



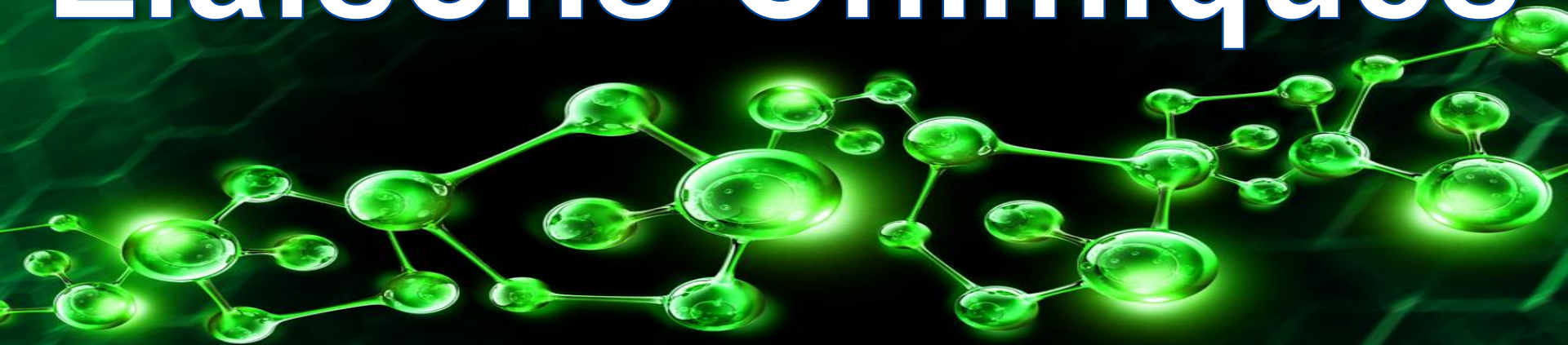
جامعة السلطان مولاي سليمان
+ⵓⵔⵓⵎⵓⵔⵉⵙⵓⵏⵓⵙⵓⵎⵓⵏⵉ
Université Sultan Moulay Slimane

Université Sultane Moulay Slimane Beni-Mellal

Faculté polydisciplinaire de Khouribga



Liaisons Chimiques



Filières : SMPC
Semestre : 2
A. U. : 2019/2020

Pr. BOUALY

I. La liaison covalente

Ronald Gillespie



I-2. Théorie de Gillespie ou théorie V.S.E.P.R.

En 1957, Ronald James Gillespie a proposé une méthode élémentaire de prévision de la géométrie des molécules simples, fondée sur l'utilisation des formules de Lewis. Cette méthode porte le nom de VSEPR - *Valence shell electron pair repulsion* ou répulsion des paires électroniques de valence.

I. La liaison covalente

L'idée de base est extrêmement simple : les doublets de liaison (simple ou multiple) vont s'organiser autour de l'atome central de façon à minimiser les interactions répulsives. Ils vont donc se distribuer en s'éloignant le plus possible les uns des autres, compte tenu de leur nombre

I. La liaison covalente

A partir de la structure de Lewis d'une molécule, on détermine :

- ❑ Le nombre **m** des atomes liés **X**, à atome **A**,
- ❑ Le nombre **n** de paires non liantes **E**,

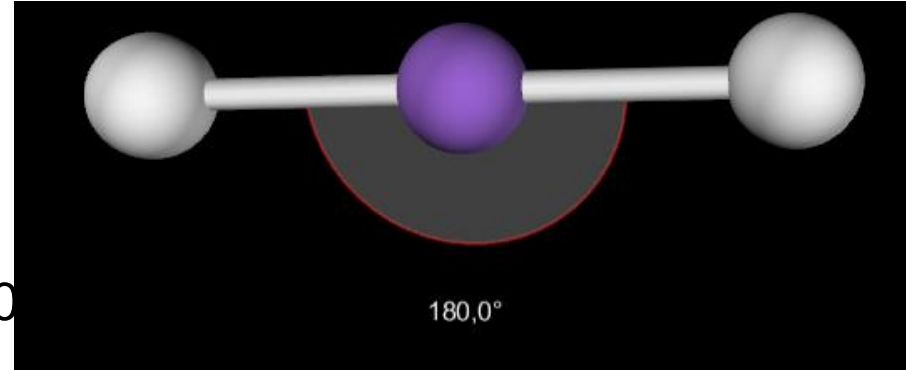
La formule type du composé est donc **A****X**_m**E**_n

et sa géométrie dépend de l'arrangement des (**m+n**) paires électroniques.

I. La liaison covalente

1- Si $p = 2$: AX_2

La géométrie	La géométrie de base
Linéaire	Linéaire



L'angle entre les deux liaisons est de 180°

Exemple : $BeCl_2$

la structure de Lewis d'une molécule $BeCl_2$ est :

$$\begin{array}{c} \overline{\overline{Cl}} - Be - \overline{\overline{Cl}} \\ \overline{\overline{Cl}} - Be - \overline{\overline{Cl}} \end{array}$$

Alors, la formule de la molécule $BeCl_2$ est de type AX_2

Donc la géométrie de $BeCl_2$ est **linéaire**.

I. La liaison covalente

2- Si $p = 3$: AX_3 et AX_2E

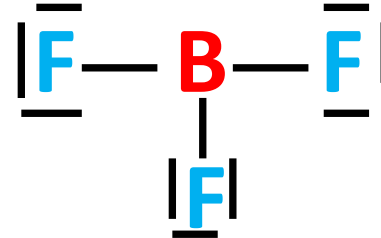
❖ AX_3

La géométrie	La géométrie de base
Triangulaire	Triangulaire

L'angle entre les liaisons est de 120° .

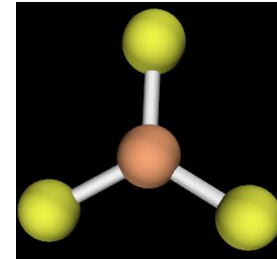
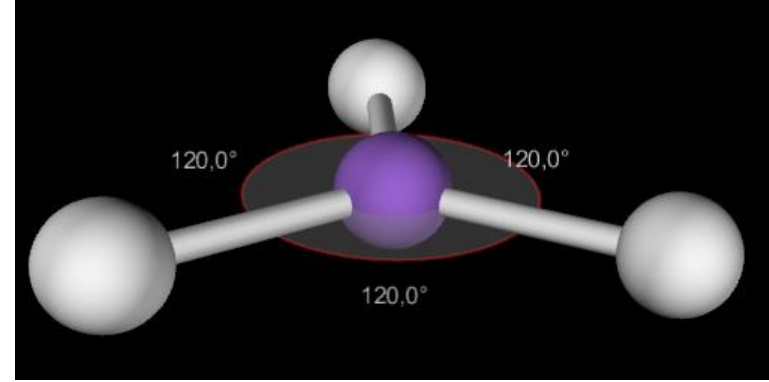
Exemple : BF_3

la structure de Lewis d'une molécule BF_3 est :



Alors, la formule de la molécule BF_3 est de type AX_3

Donc la géométrie de BF_3 est **triangulaire**.



I. La liaison covalente

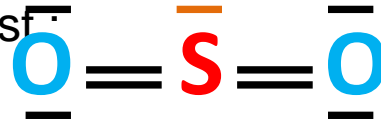
❖ $AX_2 E$

La géométrie	La géométrie de base
Coudée	Triangulaire

L'angle entre les liaisons est de 120° .

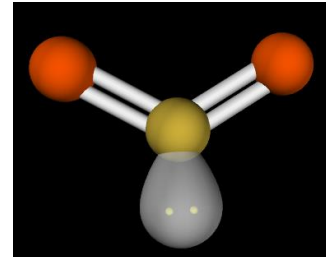
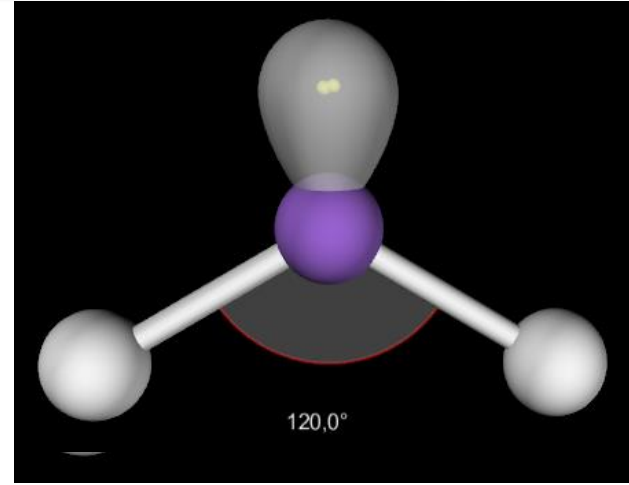
Exemple : SO_2

la structure de Lewis d'une molécule SO_2 est



Alors, la formule de la molécule SO_2 est de type $AX_2 E$

Donc la géométrie de SO_2 est **coudée**.



I. La liaison covalente

3- Si $p = 4$: AX_4 , AX_3E et

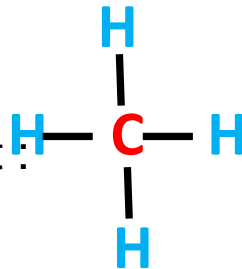
❖ AX_4 et AX_3E

La géométrie	La géométrie de base
Tétraédrique	Tétraédrique

L'angle entre les liaisons est de 109° .

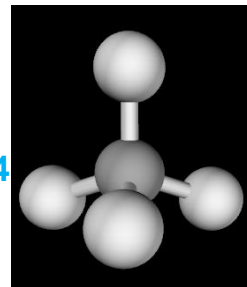
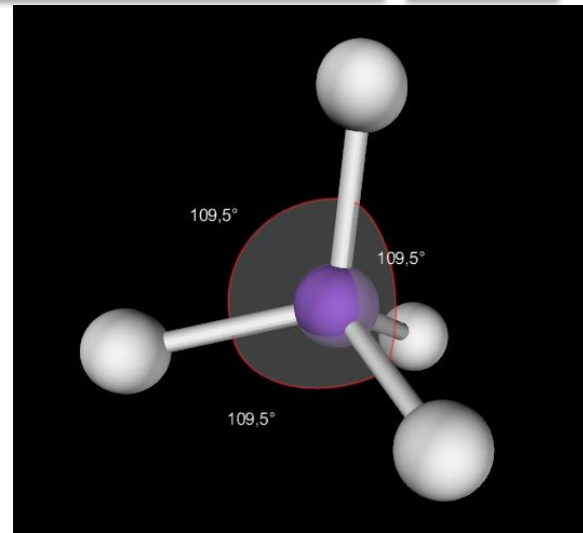
Exemple : CH_4

La structure de Lewis d'une molécule CH_4 est :



Alors, la formule de la molécule CH_4 est de type AX_4

Donc la géométrie de CH_4 est **Tétraédrique**.



I. La liaison covalente

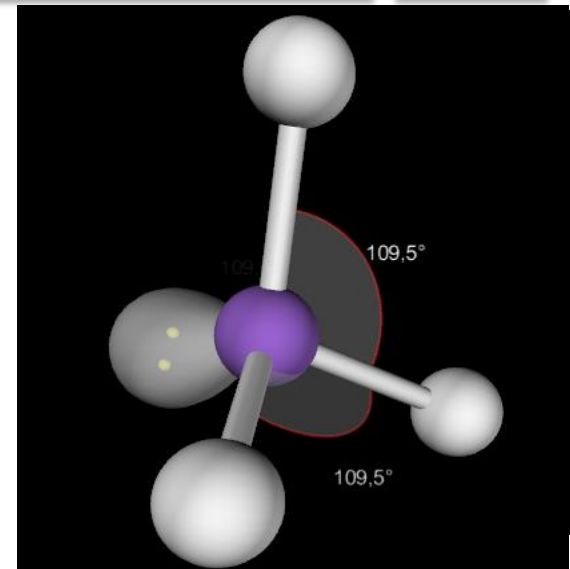
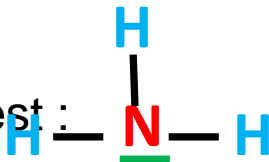


La géométrie	La géométrie de base
pyramidale	Tétraédrique

L'angle entre les liaisons est de 109° .

Exemple : NH_3

la structure de Lewis d'une molécule NH_3 est :



Alors, la formule de la molécule NH_3 est de type AX_3E

Donc la géométrie de NH_3 est **pyramidale**.

I. La liaison covalente

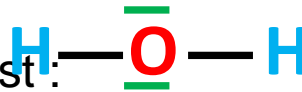


La géométrie	La géométrie de base
Coudée	Tétraédrique

L'angle entre les liaisons est de 109° .

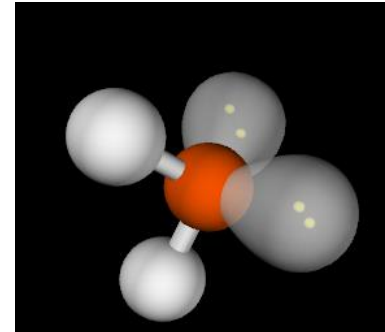
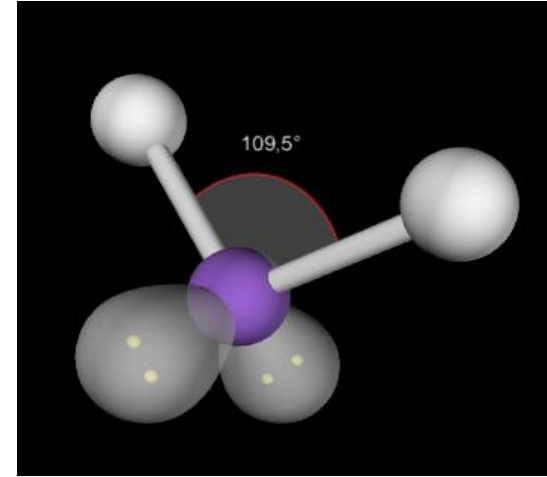
Exemple : H_2O

la structure de Lewis d'une molécule H_2O est :



Alors, la formule de la molécule H_2O est de type AX_2E_2

Donc la géométrie de H_2O est **coudée**.



I. La liaison covalente

3- Si $p = 5$: AX_5 , AX_4E , AX_3E_2 et

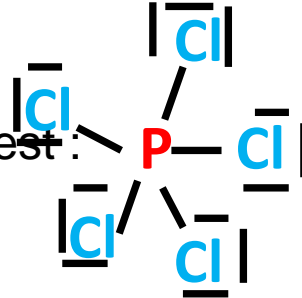
❖ AX_5E_3

La géométrie	La géométrie de base
bipyramide trigonale	bipyramide trigonale

Les angles entre les liaisons est de 120° et 90° .

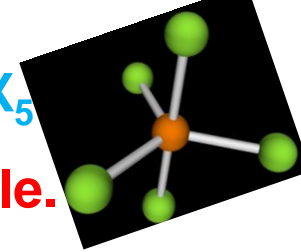
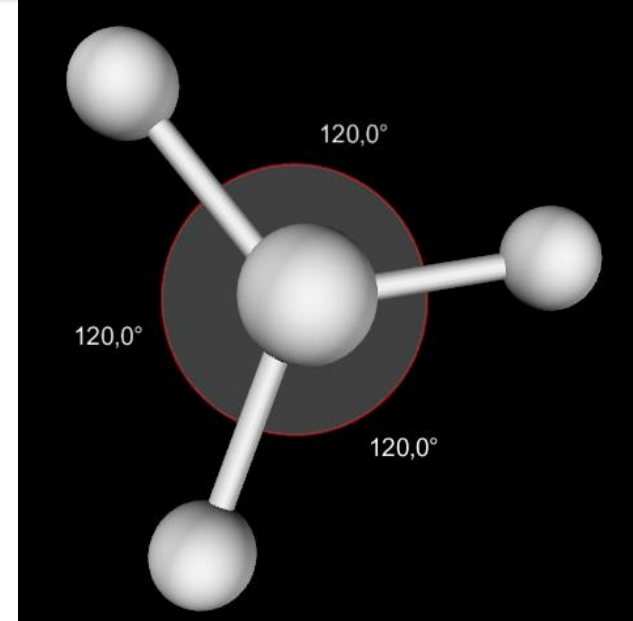
Exemple : PCl_5

la structure de Lewis d'une molécule PCl_5 est :



Alors, la formule de la molécule PCl_5 est de type AX_5

Donc la géométrie de PCl_5 est **bipyramide trigonale**.



I. La liaison covalente

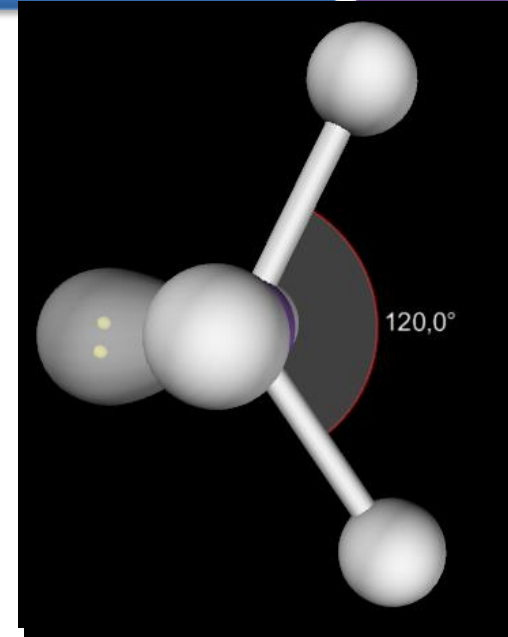
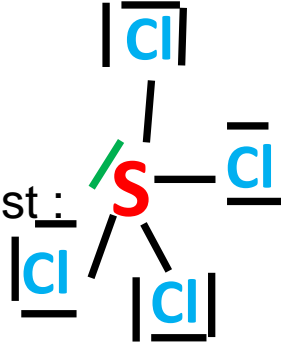
❖ AX_4E

La géométrie	La géométrie de base
balançoire	Bipyramide trigonale

Les angles entre les liaisons est de 120° et 90° .

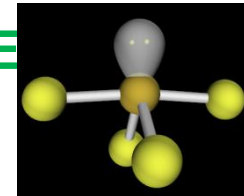
Exemple : SCl_4

La structure de Lewis d'une molécule SCl_4 est :



Alors, la formule de la molécule SCl_4 est de type AX_4E

Donc la géométrie de SCl_4 est **balançoire**.



I. La liaison covalente

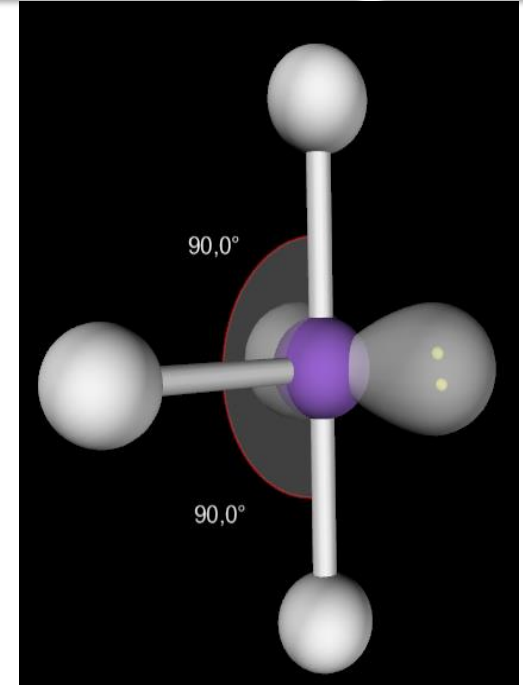
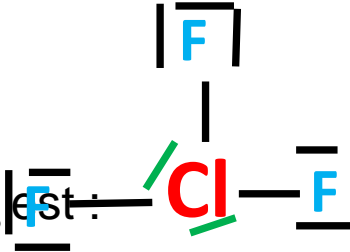
❖ AX_3E_2

La géométrie	La géométrie de base
Forme T	Bipyramide trigonale

L'angle entre les liaisons est de 90° .

Exemple : ClF_3

La structure de Lewis d'une molécule ClF_3 est :



Alors, la formule de la molécule ClF_3 est de type AX_3E_2

Donc la géométrie de ClF_3 est **forme T**.

I. La liaison covalente



La géométrie	La géométrie de base
linéaire	Bipyramide trigonale

L'angle entre les liaisons est de 180° .

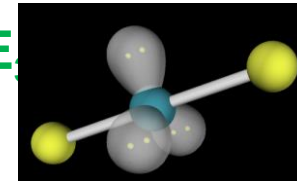
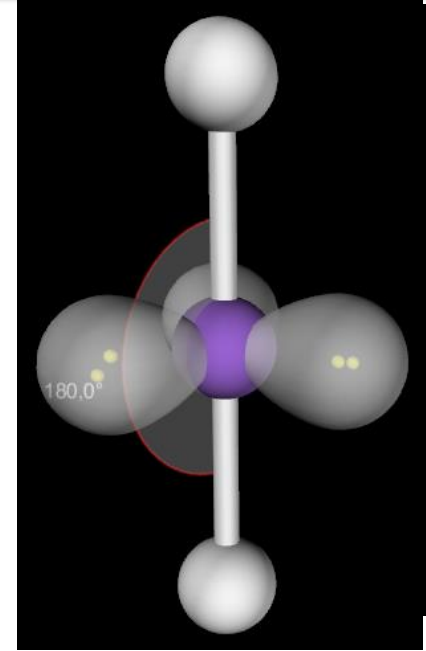
Exemple : XeF_2

la structure de Lewis d'une molécule XeF_2 est :



Alors, la formule de la molécule ClF_3 est de type AX_2E_3

Donc la géométrie de XeF_2 est **linéaire**.



I. La liaison covalente

5- Si $p = 6$: AX_6 , AX_5E , AX_4E_2 , AX_3E_3 et

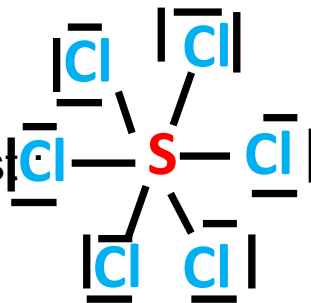
❖ AX_6E_4

La géométrie	La géométrie de base
octaèdre	octaèdre

L'angle entre les liaisons est de 90° .

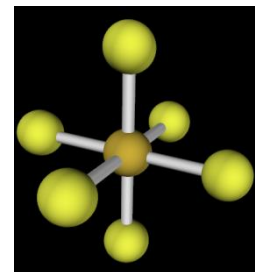
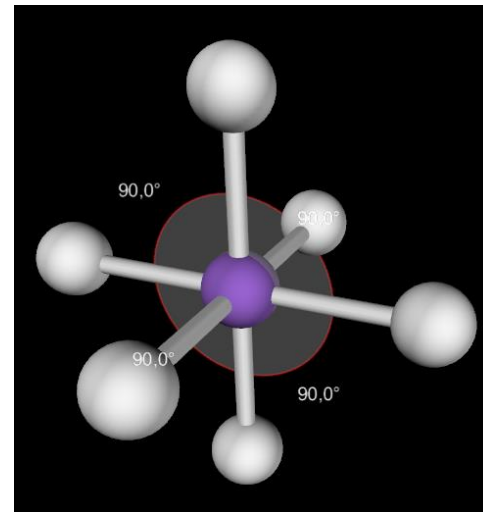
Exemple : SCl_6

la structure de Lewis d'une molécule SCl_6 est



Alors, la formule de la molécule SCl_6 est de type AX_6

Donc la géométrie de SCl_6 est **octaèdre**.



I. La liaison covalente

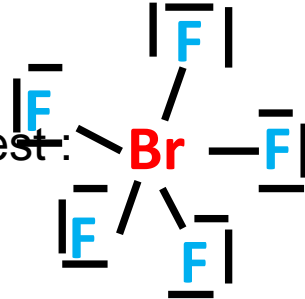
❖ AX_5E

La géométrie	La géométrie de base
pyramide à base carrée	octaédrique

L'angle entre les liaisons est de 90° .

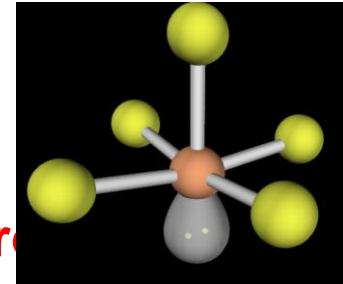
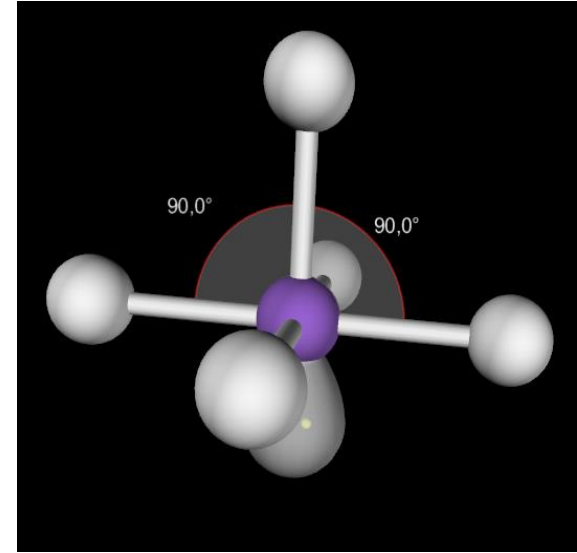
Exemple : BrF_5

la structure de Lewis d'une molécule BrF_5 est :



Alors, la formule de la molécule BrF_5 est de type AX_5

Donc la géométrie de BrF_5 est **pyramide à base carrée**



I. La liaison covalente

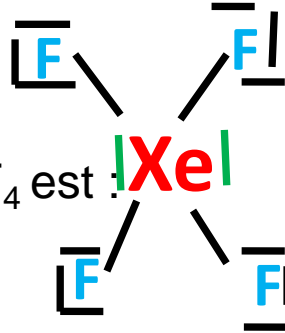


La géométrie	La géométrie de base
carrée	octaédrique

L'angle entre les liaisons est de 90° .

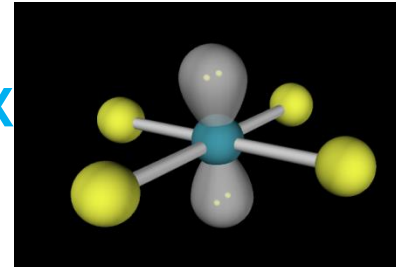
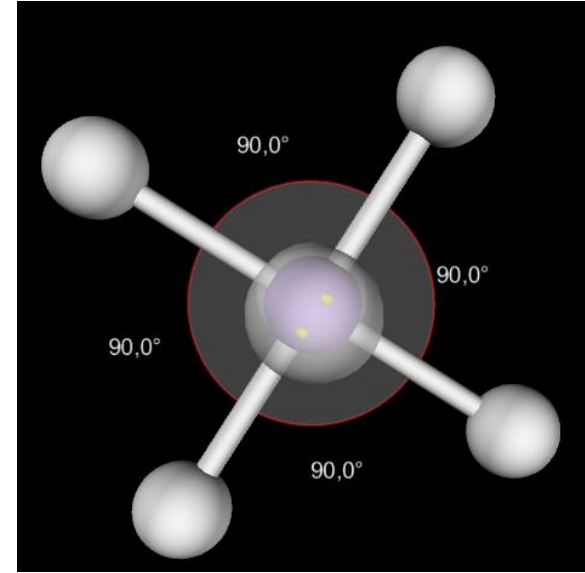
Exemple : XeF_4

La structure de Lewis d'une molécule XeF_4 est :



Alors, la formule de la molécule XeF_4 est de type AX_4E_2

Donc la géométrie de XeF_4 est **carrée**.



I. La liaison covalente

I-3. Polarité et moment dipolaire

a- La polarité

Soit une liaison A-B de, si l'atome **A** est moins électronégatif que **B** le nuage électronique est déplacé vers **B**. Alors On dit que la liaison A-B est polaire ou polarisée.

La liaison n'est pas 100% covalente même si les électronégativités sont proches.

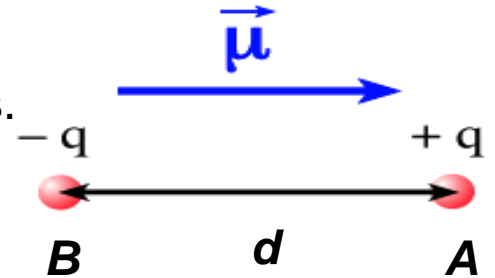
I. La liaison covalente

b-Moment dipolaire

Soit une liaison A-B polaire et de longueur d . Cette liaison est équivalente à un dipôle électrique formé de deux charge $+q$ sur A et $-q$ sur B.

Un dipôle est caractérisé par:

- son vecteur moment dipolaire orienté du moins vers le plus.



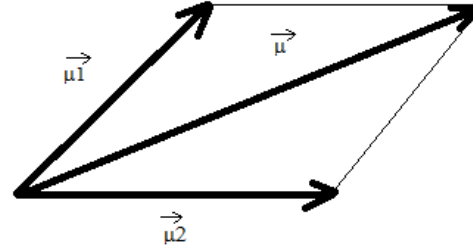
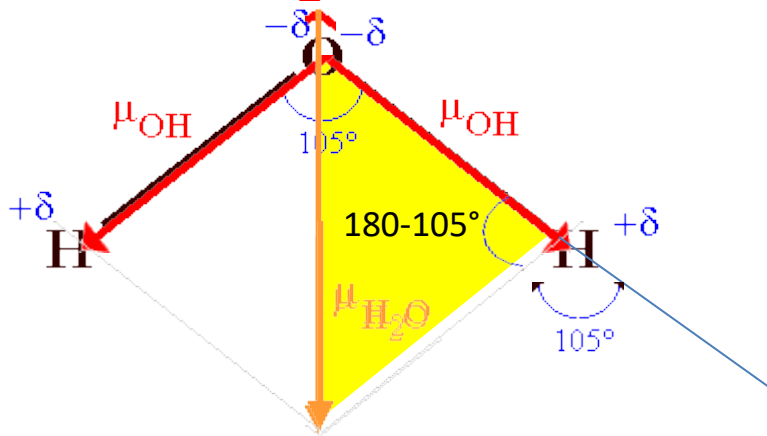
- son moment dipolaire : $\mu = q \times d$ Debye (D)

q : en Coulomb d : en mètre. $1D = 3,336 \times 10^{-30}$
C.m

I. La liaison covalente

Le moment dipolaire d'une molécule peut être considéré comme la somme vectorielle des moments dipolaire des di

Exemple : H₂O



$$\vec{\mu} = \vec{\mu_1} + \vec{\mu_2}$$

Théorème de Pythagore généralisé dans le triangle jaune
 $\mu(\text{H}_2\text{O})^2 = \mu(\text{OH})^2 + \mu(\text{OH})^2 - 2 \mu(\text{OH}) \mu(\text{OH}) \cos(180-105)$
 $\cos(180-\alpha) = -\cos(\alpha)$

$$\begin{aligned}\mu(\text{H}_2\text{O})^2 &= 2 \mu(\text{OH})^2 + 2 \mu(\text{OH})^2 \cos(105) \\ \mu(\text{H}_2\text{O})^2 &= 2 \mu(\text{OH})^2 (1 + \cos(105)) \\ \mu(\text{H}_2\text{O})^2 &= 2 \mu(\text{OH})^2 (2 \cos(105/2))^2 \\ \mu(\text{H}_2\text{O})^2 &= 4 \mu(\text{OH})^2 \cos^2(105/2)\end{aligned}$$

$$\mu(\text{H}_2\text{O}) = 2 \mu(\text{OH}) \cos(105/2)$$

I. La liaison covalente

c-Caractère ionique partiel

Soit la liaison A—B de moment dipolaire observé: $\mu_{\text{exp}} = \delta d_{\text{A-B}}$

Si cette liaison était purement ionique (100% ionique) la charge commune serait e, le moment associé serait dans ce cas $\mu_{\text{ionique}} = ed_{\text{A-B}}$

On définit le caractère ionique partiel d'une liaison par: $\text{CI}(\%) = \frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_{\text{ionique}}} 100 = \frac{\delta d}{ed} 100 = \frac{\delta}{e} 100$

Ou bien $\text{CI}(\%) = \frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_{\text{ionique}}} 100 = \frac{\mu_{\text{exp}}}{ed} 100$

Et puisque, $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ et $1 \text{ D} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

Alors

$$\text{CI}(\%) = \frac{\mu_{\text{exp}}(\text{D})}{4,8d(\text{\AA})} 100$$

I. La liaison covalente

Exercise: Calculer les caractères ioniques des liaisons A-B

suivantes:

A-B	μ (D)	d (Å)
H - Cl	1,08	1,27
H - Br	0,79	1,42
H - I	0,38	1,61

Solution :

On a
$$CI(\%) = \frac{\mu_{\text{exp}}(D)}{4,8d(\text{\AA})} 100$$

Alors

A-B	CI(AB) en %
H - Cl	17,7
H - Br	11,6
H - I	4,9

Le pourcentage d'ionicté est directement relié à l'écart des électronégativités, plus la différence d'électronégativité des atomes liés est importante plus le pourcentage d'ionicté est élevé:

$\chi(\text{Cl}) > \chi(\text{Br}) > \chi(\text{I})$ donc $\Delta\chi(\text{H-Cl}) > \Delta\chi(\text{H-Br}) > \Delta\chi(\text{H-I})$ Ainsi $CI(\text{H-Cl}) > CI(\text{H-Br}) > CI(\text{H-I})$



I. La liaison covalente

I-4. Variation des grandeurs moléculaires

Les paramètres géométriques et physico-chimiques des molécules qui diffèrent par l'atome central ou par un ou plusieurs atomes périphériques dépendent principalement des différences d'électronégativités, du nombre de paires libres présentes sur l'atome central etc....

Toute fois le facteur répulsion entre paires d'électrons est le plus déterminant. Cette répulsion décroît dans l'ordre suivant:

$P. \text{ libre}-P. \text{ libre} > P. \text{ libre}-P. \text{ liante} > P. \text{ liante}-P. \text{ liante}$

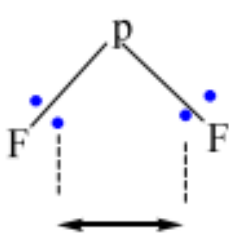
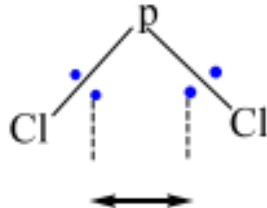
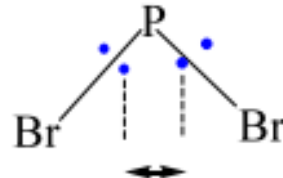
I. La liaison covalente

Evolution de l'angle X-A-X

Cet angle dépend de la distance qui sépare les deux doublets assurant les deux liaisons. Cette distance dépend de la différence d'électronégativité $\Delta\chi = \chi_A - \chi_B$

L'angle X-A-X diminue quand l'électronégativité de X augmente

$\text{F-P-F} < \text{Cl-P-Cl} < \text{Br-P-Br} < \text{I-P-I}$ car $\chi_{\text{F}} > \chi_{\text{Cl}} > \chi_{\text{Br}} > \chi_{\text{I}}$

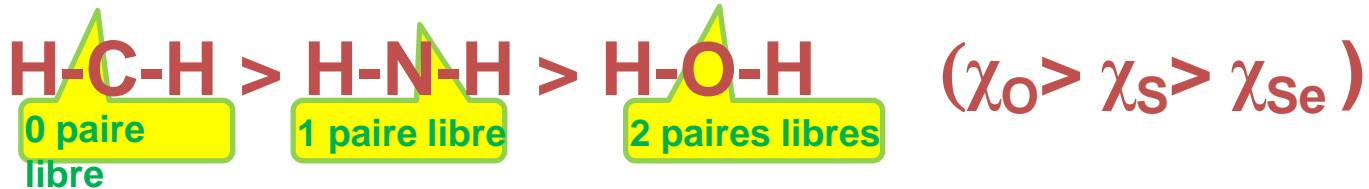




I. La liaison covalente

- l'angle X-A-X augmente quand l'électronégativité de l'atome central A augmente :



- l'angle X-A-X diminue avec le nombre de paires libres sur l'atome central A. La répulsion paire libre- paire liante est plus forte que la répulsion paire liante-paire liante



I. La liaison covalente

Evolution du moment dipolaire

Le moment dipolaire d'une liaison augmente avec la différence de l'électronégativité entre l'atome central et l'atome périphérique.

Exemples

