

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 (combinaison linéaire d'orbitales atomiques)

Hybridation

5. Liaisons intermoléculaires (hors programme)

Ce qu'il faut savoir (liaison chimique)

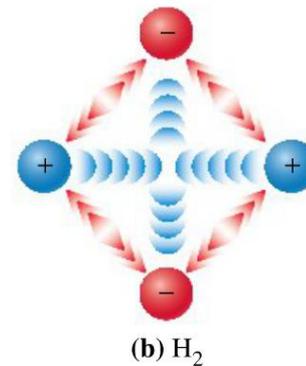
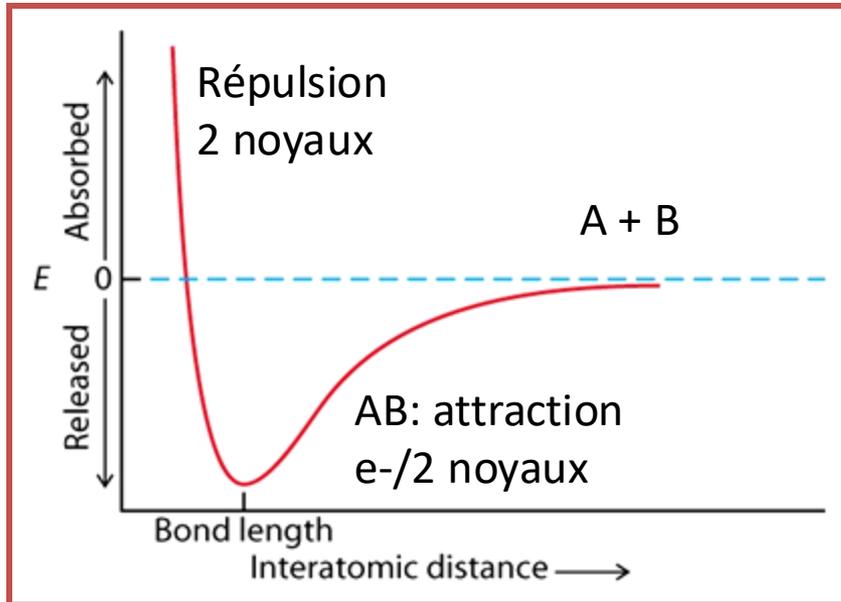
- Distinguer une liaison ionique, covalente et métallique
- Ecrire une structure de Lewis plausible pour des molécules simples
- Ecrire un ensemble de structures de Lewis caractérisant une résonance
- Ecrire le code VSEPR d'un atome dans une molécule simple
- Déduire la figure de répulsion et la géométrie 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 ou non
- 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

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

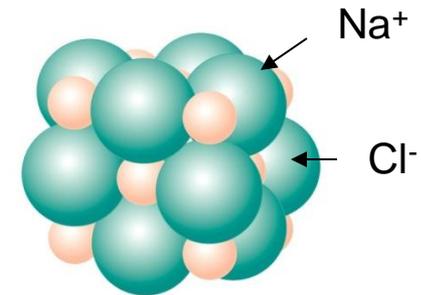
Energie=0: par convention, énergie des atomes non liés

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.

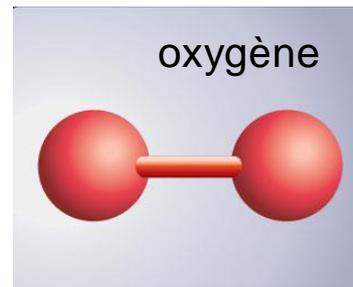
GRANDE DIFFERENCE D'ELECTRONEGATIVITE ($\Delta EN > 1.7$)



Liaison covalente

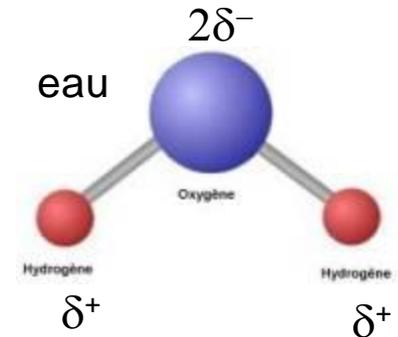
Partage d'électrons entre 2 atomes

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



non polaire

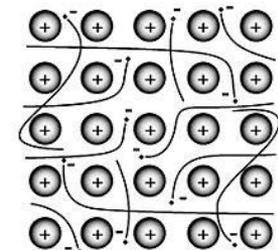
Deux atomes d'électronégativités différentes :
liaison covalente polaire: H_2O



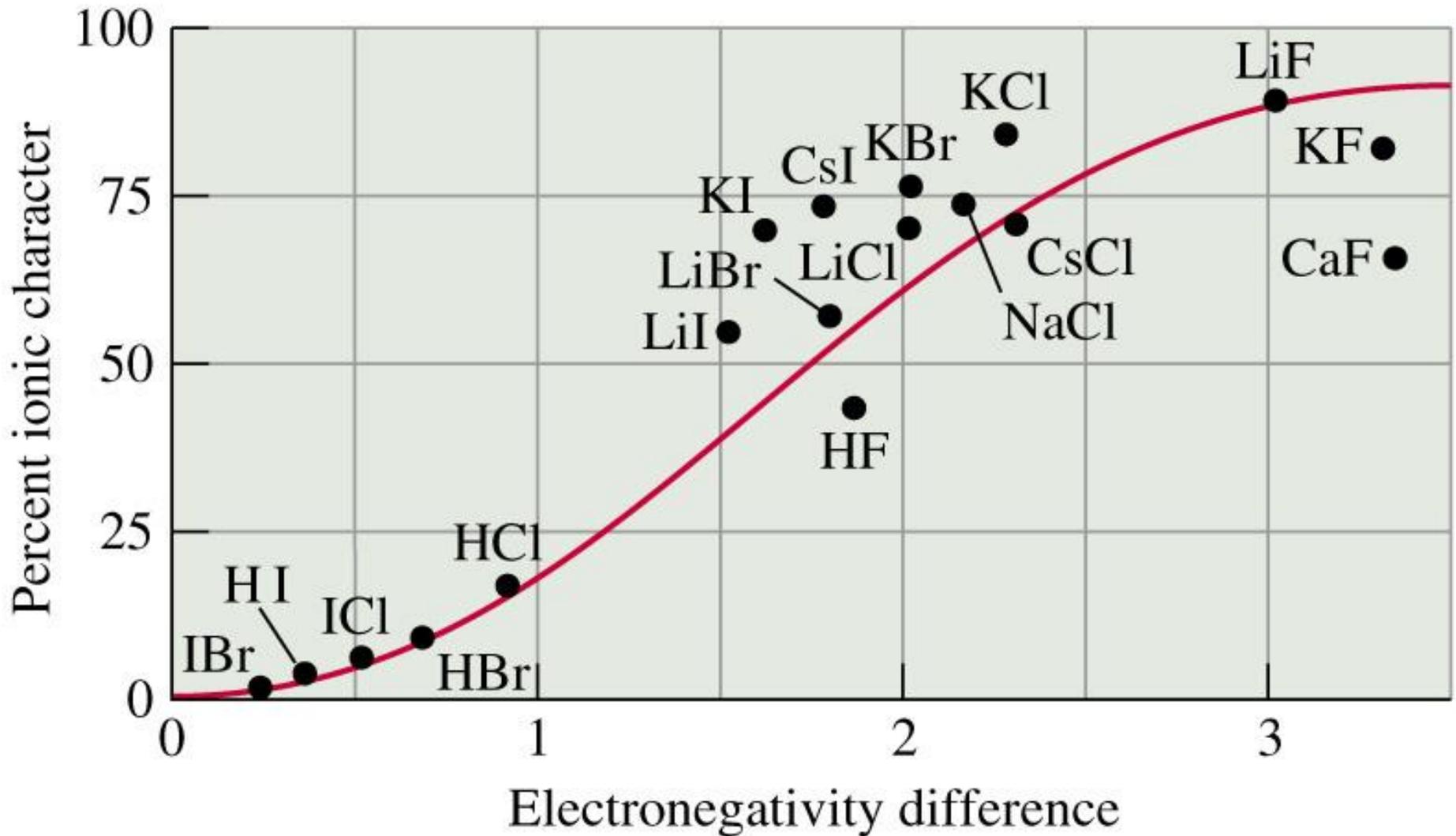
polaire

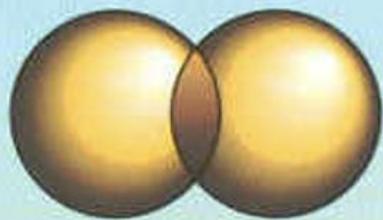
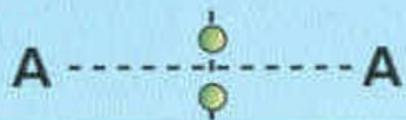
Liaison métallique

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

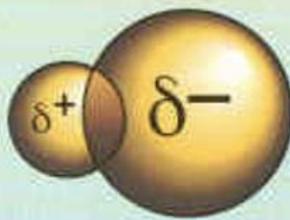
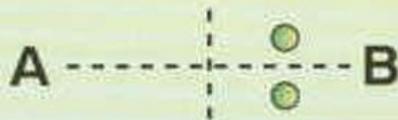


Caractère ionique et électronégativité

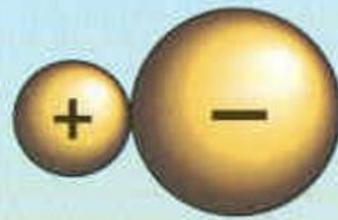
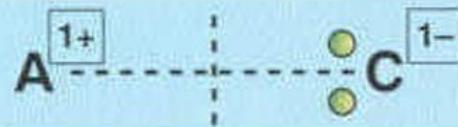




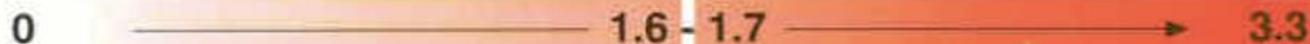
$$\Delta EN = 0$$



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



$$\Delta EN > \sim 1.7$$



	ΔEN
F ₂	0
N ₂	0
S ₈	0
H ₂	0

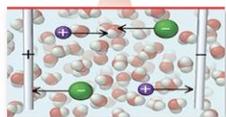
	ΔEN	$\mu/10^{-30}$ C.m
H ₂ O	1.4	6.1
CO ₂	1.0	0.0
NH ₃	0.9	4.9
CH ₄	0.4	0.0

	ΔEN
CsCl	2.3
NaCl	2.1
CaCl ₂	2.0
MgF ₂	2.8

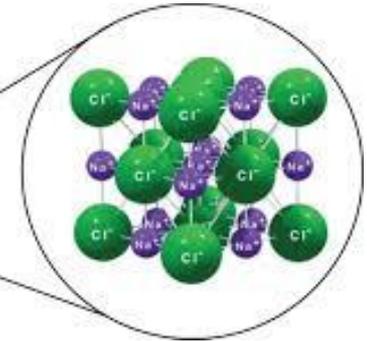
Propriétés des composés ioniques

- ➔ 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.

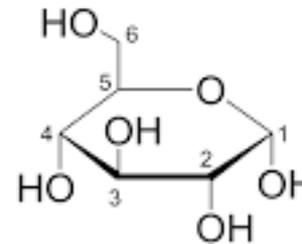
Expérience : conductibilité électrique des solutions



NaCl(aq)



NaCl



Glucose

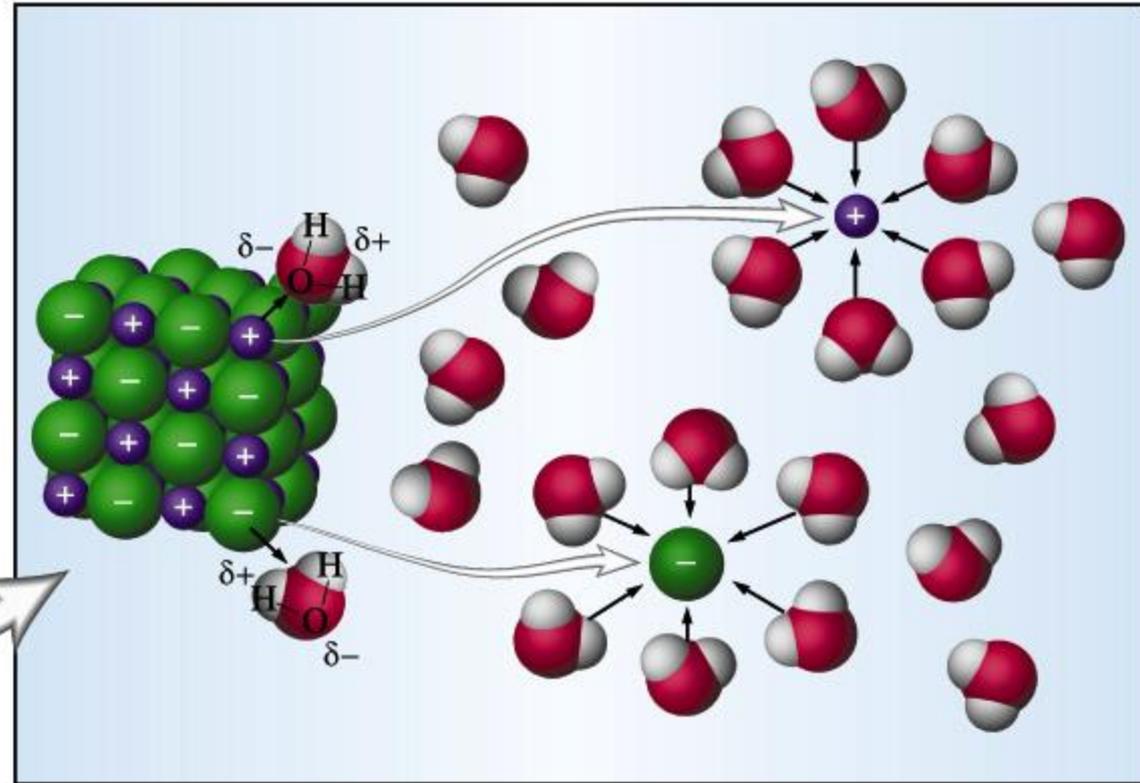
Polaire mais non ionique

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



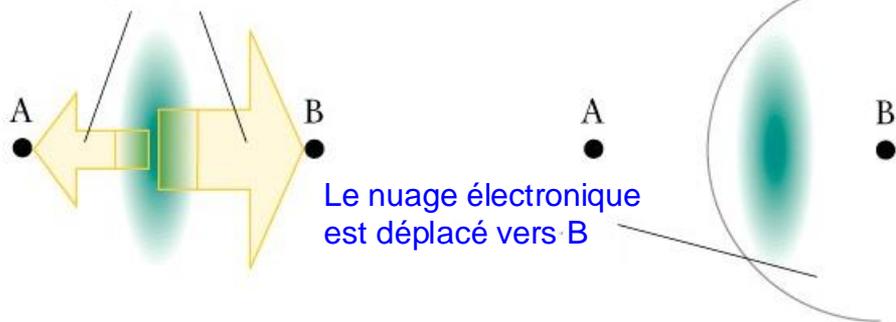
- NaCl solide ne conduit pas l'électricité, pas de charges mobiles
- Dans l'eau, NaCl (s) est en équilibre avec $\text{Na}^+(\text{aq})$ et $\text{Cl}^-(\text{aq})$ qui sont des charges mobiles et qui se déplacent avec le champ électrique

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.

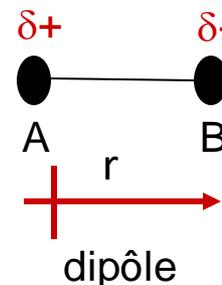
Pouvoir électroattracteur relatif



$\delta+$ = atome le moins électronégatif

$\delta-$ = atome le plus électronégatif

charge partielle

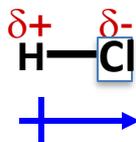


Exemples



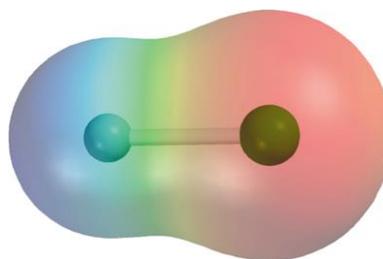
$\Delta EN = 0$

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 -1 -1 H 1,01 Hydrogène	(2c) 2 II A
3 -1 Li 6,94 Lithium	4 -2 Be 9,01 Béryllium

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

Règle du duet
(doublet)

Autres éléments (sauf métaux de transition)

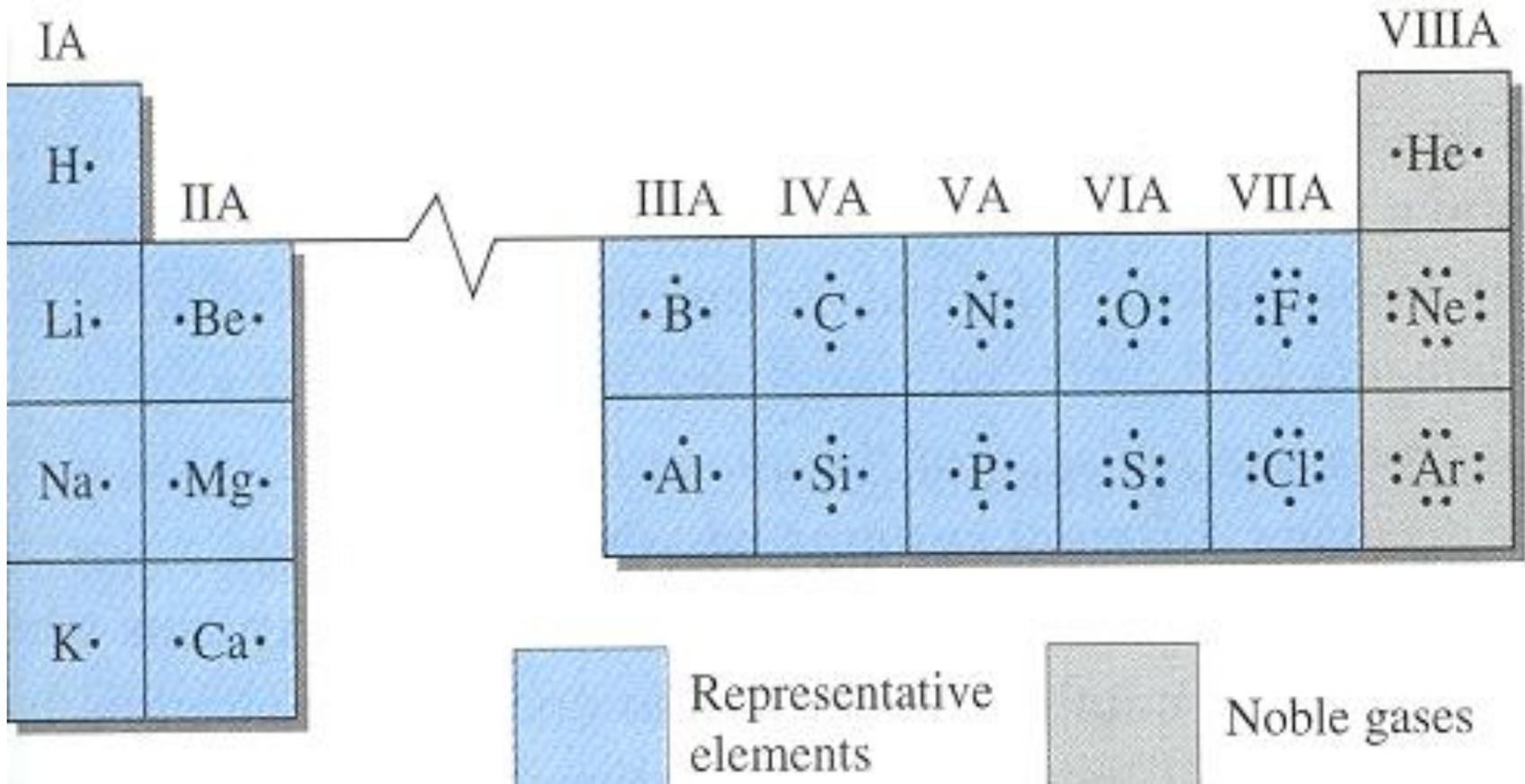
→ Prennent la configuration électronique des autres gaz nobles ns^2np^6

Règle de l'octet

Représentation de Lewis pour les éléments

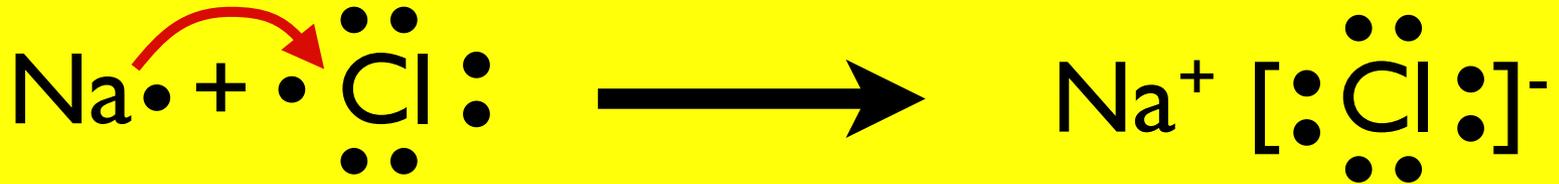
On représente la couche externe, de manière simplifiée, par des points symbolisant les **électrons de valence**. (Les éléments d'une même colonne ont la même structure de Lewis)

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



Structure de Lewis: Liaison ionique

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



Electronégativité

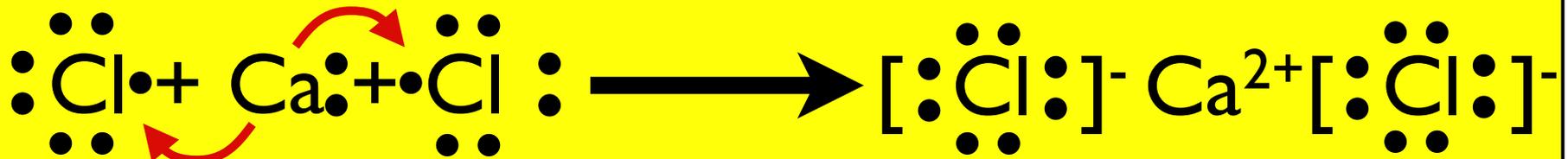
Na: 0.93

Cl: 3.16

$\Delta EN = 2.23$

Na⁺ : configuration électronique de Ne

Cl⁻ : configuration électronique de Ar



Electronégativité

Ca: 1.0

Cl: 3.16

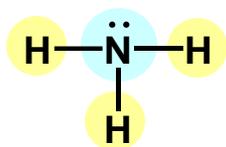
$\Delta EN = 2.16$

Représentation de Lewis (liaisons covalentes)

Méthodologie

1. Dénombrer 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: $2 \times 5 = 10$

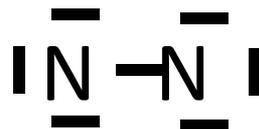
0 10

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

EXEMPLE 2: la molécule de CO₂

1. Dénombrer les électrons de valence de tous les atomes de la molécule:

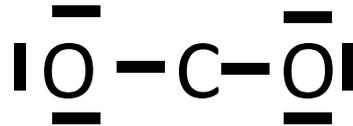
$$4 + (2 \times 6) = 16$$

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

l'atome le moins électronégatif occupe généralement la place centrale;



3. Compléter les octets des atomes liés à l'atome central; 16 e⁻ 4 électrons nécessaires



pour l'octet sur C

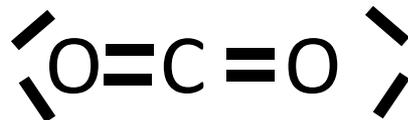
0 électron disponible

2 liaisons supplémentaires

4. Placer les électrons restant sur l'atome central (pas applicable dans ce cas)

5. Si le nombre d'électrons disponibles est insuffisant

pour que l'atome central atteigne l'octet, introduire des liaisons multiples.

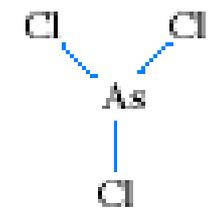


EXEMPLE 3: AsCl₃

5 électrons de valence pour As

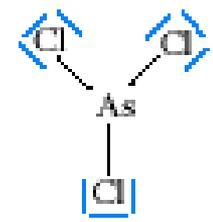
1. Dénombrer les électrons de valence de tous les atomes de la molécule: $5 + (7 \times 3) = 26$

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



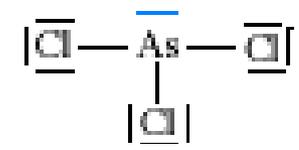
26 électrons de valence

3. Compléter les octets des atomes périphériques



24 électrons utilisés
2 à placer sur l'atome central

4. Placer les électrons restants sur l'atome central

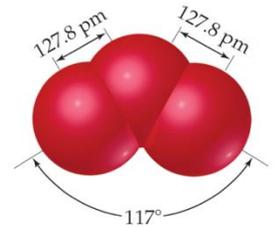
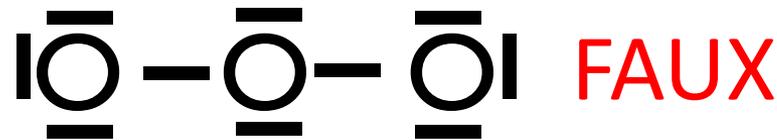


5. Si le nombre d'électrons disponibles est insuffisant, introduire des liaisons multiples.
Pas nécessaire

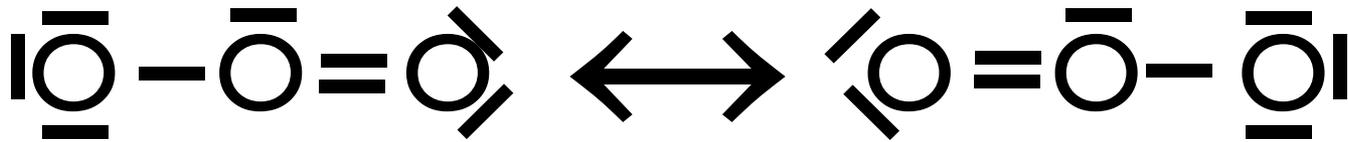
Pas applicable pour cette molécule

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

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

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

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

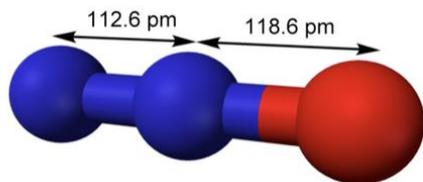
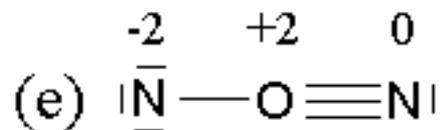
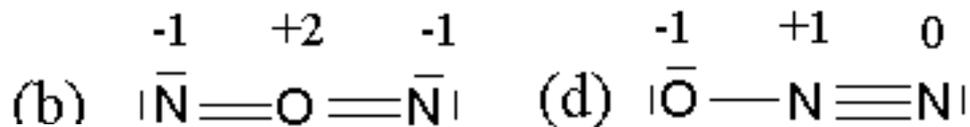
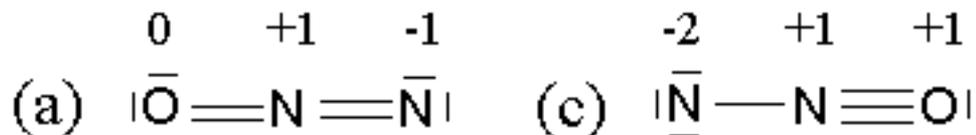
$$CF(O) = 6 - 2 - \frac{1}{2}(6) = +1$$



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.

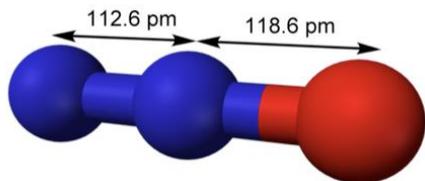
CHARGE FORMELLE : EXEMPLE

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

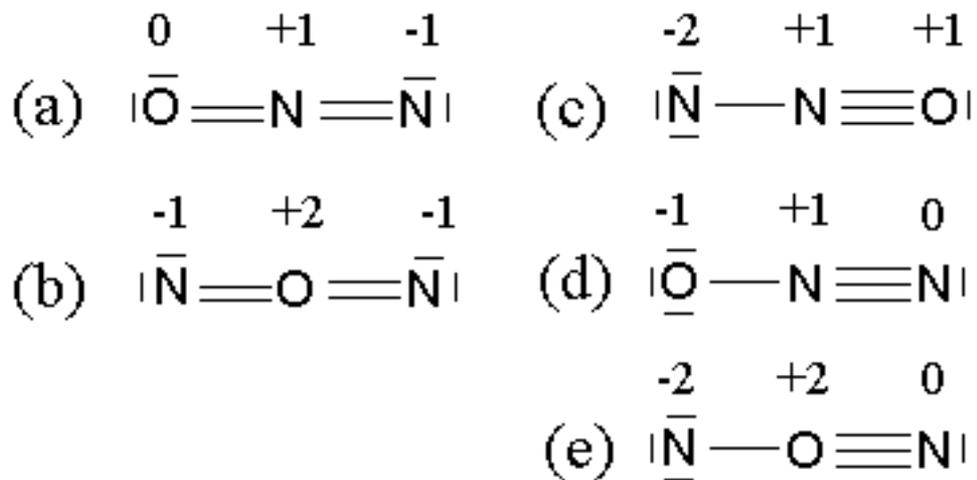


1. (b) et (e) ont l'élément le plus électronégatif au milieu (argument pas déterminant)
- 2- Les structures de Lewis (a) et (d) sont les plus stables car les charges formelles sont les plus faibles
3. (d) Est la plus stable car la charge négative est sur l'élément le plus électronégatif

CHARGE FORMELLE : EXEMPLE

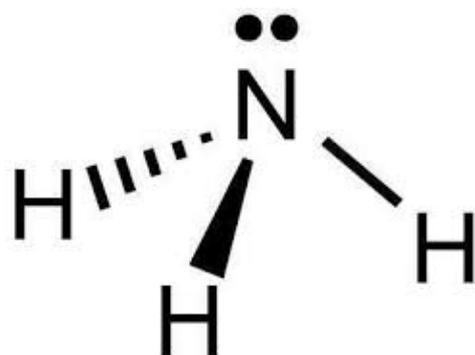


Mélange de (d) et (a) avec prédominance de (d)

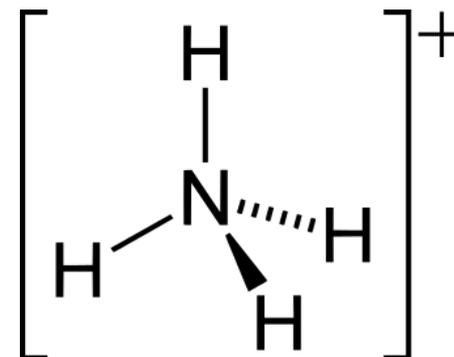


1. (b) et (e) ont l'élément le plus électronégatif au milieu (argument pas déterminant)
- 2- Les structures de Lewis (a) et (d) sont les plus stables car les charges formelles sont les plus faibles
3. (d) Est la plus stable car la charge négative est sur l'élément le plus électronégatif

Liaison dative



Charge formelle N: 0



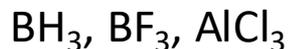
Charge formelle N: +1

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

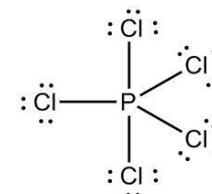
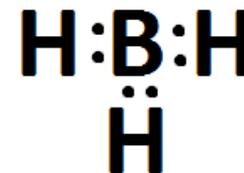
- Hypovalence (généralement B, Al)



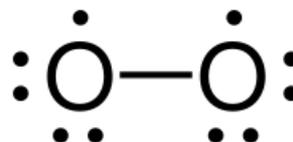
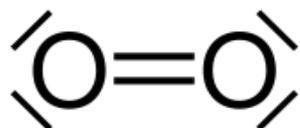
- Hypervalence: SF_6 , PCl_5 et métaux de transition (utilisation des orbitales d)

- 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

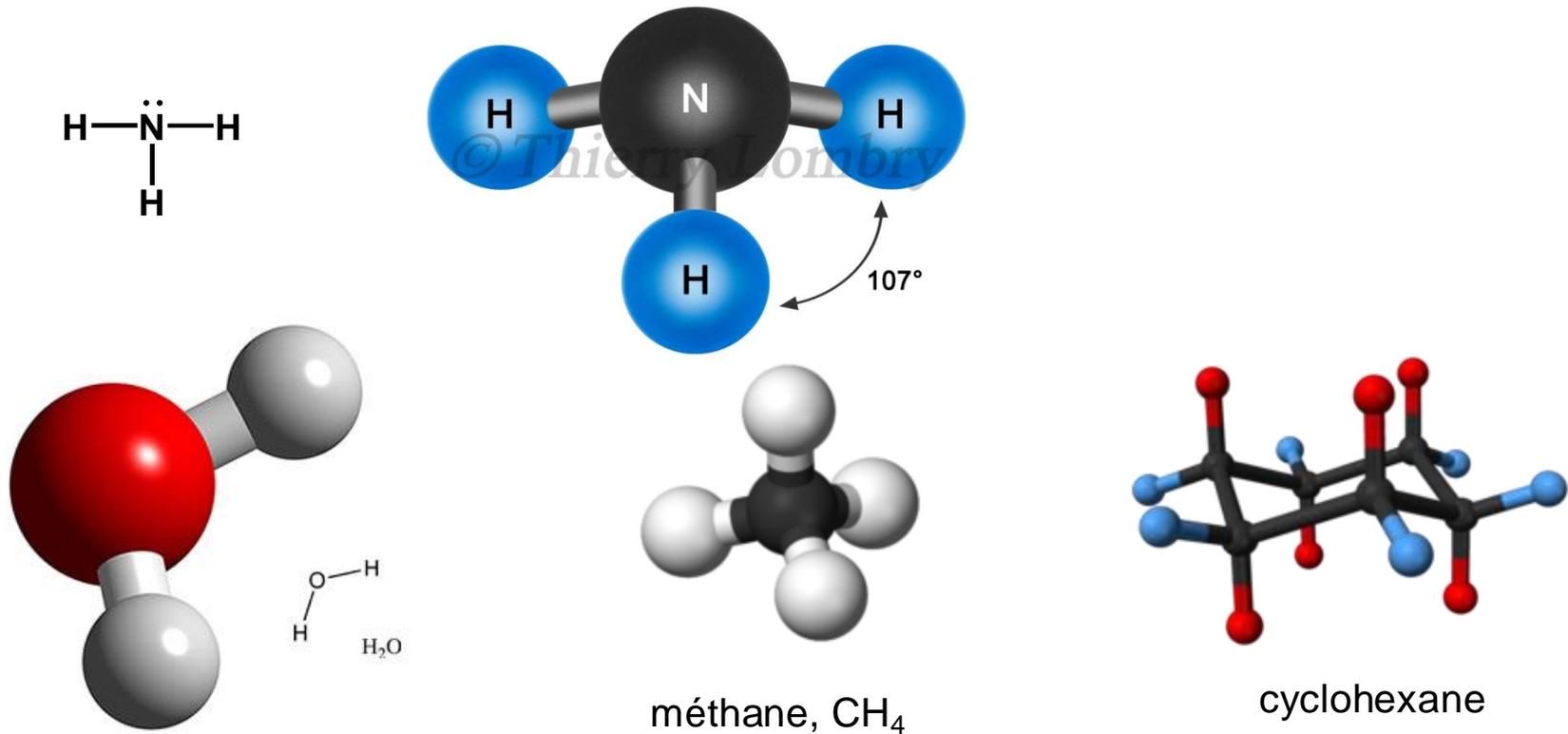
Non

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

Structures de Lewis et géométries moléculaires

Minimisation de l'énergie de répulsion électronique des électrons de valence

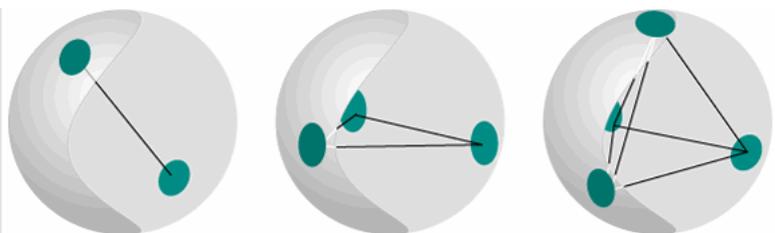


Structure des molécules

➔ 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)

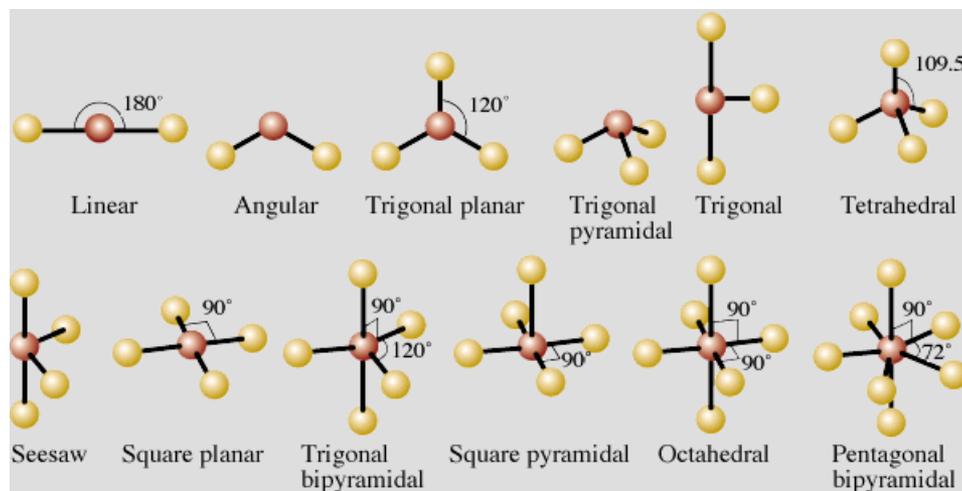
Lorsque l'on considère un atome, les paires d'électrons liantes et non liantes se placent de telle sorte à **minimiser leur énergie de répulsion**. La forme de la molécule est donc déterminée par la position des atomes liés à l'atome central considéré.



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.

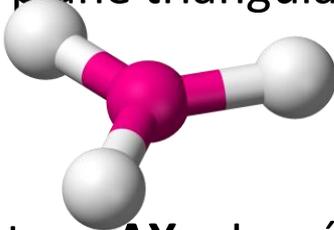
AX₂



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

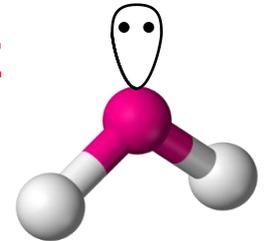
- Molécule du type **AX₃** : L'énergie de répulsion est minimale entre trois paires électroniques lorsqu'elles se situent à 120° dans un même plan. La géométrie de l'ensemble est plane triangulaire.

AX₃



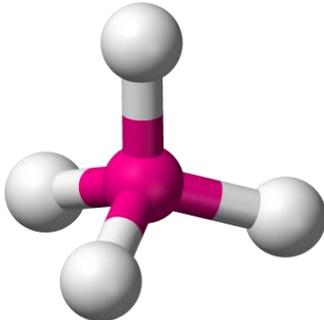
Plane triangulaire ($\alpha=120^\circ$)
Hybridation sp² (BF₃)

AX₂E



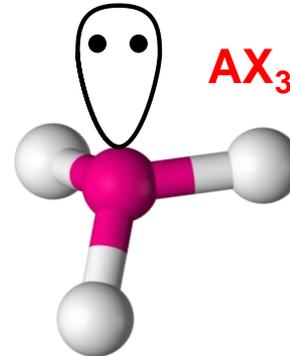
- Molécule du type **AX₄** : La géométrie de l'ensemble de quatre paires électroniques de liaison est le tétraèdre régulier, la molécule est tétraédrique avec l'angle théorique de 109°28'.

AX₄



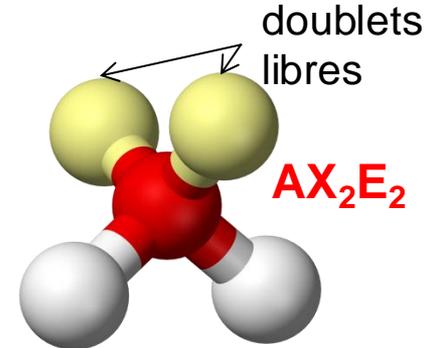
Tétraédrique ($\alpha=109^\circ28'$)
Hybridation sp³ (CH₄)

AX₃E



doublets
libres

AX₂E₂

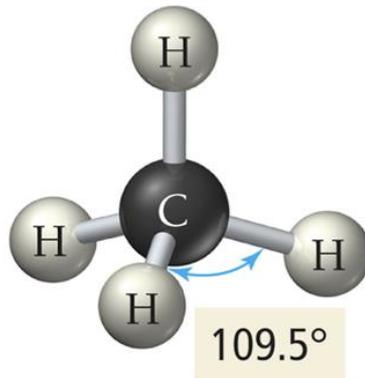


Molécules de type AX_nE_m ($n+m = 4$)

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.

AX_4

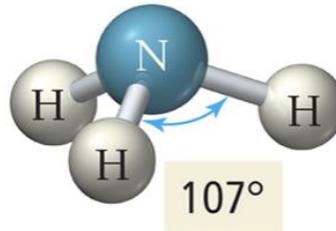
No lone pairs



CH_4

AX_3E

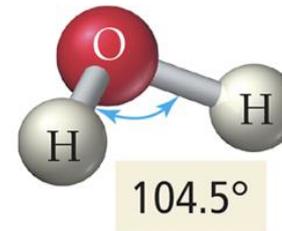
One lone pair



NH_3

AX_2E_2

Two lone pairs

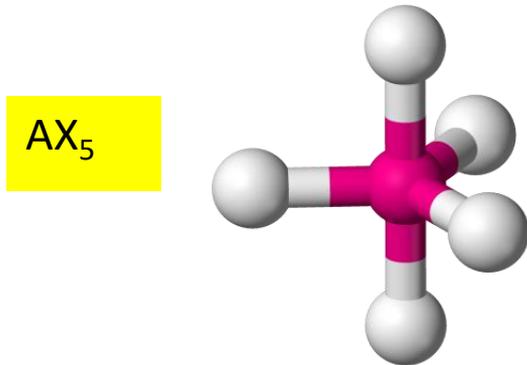


H_2O

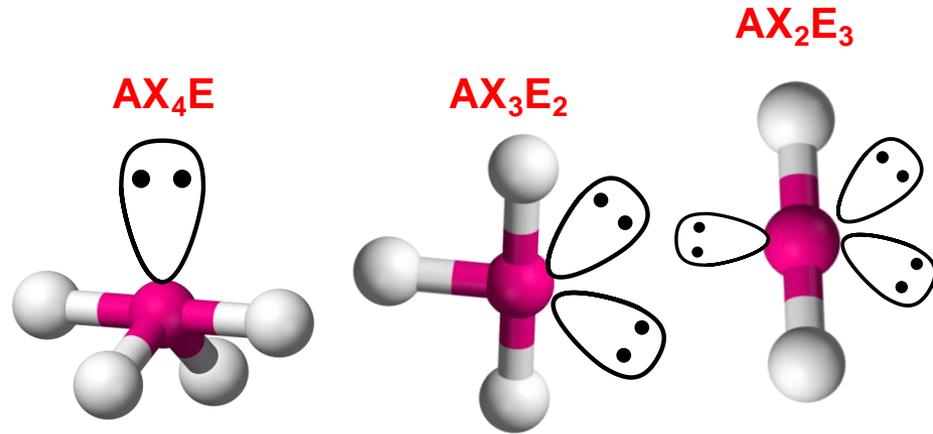
Les doublets non-liants sont moins localisés dans l'espace que les doublets liants et exercent une répulsion plus forte (angles dans la molécule plus petits)

Géométrie de molécules-2

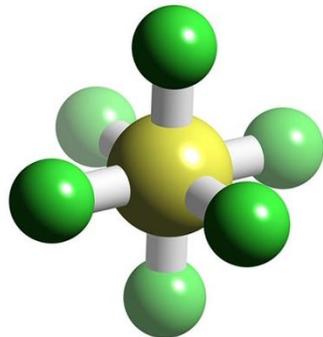
- Molécule du type **AX₅** : La géométrie de l'ensemble est une bipyramide à base triangle équilatéral avec deux types d'angle : 120° et 90°. Les cinq directions ne jouant pas le même rôle, on distingue les positions axiales des positions équatoriales.



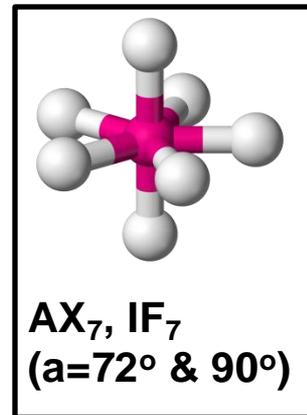
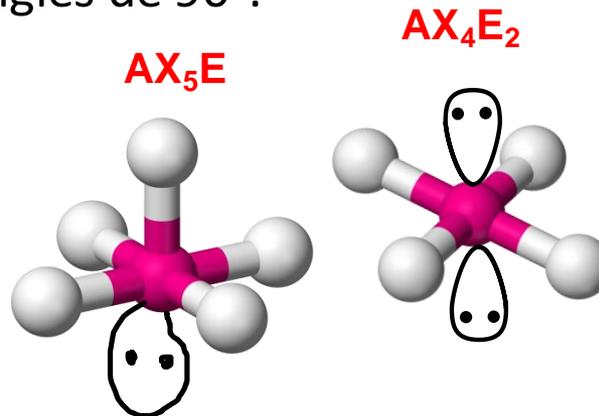
Bipyramidale
($\alpha_1=120^\circ$; $\alpha_2=90^\circ$)
Hybridation sp^3d
(PF₅)



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



Octaédrique
($a=90^\circ$)
Hybridation sp^3d^2 (SF₆)



Structures du type AX_n et AX_nE_m

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

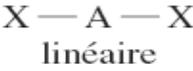
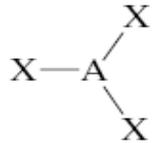
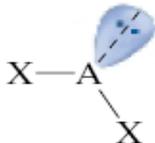
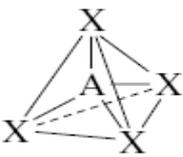
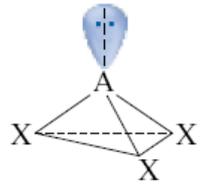
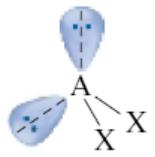
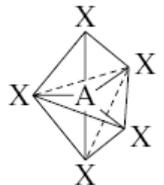
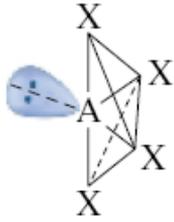
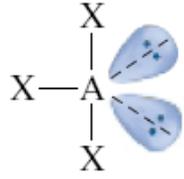
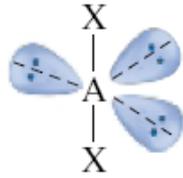
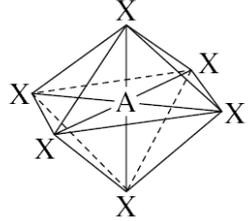
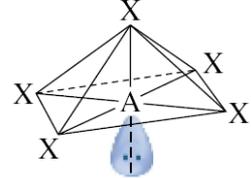
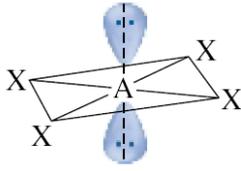
<p>AX_2</p> <p style="text-align: center;">  linéaire </p> <p style="text-align: center;">  triangulaire plane </p> <p style="text-align: center;">  angulaire </p> <p style="text-align: center;">  tétraédrique </p>	<p style="text-align: center;">  AX_3E pyramidale à base triangulaire </p> <p style="text-align: center;">  AX_2E_2 angulaire </p> <p style="text-align: center;">  AX_5 bipyramidale à base triangulaire </p>	<p style="text-align: center;">  AX_4E à bascule </p> <p style="text-align: center;">  AX_3E_2 en forme de T </p> <p style="text-align: center;">  AX_2E_3 linéaire </p>	<p style="text-align: center;">  AX_6 octaédrique </p> <p style="text-align: center;">  AX_5E pyramidale à base carrée </p> <p style="text-align: center;">  AX_4E_2 plane carrée </p>
---	---	--	--

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_4E1	Bipyramide à base triangulaire	à bascule	SF_4
AX_3E2	Bipyramide à base triangulaire	En forme de T	BrF_3
AX_2E3	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

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	État 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

n + m

n

m



Octet
Pas respecté
Hypervalence

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

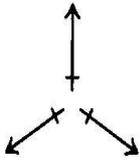
1 D (**Debye**) = $3,36 \times 10^{-30}$ C · m

La polarité des molécules

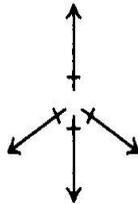
Non-polarité des molécules symétriques

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

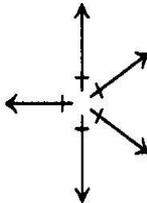
BF_3
Triangle plan



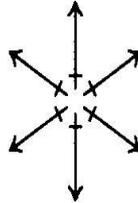
CCl_4
Tétraèdre



PCl_5
Bipyramide
à base triangulaire



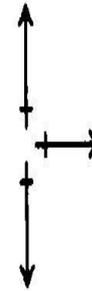
SF_6
Octaèdre



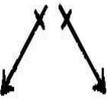
Polarité des molécules asymétriques

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

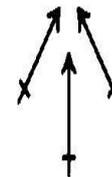
BrF_3
En forme de T



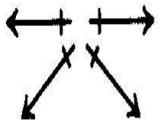
OF_2
Structure coudée



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

- 1) Tétraèdre
- 2) Tétraèdre
- 3) Traiangulaire
- 4) Bipyramide à base triangulaire

Géométrie moléculaire

- tétraèdre
- triangulaire
- 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

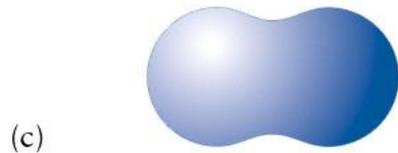
Formation d'une molécule de H_2



(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.



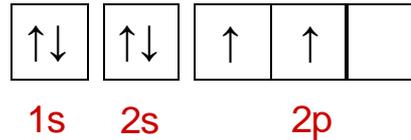
(c) Augmentation de la densité électronique dans la région située entre les 2 noyaux : maintient ensemble les 2 noyaux.

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

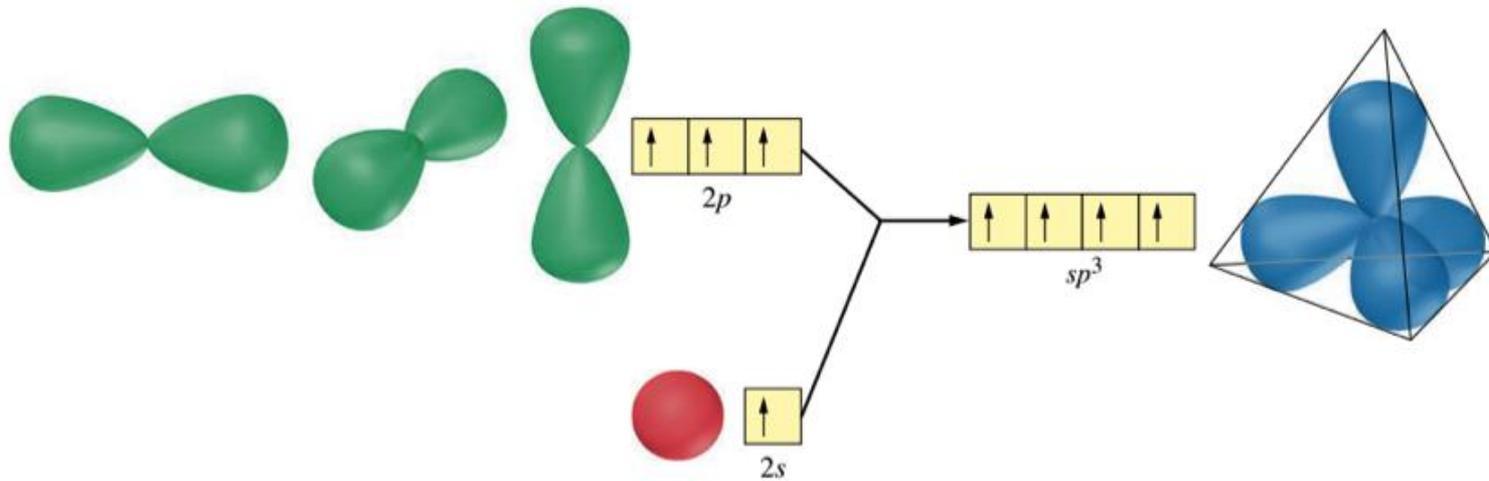
(1) ► Il faut donc trouver un état excité du carbone avec 4 électrons non appariés

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

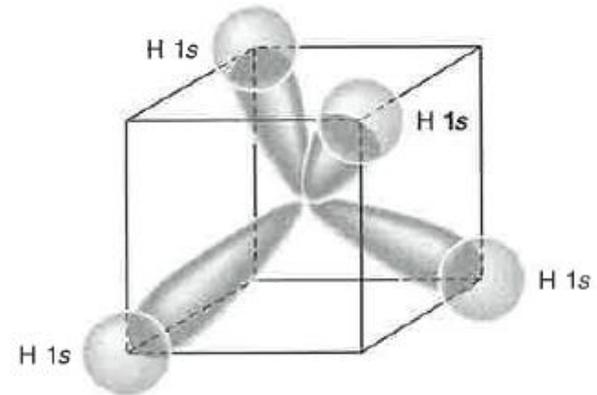
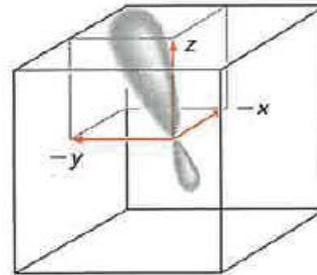
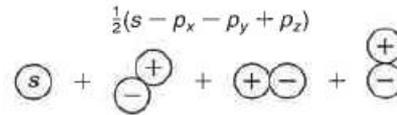
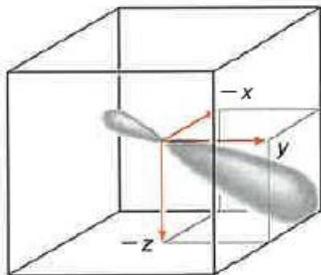
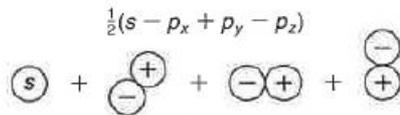
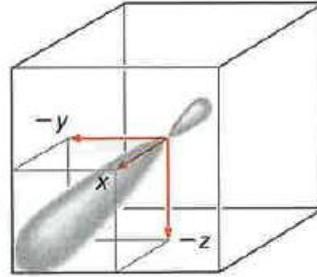
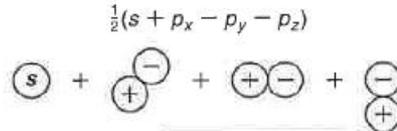
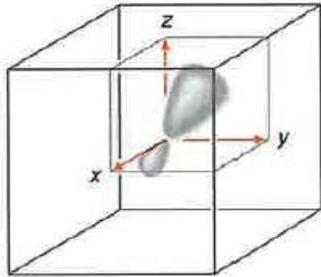
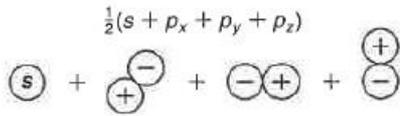


4 orbitales hybridées
4 x sp^3

Source: Chimie générale (ERPI)

Hybridation sp^3 - CH_4

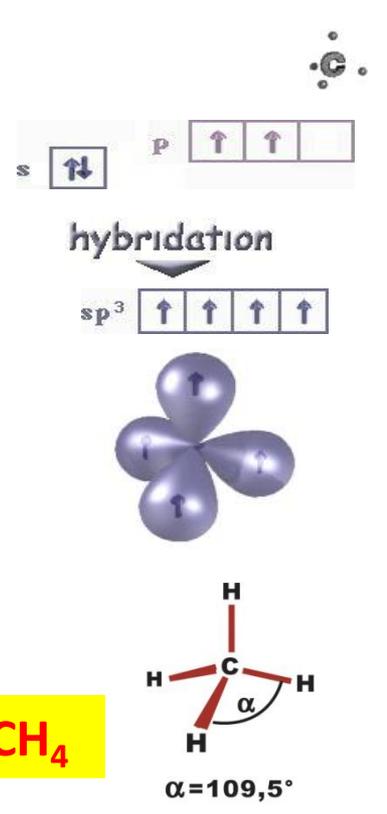
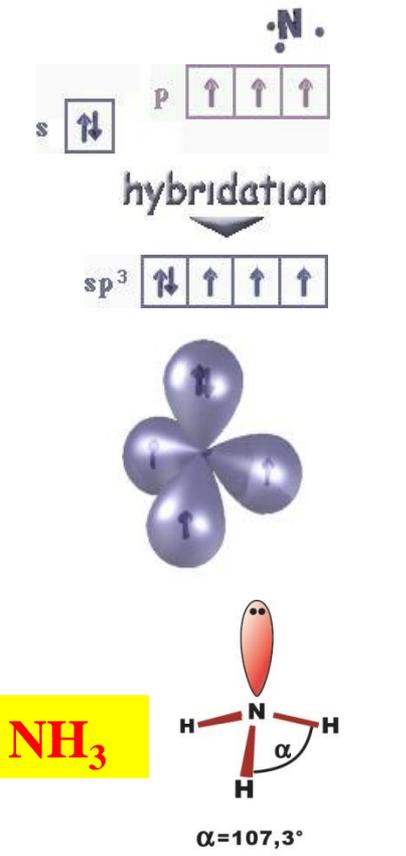
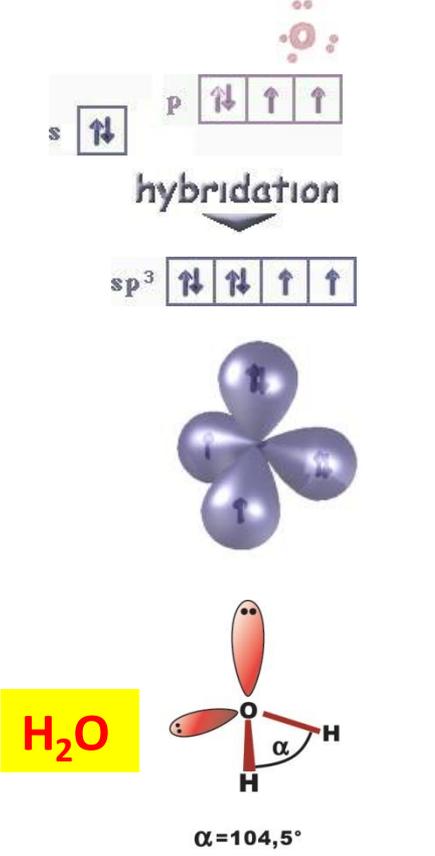
Annexe



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

L'hybridation ne se limite pas au carbone

CH₄ , NH₃ , H₂O: Hybridation sp³

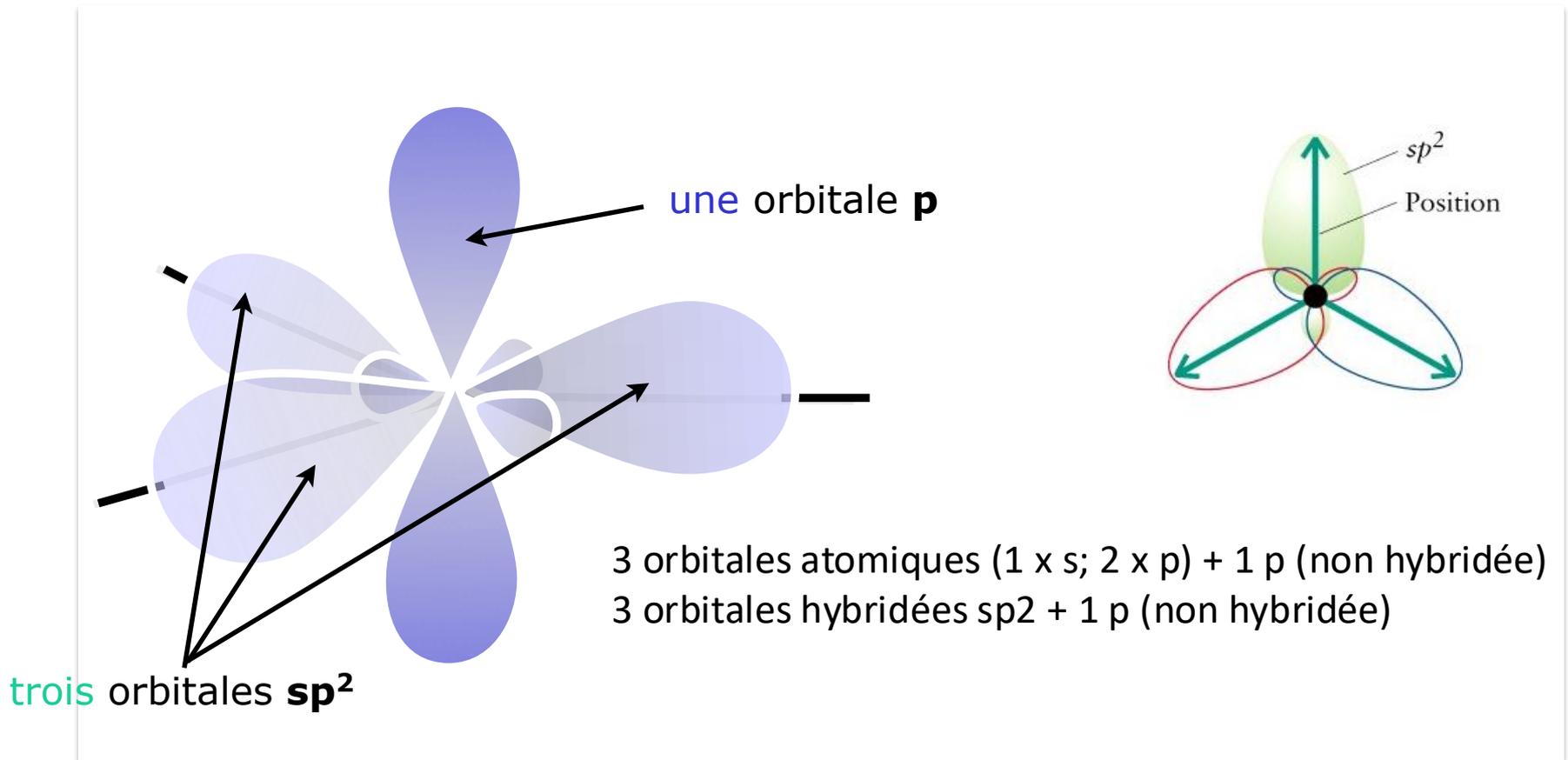
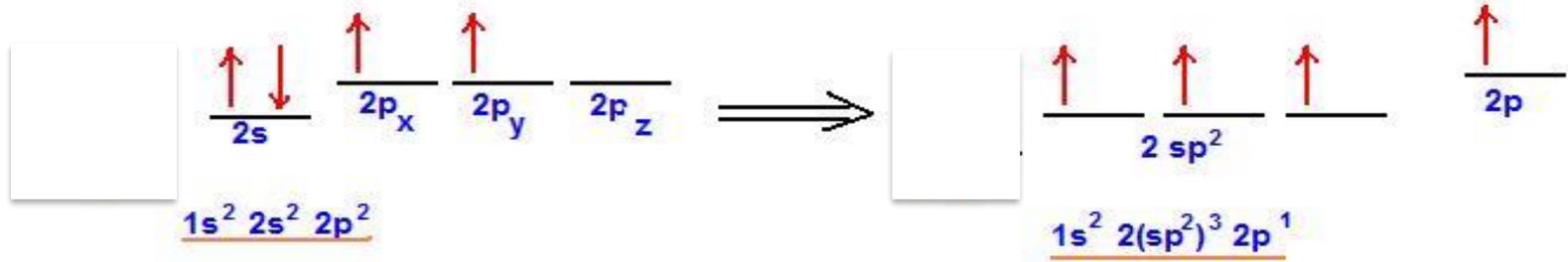
 <p>CH₄</p> <p>$\alpha = 109,5^\circ$</p>	 <p>NH₃</p> <p>$\alpha = 107,3^\circ$</p> <p>1 doublet non partagé</p>	 <p>H₂O</p> <p>$\alpha = 104,5^\circ$</p> <p>2 doublets non partagés</p>
---	---	--

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

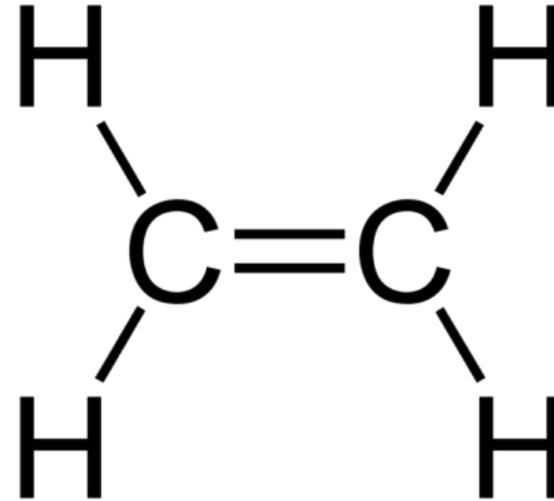
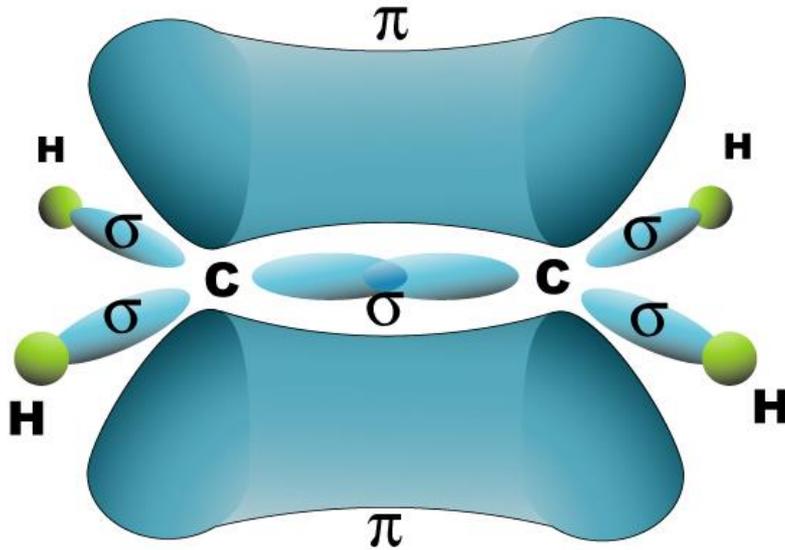
L'hybridation sp^2 du carbone



La double liaison

L'éthylène

Famille: AX₃



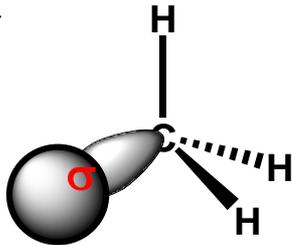
- Hybridation du carbone : sp²
- Chaque atome de carbone forme 4 liaisons : 3 σ (avec orbitales sp²) et 1 π (avec orbitale p)
- Les 4 liaisons C-H et la liaison C-C sont dans le même plan (géométrie plane)
- la liaison π supprime la rotation (molécule rigide)

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 : CH₄



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

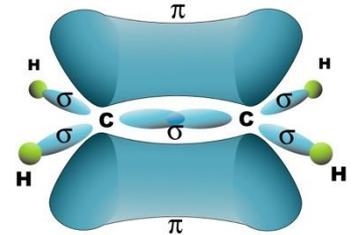
C=C: 614 kJ/mol

C≡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 : H₂C=CH₂



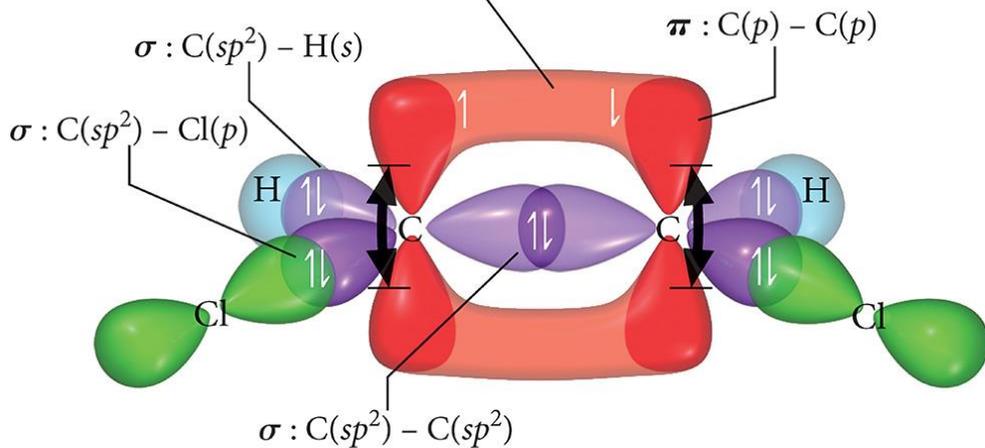
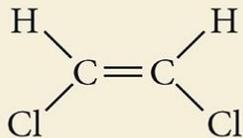
Données expérimentales :

- 6 atomes dans un même plan
- H-C-H = 120° , C-C-H = 120°

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

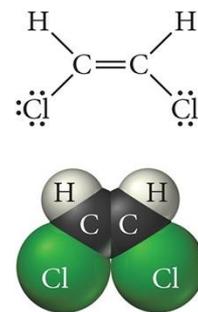
- 2C : liaison σ par recouvrement d'une orbitale hybride sp^2 sur chaque atome
- Les atomes d'H forment des liaisons σ avec les lobes restants des hybrides sp^2
- Les orbitales 2p non hybridées sont dans un plan perpendiculaire et se recouvrent pour former une liaison π .

Rotation restreinte
par la liaison double
(sigma et pi)

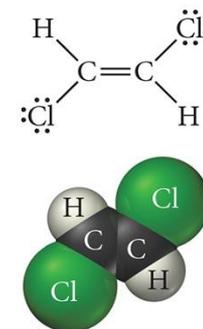


1,2-dichloroéthène

©ERPI, tous droits réservés.



cis-1,2-dichloroéthène



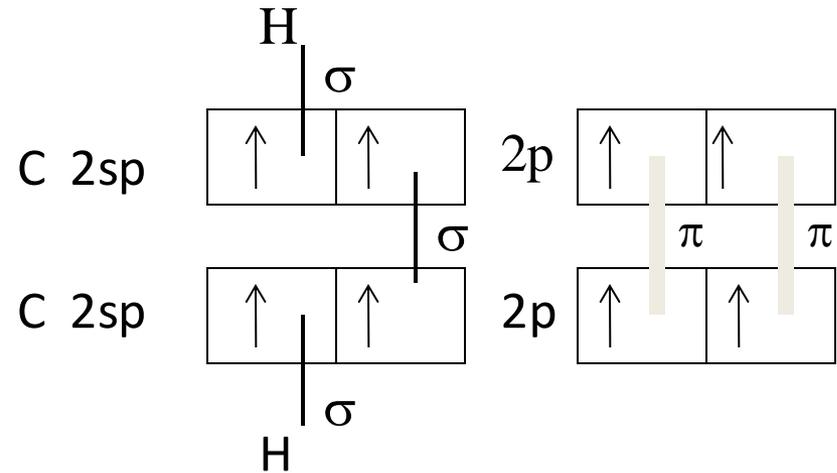
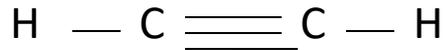
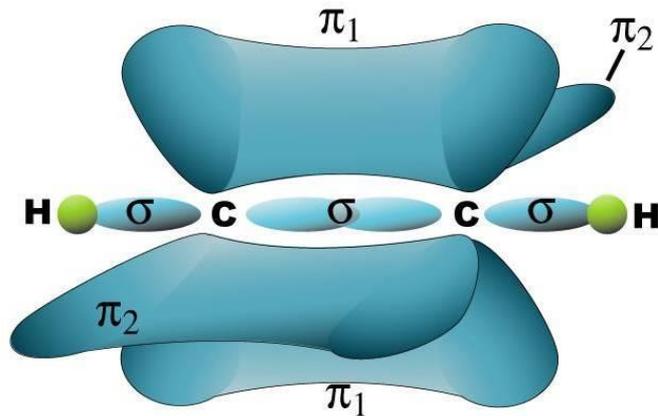
trans-1,2-dichloroéthène

©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: AX₂



- 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

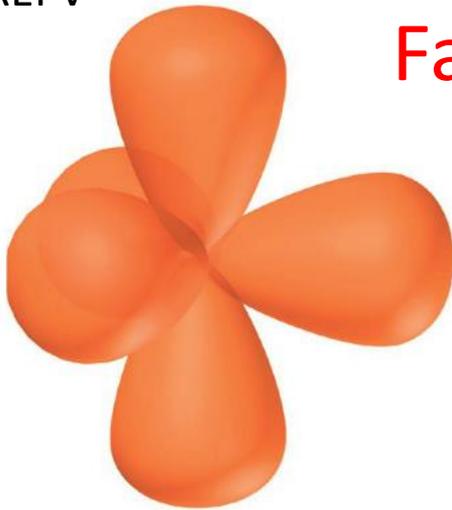
- Les 2 liaisons π suppriment la rotation (molécule rigide)

Hybridation pour structures ayant une valence étendue

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

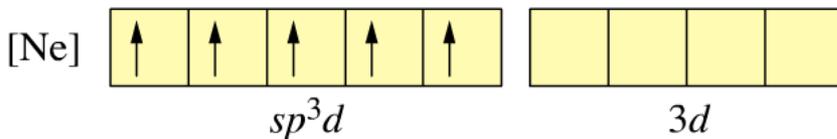
5 liaisons:
géométrie double pyramide à base triangulaire
REPV

Famille: AX_5



Orbitales sp^3d

P par exemple dans PCl_5



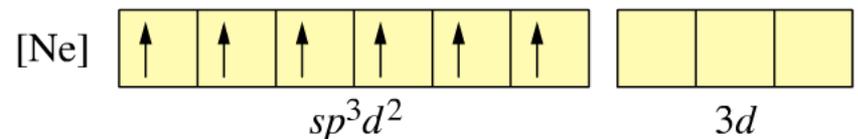
6 liaisons: octaèdre (REPV)

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	État 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

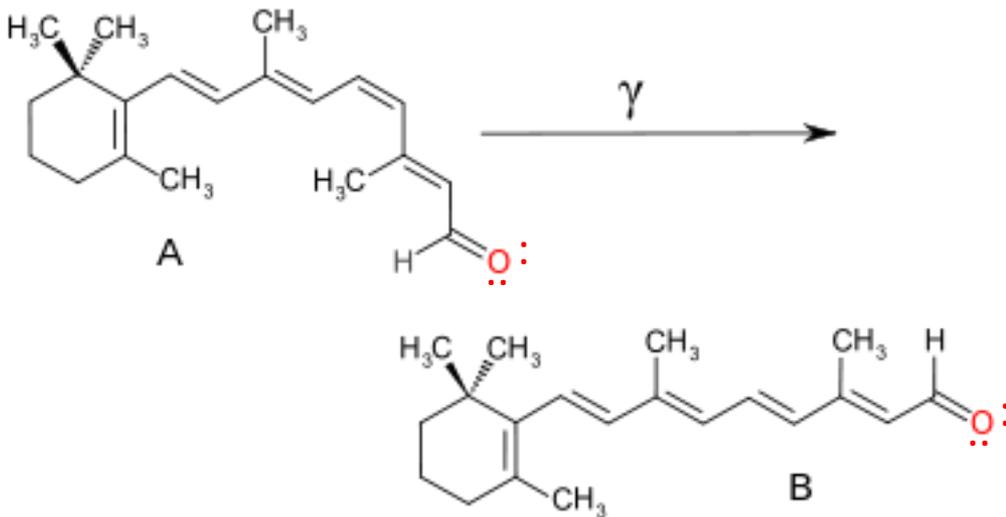
Hybridation des atomes dans une molécule complexe

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

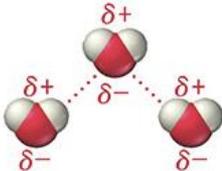
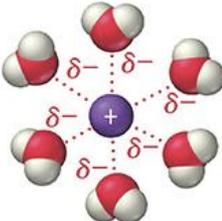
1. sp
2. sp^2
3. sp^3
4. pas d'hybridation

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



Classification des liaisons intermoléculaires

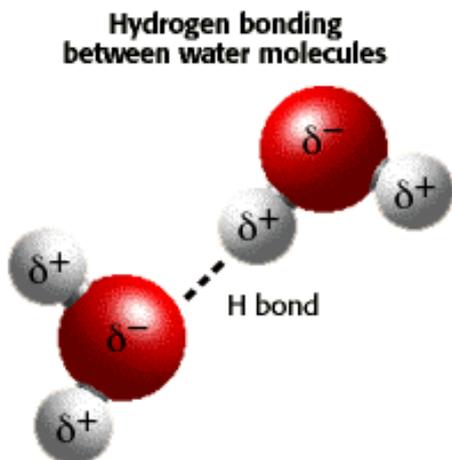
Tableau 6.4 Types de forces intermoléculaires

Type	Présent dans	Perspective moléculaire	Intensité de la force intermoléculaire	
Dispersion	Tous les atomes et molécules		 <p>Dipôles induits Dispersion, London</p>	
Dipôle-dipôle	Molécules polaires			Dipôles permanents
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			4-40 kJ/mol
Ion-dipôle	Mélanges de composés ioniques et composés polaires			5-60 kJ/mol

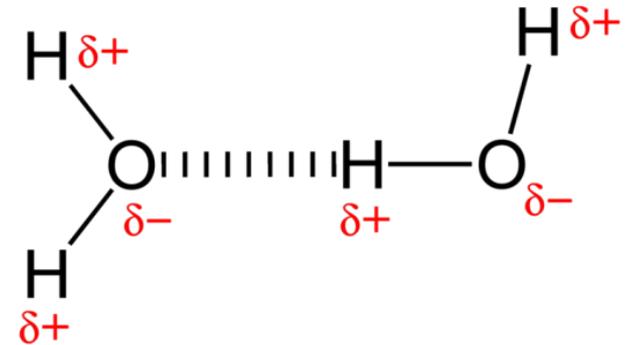
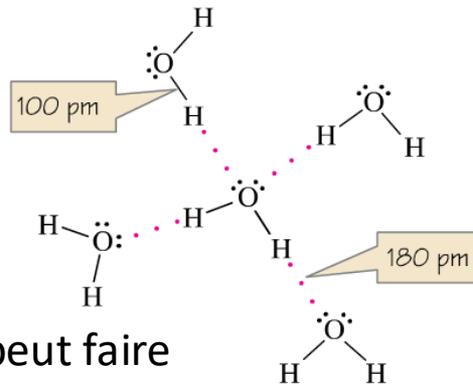
La liaison hydrogène

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.

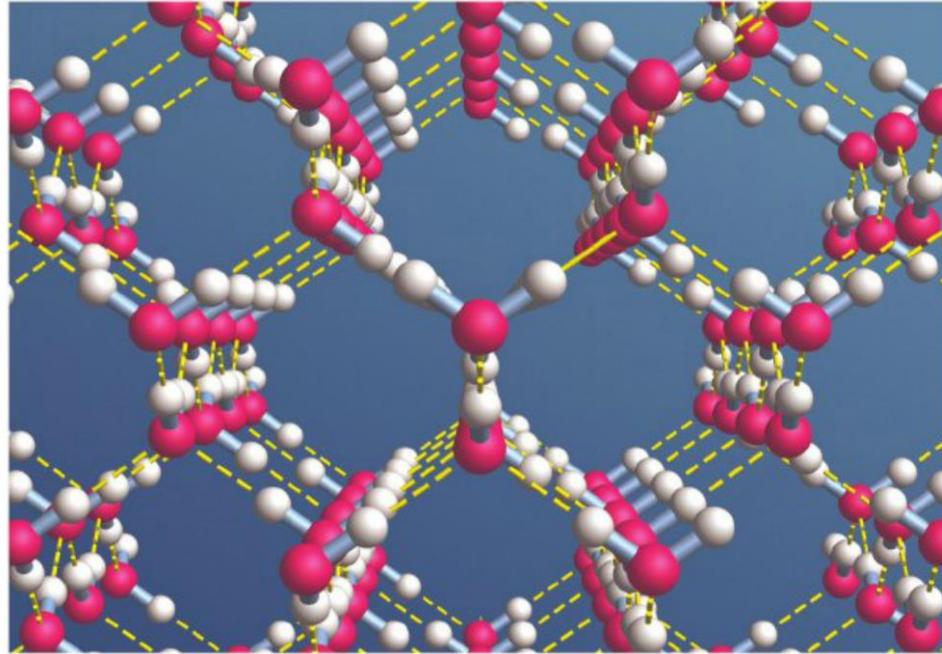
- L'atome d'hydrogène (1 seul électron) est lié avec un atome très électronégatif (charges partielles considérables)
- Un atome avec au moins une paire d'électrons se lie à l'atome d'hydrogène
- Les atomes sont assez petits et peuvent être très proches



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)

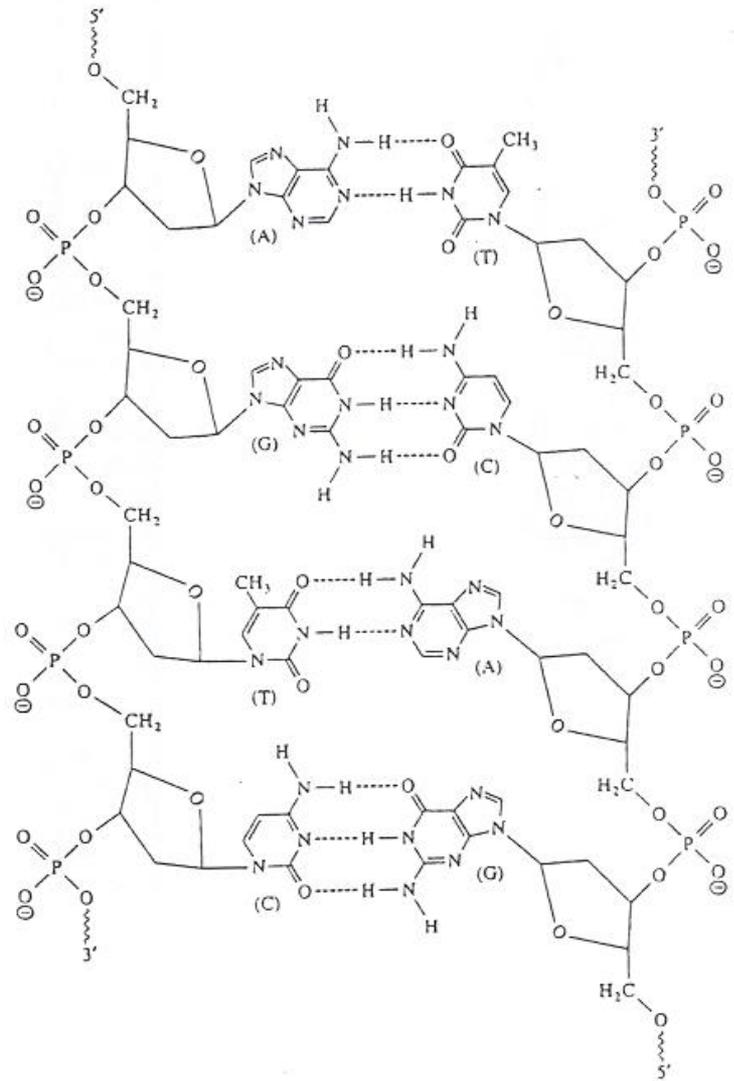


1. Point d'ébullition élevé (sans les ponts hydrogène, toute l'eau serait sous forme gazeuse sur la Terre).
2. Densité plus élevée dans la phase liquide que dans la phase solide
La structure de la glace est rigide et ouverte. Si la glace fond, des molécules d'eau liquide peuvent pénétrer dans la structure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

Liaison hydrogène et structure de l'ADN



Liaison hydrogène intermoléculaire



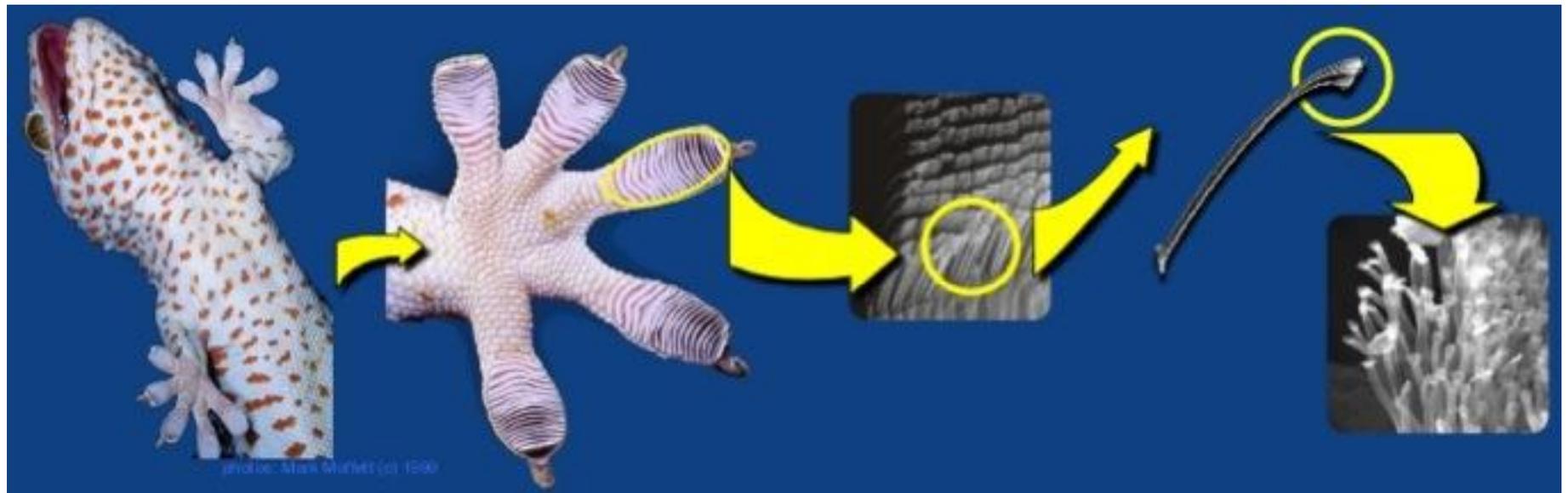
Application macroscopique des forces de Van der Waals: le gecko

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

