

1. Introduction

Qu'est qu'une liaison chimique?

Les différents types de liaison chimique (ionique, covalente, métallique)

2. Représentation de Lewis (classique)

règle de l'octet

exemples

limites de validité

3. Représentation géométrique (3D) des molécules: théorie RPEV (VSEPR)

4: Approche quantique

Hybridation

Orbitales moléculaires (hors cours)

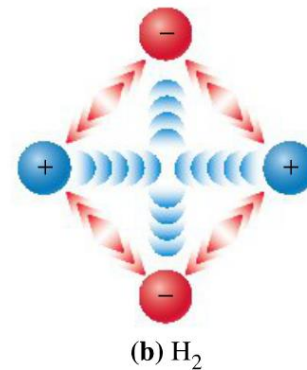
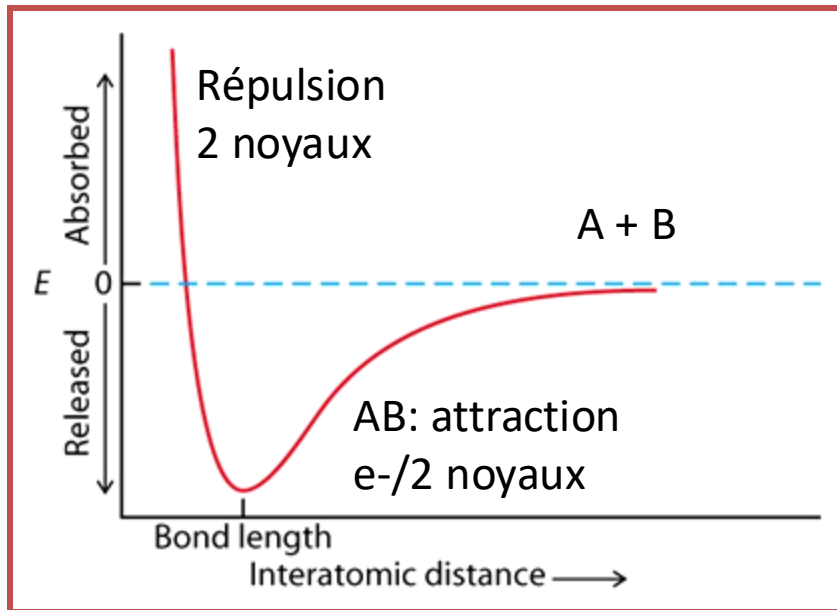
5. Liaisons intermoléculaires (hors programme)

Introduction

Liaison chimique

➡ Forces électriques assurant la cohésion des molécules, résulte du **partage** des électrons entre atomes

Une liaison chimique se forme si l'arrangement des atomes résultant a une énergie plus faible que la somme des énergies des atomes séparés. Elle correspond toujours à un minimum **énergétique**.



Attraction:
noyaux / électrons

Répulsion:
noyaux/noyaux
électrons / électrons

- ➡ Formation de liaison : dégagement d'énergie
- ➡ Pour d = longueur de liaison
minimum énergétique, situation la plus stable

Courbe d'énergie potentielle en fonction de la longueur de liaison

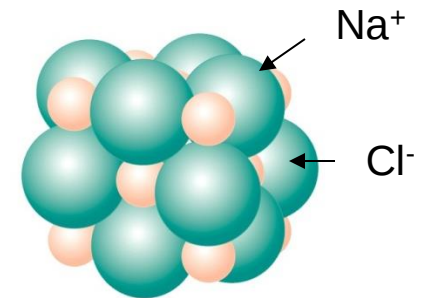
Energie=0: par convention, énergie des atomes non liés

Types de Liaisons (différence d'électronégativité)

Liaison ionique (Liaison à caractère ionique)

Liaison entre **deux ions** de signe opposé.
Passage d'électrons de l'atome chargé positivement
vers l'atome chargé négativement.

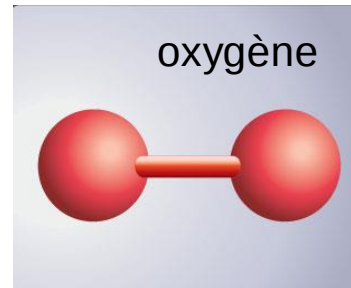
GRANDE DIFFERENCE D'ELECTRONEGATIVITE ($\Delta EN > 1.7$)



Liaison covalente

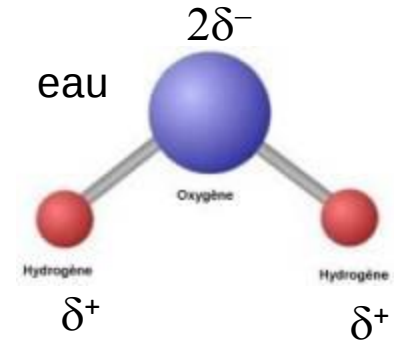
Partage d'électrons entre 2 atomes

Deux atomes d'électronégativité semblable :
liaison covalente non polaire: O_2



non polaire

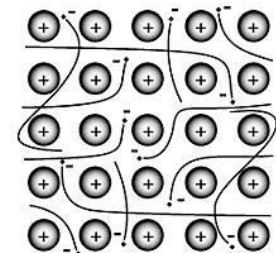
Deux atomes d'électronégativités différentes :
liaison covalente polaire: H_2O



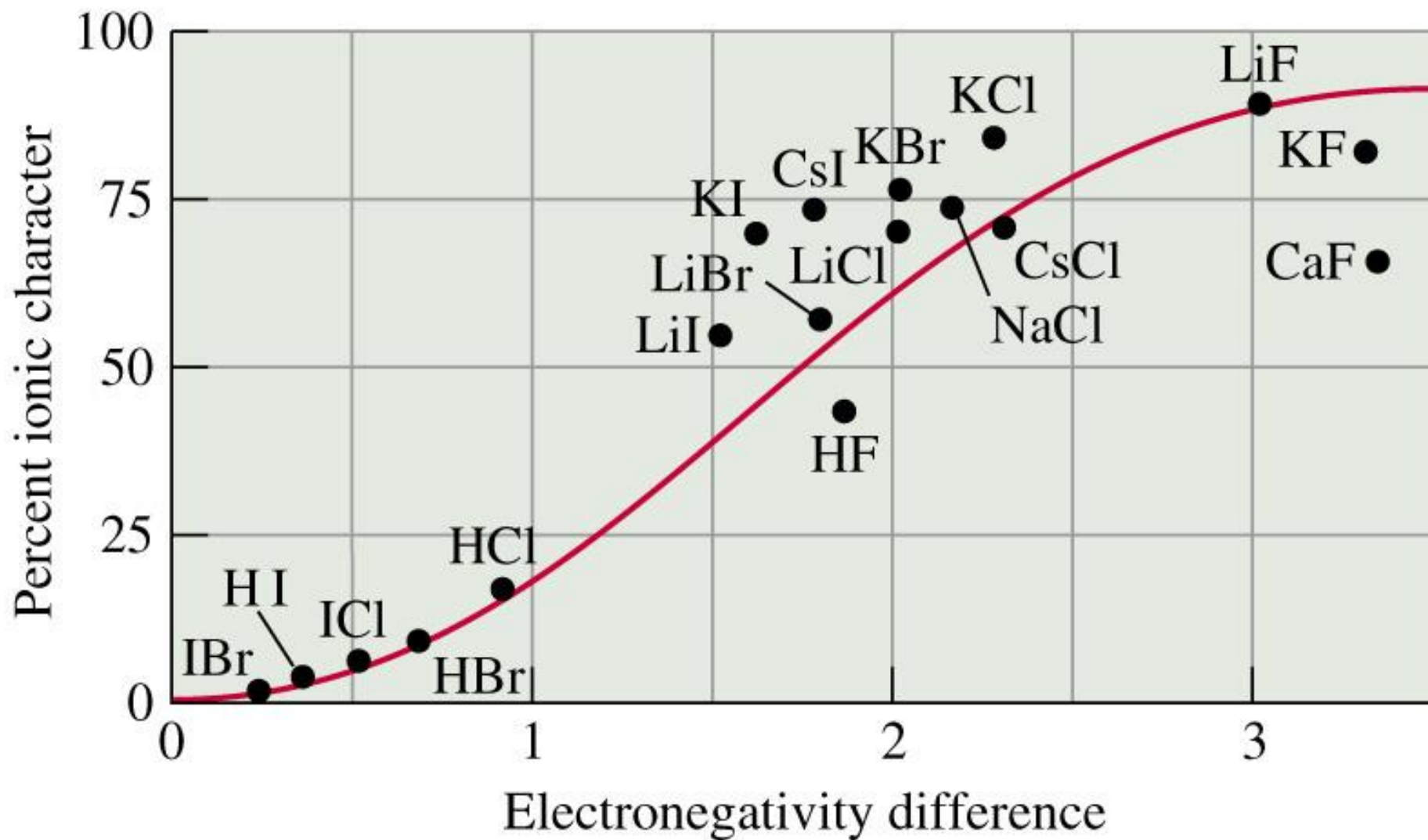
polaire

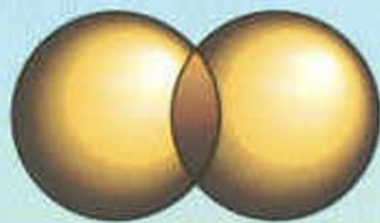
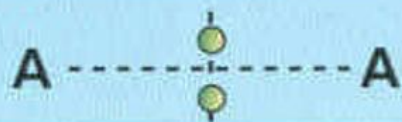
Liaison métallique

Partage d'électrons de valence entre tous les atomes dans un
métal (electronégativité faible):
électrons libres qui permettent la conductivité électrique.

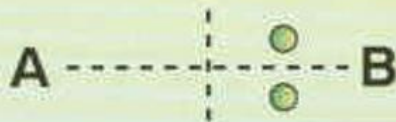


Caractère ionique et électronégativité

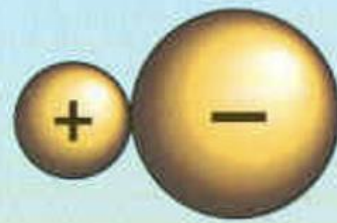
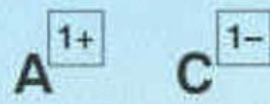
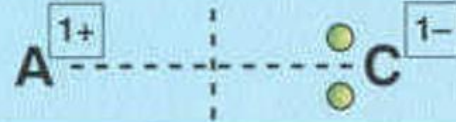




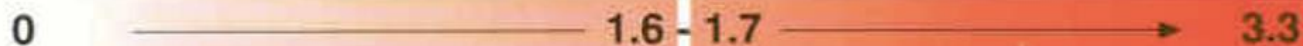
$$\Delta EN = 0$$



$$0 < \Delta EN < \sim 1.7$$



$$\Delta EN > \sim 1.7$$



	ΔEN
F_2	0
N_2	0
S_8	0
H_2	0

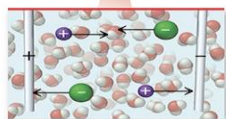
	ΔEN	$\mu/10^{-30} \text{ C.m}$
H_2O	1.4	6.1
CO_2	1.0	0.0
NH_3	0.9	4.9
CH_4	0.4	0.0

	ΔEN
$CsCl$	2.3
$NaCl$	2.1
$CaCl_2$	2.0
MgF_2	2.8

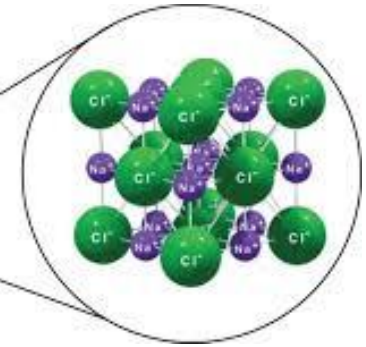
Propriétés des composés ioniques

- ➡ Arrangements d'anions et de cations assemblés en **réseaux réguliers** pour donner le système d'énergie minimale.
- ➡ Energie de liaison forte, Points de fusion élevés.
- ➡ Solubles dans l'eau.
Insolubles dans les solvants organiques.
Conduisent l'électricité en solution aqueuse.

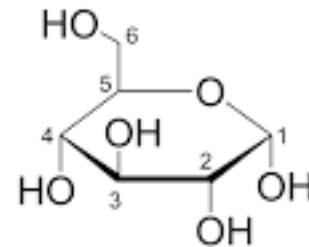
Expérience : conductibilité électrique des solutions



NaCl(aq)



NaCl



Glucose

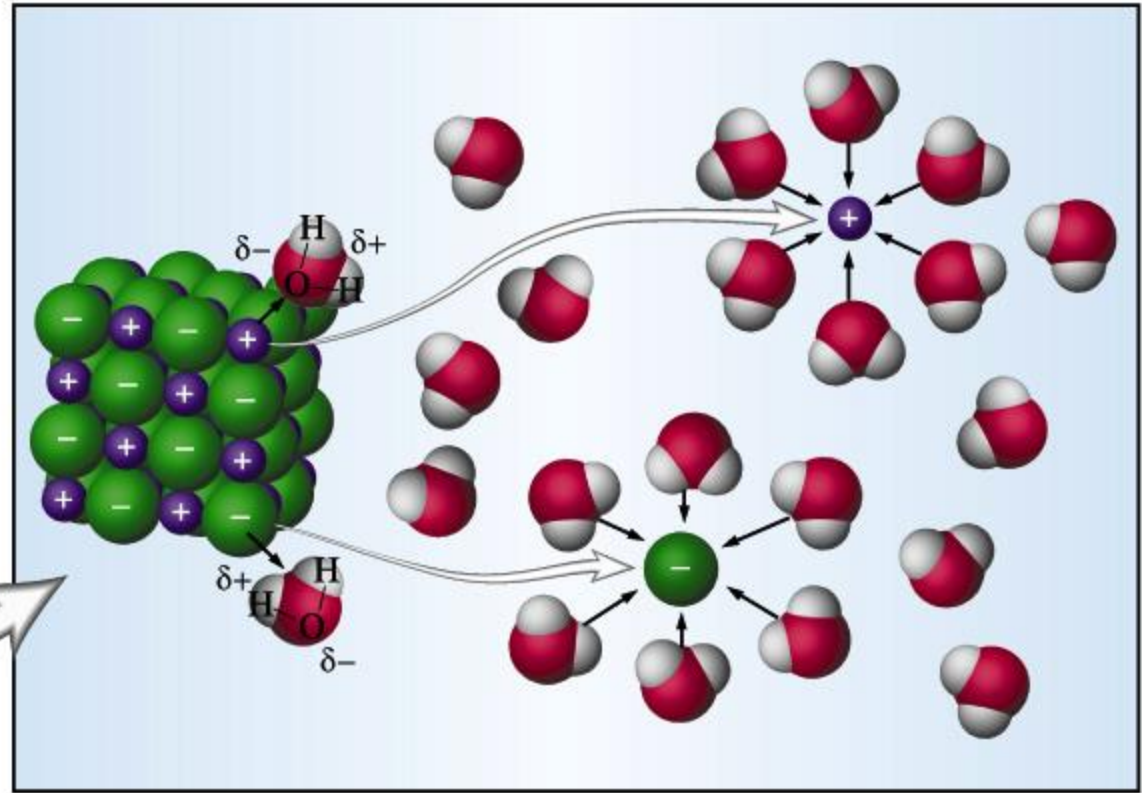
Polaire mais non ionique

Dans les fils, les électrons conduisent le courant. En solution, les électrons sont absents et les porteurs de charge sont les cations et les anions.

Le sucre ne forme pas d'ions, donc le courant est nul.



Ex. NaCl dans l'eau



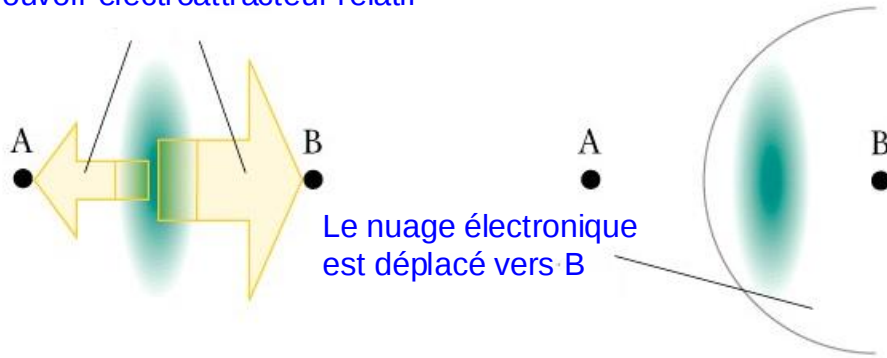
- NaCl solide ne conduit pas l'électricité, pas de charges mobiles
- Dans l'eau, NaCl (s) est en équilibre avec $\text{Na}^+(\text{aq})$ et $\text{Cl}^-(\text{aq})$ qui sont des charges mobiles et qui se déplacent avec le champ électrique

Liaison covalente

Liaisons polaires et non polaires

La force électroattractrice d'un atome engagé dans une liaison est quantifiée par son **électronégativité**. L'atome ayant la plus grande électronégativité a tendance à tirer les électrons liants vers lui. La densité électronique est donc déplacée du milieu de la liaison vers l'atome le plus électronégatif.

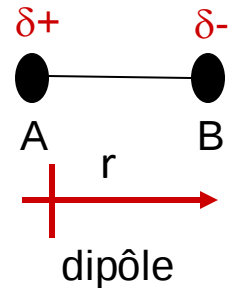
Pouvoir électroattracteur relatif



$\delta+$ = atome le moins électronégatif

$\delta-$ = atome le plus électronégatif

charge partielle

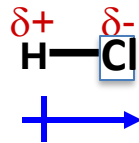


Exemples



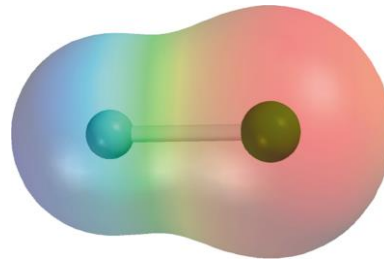
$\Delta EN = 0$

Liaison non polaire



$\Delta EN = 3.16 - 2.2 = 0.96$

Liaison polaire



Moment dipolaire HCl
 $\mu = r \delta$ [C m] = 1.05 Debye
 $1D = 3.34 \cdot 10^{-30}$ Cm

*convention (chimie)
dipôle orienté du + vers le -

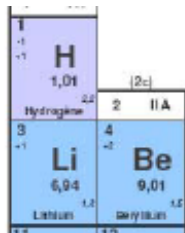
Théorie de Lewis

Les fondements de la théorie de Lewis

- ▶ Les électrons, en particulier les **électrons de valence**, jouent un rôle fondamental dans les liaisons chimiques
- ▶ Combinaison **métaux – non métaux** → les électrons de valence passent généralement des atomes des métaux aux atomes des non métaux. Il se forme des cations et des anions, combinés par des **liaisons ioniques**.
- ▶ Combinaison **non métaux – non métaux** → les atomes liés partagent un ou plusieurs doublets d'électrons de valence : **liaisons covalentes**.
- ▶ Lorsqu'ils perdent, reçoivent ou partagent des électrons au cours de la formation de liaisons, les atomes acquièrent généralement la configuration électronique d'un gaz noble (octet ou duet).



Gilbert N. Lewis



1 H 1,01 Hydrogène	2 He 4,00 Hélium
3 Li 6,94 Lithium	4 Be 9,01 Béryllium

→ prennent la configuration électronique de l'hélium ($1s^2$)

Règle du duet
(doublet)

Autres éléments (sauf métaux de transition)

→ Prennent la configuration électronique des autres gaz nobles ns^2np^6

Règle de l'octet

Représentation de Lewis pour les éléments

On représente la couche externe, de manière simplifiée, par des points symbolisant les **électrons de valence**. (Les éléments d'une même colonne ont la même structure de Lewis)

On inscrit les quatre premiers électrons de manière isolée, puis on groupe les électrons additionnels en **doublets**.

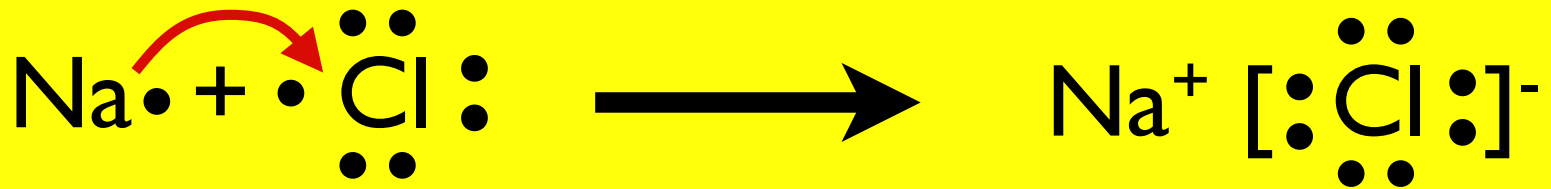
IA							VIIIA
H•							•He•
IIA		IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	
Li•	•Be•	•B•	•C•	•N:	:O:	:F:	:Ne:
Na•	•Mg•	•Al•	•Si•	•P:	:S:	:Cl:	:Ar:
K•	•Ca•						

Representative elements

Noble gases

Structure de Lewis: Liaison ionique

Grande différence d'électronégativité (ΔEN): passage d'un électron de l'atome le moins électronégatif au plus électronégatif



Electronégativité

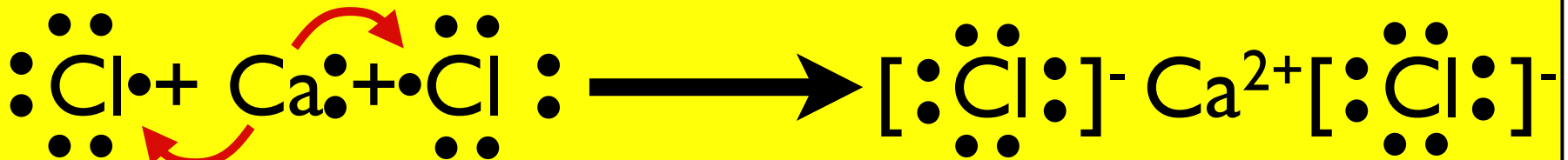
Na: 0.93

Cl: 3.16

$$\Delta EN = 2.23$$

Na⁺ : configuration électronique de Ne

Cl⁻: configuration électronique de Ar



Electronégativité

Ca: 1.0

Cl: 3.16

$$\Delta EN = 2.16$$

Structure de Lewis: Liaison ionique

Diagram illustrating the periodic table structure for ionic bonding, showing the loss of electrons from metals to achieve noble gas configurations.

Periods (vertical axis): 1 to 7

Groups (horizontal axis): 18, 1, 2, 13, 14

Elements shown:

- Period 1: He
- Period 2: Li, Be, B
- Period 3: Na, Mg, Al
- Period 4: K, Ca, Ga
- Period 5: Rb, Sr, In, Sn
- Period 6: Cs, Ba, Tl, Pb
- Period 7: Fr, Ra

Arrows labeled "Loses electrons" point from the metal elements (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) towards the noble gas configurations (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn).

Lorsque les atomes des **métaux** des groupes principaux forment **un cation**, ils perdent les électrons de valence s et p pour atteindre la configuration électronique des gaz nobles qui les précèdent.

Diagram illustrating the periodic table structure for ionic bonding, showing the gain of electrons from non-metals to achieve noble gas configurations.

Periods (vertical axis): 1 to 6

Groups (horizontal axis): 14, 15, 16, 17, 18

Elements shown:

- Period 1: H, He
- Period 2: B, C, N, O, F, Ne
- Period 3: Si, P, S, Cl, Ar
- Period 4: As, Se, Br, Kr
- Period 5: Sb, Te, I, Xe
- Period 6: Bi, Po, At, Rn

Arrows labeled "Gains electrons" point from the non-metal elements (H, B, C, N, O, F, Si, P, S, Cl, As, Se, Br, Sb, Te, I, Bi, Po, At) towards the noble gas configurations (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn).

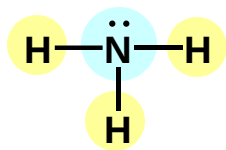
Lorsque les atomes des **éléments du bloc p** gagnent de électrons et forment **un anion**, ils le font jusqu'à atteindre la configuration électronique des gaz nobles qui les suivent.

Représentation de Lewis (liaisons covalentes)

Méthodologie

1. Dénumbrer les **électrons de valence** de tous les atomes de la molécule ou de l'ion.
2. Dessiner **le squelette** de la molécule en reliant les atomes les uns aux autres par une paire d'électrons; l'atome le moins électronégatif occupe **la place centrale**. (H, F sont toujours des atomes périphériques)
3. Compléter les **octets** des atomes liés à l'atome central.
4. Placer les électrons restants sur l'atome central.
5. Si les nombres d'électrons disponibles est insuffisant, introduire des **liaisons multiples** et attribuer les charges de l'ion.

Exemple



► **Atome périphérique** : lié seulement à un autre atome

► **Atome central** : lié à au moins deux autres atomes de la structure

EXEMPLE 1: la molécule d'azote N₂

Électrons utilisés/ électrons disponibles

1. Dénombrer les électrons de valence
de tous les atomes de la molécule: 2 x 5 = 10

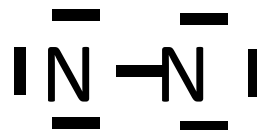
0 10

2. Dessiner le squelette de la molécule
en reliant les atomes les uns aux autres;



2 8

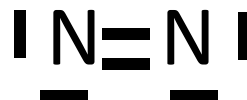
3. Compléter les octets des atomes



14 -4

4. Si le nombre d' électrons disponibles
est insuffisant, introduire des liaisons multiples.

Double liaison



12 -2

Triple liaison



10 0

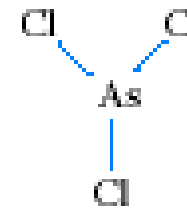
Molécule très stable (inerte), symétrique, 2 doublets d'électrons libres

EXAMPLE 2: AsCl_3

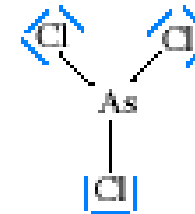
- 1. Dénombrer les électrons de valence de tous les atomes de la molécule: $5 + (7 \times 3) = 26$**
- 2. Dessiner le squelette de la molécule en reliant les atomes les uns aux autres;**
- 3. Compléter les octets des atomes périphériques**
- 4. Placer les électrons restants sur l'atome central**
- 5. Si le nombre d' électrons disponibles est insuffisant, introduire des liaisons multiples.**
Pas nécessaire

1	2	3	4											14	15	16	17	18		
1 H Hydrogen																			He Helium	
2 Li Lithium	3 Be Beryllium											6 C Carbon	7 N Nitrogen	8 O Oxygen	9 F Fluorine	10 Ne Neon				
11 Na Sodium	12 Mg Magnesium											14 Si Silicon	15 P Phosphorus	16 S Sulfur	17 Cl Chlorine	18 Ar Argon				
19 K Potassium	20 Ca Calcium	21 Sc Scandium											29 Cu Copper	30 Zn Zinc	31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsenic	34 Se Selenium	35 Br Bromine	36 Kr Krypton
23 Cr Chromium	24 Mn Manganese	25 Fe Iron	26 Co Cobalt	27 Ni Nickel	28 Cu Copper	29 Zn Zinc	30 Ga Gallium	31 Ge Germanium	32 As Arsenic	33 Se Selenium	34 Br Bromine	35 Kr Krypton								

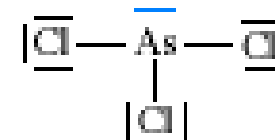
5 électrons de valence pour As



26 électrons de valence



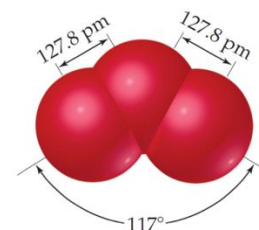
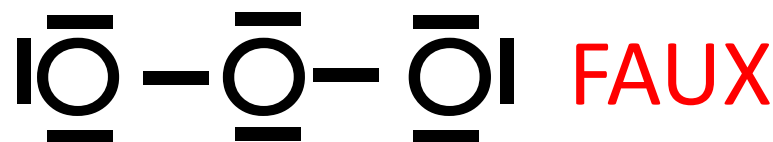
24 électrons utilisés
2 à placer
sur l'atome central



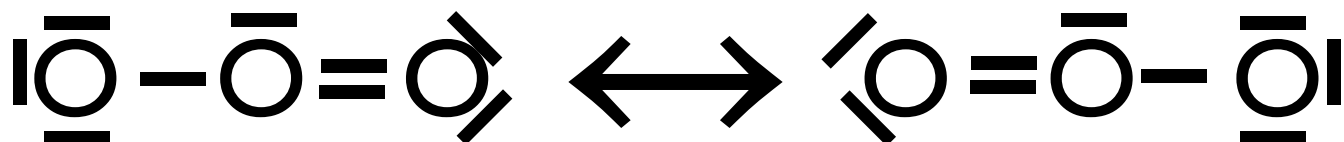
Pas applicable pour cette molécule

Structure de résonance: exemple l'ozone

Structure de Lewis de O₃ (ozone)
3x6=18 e⁻ de valence



20 électrons pour compléter les octets
18 disponibles: 1 liaison double



Résonance: plusieurs structures de Lewis équivalentes nécessaires à sa représentation
(les 2 liaisons ont un caractère intermédiaire entre une liaison simple et double: force, longueur)

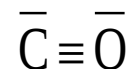
Charge formelle d'un atome dans la structure de Lewis

$$CF = \left[\begin{array}{c} \text{nombre d'électrons de valence} \\ \text{dans l'atome libre} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{nombre d'électrons} \\ \text{des paires libres} \end{array} \right] - \frac{1}{2} \left[\begin{array}{c} \text{nombre d'électrons de} \\ \text{liaisons} \end{array} \right]$$

Exemple: Charges formelles du C et O pour le monoxyde de carbone (CO)

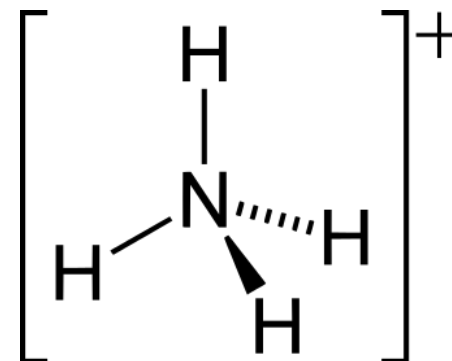
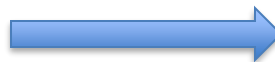
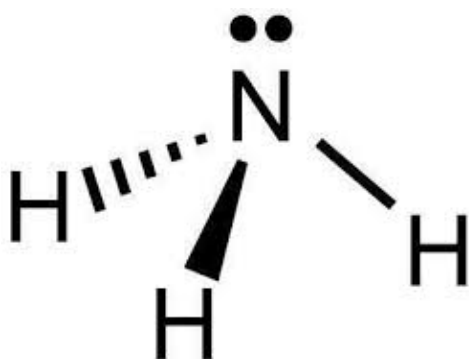
$$CF(C) = 4 - 2 - \frac{1}{2}(6) = -1$$

$$CF(O) = 6 - 2 - \frac{1}{2}(6) = +1$$



Une structure de Lewis est énergétiquement favorisée si elle présente les charges formelles les plus petites. La somme des charges formelles totale équivaut à la charge réelle de la molécule. Ce critère permet de choisir la structure de Lewis la plus plausible.

Liaison dative

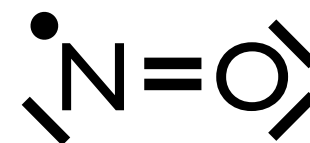
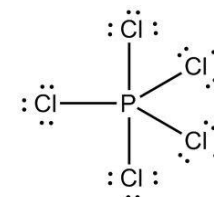
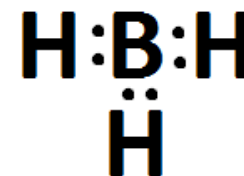


Charge formelle N: 0

Charge formelle N: +1

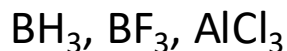
Représentation de Lewis (limites de validité)

Description empirique. Couplée avec la théorie (VSEPR), elle permet une représentation géométrique de la forme de la molécule
une estimation de sa polarité et de sa réactivité chimique



1. La règle de l'octet (ou doublet (H, He, Li, Be)) ne s'applique pas à tous les éléments/molécules

- Hypovalence (généralement B, Al)

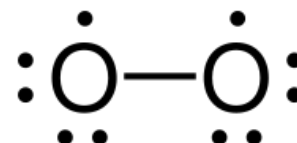
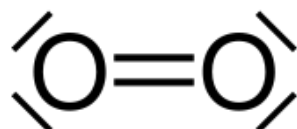


- Hypervalence: SF_6 , PCl_5 et métaux de transition (utilisation des orbitales d)

- Les molécules comportant un nombre impair d'électrons de valence (impossible d'avoir un octet complet pour chaque atome)

Les radicaux comme NO (11 électrons de valence)

2. Certaines propriétés comme le paramagnétisme doivent être décrites à partir d'une représentation plus précise des électrons dans les couches de valence (notion du spin)



O_2 est un biradical

Question

Est-ce que chaque atome respecte la loi de l'octet dans la molécule SF₄

Oui

Non

Informations importantes données par la structure de Lewis pour déterminer la géométrie moléculaire

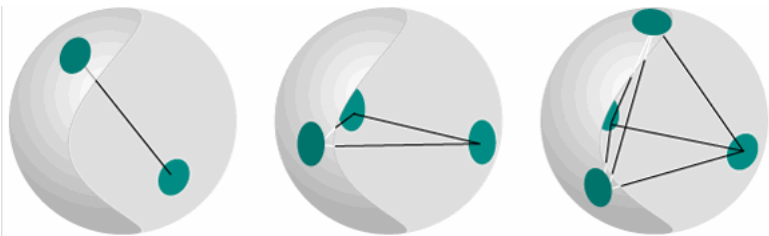
1. Identification de paires d'électrons libres
2. Identification de liaisons multiples
3. Détection de structures de résonance

Structure des molécules

➡ L'arrangement des électrons sur les atomes contrôle la structure tridimensionnelle des molécules.

Le modèle RPEV (le modèle de la Répulsion des Paires d'Electrons de Valence)

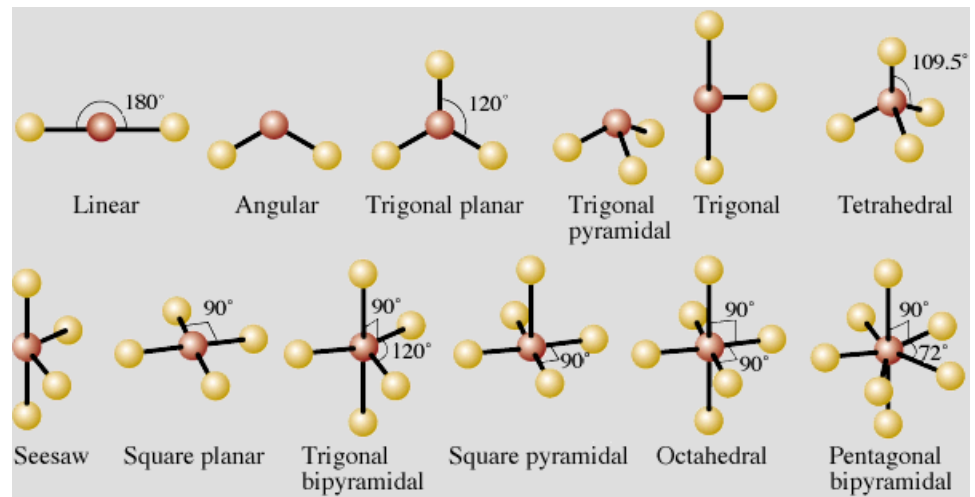
Lorsque l'on considère un atome, les paires d'électrons liantes et non liantes se placent de telle sorte à **minimiser leur énergie de répulsion**. La forme de la molécule est donc déterminée par la position des atomes liés à l'atome central considéré.



En vert : régions occupées par les fortes concentrations en électrons autour d'un atome central.



A : atome central
n : nombre d'atomes liés à l'atome central
m : nombre de doublets libres de l'atome central

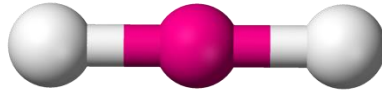


Géométrie de molécules simples

Géométrie de molécules-1

- Molécule du type **AX₂** : L'énergie de répulsion est minimale entre deux paires électroniques lorsqu'elles se situent à 180°. La géométrie de l'ensemble est linéaire.

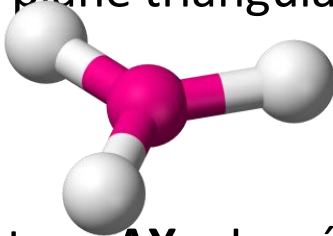
AX₂



Linéaire ($\alpha=180^\circ$)
Hybridation sp (BeF₂)

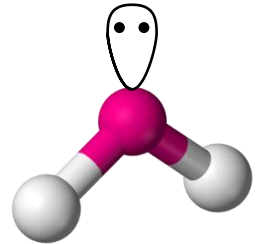
- Molécule du type **AX₃** : L'énergie de répulsion est minimale entre trois paires électroniques lorsqu'elles se situent à 120° dans un même plan. La géométrie de l'ensemble est plane triangulaire.

AX₃



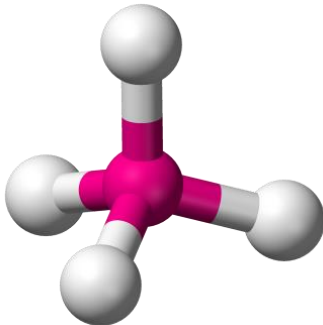
Plane triangulaire ($\alpha=120^\circ$)
Hybridation sp² (BF₃)

AX₂E



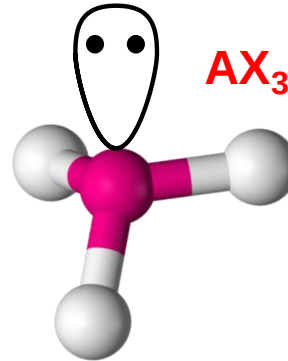
- Molécule du type **AX₄** : La géométrie de l'ensemble de quatre paires électroniques de liaison est le tétraèdre régulier, la molécule est tétraédrique avec l'angle théorique de 109°28'.

AX₄



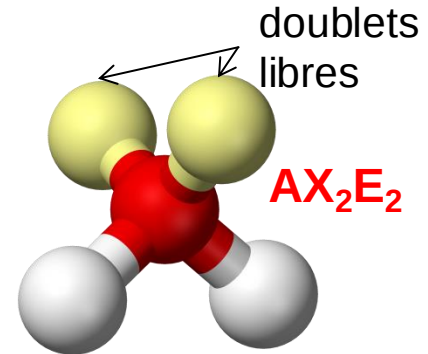
Tétraédrique ($\alpha=109^\circ28'$)
Hybridation sp³ (CH₄)

AX₃E



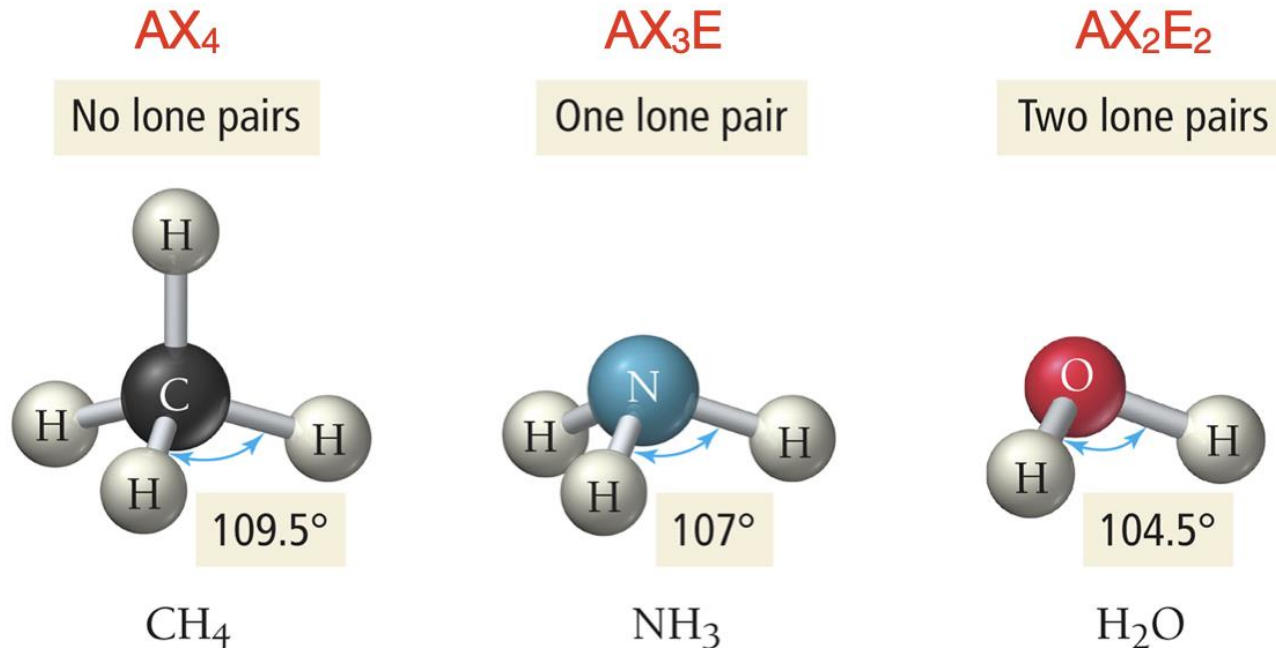
doublets
libres

AX₂E₂



Molécules de type AX_nE_m ($n+m = 4$)

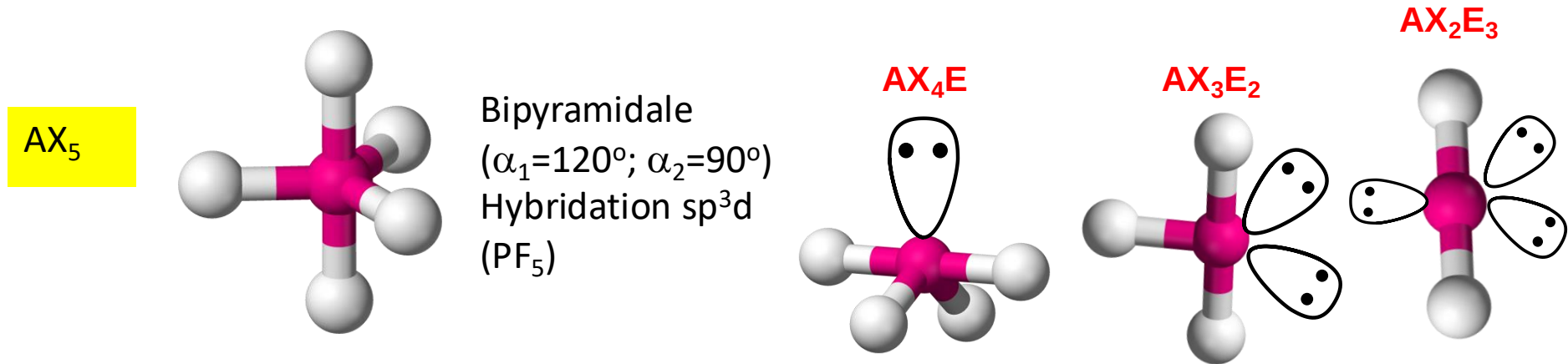
Les paires d'électrons non liants participent aussi à la **description électronique** (géométrie de répulsion) d'une molécule, mais sont ignorées lorsque l'on décrit sa géométrie moléculaire.



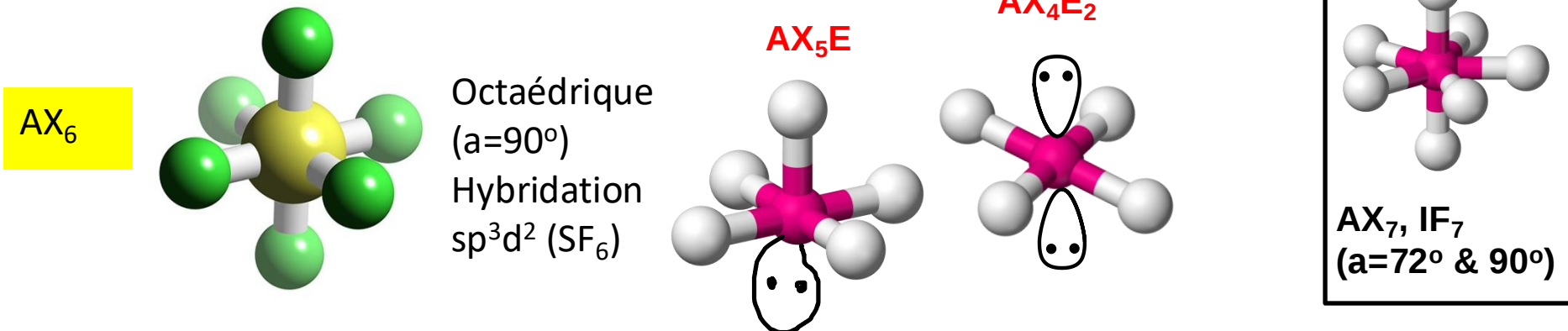
Les doublets non-liants sont moins localisés dans l'espace que les doublets liants et exercent une répulsion plus forte (angles dans la molécule plus petits)

Géométrie de molécules-2

- Molécule du type **AX₅** : La géométrie de l'ensemble est une bipyramide à base triangle équilatéral avec deux types d'angle : 120° et 90°. Les cinq directions ne jouant pas le même rôle, on distingue les positions axiales des positions équatoriales.



- Molécule du type **AX₆** : La géométrie de l'ensemble est celle d'un octaèdre régulier les directions font entre elles des angles de 90°.



Structures du type AX_n et AX_nE_m

(X : nombre d'atomes liés; E : doublets libres)

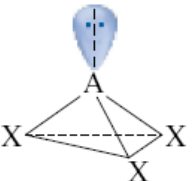
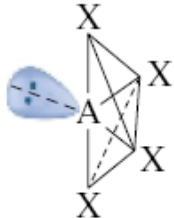
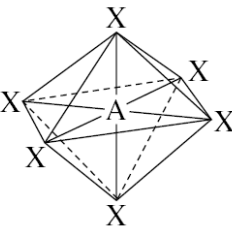
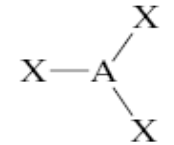
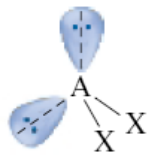
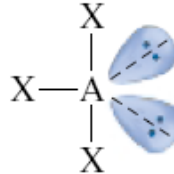
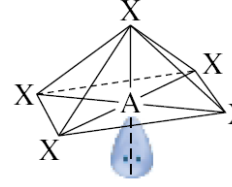
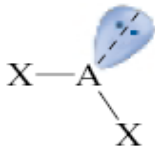
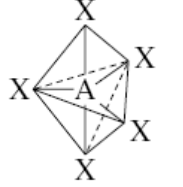
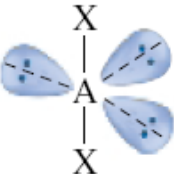
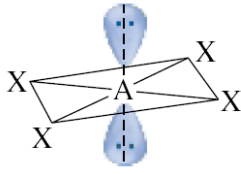
AX_2	$X-A-X$ linéaire	AX_3E	 pyramidale à base triangulaire	AX_4E	 à bascule	AX_6	 octaédrique
AX_3	 triangulaire plane	AX_2E_2	 angulaire	AX_3E_2	 en forme de T	AX_5E	 pyramidale à base carrée
AX_2E	 angulaire	AX_5	 bipyramidale à base triangulaire	AX_2E_3	 linéaire	AX_4E_2	 plane carrée
AX_4	 tétraédrique						

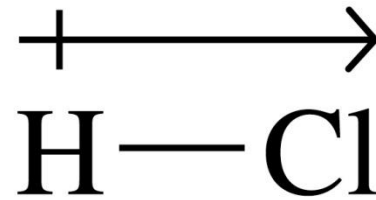
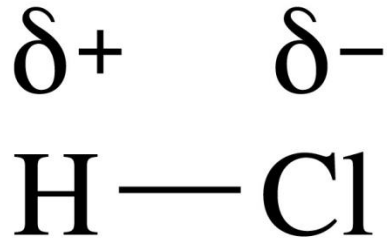
Tableau récapitulatif_1

VSEPR code	Géométrie de répulsion	Géométrie moléculaire	Exemple
AX_1	linéaire	linéaire	HF
AX_2	linéaire	linéaire	$BeCl_2$
AX_3	triangulaire (plane)	triangulaire (plane)	BH_3
AX_2E_1	Triangulaire (plane)	coudée	O_3
AX_4	tétraèdre	tétraèdre	CH_4
AX_3E_1	tétraèdre	Pyramide à base triangulaire	NH_3
AX_2E_2	tétraèdre	coudée	H_2O

Tableau récapitulatif_2

VSEPR code	Géométrie de répulsion	Géométrie moléculaire	Exemple
AX_5	Bipyramide à base triangulaire	Bipyramide à base triangulaire	PCl_5
AX_4E_1	Bipyramide à base triangulaire	à bascule	SF_4
AX_3E_2	Bipyramide à base triangulaire	En forme de T	BrF_3
AX_2E_3	Bipyramide à base triangulaire	linéaire	XeF_2
AX_6	octaèdre	octaèdre	SF_6
AX_5E_1	octaèdre	Pyramide à base carrée	BrF_5
AX_4E_2	octaèdre	(plane) carrée	XeF_4

Le moment dipolaire



moment dipolaire: $\mu = \delta \cdot l$

δ : charge électrique partielle résultant de la polarisation

l : longueur de la liaison

Pour HCl $\mu=1,02$ D

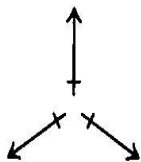
1 D (**Debye**) = $3,36 \times 10^{-30}$ C · m

La polarité des molécules

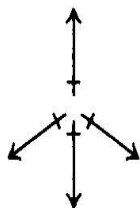
Non-polarité des molécules symétriques

Même si les liaisons individuelles sont polaires: la somme vectorielle des moments dipolaires individuels est nulle.

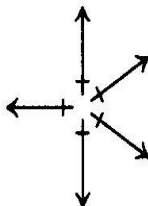
BF_3
Triangle plan



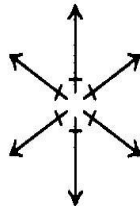
CCl_4
Tétraèdre



PCl_5
Bipyramide
à base triangulaire



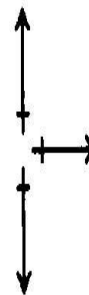
SF_6
Octaèdre



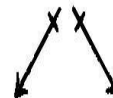
Polarité des molécules asymétriques

Une géométrie asymétrique conduit (si les liaisons individuelles sont polaires) à une molécule polaire

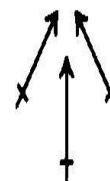
BrF_3
En forme de T



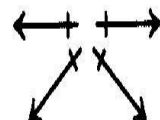
OF_2
Structure coudée



NH_3
Pyramide
à base triangulaire



SF_4
En forme de bascule



Question

Soit la molécule O_3 (ozone)

Déterminer la géométrie de répulsion et la géométrie moléculaire

Géométrie de répulsion Géométrie moléculaire

- | | |
|------------------|----------|
| 1) Trigonal plan | linéaire |
| 2) Trigonal plan | coudé |
| 3) Linéaire | linéaire |
| 4) Linéaire | coudé |

Question

Soit la molécule ClF_3 (trifluorure de chlore)

Déterminer la géométrie de répulsion et la géométrie moléculaire

Géométrie de répulsion

Géométrie moléculaire

1) Tétraèdre

tétraèdre

2) Tétraèdre

triangulaire

3) Traiangulaire

triangulaire

4) Bipyramide à base triangulaire

forme T

question?

Comment expliquer la géométrie des liaisons chimiques, observées expérimentalement, et souvent prédites par le modèle de la répulsion des électrons de valence, à partir des orbitales atomiques

Théorie: L'hybridation des orbitales atomiques

Les orbitales moléculaires sont des mélanges (combinaisons linéaires) d'orbitales atomiques (s,p,d)

Pas de preuve expérimentale,
mais explique une grande partie de la chimie
Nous allons utiliser le carbone comme exemple

Recouvrement des orbitales

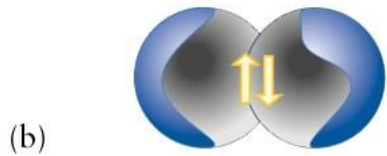
Comment expliquer la formation de liaisons au niveau des orbitales?

Théorie de la liaison de valence: une liaison covalente résulte de la formation d'un doublet d'électrons de spins opposés dans la région du recouvrement de deux orbitales atomiques

Formation d'une molécule de H_2



(a) Deux atomes d'hydrogène se rapprochent l'un de l'autre. Ils renferment chacun un électron dans l'orbitale 1s



(b) A une certaine distance, les orbitales commencent à se chevaucher : **recouvrement des orbitales** 1s.
La région du recouvrement contient alors 2 électrons de spins opposés.



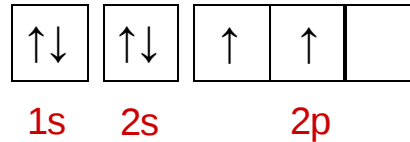
(c) Augmentation de la densité électronique dans la région située entre les 2 noyaux : maintient ensemble les 2 noyaux.

LES ELECTRONS CELIBATAIRES DES ATOMES PERMETTENT LA FORMATION DE LIAISONS CHIMIQUES

Hybridation

Ex : Le cas du méthane, CH₄

Configuration de C à l'état fondamental :



L'orbitale 2p contient 2 électrons non appariés ► on prédit que la molécule d'hydrocarbure la plus simple est CH₂. Selon les données expérimentales, CH₂ n'est pas stable.

L'hydrocarbure stable le plus simple est CH₄.

Expérimentalement ► CH₄ est de géométrie tétraédrique

Donc : 4 liaisons C-H identiques pointant vers les coins du tétraèdre

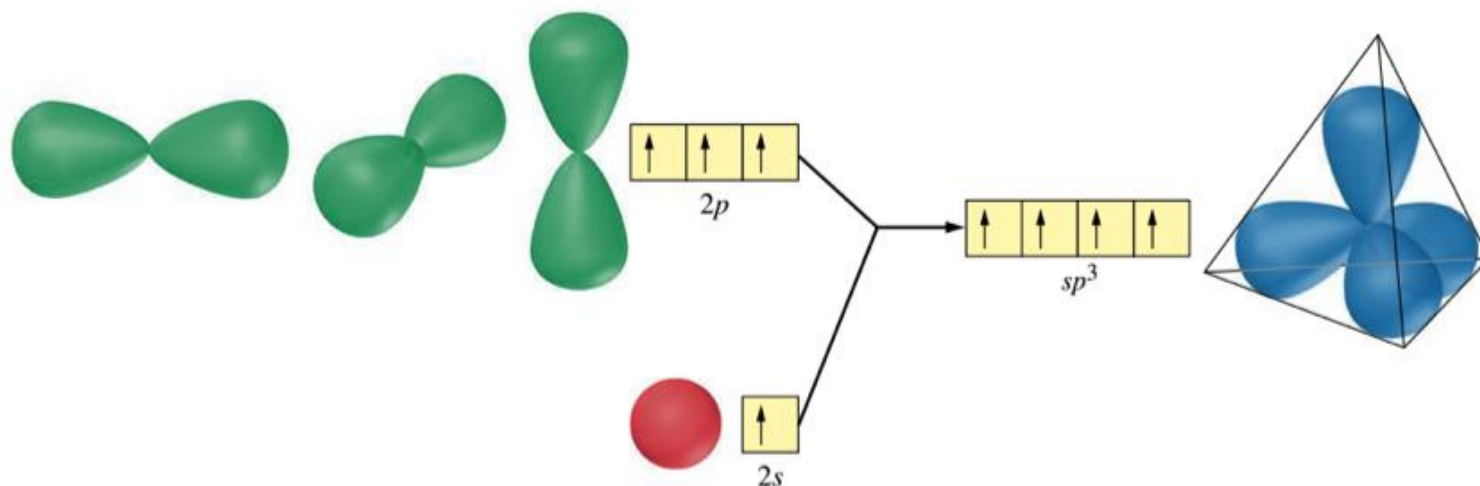
(1) ► Il faut donc trouver un état excité du carbone avec 4 électrons non appariés

Promotion d'électrons dans des orbitales d'énergie supérieure

(2) ► Il faut que les quatre orbitales de l'atome de C qui vont se recouvrir avec l'orbitale 1s des atomes d'hydrogène soient identiques.

Hybridation des orbitales 2s et 2p ► 4 orbitales équivalentes quant à la forme et l'énergie

Hybridation sp^3



4 orbitales atomiques
1 x s; 3 x p

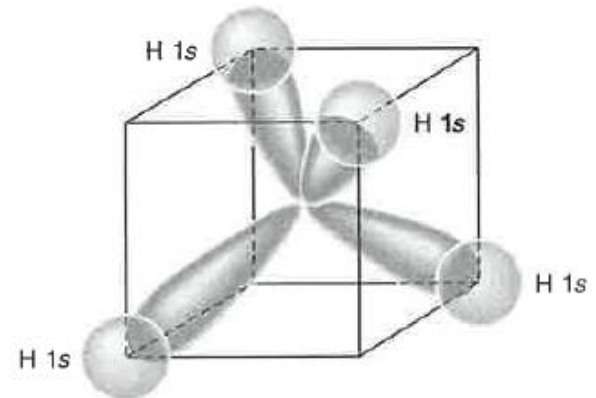
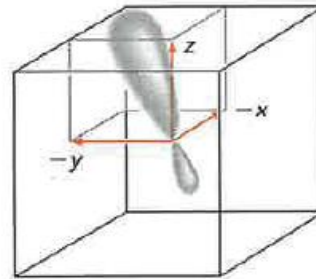
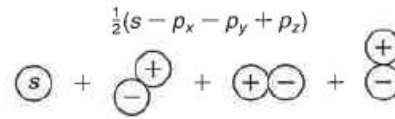
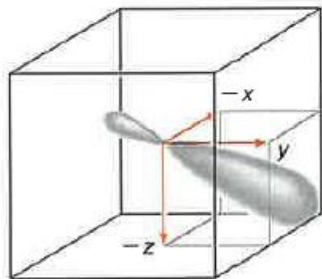
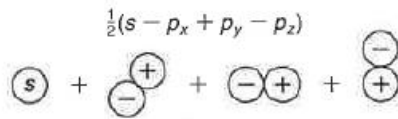
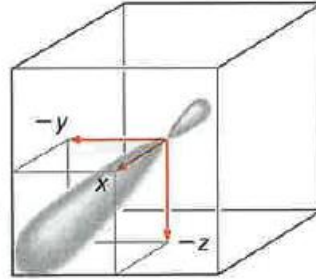
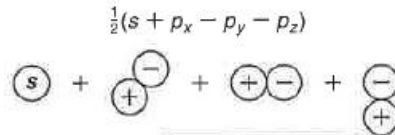
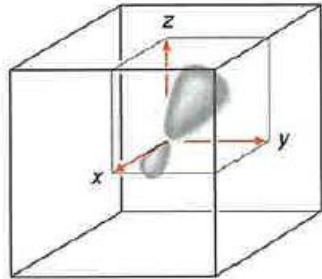
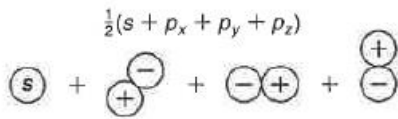


4 orbitales atomiques hybridées
4 x sp^3

Source: Chimie générale (ERPI)

Hybridation sp^3 - CH_4

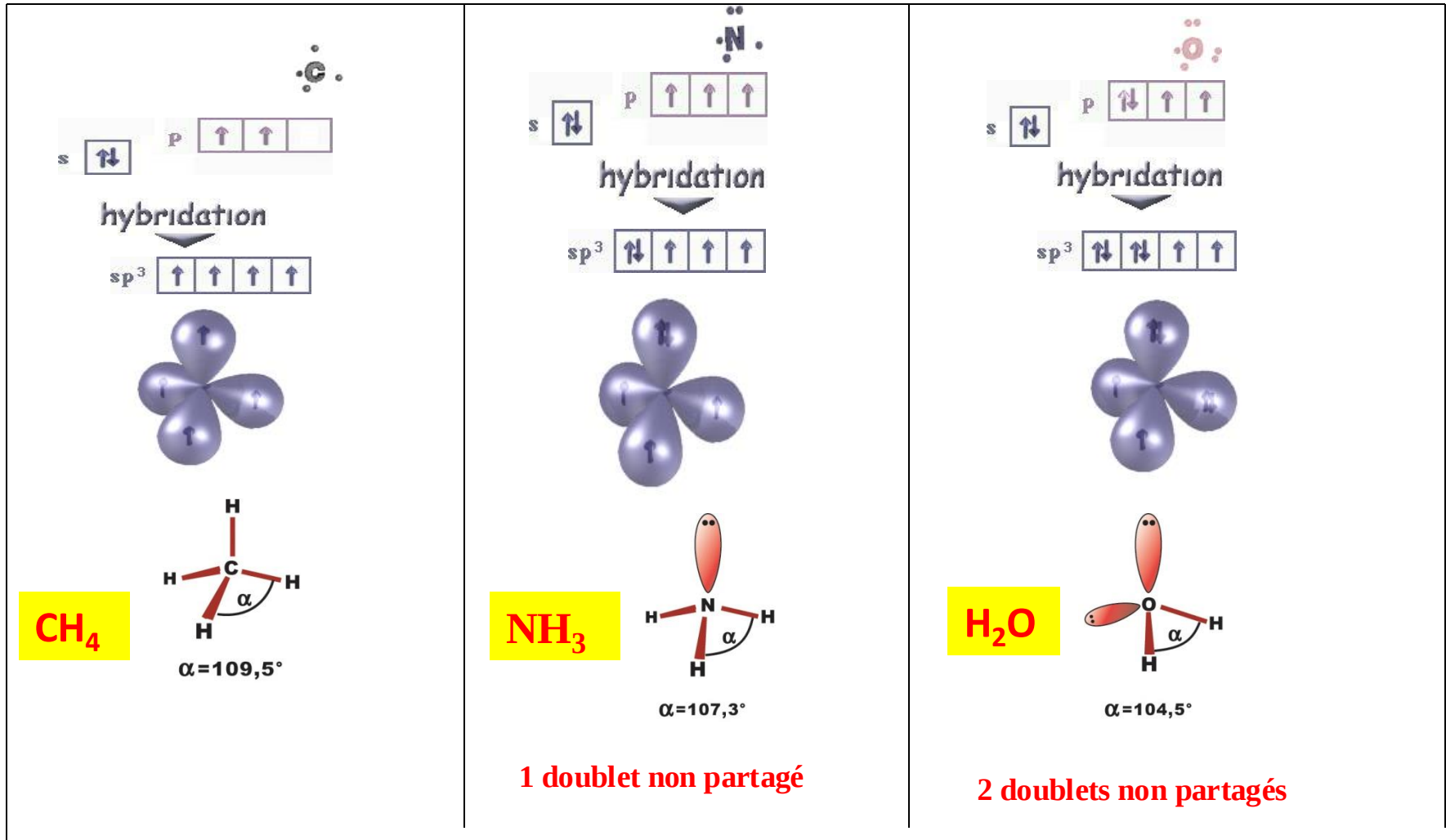
Annexe



Remarque: dans des cas moins symétriques, les coefficients des orbitales s,p, peuvent être différents

L'hybridation ne se limite pas au carbone

CH_4 , NH_3 , H_2O : Hybridation sp^3

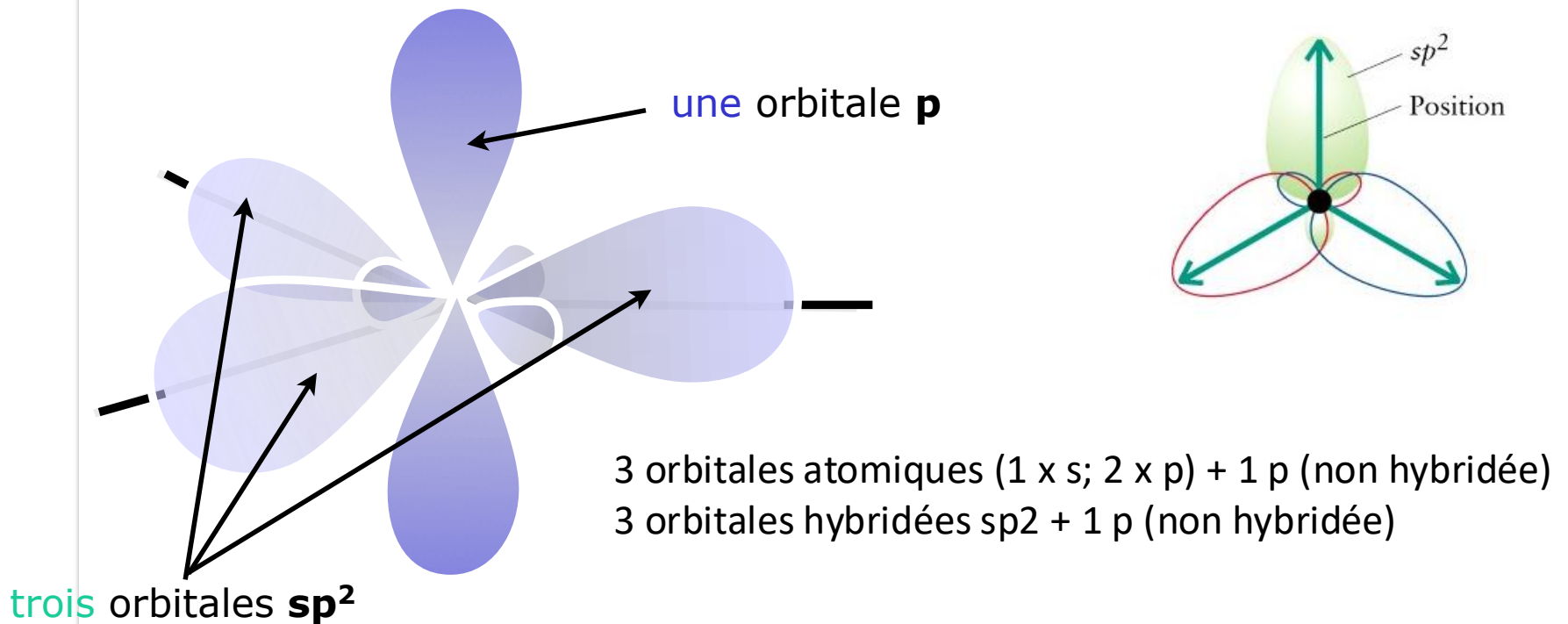
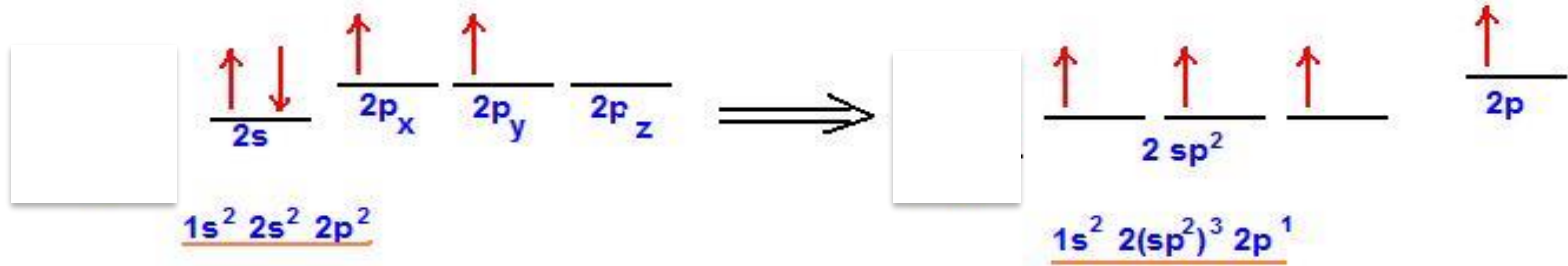


Lien avec le VSEPR : AX_nE_m

Si $n+m=4$ (famille AX_4 , AX_3E_1 ; AX_2E_2): hybridation sp^3

Si $n+m=3$ (famille AX_3 , AX_2E_1 ; AX_1E_2): hybridation sp^2

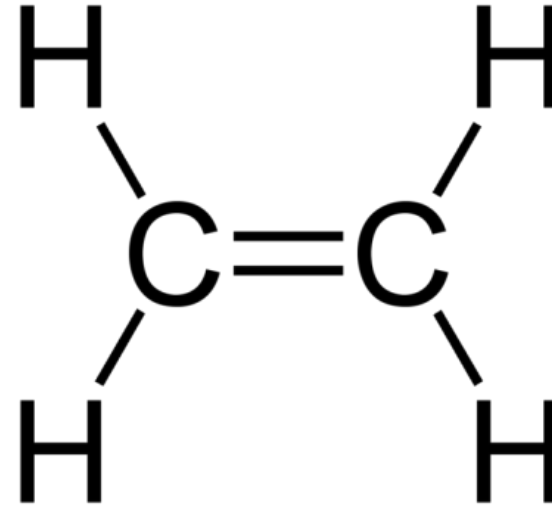
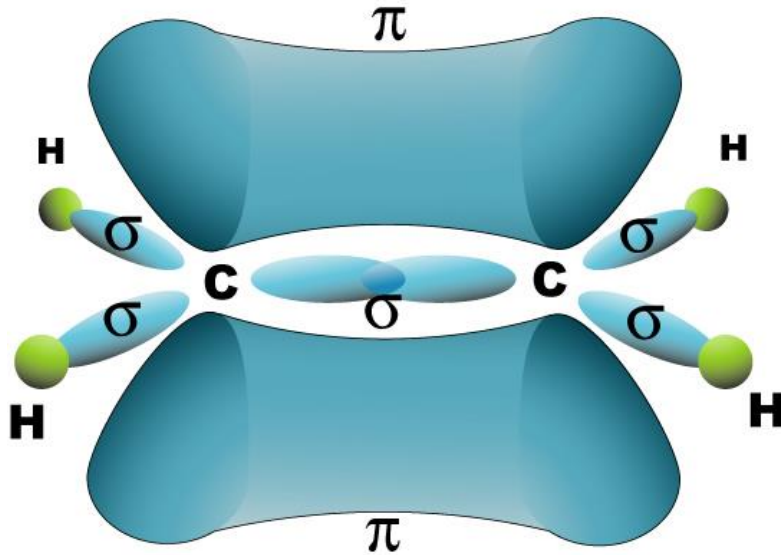
L'hybridation sp^2 du carbone



La double liaison

L'éthylène

Famille: AX_3



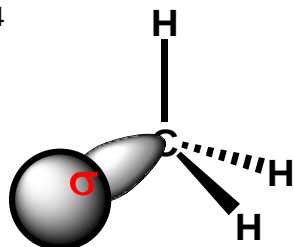
- Hybridation du carbone : sp^2
- Chaque atome de carbone forme 4 liaisons : 3 σ (avec orbitales sp^2) et 1 π (avec orbitale p)
- Les 4 liaisons C-H et la liaison C-C sont dans le même plan (géométrie plane)
- la liaison π supprime la rotation (molécule rigide)

Liaison σ / liaison π

Liaison σ

- symétrie cylindrique autour de l'axe de liaison
- Liaison formée par recouvrement axial
- Liaison très stable
- Les deux atomes liés peuvent tourner autour de l'axe de la liaison-

Ex : CH_4



4 liaisons σ formées par recouvrement d'une orbitale 1s de l'hydrogène et d'une orbitale sp^3 du carbone.

C-C: 344 kJ/mol

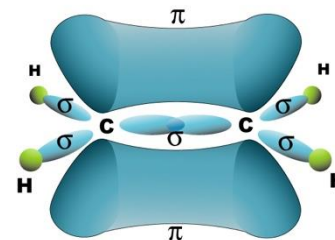
C=C: 614 kJ/mol

C $\equiv$ C: 812 kJ/mol

Liaison π

- Liaison plus faible que la liaison σ
- Axe de liaison dans un plan nodal
- Les deux atomes liés ne peuvent pas tourner autour de l'axe de la liaison

Ex : $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$



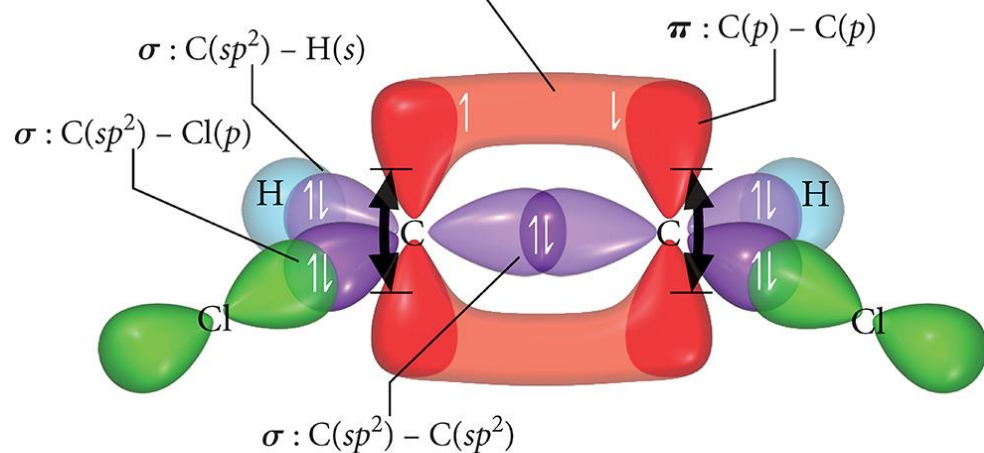
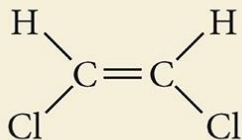
Données expérimentales :

- 6 atomes dans un même plan
- $\text{H-C-H} = 120^\circ$, $\text{C-C-H} = 120^\circ$

donc on doit utiliser une **hybridation sp^2** .

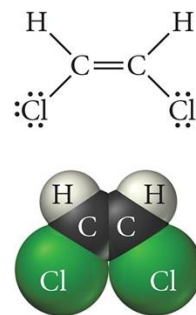
- 2C : liaison σ par recouvrement d'une orbitale hybride sp^2 sur chaque atome
- Les atomes d'H forment des liaisons σ avec les lobes restants des hybrides sp^2
- Les orbitales 2p non hybridées sont dans un plan perpendiculaire et se recouvrent pour former une liaison π .

Rotation restreinte
par la liaison double
(sigma et pi)

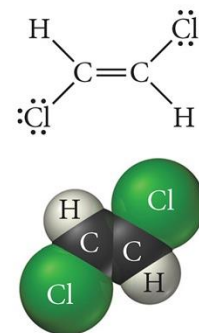


1,2-dichloroéthène

©ERPI, tous droits réservés.



cis-1,2-dichloroéthène



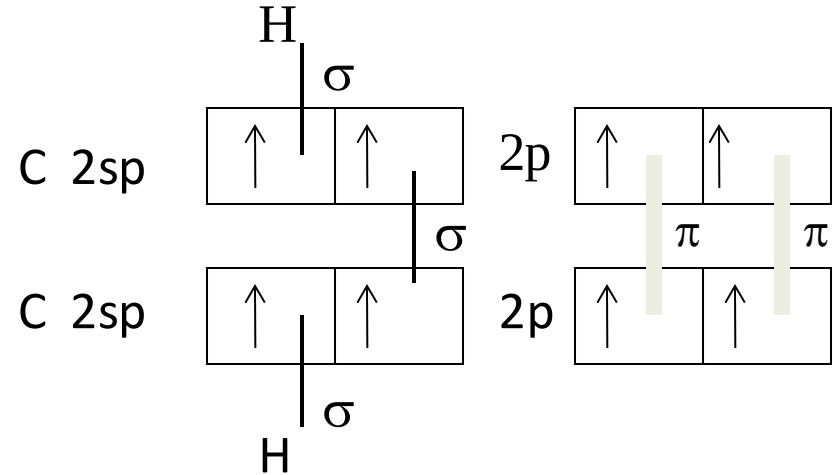
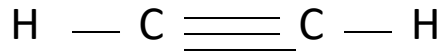
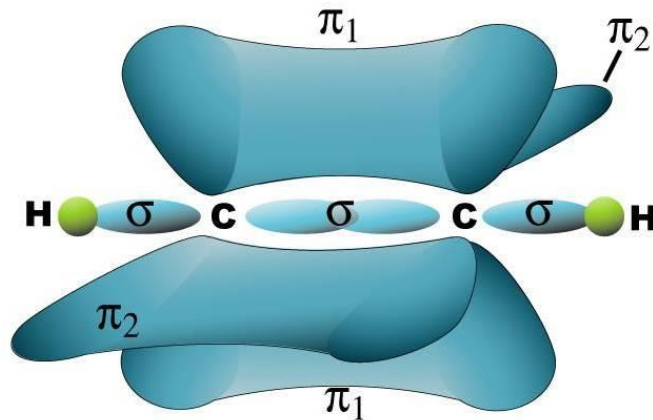
trans-1,2-dichloroéthène

©ERPI, tous droits réservés.

À cause de la rotation restreinte,
les deux composés ci-dessus peuvent être isolés.
Ils ont des propriétés physicochimiques différentes.

L'hybridation sp et la triple liaison du carbone

Famille: AX_2



- Hybridation du carbone : sp
- 2 orbitales sp par atome de carbone; 1 liaison (σ) C-H + 1 liaison (σ) C-C
- 2 orbitales p non hybridées , 2 liaisons π

□ Molécule linéaire

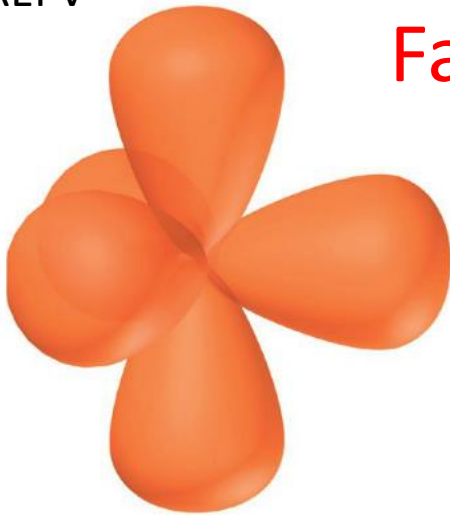
- Les 2 liaisons π suppriment la rotation (molécule rigide)

Hybridation pour structures ayant une valence étendue

Cas non prévu par la théorie de Lewis (octet): utilisation des orbitales d

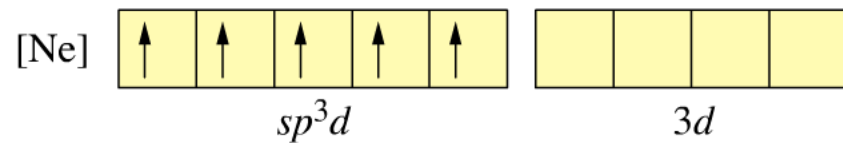
5 liaisons:
géométrie double pyramide à base triangulaire
REPV

Famille: AX_5



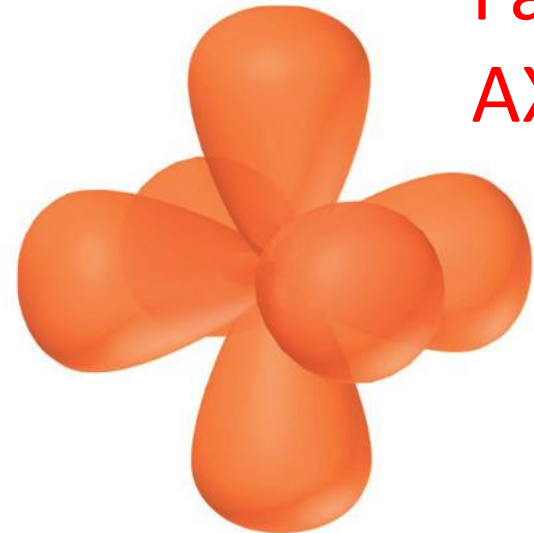
Orbitales sp^3d

P par exemple dans PCl_5



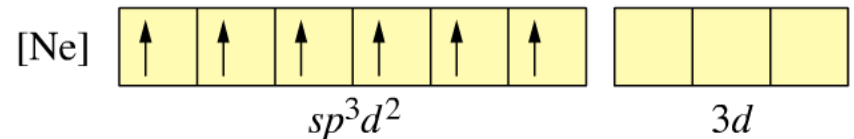
6 liaisons: octaèdre (REPV)

Famille:
 AX_6



Orbitales sp^3d^2

S, par exemple dans SF_6



LEWIS

RPEV/VSEPR

Hybridation

Nombre total des groupes de paires	Nombre de paires (groupes) liantes	Nombre de paires non liantes	Arrangement des paires d'électrons	Forme	Exemples	Etat d'hybridation
2	2		linéaire	linéaire	BeCl ₂ CO ₂ HCN	sp
3	3		trigonal plan	trigonal plan	SO ₃ BF ₃	sp ²
3	2	1	trigonal plan	pliée	SO ₂	sp ²
4	4		tétraédrique	tétraédrique	CH ₄	sp ³
4	3	1	tétraédrique	trigonale pyramidale	NH ₃	sp ³
4	2	2	tétraédrique	coudée	H ₂ O	sp ³
5	5		bipyramidale à base triangulaire	bipyramidale à base triangulaire	PCl ₅	sp ³ d
6	6		octaédrique	octaédrique	SF ₆	sp ³ d ²

VSEPR: n+m

Octet
Pas respecté
Hypervalence

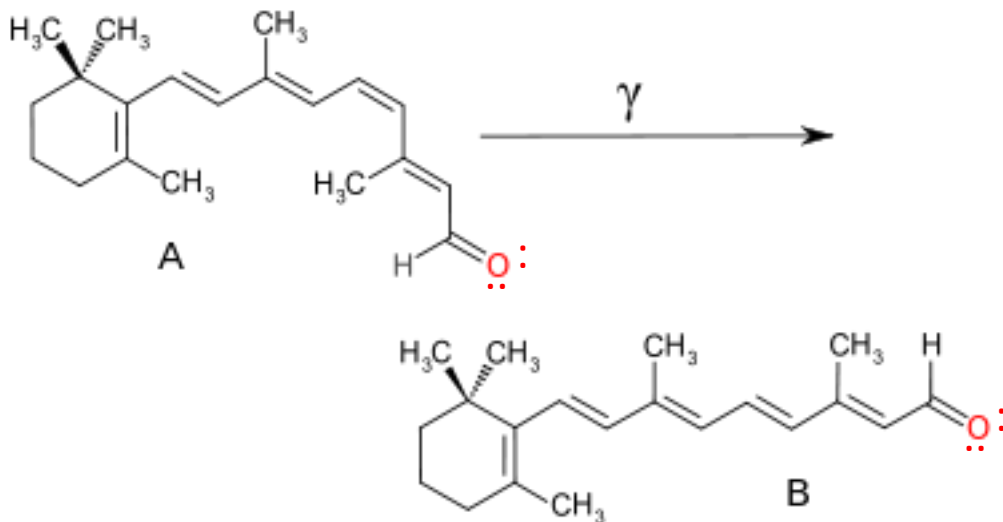
Hybridation des atomes dans une molécule complexe

nombre d'atomes liés + paires d'électrons libres	Hybridation
2	sp
3	sp^2
4	sp^3
5	sp^3d
6	sp^3d^2

Hybridation d'un atome dans une molécule complexe

Règle:

1. le nombre d'orbitales hybrides d'un atome donné est la somme des atomes liés et des doublets non liants d'électrons
2. Les atomes terminaux liés par une seule liaison ne sont pas hybridés



Hybridation de l'atome d'oxygène en rouge?

1. sp
2. sp^2
3. sp^3
4. pas d'hybridation

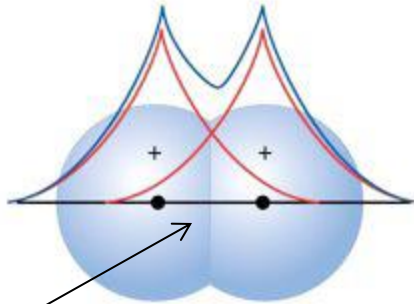
La théorie des orbitales moléculaires

Orbitale moléculaire : Combinaison linéaire d'orbitales atomiques

* Dans le cadre de ce cours on ne considère que les molécules diatomiques. L'analyse des molécules plus compliquées nécessite des calculs importants (ordinateur)

Molécule d'hydrogène (H_2)

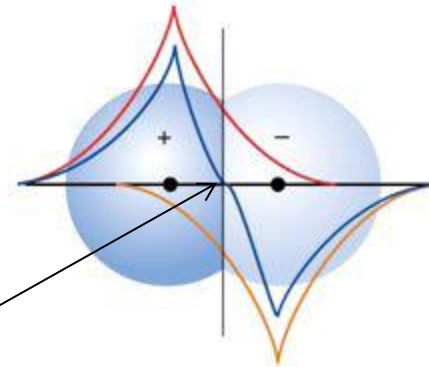
$$\Psi_s = H_a(1s) + H_b(1s)$$



Grande probabilité de présence des électrons

Energie plus basse que celle des orbitales atomiques => orbitale liante σ_{1s}

$$\Psi_{As} = H_a(1s) - H_b(1s)$$

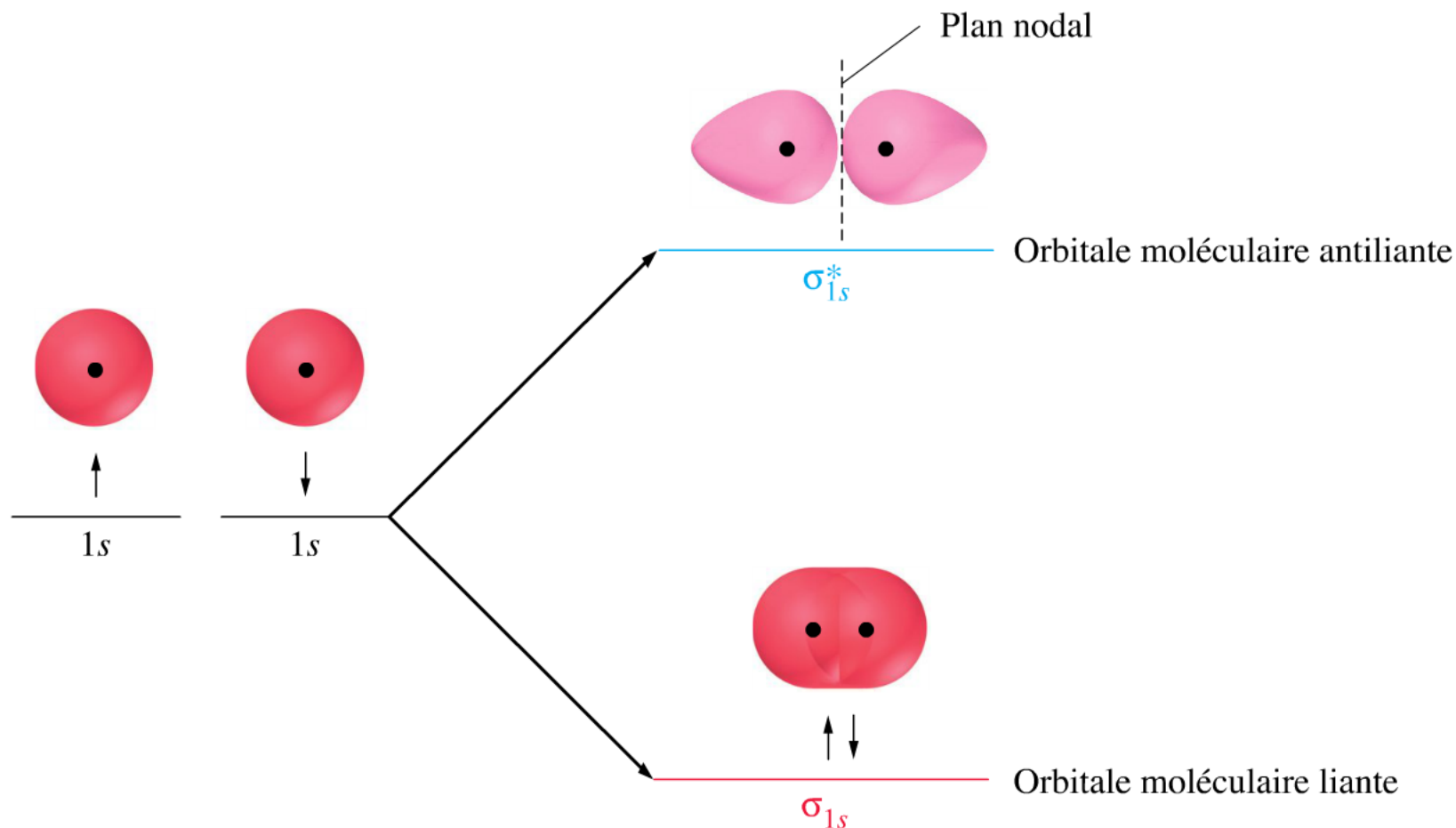


Région d'amplitude diminuée

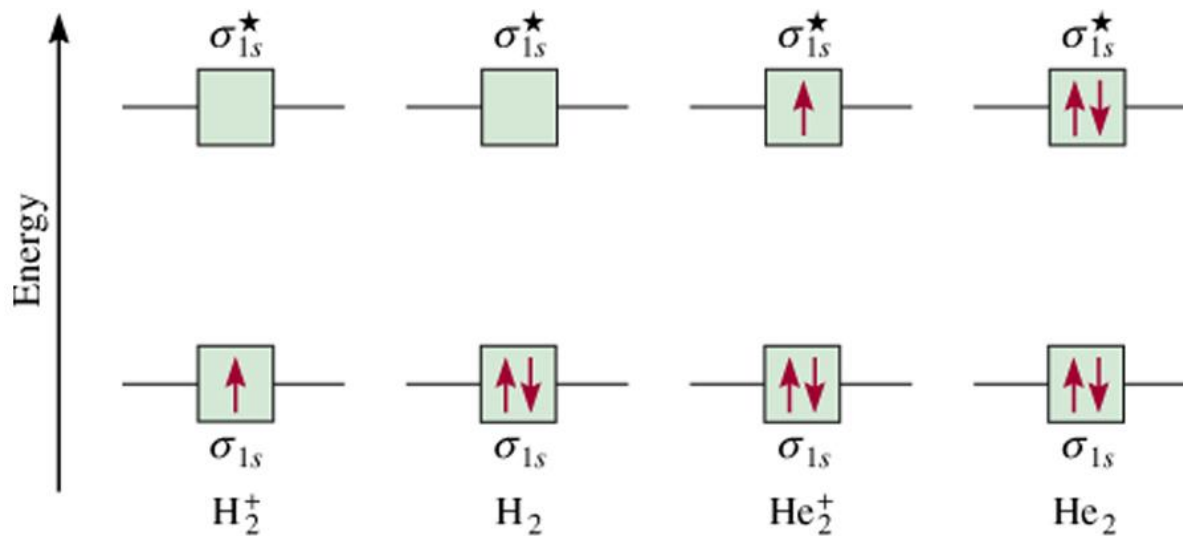
noeud

Energie plus élevée que celle des orbitales atomiques => orbitale anti-liante σ_{1s}^*

Orbitales moléculaires de la molécule H_2



Remplissage des orbitales moléculaires : même règle que pour les orbitales atomiques (on commence par les niveaux d'énergie les plus bas, + principes de Pauli et de Hund)



	H_2^+	H_2	He_2^+	He_2
Ordre	0.5	1	0.5	0
Energie [eV]	2.6	4.52	2.38	Instable
Longueur [pm]	106	74	108	

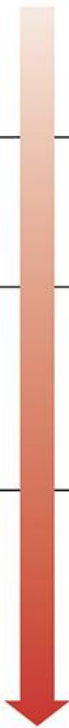
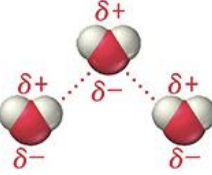
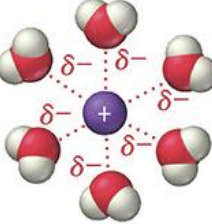
Ordre de liaison: (nombre électrons orbitales liantes- nombre électrons orbitales antiliantes)/2

Les liaisons intermoléculaires sont individuellement faibles
mais collectivement importantes:
Analogie: velcro



Classification des liaisons intermoléculaires

Tableau 6.4 Types de forces intermoléculaires

Type	Présent dans	Perspective moléculaire	Intensité de la force intermoléculaire
Dispersion	Tous les atomes et molécules		
Dipôle-dipôle	Molécules polaires		
Liaison hydrogène	Molécules comportant H lié à F, à O ou à N et des O, F ou N ayant des doublets d'électrons disponibles		
Ion-dipôle	Mélanges de composés ioniques et composés polaires		

Dipôles induits
Dispersion, London

Dipôles permanents

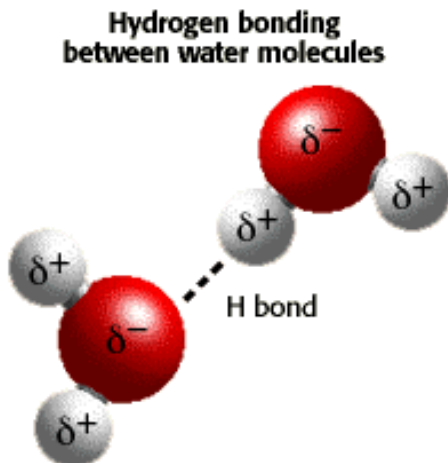
4-40 kJ/mol

5-60 kJ/mol

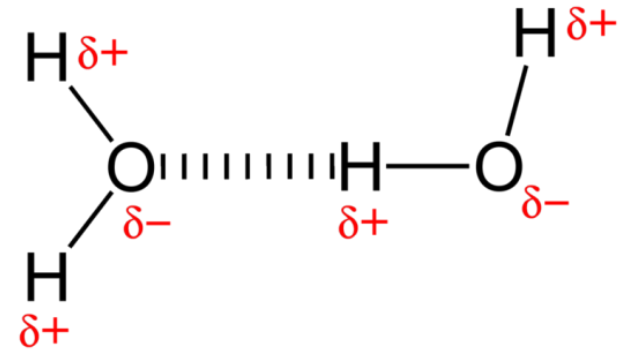
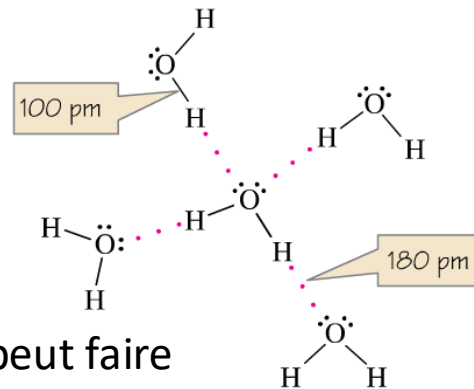
La liaison hydrogène

Une liaison hydrogène est formée par un atome d'hydrogène placé entre deux atomes très électronégatifs. Seuls les atomes F, O et N sont suffisamment petits et électronégatifs pour qu'une telle liaison se forme.

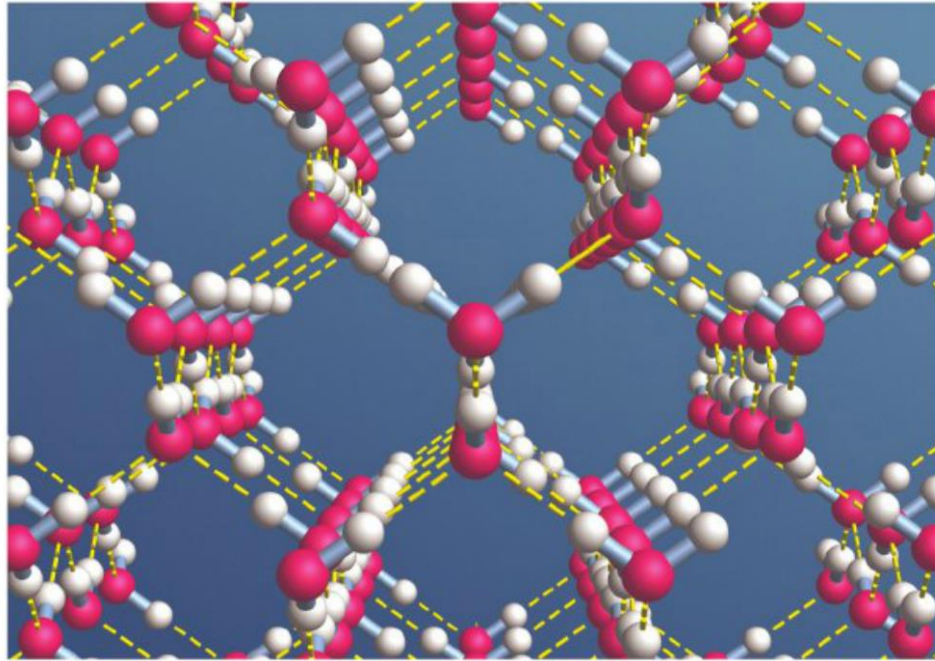
- L'atome d'hydrogène (1 seul électron) est lié avec un atome très électronégatif (charges partielles considérables)
- Un atome avec au moins une paire d'électrons se lie à l'atome d'hydrogène
- Les atomes sont assez petits et peuvent être très proches



Chaque molécule d'eau peut faire quatre ponts hydrogène.
Réseau tridimensionnel



Les propriétés spéciales de l'eau s'expliquent en grande partie par les forces intermoléculaires (dipôle/dipôle, ponts hydrogène)

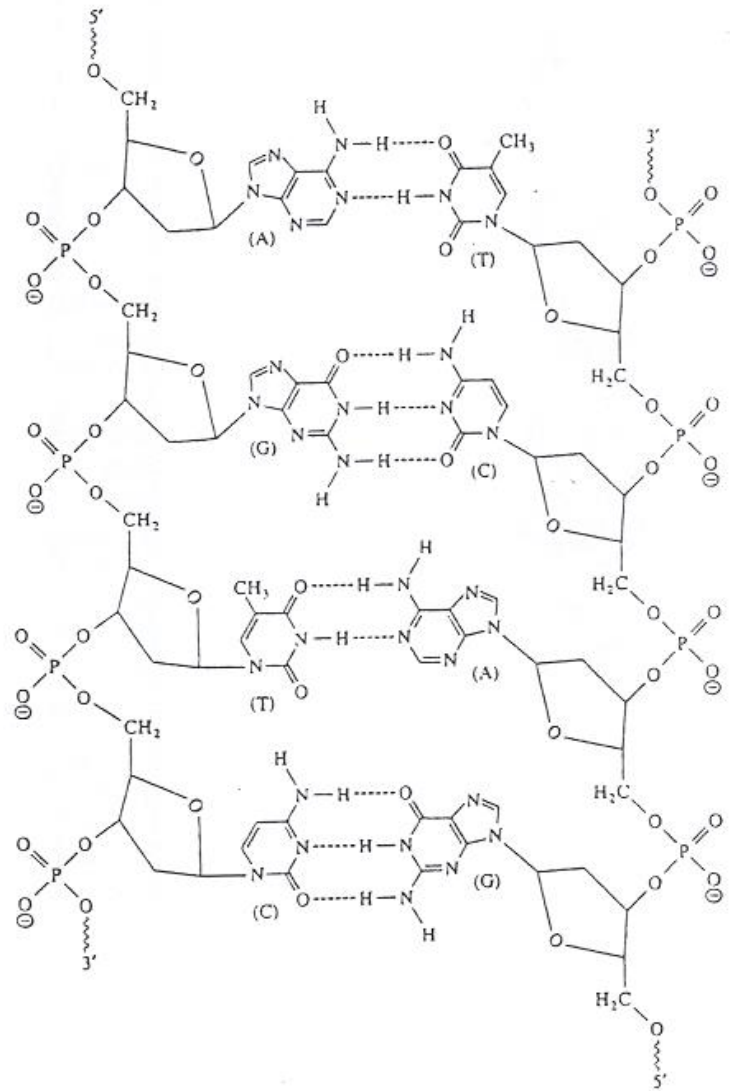


1. Point d'ébullition élevé (sans les ponts hydrogène, toute l'eau serait sous forme gazeuse sur la Terre).
2. Densité plus élevée dans la phase liquide que dans la phase solide
La structure de la glace est rigide et ouverte. Si la glace fond, des molécules d'eau liquide peuvent pénétrer dans la structure et la densifier

Liaison hydrogène et structure de l'ADN



Liaison hydrogène intermoléculaire



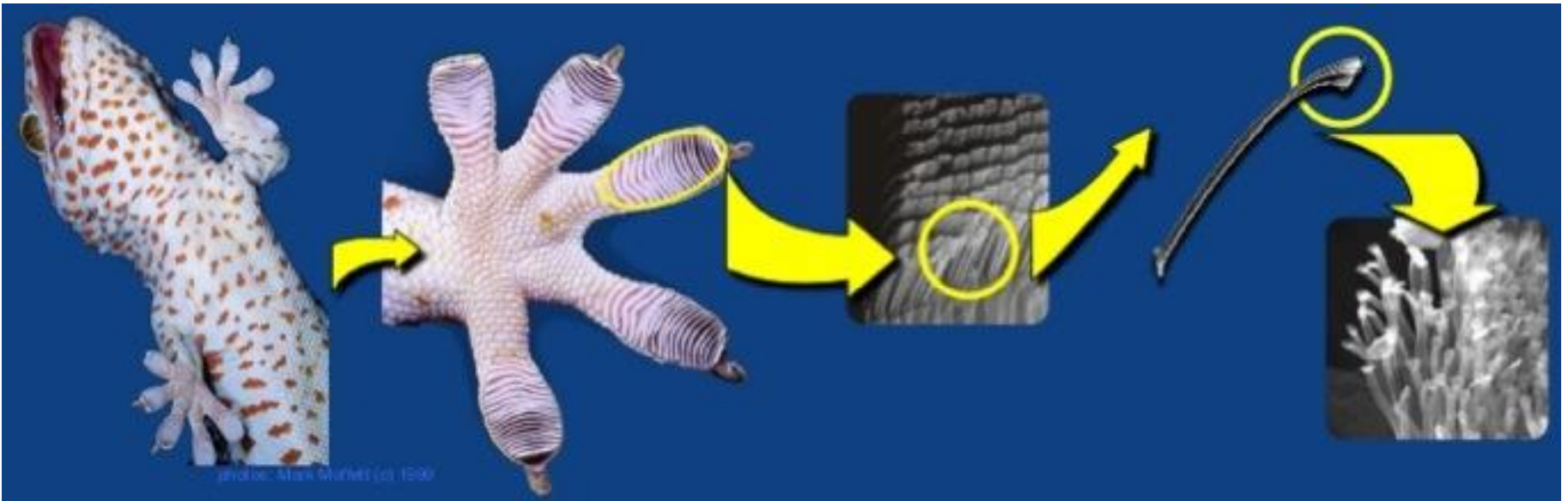
Application macroscopique des forces de Van der Waals: le gecko

MACRO

MESO

MICRO

NANO



chaque poil s'attache à une surface par force de van der Waals (nN)
la résultante de milliards de poils est suffisante pour soutenir le poids du lézard

Nature 2015, vol 519, S7



Ce qu'il faut savoir (liaison chimique)

- Distinguer une liaison ionique, covalente et métallique
- Ecrire une structure de Lewis plausible pour des molécules simples
- Ecrire un ensemble de structures de Lewis caractérisant une résonance
- Ecrire le code VSEPR d'un atome dans une molécule simple
- Déduire la figure de répulsion et la géométrie d'une molécule à partir de la théorie de la répulsion des électrons de valence (VSEPR)
- Savoir si une molécule possède un moment dipolaire permanent
- Connaître le degré d'hybridation de chaque atome dans une molécule
- Connaître la différence entre une liaison σ et une liaison Π
- Connaître les implications d'une liaison double ou triple sur la structure d'une molécule