à un atome ou à un ion d'un métal de transition (Cu^{+2} , Fe^{+2} ...), la formation de la liaison se réalise de façon singulière.

Les liaisons entre l'ion métallique central et les ligands (ou coordinats) résultent de la mise en commun d'un doublet libre apporté par le ligand, en utilisant une case vide de l'ion central.

L'hybridation des orbitales est fixée systématiquement par la symétrie adoptée autour de l'ion du métal de transition et non le nombre de ligands.

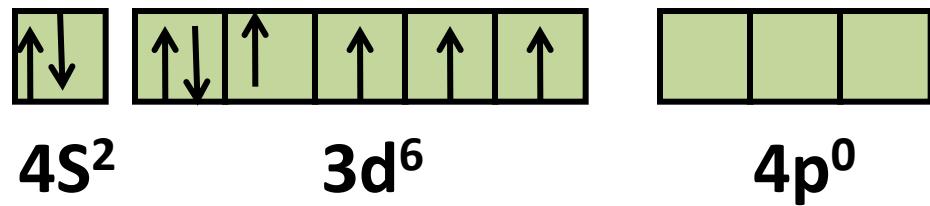
Nombres de ligands	Symétrie ou géométrie	Hybridation
4	Tétraèdre	sp^3
4	Plan carré	dsp^2
6	Octaèdre	d^2sp^3

Exemples de complexes:



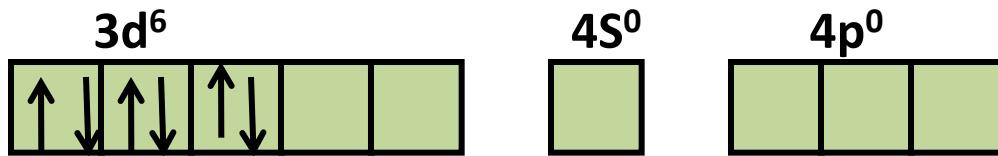


. Calcul du degré d'oxydation : $x + 6(-1) = -4 \rightarrow X = +2$ donc la charge du fer dans le complexe est +2 .

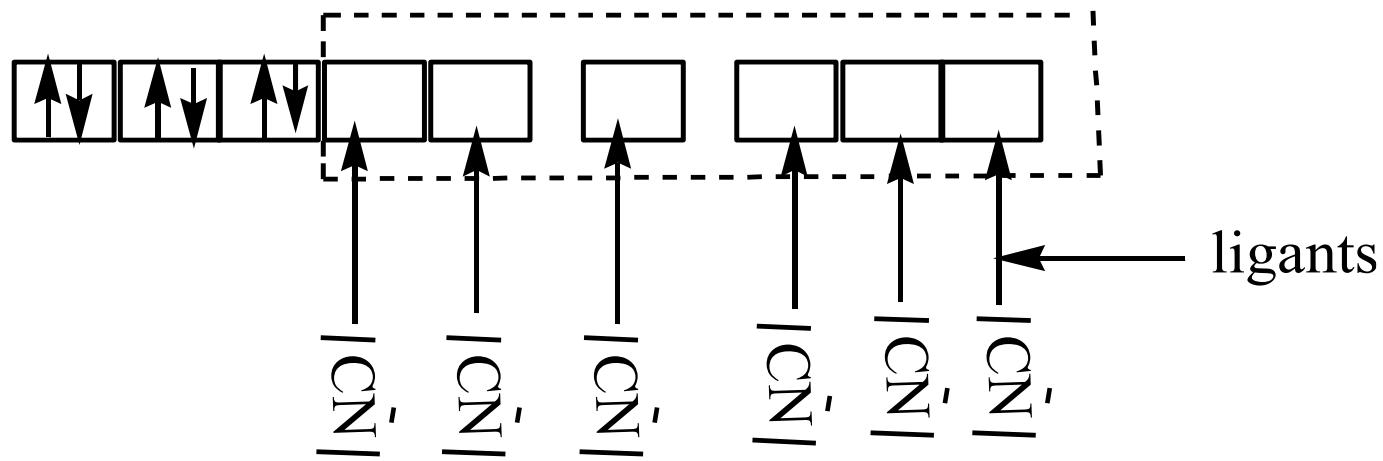


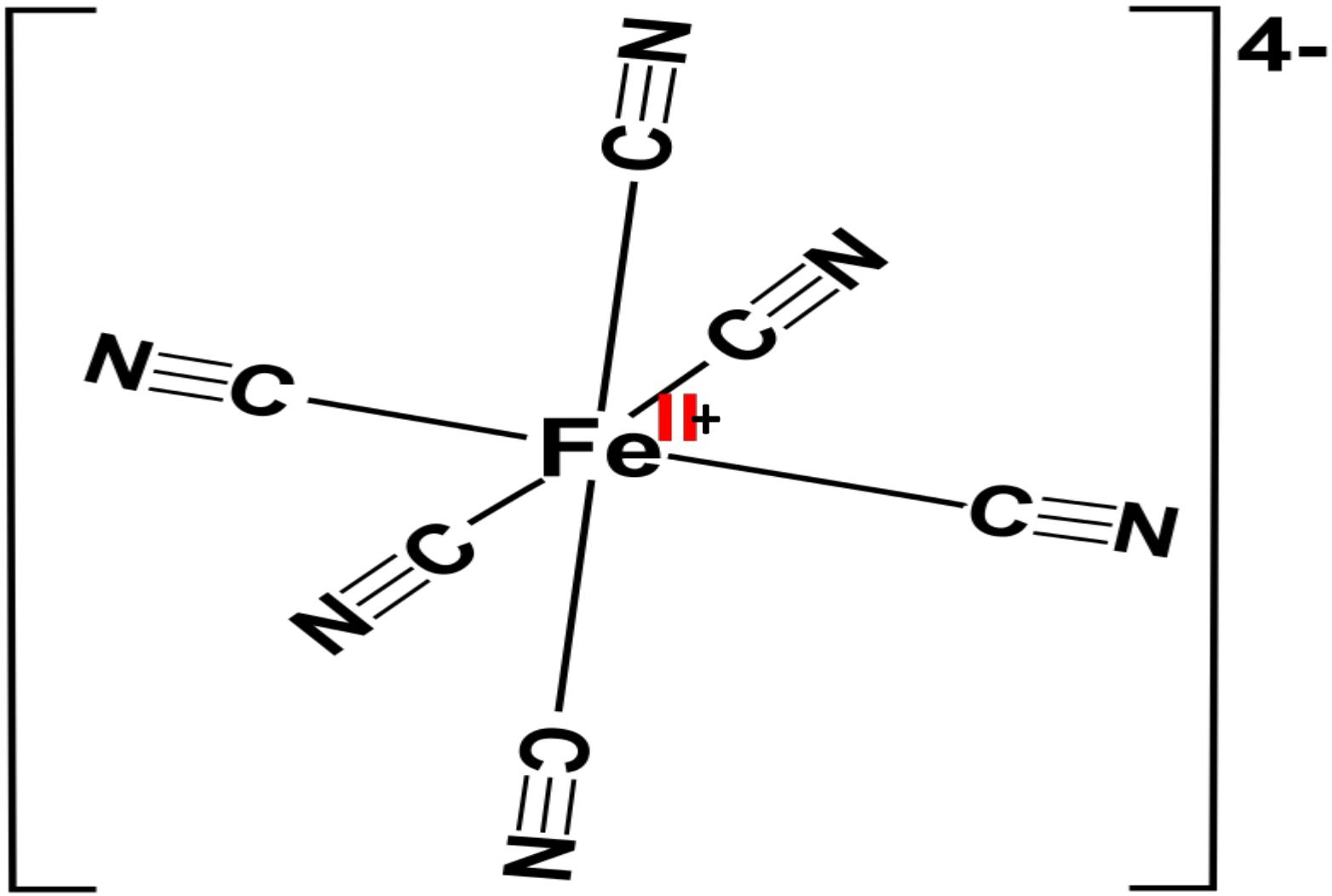
Les propriétés magnétiques montrent que le complexe est diamagnétique donc il y a réarrangement de la structure électronique de l'ion avec appariement des électrons célibataires.

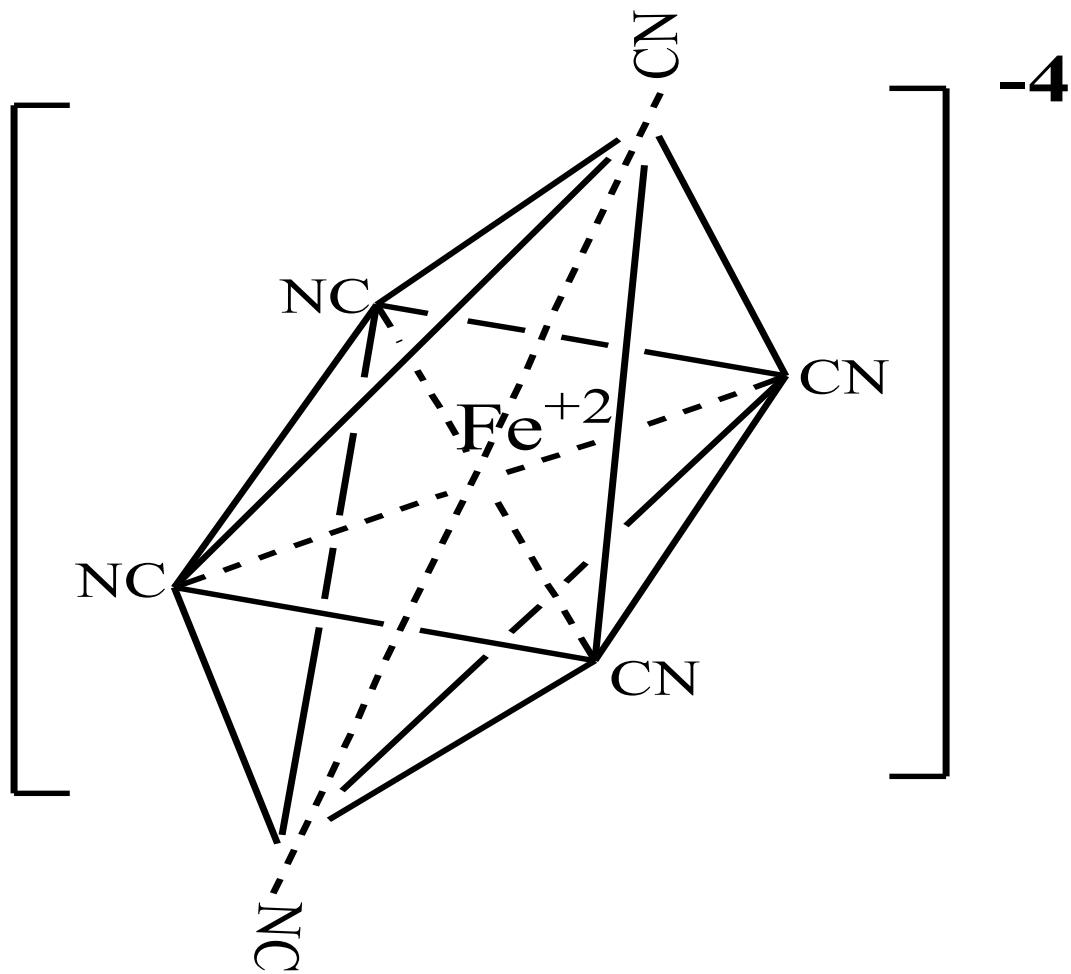
$_{26}^{+2}\text{Fe}$: $1\text{S}^2 \ 2\text{S}^2 \ 2\text{p}^6 \ 3\text{p}^6 \ 3\text{d}^6$



Les 6 orbitales hybrides d^2sp^3 de l'ion métallique Fe^{+2} sont vides , acceptent alors les doublets non liants de CN^- par liaison de coordinence ou dative , on obtient ainsi une géométrie **octaédrique** du complexe.



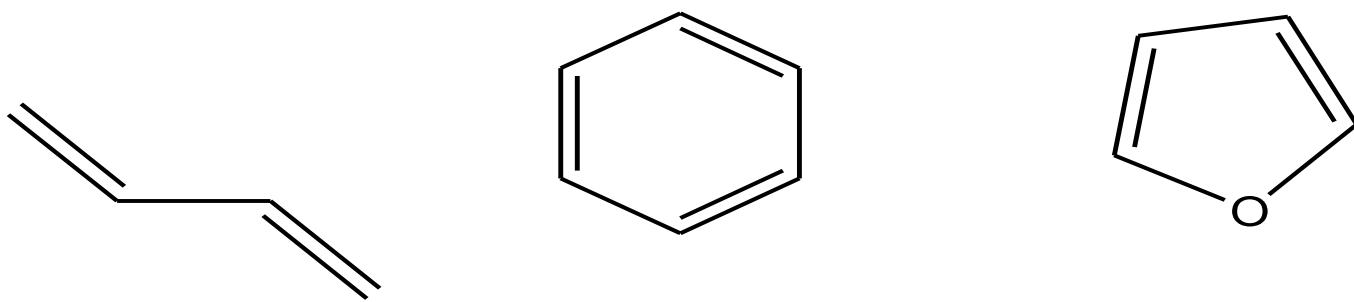




II. La liaison délocalisée

* **Molécules conjuguées :** *La conjugaison ou résonance résulte de l'alternance de simples et de doubles liaisons, deux doubles liaisons sont dites conjuguées si elles sont séparées d'une liaison simple.*

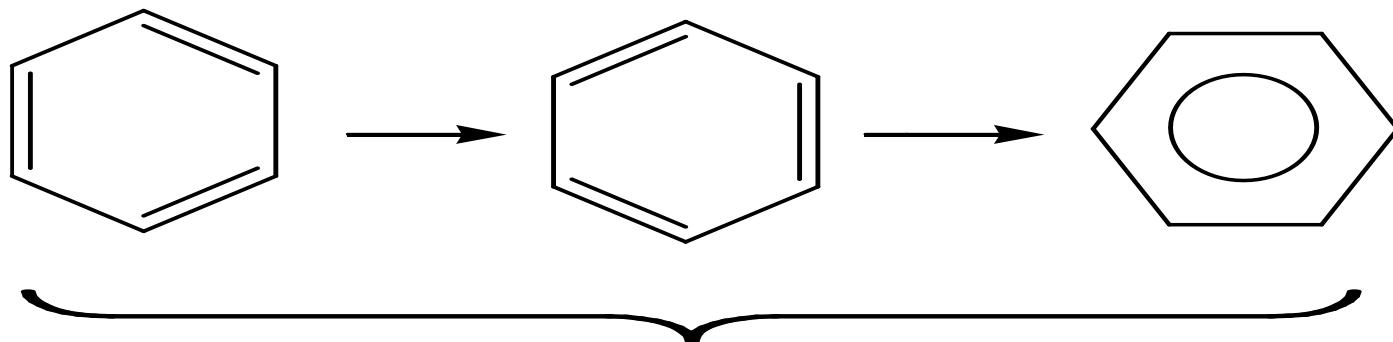
Exemples de molécules conjuguées :



Exemple : le benzène C_6H_6

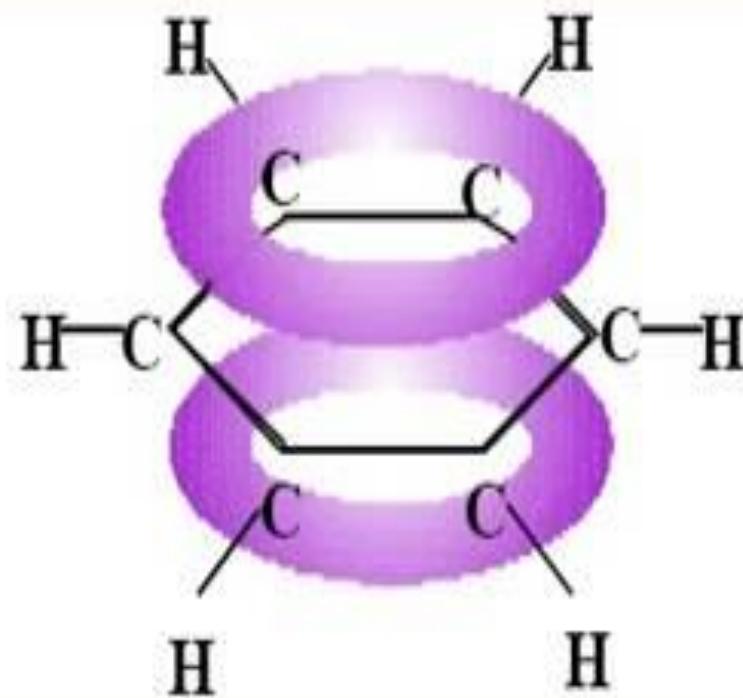
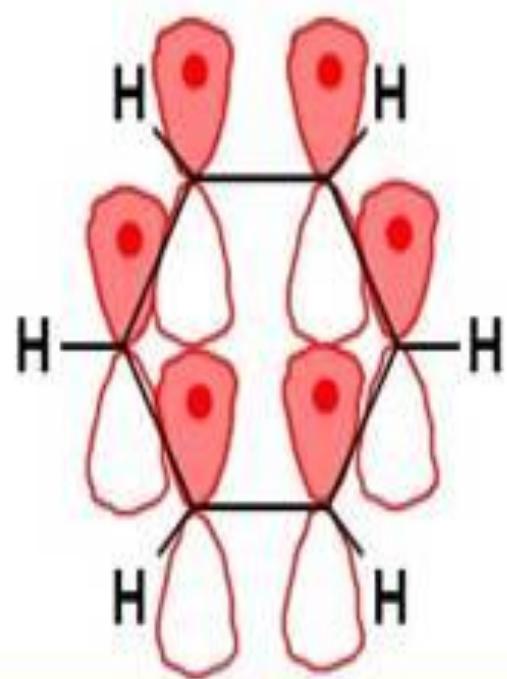
C'est la diffraction des rayons X et des électrons qui a permis d'établir que la molécule de benzène est plane et forme un hexagone plan régulier.

- Tous les angles sont égaux à 120°
- Toutes les liaisons sont équivalentes de longueurs de $1,40\text{\AA}$, elles sont intermédiaires entre la simple liaison $C-C$ ($1,54 \text{ \AA}$) et la double liaison $C=C$ ($1,34 \text{ \AA}$)



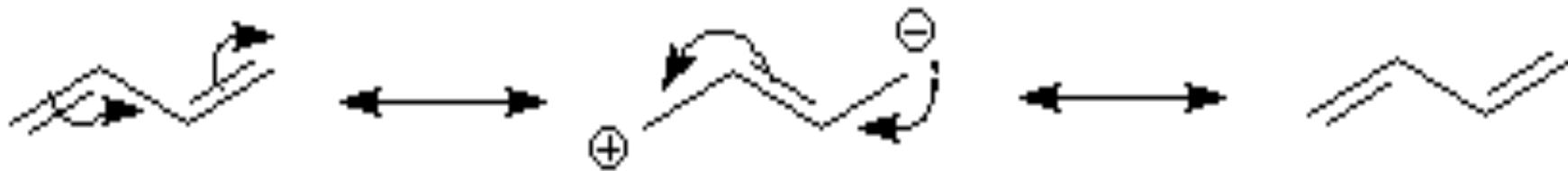
Formule de Kékulé

Dans le benzène tout les carbones sont hybridés sp^2 . Les orbitales $2p_y$ pures sont perpendiculaires au plan de l'hexagone. Elles peuvent ainsi se recouvrir et former un système d'électrons délocalisé sur tout le cycle. Le cercle dans le benzène traduit la délocalisation des électrons π le long du cycle.

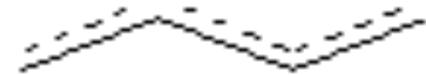


Exemple du butadiène : C₄H₁₀

Dans le butadiène tout les carbones sont hybridés sp₂. Les OA 2pz pures forment par recouvrement latéral le système délocalisé le long des 4 carbones.



que l'on peut mettre sous la forme délocalisée :



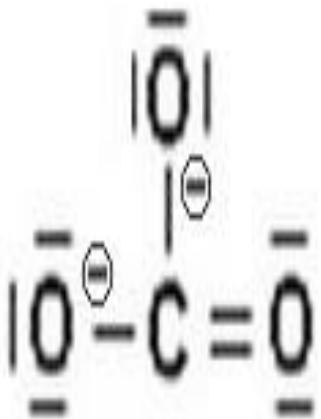
Un système délocalisé est un système stabilisé.

Cette délocalisation permet d'envisager plusieurs représentations de Lewis (appelées formes mésomères) mettant ainsi en évidence les propriétés chimiques de la molécule.

*Phénomène de mésomérie :

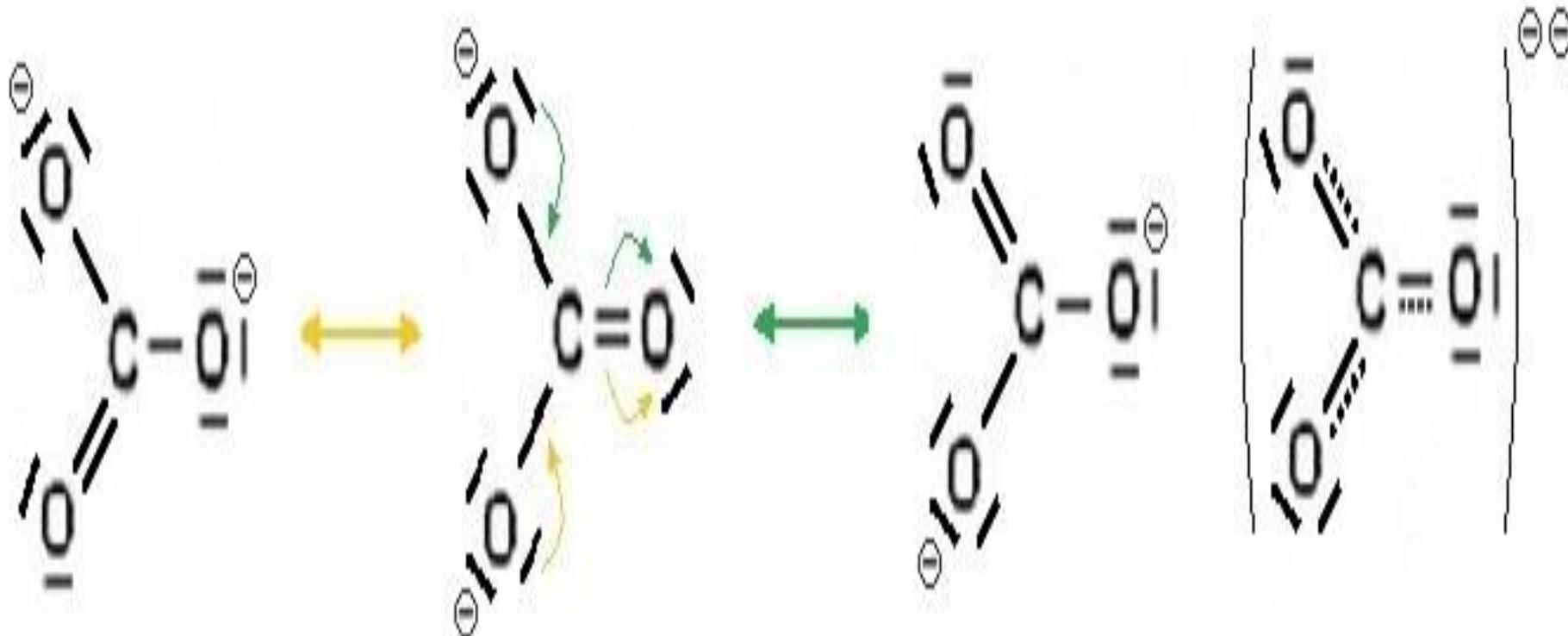
Pour un certain nombre d'espèces, il est possible d'écrire plusieurs structures de Lewis. Ces structures ont un nombre total d'électrons de valence identiques mais qui peuvent être répartis de manière différente sur les différents atomes.

Le phénomène de mésomérie stabilise les ions (CO_3^{2-}), les systèmes conjuguées cyclique (le benzene) et non cyclique (le butadiène) ...



ion carbonate très stable
car les charges "tournent" sur les trois
atomes

on indique par
des pointillés la
résonnance



*Les règles de la mésomérie :

- 1) On ne déplace que des doublets électroniques (exceptionnellement un électron célibataire).
- 2) Le nombre total d'électrons de valence reste le même dans toutes les formes mésomères.
- 3) Toutes les formes mésomères sont géométriquement identiques.
- 4) Plus une molécule ou un ion présente de formes mésomères, plus sa stabilité est grande.

La délocalisation des électrons de valence sur l'ensemble du composé renforce la stabilité ⇒ favorise la formation du composé .

*La liaison métallique :

Il s'agit d'une liaison forte **non directionnelle**. Elle concerne les éléments ayant **peu d'électron** (un, deux ou trois) sur leur couche externe.

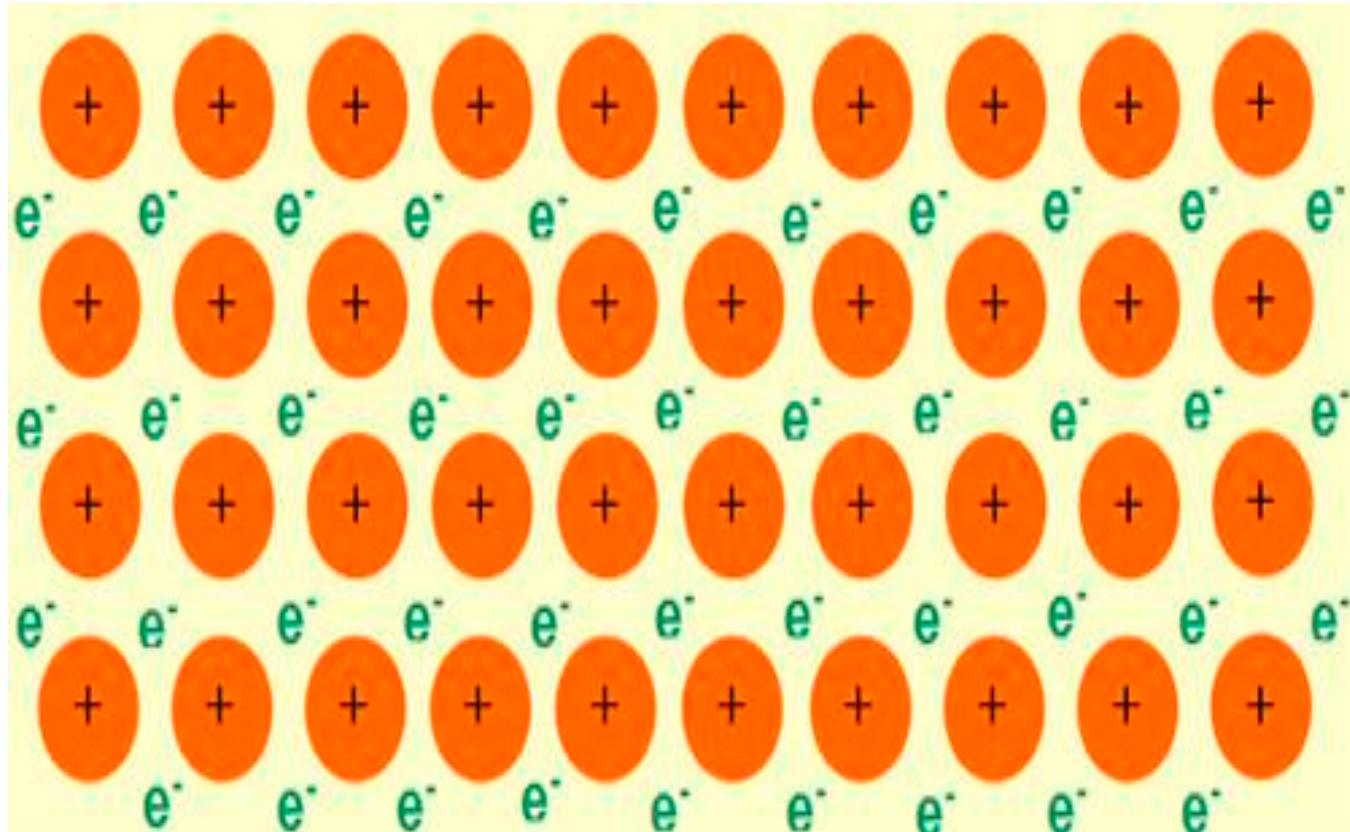
Les **électrons de valence** des atomes sont mis en commun et forment en commun un **nuage électronique** entourant les atomes ionisés.

Ils sont appelés **électrons de conduction** et confèrent aux métaux leur forte **conductivité électrique et thermique** par exemple.

*La liaison métallique se forme entre les atomes des **métaux**.

*Les électrons de valence des métaux quittent l'atome et deviennent libre. Ils forment ainsi une **mer d'électrons**.

*La liaison métallique provient **de l'attraction** entre les cations (puisqu'ils ont perdu les électrons de valence) et la mer d'électrons.



Le lac d'électrons

Les propriétés essentielles des métaux sont:

***La brillance du métal**

***La conductivité électrique**

***La conductivité thermique**

***Souvent des points d'ébullition et fusion élevés**

Exemple: aciers , aluminium , titane , or , bronze ,
fonte , tungstène, etc...

LES LIAISONS INTERMOLECULAIRES

1. Introduction : La matière en général se trouve sous trois états:

* Dans l'**état gazeux**, les molécules sont très éloignés les unes des autres, d'autant plus que la pression est faible. C'est un état non condensé et totalement désordonné.

* Dans l'**état liquide** les molécules sont au contact les unes des autres. Leurs mouvements sont très limités mais il existe encore une agitation moléculaire. C'est un état condensé et désordonné.

* Dans **l'état solide**, les molécules ont encore moins de liberté et leurs mouvements se réduisent à de simples oscillations autour de positions d'équilibre.

C'est un état condensé qui peut être ordonné.

- La transformation **gaz → liquide → solide** : consiste en un rapprochement des molécules, qui se serrent de plus en plus jusqu'à ne plus pouvoir bouger, au cours de la transformation inverse les molécules se libèrent.

2. Forces de van Der Waals :

Les forces de Van de Waals (VdW), du nom du Hollandais Johannes Diderik Van der Walls, (1837 -1923), prix Nobel de physique 1910, sont des forces électrostatiques faibles, d'origine quantique, s'exerçant entre des molécules et même des atomes neutres.

Il existe plusieurs types d'interaction entre les molécules :

***Force de Keesom**

***Force de Debye**

***Force de London**

2.1) Interactions entre deux molécules polaires: forces de Keesom (F_K)

Il existe entre deux molécules polaires des forces d'attractions électrostatiques.

$+δ - δ$

.... A – B.....

$+δ - δ$

A – B.....

$+δ - δ$

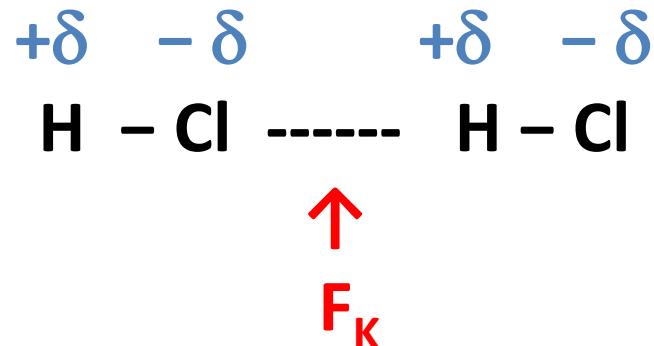
A – B.....

$+δ - δ$

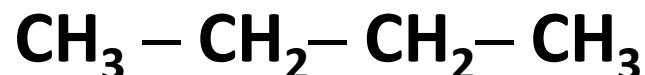
A – B....

.....liaison intermoléculaire

Ex :



**Pour ces deux molécules ayant la même masse molaire :
M=58 à pression constante (P=1atm)**



Butane (molécule non polaire)

Tf = - 138°C ; Téb. = - 0,5°C



acétone (molécule polaire)

Tf = - 95°C ; Téb. = 56°C

Les liquides polaires ont des températures de fusion (Tf) et d'ébullition (Teb.) plus élevées que celles des liquides non polaires.

2.2) Interactions entre une molécule polaire et une molécule non polaire : forces de Debye (F_D)

Une molécule polaire crée autour d'elle un champ électrique et si une molécule non polaire vient à son voisinage ; elle subit l'influence de ce champ. Il apparaît donc un moment dipolaire temporaire dit induit. Il s'exerce alors une force d'attraction entre dipôles, comme entre deux dipôles permanents.

$+ \delta$ $- \delta$

$+ \delta$ $- \delta$

$+ \delta$ $- \delta$

A – A.....A – B.....A – A.....liaison intermoléculaire



exemple : solubilité de O_2 dans H_2O ; solubilité de I_2 dans l'éthanol , Cl_2 dans HCl

Ex :

$+ \delta$ $- \delta$ $+ \delta$ $- \delta$

H – Cl ----- Cl – Cl



2.3) Forces de dispersion : forces de London (F_L)

L'expérience montre que les gaz rares ou de l'hydrogène, à une température suffisamment basse, deviennent liquides puis solides.

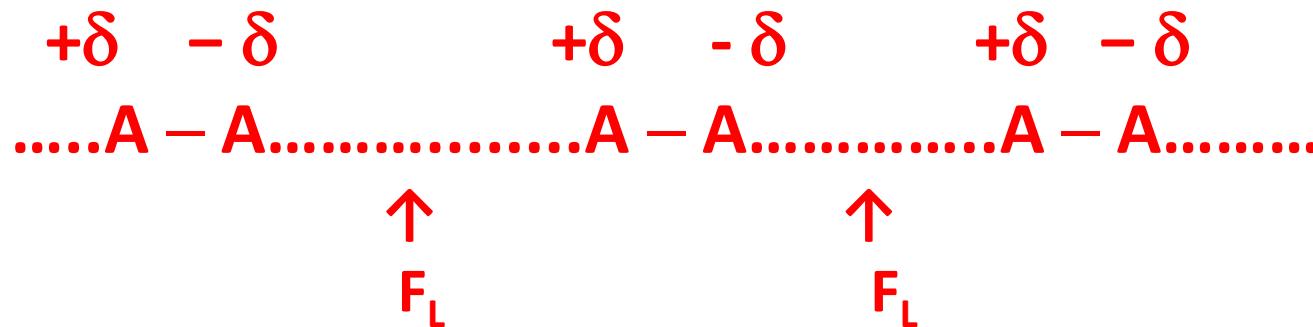
Il existe donc entre leurs atomes ou leurs molécules une force de cohésion.

L'absence de moment dipolaire résulte d'un effet de moyenne dans le temps, se réalisant très rapidement, mais à un instant donné la distribution des charges dans l'espace est telle qu'il existe un dipôle résultant non nul.

« La force de London se manifeste entre tous les types de molécules, mais elle est la seule existant entre les molécules ne présentant pas de moment dipolaire permanent comme les molécules monoatomiques (gaz rares) , diatomiques homonucléaires (O_2 , N_2 , I_2 ...) ou polyatomiques symétriques (CO_2 , CCl_4 ...). »

Bien que leur moment dipolaire soit nul en moyenne, les fluctuations de la densité électrique engendrent des dipôles instantanés non nuls qui induisent des dipôles dans les molécules voisines.

Si deux atomes de gaz rares sont à proximité l'un de l'autre, le moment instantané de l'un crée un moment induit dans l'autre et réciproquement d'où une interaction entre molécules non polaires.



Les interactions de **Keesom** et **Debye** varient dans le même sens que **le moment dipolaire** de la molécule, l'interaction de **London** est toujours la plus importante est indépendante du moment dipolaire et est fonction du volume (rayon) des atomes qui augmente en même temps que la masse molaire (**M**).

Dans une même colonne du tableau périodique, dans un atome de grand rayon, il y a beaucoup d'électrons loin du noyau, faiblement liés, le nuage électronique est alors plus facilement déformable ou polarisable.

3. La Liaison hydrogène

3.1) Évolution de la masse molaire (M) et de la température d'ébullition (Teb.) à $p=1\text{atm}$.

	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
M	38	70	159,8	253,8
Teb	- 183,3°	- 34,7°	58°	183°

Généralement on observe une augmentation des points de fusion et d'ébullition quand la masse molaire augmente mais par fois on observe des anomalies.

Si l'on considère les points ébullition de H_2O et H_2S ou bien de HF et HCl, on observe des inversions par rapport au comportement normal. Ceci s'explique par l'intervention dans les molécules de H_2O et HF **des liaisons hydrogène**.

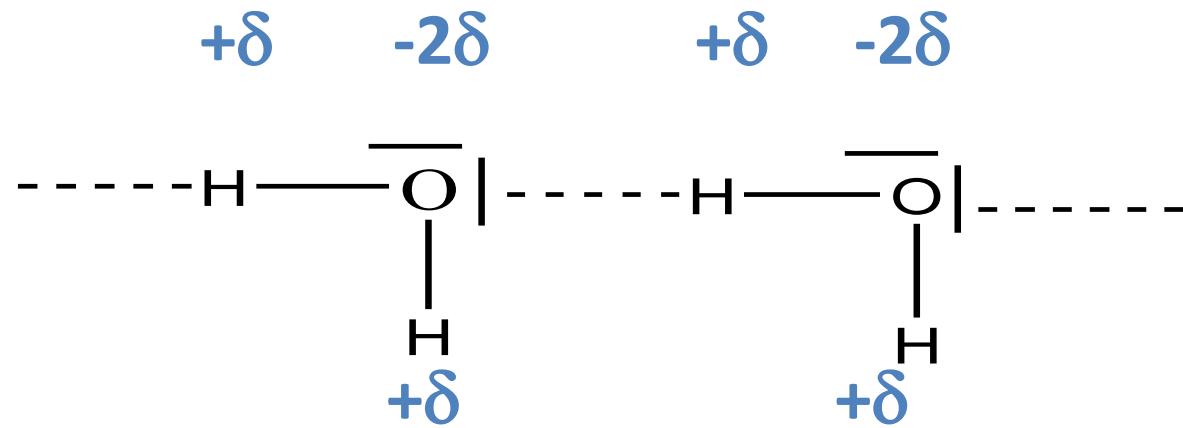
	H_2O	H_2S	HF	HCl
M	18	34	20	36,5
Teb	100°	- 60,3°	20°	-85°

3.2) Formation de la liaison hydrogène :

Une liaison hydrogène se forme lorsqu' un atome **H** d'une molécule (**A-H**) est attiré par un atome **B** très électronégatif et porteur de doublets non liant .



Les atomes A et B pouvant intervenir sont essentiellement des atomes de fluor F, d'oxygène O et d'azote N.



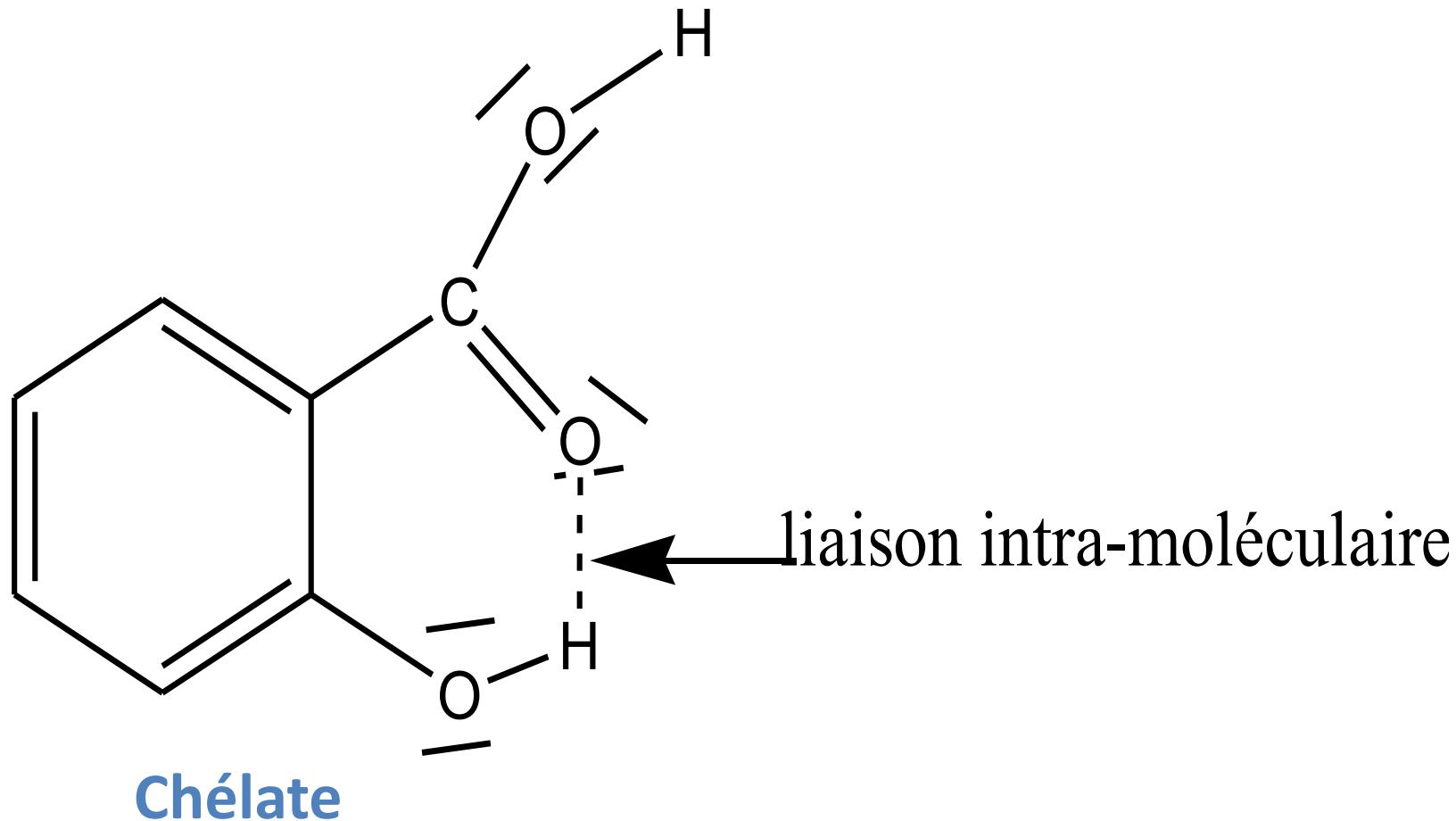
*Les liaisons hydrogène sont plus forte que les autres forces intermoléculaires.

*La liaison hydrogène est responsable de l'augmentation anormale des températures d'ébullition de certains liquides (H₂O, alcools etc...)

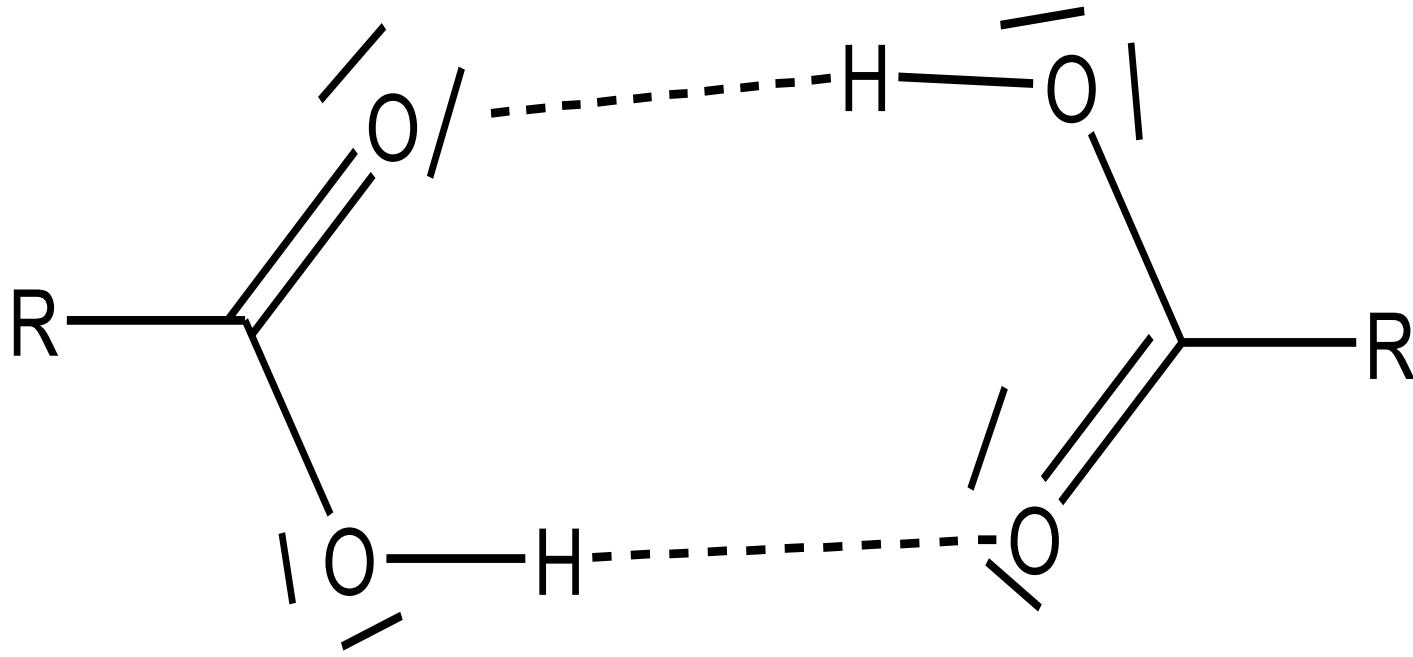
*Les liaisons hydrogènes jouent un grand rôle dans la solvatation des ions (ou des molécules) en solution aqueuse.

*La liaison hydrogène peut se former entre deux groupements fonctionnelles d'une même molécule (**liaison intramoléculaire ou chélation**). On a alors des composés chélates .

- La liaison hydrogène intramoléculaire est responsable des basses températures de fusion et d'ébullition des chélates.



- La liaison hydrogène est responsable de la dimérisation des acides carboxyliques :

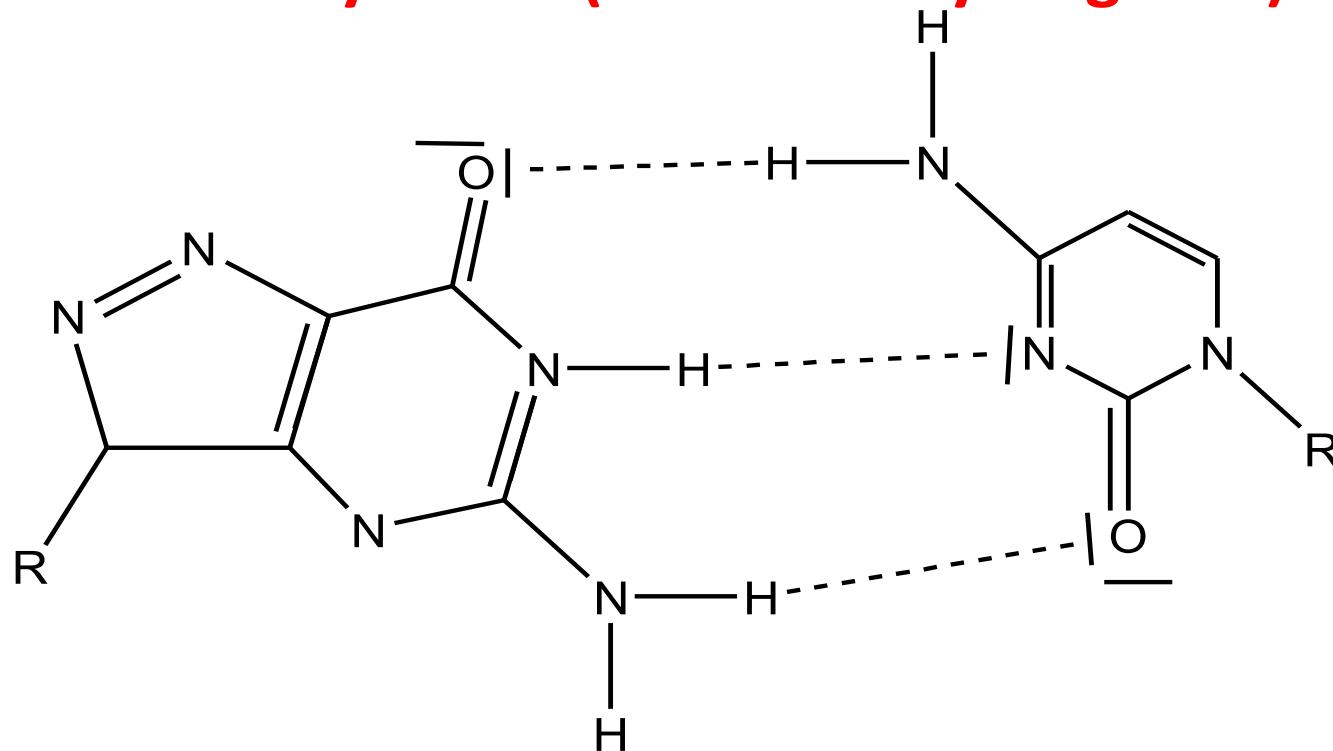


- Les liaisons hydrogènes interviennent de nombreux composés biologiques mettant en jeu le plus souvent des interactions du type :



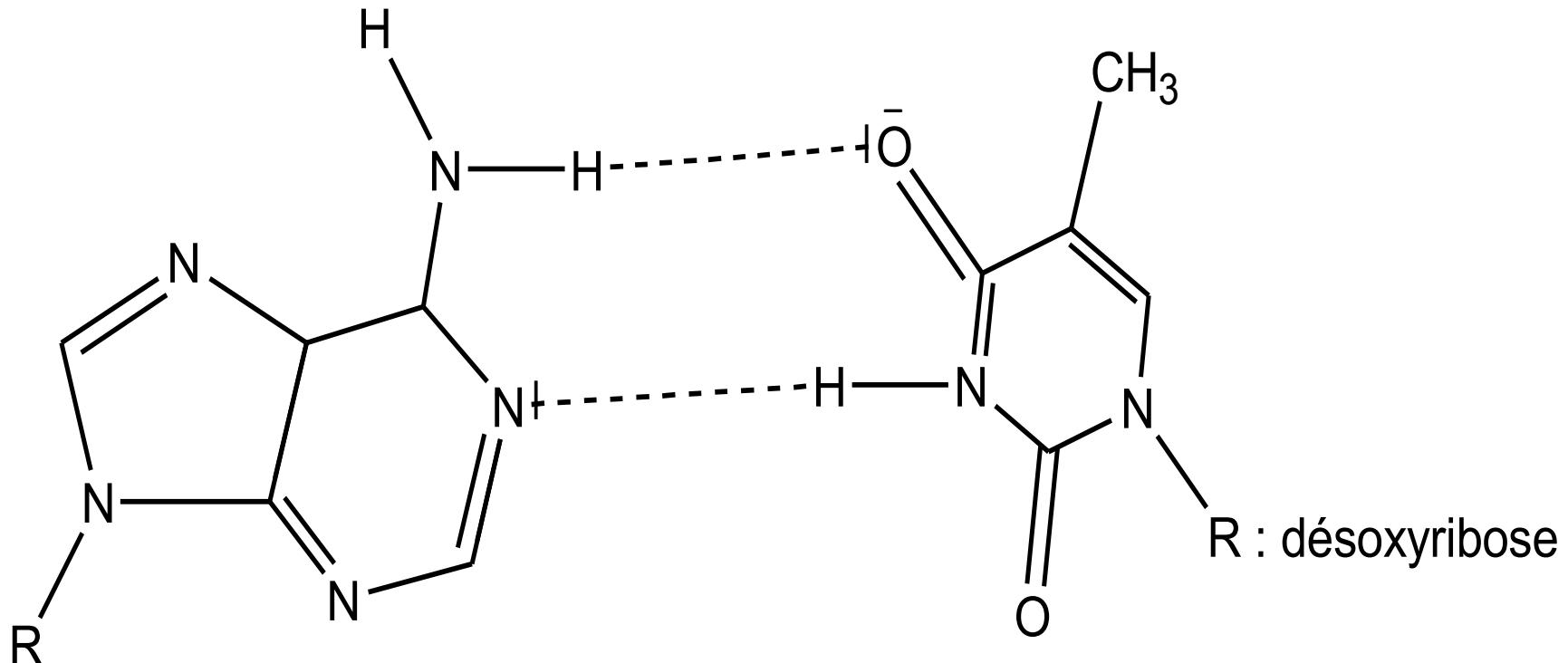
Ainsi dans l'ADN (acide désoxyribonucléique) les deux chaînes de la double hélice sont reliées entre elles par des liaisons hydrogènes formés spécifiquement entre des paires de bases déterminées.

Guanine – cytosine (3 liaisons hydrogènes)



Liaison hydrogène dans la paire guanine-cytosine

Adénine – thymine (2 liaisons hydrogène)



3.3) Conséquence de l'existence des liaisons hydrogène

L'interprétation de l'évolution de propriétés physiques ou chimiques dépendant de l'existence éventuelle d'interactions intermoléculaires. Il repose sur les résultats suivants :

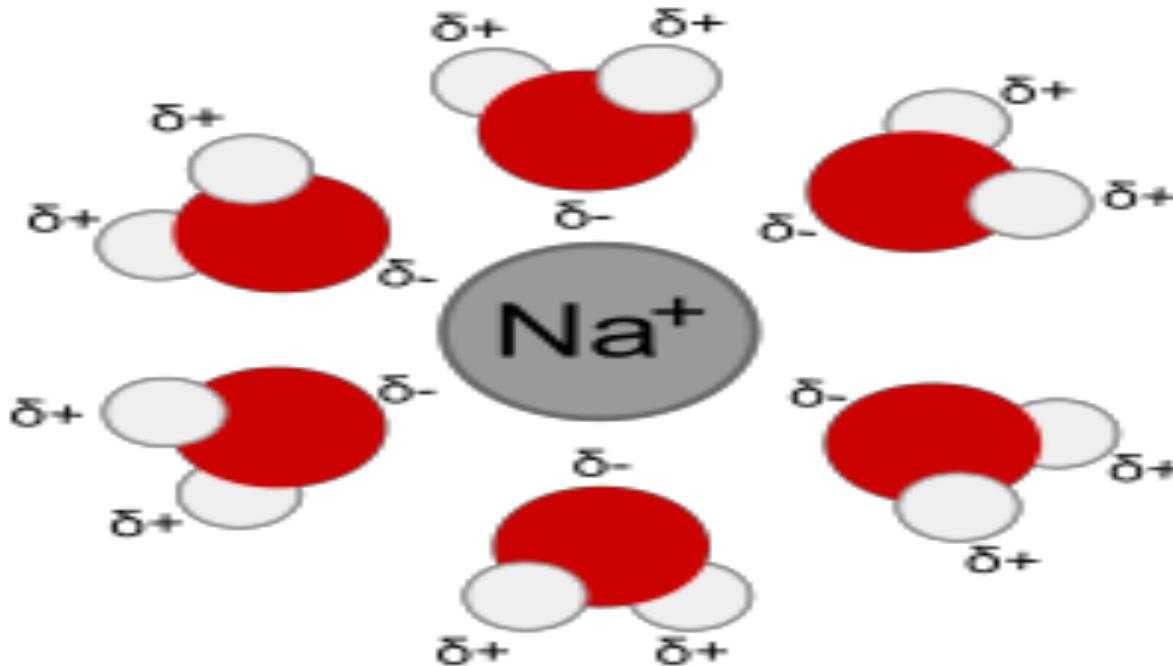
Toutes les molécules participent à des interactions de **VdW**, mais certaines peuvent en outre être engagées dans des **liaisons hydrogène** : ces deux types d'interaction doivent, lorsqu'ils existent être tous les deux pris en compte.

L'existence de liaisons hydrogène intramoléculaires affaiblit les effets des liaisons hydrogène intermoléculaire car elle en diminue le nombre.

- **Deux types de solvants**
- **Solvants polaires:**
- **ils peuvent dissoudre des substances elles-mêmes polaires.**
- **solvatation principalement due à l'interaction électrostatique entre le moment dipolaire du solvant et celui du soluté.**
- **Solvants apolaires : moment dipolaire faible, voire nul.**

- Seront considérées comme **hydrophiles** les molécules(ou groupements) possédant de forts moments dipolaires(moléculaires ou de liaison).
- Seront considérés comme **hydrophobes** les molécules(ou groupements) qui possèdent de faibles moments dipolaires(moléculaires ou de liaisons)
- Le solvant le plus courant est l'eau (très polaire).

Solvatation :



La solvatation est le phénomène physico-chimique observé lors de la dissolution d'un composé chimique dans un solvant.