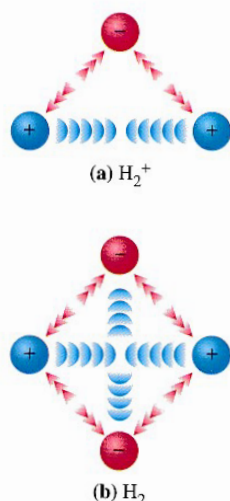


Extrait de Hill 1: - Les liaisons chimiques

6.1 Un aperçu des liaisons chimiques

Liaisons chimiques

Forces qui maintiennent ensemble les atomes d'une molécule et les ions d'un composé ionique solide.

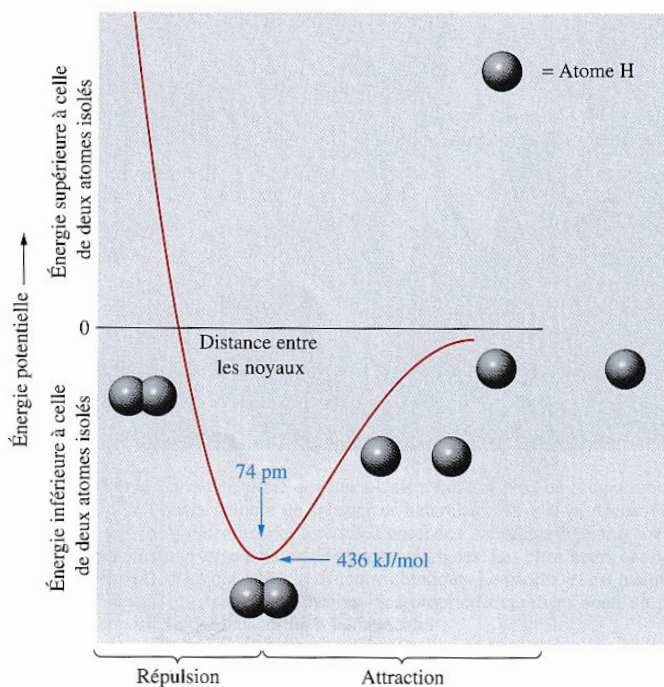


▲ **Figure 6.1**
Forces électrostatiques d'attraction et de répulsion dans deux espèces moléculaires simples

Les forces électrostatiques d'attraction (en rouge) et de répulsion (en bleu) dans H_2^+ et H_2 sont décrites dans le texte.

Les **liaisons chimiques** sont des forces électriques ; elles reflètent l'équilibre existant entre les forces d'attraction et les forces de répulsion qu'exercent les unes sur les autres les particules portant des charges électriques. Le schéma *a* de la **figure 6.1** représente les forces qui sont en présence dans un ion moléculaire H_2^+ . Les deux noyaux (ou protons) se repoussent mutuellement, alors que l'unique électron est attiré simultanément par chaque noyau. Le schéma *b* de la figure 6.1 représente les forces qui agissent dans une molécule H_2 . Dans ce dernier cas, les deux noyaux se repoussent mutuellement, et chacun des deux électrons est attiré simultanément par les deux noyaux. De plus, les deux électrons se repoussent mutuellement.

On évalue l'intensité relative des forces d'attraction et des forces de répulsion représentées dans la figure 6.1*b* en étudiant les variations d'énergie potentielle qui se produisent lorsque deux atomes d'hydrogène entrent en contact. Ce processus est représenté dans la **figure 6.2**. On considère que l'énergie est presque nulle quand deux atomes non liés d'hydrogène sont séparés par une distance tellement grande que les forces d'attraction et de répulsion mutuelles sont presque nulles. Examinons la courbe de la figure 6.2 à partir de la droite, là où la distance entre les noyaux est grande. L'énergie potentielle est alors légèrement inférieure à 0. La résultante des forces d'attraction exercées sur les électrons par les noyaux est légèrement supérieure à la résultante des forces de répulsion. Si on se déplace vers la gauche le long de la courbe, la distance entre les noyaux diminue, et il en est de même de l'énergie potentielle. Celle-ci continue de décroître tant que la résultante des forces d'attraction est supérieure à la résultante des forces de répulsion. Lorsque la distance entre les noyaux est réduite à 74 pm, les deux types de forces s'équilibrent. Si la distance est inférieure à cette valeur, la résultante des forces de répulsion est supérieure à la résultante des forces d'attraction, et les atomes sont repoussés jusqu'à la distance d'équilibre, qui est de 74 pm. Deux atomes d'hydrogène dont les noyaux sont séparés par une distance de 74 pm et dont l'énergie potentielle est de -436 kJ/mol correspondent à une molécule H_2 qui se trouve à l'état fondamental.



► **Figure 6.2**
Variation d'énergie associée à l'interaction entre deux atomes d'hydrogène

Les modèles moléculaires et le graphique indiquent que l'énergie associée à deux atomes H dans une molécule H_2 est minimale lorsque la distance entre les atomes est égale à 74 pm.

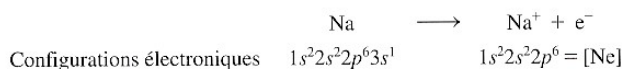
Les liaisons ioniques



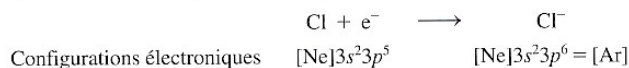
La **figure 6.3** illustre la réaction qui se produit entre le sodium, un *métal* argenté, mou et de faible masse volumique, et le chlore, un *non-métal* gazeux, jaune verdâtre et toxique. Cette réaction donne un solide blanc cristallin : le chlorure de sodium. On peut démontrer que le chlorure de sodium est un composé *ionique* en mesurant la conductivité électrique d'une solution aqueuse de ce sel. Le NaCl se dissocie entièrement en ions dans une solution aqueuse. Le NaCl(aq) est donc un bon conducteur électrique : c'est un électrolyte fort. Nous commençons notre étude des liaisons chimiques par les liaisons ioniques parce que, du point de vue conceptuel, ce sont les plus faciles à décrire.

6.3 Les liaisons et les cristaux ioniques

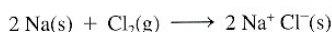
On peut interpréter la réaction qui a lieu entre le sodium et le chlore à l'aide des configurations électroniques respectives d'atomes de sodium et de chlore. Lorsqu'il *perd* un électron, l'atome de sodium (Na) se transforme en cation Na^+ , dont la configuration électronique est identique à celle du néon, un gaz noble.



Lorsqu'il *acquiert* un électron, l'atome de chlore (Cl) se transforme en anion Cl^- , dont la configuration électronique est identique à celle de l'argon, un autre gaz noble.

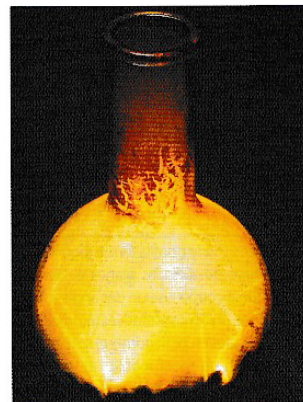


Ces deux processus se produisent simultanément au cours de la réaction qui est illustrée dans la figure 6.3 : les atomes de sodium perdent des électrons, tandis que les atomes de chlore en gagnent. De plus, on représente un atome de sodium solide par Na(s), mais les atomes de chlore gazeux existent sous la forme de molécules diatomiques, désignées par $\text{Cl}_2(\text{g})$. L'équation équilibrée suivante représente le transfert de deux électrons, provenant de deux atomes distincts de sodium, à deux atomes distincts de chlore.



Il est important de souligner que, lorsqu'il cède un électron, l'atome de sodium ne se transforme pas en atome de néon. Les configurations électroniques respectives d'un ion sodium et d'un atome de néon sont identiques, mais le noyau de l'ion sodium compte 11 protons et la charge de l'ion est de 1+, alors que l'atome de néon a 10 protons dans son noyau et il est électriquement neutre. Un atome de chlore ne se transforme pas non plus en atome d'argon. Ce qui caractérise la nature d'un atome, c'est le noyau et non sa configuration électronique.

Puisque les deux ions qui résultent de la réaction entre un atome de sodium et un atome de chlore possèdent des charges de signes opposés, ils s'attirent fortement l'un l'autre et forment une *paire d'ions* ($\text{Na}^+ \text{Cl}^-$). Cependant, la force d'attraction d'un ion sodium donné provenant d'un échantillon de chlorure de sodium solide ne s'exerce pas uniquement sur un ion chlorure donné. Chaque ion sodium attire de façon particulièrement intense les six ions chlorure qui lui sont adjacents et il est à son tour attiré par eux. Il exerce également une attraction beaucoup moins forte sur les ions chlorure plus éloignés. Le même type d'interaction



▲ **Figure 6.3**
Réaction du sodium
et du chlore

Si on fait réagir du sodium solide avec du chlore gazeux, ce qui donne du chlorure de sodium, une substance ionique solide, on observe des phénomènes visuels frappants.

Liaison ionique

Liaison chimique résultant de forces électrostatiques qui maintiennent les anions et les cations ensemble dans un composé ionique.

Cristal

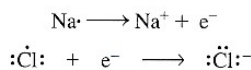
Substance solide dont la forme régulière est constituée de surfaces planes et d'arêtes vives qui se coupent selon des angles déterminés. Les unités constitutives (atomes, ions ou molécules en petit nombre) sont assemblées selon un motif régulier et récurrent, qui s'étend dans tout le solide, selon les trois dimensions.

se produit pour chaque ion chlorure. Mais il ne faut pas oublier que les ions ayant des charges de même signe se repoussent mutuellement. Jusqu'à un certain point, les forces d'attraction et de répulsion s'annulent mais, au total, les interactions produisent un amas important d'ions disposés de façon régulière, où les cations alternent avec les anions. Les résultantes des forces électrostatiques d'attraction qui maintiennent les cations et les anions ensemble sont appelées **liaisons ioniques**, et l'assemblage solide, très structuré, d'ions est appelé **cristal ionique**. En général, un **cristal** est constitué, à l'échelle *microscopique*, d'un arrangement distinctif de particules qui se répète, de manière à former une structure solide caractérisée, à l'échelle *macroscopique*, par des surfaces planes, des arêtes vives et une forme géométrique régulière. La **figure 6.4** illustre les étapes successives de la formation d'un cristal ionique de chlorure de sodium à partir de paires d'ions isolés. Nous avons utilisé le chlorure de sodium comme exemple dans notre étude des liaisons ioniques et de la formation d'un cristal, mais les processus décrits s'appliquent aux composés ioniques en général.

6.4 La représentation des liaisons ioniques par des notations de Lewis

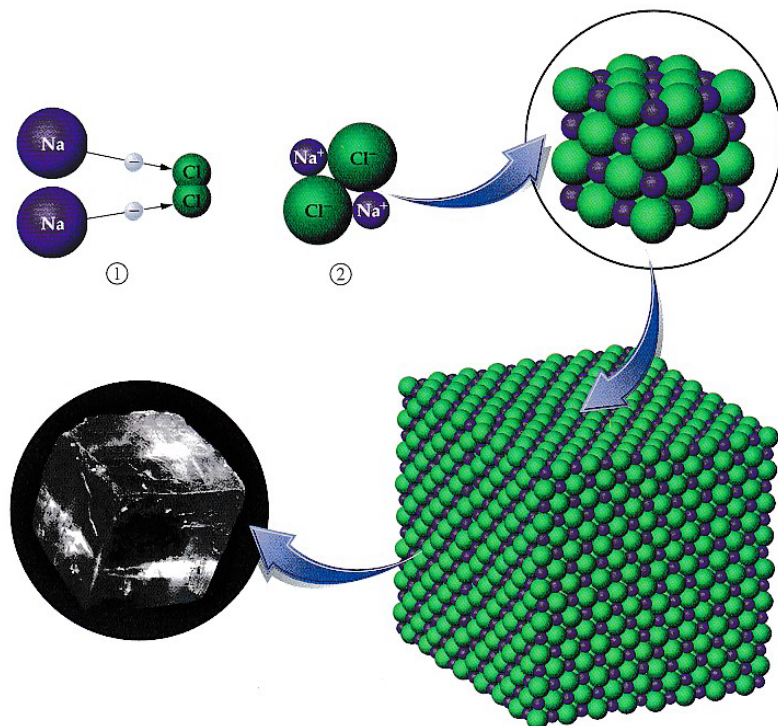
Lewis a élaboré une théorie de la liaison chimique essentiellement pour décrire la liaison covalente, même si cette théorie s'applique également à la représentation de la liaison ionique. Cependant, comme nous utilisons les notations de Lewis uniquement pour représenter des atomes qui acquièrent la configuration électronique d'un gaz noble, nous limiterons l'emploi de ces notations à la représentation des liaisons ioniques entre des non-métaux et des métaux du bloc *s*, et entre quelques métaux du bloc *d* et l'aluminium, qui est un métal du bloc *p*.

On peut représenter la perte ou le gain d'un électron au moyen de notations de Lewis au lieu d'utiliser les configurations électroniques des atomes.

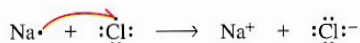


► **Figure 6.4**
Formation d'un cristal de chlorure de sodium

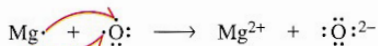
Le schéma que l'on voit en haut à gauche (étapes 1 et 2) illustre la formation de deux paires d'ions à partir de deux atomes de sodium et d'une molécule de chlore. Au cours de la formation d'un cristal NaCl, chaque ion Na^+ (représenté par une petite boule violette) est entouré de six ions Cl^- (représentés par des boules vertes plus grosses). De même, chaque ion Cl^- est entouré de six ions Na^+ . La répétition de cet arrangement un nombre considérable de fois donne un cristal de chlorure de sodium (en bas, à gauche).



Puisqu'il s'agit de processus simultanés, on peut également décrire le résultat à l'aide d'une équation.

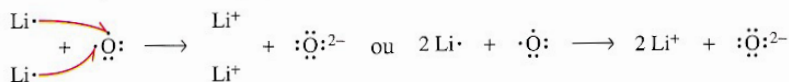


Voici, comme second exemple, la réaction du magnésium — un métal du groupe IIA — avec l'oxygène — un élément du groupe VIB — qui donne un solide blanc stable, cristallin : l'oxyde de magnésium (MgO).



Pour acquérir la configuration électronique du néon (un gaz noble), un atome de magnésium doit céder deux électrons, alors qu'un atome d'oxygène doit en acquérir deux.

Il arrive qu'un atome qui, tel l'oxygène, a besoin de deux électrons pour former un octet, réagisse avec des atomes de lithium, lesquels ne peuvent céder qu'un électron. Dans ce cas, il faut *deux* atomes de lithium pour chaque atome d'oxygène, et la réaction forme de l'oxyde de lithium, Li_2O .



Un atome de lithium ne possède que trois électrons. Lorsqu'il en perd un pour se transformer en Li^+ , il acquiert la configuration électronique de l'hélium : $1s^2$.

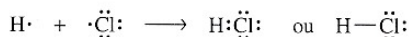
Habituellement, le déplacement d'un seul électron (du sodium vers le chlore) est indiqué par une flèche à demi-pointe.

6.7 Les liaisons covalentes polaires et l'électronégativité

Les atomes des métaux peuvent céder des électrons à des atomes de non-métaux de manière à former des liaisons ioniques. Des atomes identiques se combinent en partageant des doublets d'électrons au moyen de liaisons covalentes. Quelle sorte de liaison se forme entre des atomes différents qui ne sont pas assez dissemblables pour s'unir au moyen de liaisons ioniques ? La liaison entre un atome d'hydrogène et un atome de chlore fournit un bon exemple permettant de répondre à cette question.

L'électronégativité

Dans une molécule HCl , l'atome d'hydrogène et l'atome de chlore partagent un doublet d'électrons, comme l'indique la structure de Lewis suivante.



Cette structure n'indique cependant pas qu'il existe un partage inégal des électrons communs entre les deux atomes. L'atome de chlore attire plus fortement les électrons que ne le fait l'atome d'hydrogène.

Dans le chapitre 5, nous avons décrit deux propriétés atomiques qui sont liées dans une certaine mesure à l'attraction que le noyau exerce sur les électrons. Ces propriétés sont l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique. Un atome a d'autant plus tendance à retenir ses électrons que son énergie d'ionisation est grande, et il a d'autant plus tendance à capter un électron que son affinité électronique est grande en valeur absolue. Cependant, ces propriétés sont vérifiées uniquement pour les atomes isolés des gaz, et non pour les atomes liés d'une molécule. L'**électronégativité (EN)** d'un atome est fonction de l'énergie d'ionisation et de l'affinité électronique : c'est l'intensité de la force d'attraction qu'il exerce sur des électrons contenus dans une liaison lorsqu'il fait partie d'une molécule.

Plus l'électronégativité d'un atome est grande, plus cet atome attire intensément les électrons d'une liaison qui l'unit à un autre atome dans une molécule.

L'électronégativité d'un atome de chlore est plus grande que celle d'un atome d'hydrogène.

Ce sont les atomes des éléments situés dans le coin supérieur droit du tableau périodique, soit les atomes non métalliques relativement petits, qui attirent le plus fortement les électrons : leur électronégativité est plus grande que celle des autres atomes. Par ailleurs, ce sont les atomes des éléments situés dans le coin inférieur gauche du tableau périodique, soit les atomes métalliques relativement volumineux, qui attirent le moins les électrons : leur électronégativité est plus faible que celle des autres atomes. Il existe plusieurs échelles d'électronégativité, dont chacune présente des particularités. Ainsi, la valeur de l'électronégativité d'un élément varie selon l'échelle utilisée. Dans l'échelle conçue par Linus Pauling (**figure 6.8**), la valeur la plus élevée, soit 4,0, est assignée au fluor, qui est l'élément dont les caractéristiques non métalliques sont les plus marquées et dont l'électronégativité est la plus grande. L'électronégativité des éléments dont les caractéristiques métalliques sont les plus marquées est inférieure ou égale à environ 1,0.

Quelle que soit l'échelle d'électronégativité utilisée, on observe deux tendances générales.

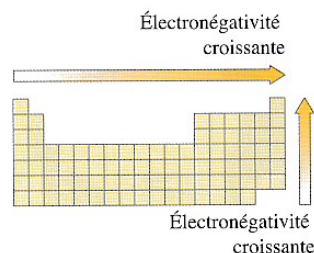
À l'intérieur d'une période, l'électronégativité croît généralement de gauche à droite.

▼ Figure 6.8 Échelle d'électronégativité de Pauling

Les valeurs indiquées sont tirées de l'ouvrage de Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3^e éd., Ithaca, NY, Cornell University, 1960, page 93. (Des chercheurs ont modifié par la suite certaines de ces valeurs.) Comme le krypton et le xénon sont les seuls gaz nobles dont il existe des composés, et que ceux-ci sont peu nombreux, l'électronégativité des éléments du groupe VIIIB n'est pas donnée.

IA												IIIB					IVB	VB	VIB	VII	VIII
Période	1	H 2,1	IIA												B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0		
	2	Li 1,0	Be 1,5											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0			
	3	Na 0,9	Mg 1,2	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	—VIII—			IB	IIB								
	4	K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,7	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8			
5	Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5				
6	Cs 0,7	Ba 0,9	La* 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2				
7	Fr 0,7	Ra 0,9	Ac† 1,1																		
*Lanthanides: 1,1–1,3 †Actinides: 1,3–1,5																					

*Lanthanides : 1,1–1,3
†Actinides : 1,3–1,5



La figure 6.8 indique qu'il n'existe aucune exception dans la seconde période. L'électronégativité augmente régulièrement d'environ 0,5 par élément, du lithium, à gauche, jusqu'au fluor, à droite. Dans les autres périodes, on observe des exceptions.

À l'intérieur d'un groupe, l'électronégativité croît généralement de bas en haut.



Linus Pauling (1901-1994) a généralisé la théorie de Lewis en appliquant la théorie quantique. Il a résumé ses travaux dans un ouvrage de 1939, publié en français sous le titre *La nature de la liaison chimique et la structure des molécules et des cristaux*. Pauling a reçu le prix Nobel de chimie en 1954, et le prix Nobel de la paix en 1962 pour sa lutte en vue de limiter les armes nucléaires. Ses efforts ont contribué à la signature, en 1963, du traité sur l'interdiction des essais nucléaires. Vers la fin de sa vie, Pauling s'est intéressé aux effets thérapeutiques de l'absorption de doses massives de vitamines et, en particulier, de vitamine C. Les théories de Pauling à propos des vitamines font l'objet de controverses, mais elles suscitent encore aujourd'hui des recherches.

Électronégativité (EN)

Intensité de la force d'attraction d'un atome sur les électrons le liant à un autre atome dans une molécule ; cette propriété est fonction de l'énergie d'ionisation et de l'affinité électronique.

La différence d'électronégativité des atomes et la nature de leurs liaisons

La *différence d'électronégativité* (ΔEN) qui existe entre les atomes liés est importante en ce qui a trait aux liaisons chimiques. Elle permet de distinguer les liaisons covalentes *non polaires* de celles qui sont *polaires*, et on sait que la polarité des liaisons est un facteur déterminant des propriétés des substances moléculaires. Deux atomes identiques ont la même électronégativité et ils partagent également un doublet d'électrons liants : ceux-ci ne se trouvent pas plus proches d'un noyau que de l'autre au sein de la molécule et les atomes sont unis par une **liaison covalente non polaire**. Les liaisons covalentes H—H et Cl—Cl sont dites non polaires. Même les liaisons entre des atomes non identiques d'une molécule peuvent être essentiellement non polaires si la différence entre les électronégativités respectives des constituants est relativement petite. Par exemple, la différence d'électronégativité existant dans CH₄ entre les atomes C (EN = 2,5) et H (EN = 2,1) est seulement de 0,4, si bien que les liaisons C—H sont essentiellement non polaires.

Dans le cas des liaisons covalentes entre des atomes dont la différence d'électronégativité est un peu plus grande, les doublets d'électrons ne sont pas partagés également : les électrons sont plus proches du noyau de l'atome ayant la plus grande électronégativité, et les éléments sont unis par une **liaison covalente polaire**. Ainsi, la liaison H—Cl est une liaison covalente polaire ; la différence d'électronégativité entre H (EN = 2,1) et Cl (EN = 3,0) est de 0,9. Lorsque la différence est encore plus grande, les électrons sont parfois carrément transférés des atomes métalliques aux atomes non métalliques, d'où la création de liaisons *ioniques*.

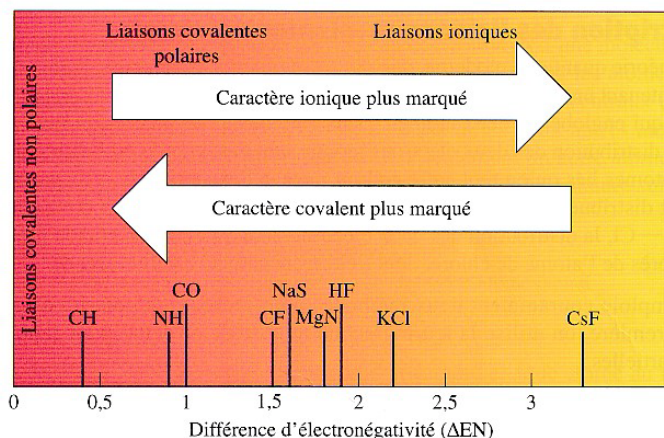
La **figure 6.10** indique qu'il n'existe pas de frontière très nette entre les liaisons covalentes et les liaisons ioniques. Certaines liaisons sont clairement non polaires, tandis que d'autres sont pratiquement ioniques à 100 %, et bon nombre de liaisons sont de nature intermédiaire ($\Delta EN < 1,7$), c'est-à-dire covalentes polaires.

Liaison covalente non polaire

Liaison covalente dans laquelle les deux atomes liés se partagent également un doublet d'électrons liants.

Liaison covalente polaire

Liaison covalente dans laquelle les deux atomes liés, d'électronégativités différentes, ne se partagent pas également les électrons du doublet, qui est plus proche du noyau de l'atome ayant la plus grande électronégativité.



◀ **Figure 6.10**
L'électronégativité et la nature des liaisons

La théorie de la liaison de valence



Peu après que Schrödinger eut appliqué la mécanique ondulatoire à l'atome d'hydrogène, d'autres scientifiques ont envisagé l'application de cette théorie à la structure des molécules, et tout d'abord à celle de H_2 . Nous allons examiner deux approches de l'étude de la structure moléculaire, fondées sur la mécanique quantique. Dans la première, soit la *théorie de la liaison de valence*, on considère toujours les atomes d'une molécule du point de vue de leurs orbitales atomiques, et on s'intéresse plus particulièrement aux orbitales qui jouent un rôle dans la formation d'une liaison covalente. Quant à la seconde approche, nous y reviendrons plus loin dans le présent chapitre.

7.3 Le recouvrement des orbitales atomiques

On considère deux atomes d'hydrogène qui se rapprochent l'un de l'autre. Chaque atome renferme un seul électron, situé dans l'orbitale $1s$. Lorsque les atomes sont à proximité l'un de l'autre, les nuages de charges électroniques correspondant aux orbitales $1s$ commencent à se chevaucher. C'est ce fusionnement qu'on appelle *recouvrement des orbitales* $1s$ des deux atomes. La région où se produit le recouvrement contient alors deux électrons, provenant chacun d'un atome distinct, et ces électrons ont nécessairement des spins opposés. Le recouvrement des orbitales atomiques entraîne une augmentation de la densité de la charge électronique dans la région située entre les noyaux des atomes. Cette augmentation contribue à maintenir ensemble les deux noyaux chargés positivement. Donc, selon la *théorie de la liaison de valence*, on peut affirmer ce qui suit à propos d'une liaison covalente.

Une liaison covalente résulte de la formation, par deux électrons de spins opposés, d'un doublet occupant la région de recouvrement de deux orbitales atomiques, située entre deux atomes. La densité de la charge électronique est élevée dans la région du recouvrement.

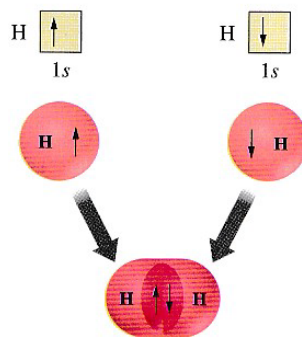
En général, la liaison entre les deux atomes est d'autant plus forte que le recouvrement des deux orbitales est plus important. Cependant, si on rapproche encore davantage les deux atomes, les forces de répulsion exercées par les noyaux deviennent plus importantes que les forces d'attraction entre les électrons et les noyaux, de sorte que la liaison devient instable. Il existe donc, pour chaque liaison, un recouvrement des orbitales optimal, correspondant à une distance donnée entre les noyaux (longueur de liaison), pour lequel la stabilité de la liaison est maximale (énergie de liaison). La théorie de la liaison de valence vise essentiellement à déterminer de façon approximative ces conditions optimales pour toutes les liaisons d'une molécule.

La **figure 7.10** représente la liaison de deux atomes d'hydrogène dans une molécule résultant du recouvrement des orbitales $1s$. La molécule H_2S est un bon exemple d'une molécule pouvant être décrite au moyen de la théorie de la liaison de valence. La **figure 7.11a** représente les atomes isolés. C'est le recouvrement des orbitales renfermant un électron non apparié qui est responsable de la formation des liaisons. Dans le cas des atomes d'hydrogène, il s'agit des orbitales $1s$ (en rouge). Dans le cas de l'atome de soufre, on se contente d'examiner la couche de *valence* (soit la troisième). Les cases quantiques indiquent que les orbitales de l'atome de soufre qui renferment un seul électron sont les orbitales $3p_y$ et $3p_z$, l'orbitale $3p_x$ étant entièrement occupée. L'orbitale $3s$, qui est aussi entièrement occupée, n'est pas représentée. C'est donc le recouvrement des orbitales $1s$ des deux atomes d'hydrogène et des orbitales $3p_y$ et $3p_z$ de l'atome de soufre qui est responsable de la formation de la molécule H_2S . Cet exemple met en évidence plusieurs faits importants.

- La majorité des électrons d'une molécule sont situés dans la même orbitale que celle qu'ils occupaient dans les atomes isolés.

Théorie de la liaison de valence

Une liaison covalente résulte de la formation, par deux électrons de spins opposés, d'un doublet occupant la région de recouvrement de deux orbitales atomiques, située entre deux atomes. La densité de la charge électronique est élevée dans la région du recouvrement.



▲ **Figure 7.10**
Le recouvrement des orbitales atomiques et la liaison de H_2

Chaque orbitale atomique $1s$ renferme un électron. Le recouvrement des deux orbitales entraîne l'appariement des électrons, d'où la création d'une région dans laquelle la densité de la charge électronique est élevée (où la probabilité de localisation d'un électron est grande). C'est la liaison covalente.

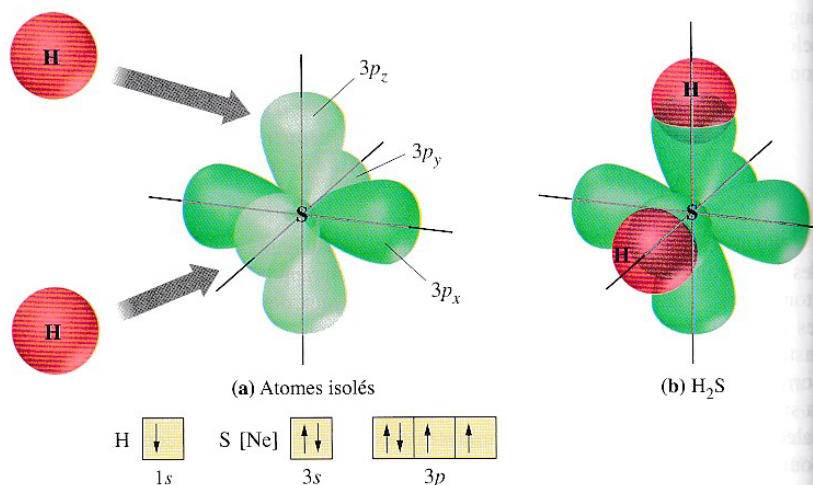
- Les électrons liants sont situés dans la région de recouvrement des orbitales ; c'est dans cette région que la probabilité de trouver le doublet liant d'électrons est la plus grande.
- Dans le cas des orbitales ayant des lobes directionnels, le recouvrement est maximal lorsqu'il est symétrique par rapport à l'axe passant par les noyaux. Autrement dit, une droite imaginaire qui joint les noyaux des atomes liés passe dans la région de recouvrement maximal. (Il faut se rappeler que les orbitales p sont orientées selon des axes perpendiculaires qui passent par le noyau de l'atome, tandis que les orbitales s ont une symétrie sphérique.)
- La géométrie moléculaire dépend des relations géométriques entre les orbitales qui font partie de l'atome central et qui prennent part à la liaison. Les deux orbitales $3p$ de l'atome de soufre qui fusionnent avec les orbitales $1s$ des atomes d'hydrogène sont mutuellement perpendiculaires. La valeur théorique de l'angle de la liaison $\text{H}-\text{S}-\text{H}$ de H_2S est donc de 90° (figure 7.11b).

La méthode RPEV fournit une première approximation de l'angle de liaison de H_2S , $109,5^\circ$, soit la valeur de l'angle d'un tétraèdre. Cependant, si on tient compte des forces de répulsion importantes entre les doublets libres et les doublets liants, il faut s'attendre à obtenir une valeur plus petite de cet angle. Par ailleurs, la valeur mesurée de ce dernier est de $92,1^\circ$, ce qui indique que la théorie de la liaison de valence fournit une bonne description de la liaison covalente de H_2S . Malheureusement, cette théorie, qui est fondée sur les orbitales atomiques non modifiées, donne des résultats satisfaisants seulement pour un nombre relativement restreint de molécules. On obtient une meilleure description des géométries moléculaires en combinant la méthode RPEV et une version plus générale de la théorie de la liaison de valence.

► Figure 7.11

Le recouvrement des orbitales atomiques et la formation des liaisons de H_2S

(a) Dans le cas du soufre, seules les orbitales $3p$ sont illustrées. L'orbitale $3p_x$ renferme un doublet d'électrons, alors que les orbitales $3p_y$ et $3p_z$ contiennent chacune un seul électron. (b) Il y a recouvrement des orbitales $1s$ des deux atomes d'hydrogène et des orbitales $3p_y$ et $3p_z$ de l'atome de soufre, d'où la formation d'une molécule H_2S , dont l'angle de liaison a une valeur théorique de 90° .



7.4 L'hybridation des orbitales atomiques

Pour décrire la molécule d'hydrocarbure la plus simple à l'aide de la théorie de la liaison de valence, on considère d'abord uniquement les orbitales de la couche de valence de la configuration électronique du carbone à l'état fondamental.

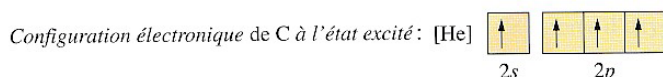
Configuration électronique de C à l'état fondamental: [He]

↑↓
2s

↑	↑	
2p	2p	2p

L'orbitale $2p$ renferme deux électrons non appariés, et on prédit que la molécule d'hydrocarbure la plus simple est CH_2 et que l'angle de liaison est de 90° . Cependant, il serait très étonnant que cette molécule soit stable, car elle ne respecte pas la règle de

l'octet : l'atome central de carbone n'est entouré que de six électrons. Selon des données expérimentales, CH_2 n'est effectivement pas une molécule stable. L'hydrocarbure *stable* le plus simple est le méthane, CH_4 . Pour expliquer les *quatre* liaisons covalentes de cette molécule, on trace les cases quantiques du carbone, lequel comporte une couche de valence renfermant *quatre* électrons non appariés, dont chacun appartient à une orbitale distincte. On obtient un tel diagramme en supposant que l'un des électrons de l'orbitale $2s$ se déplace vers une orbitale $2p$ non occupée. Le passage de l'électron $2s$ à un niveau d'énergie supérieur requiert une absorption d'énergie. La configuration électronique qui en résulte est celle d'un atome à l'état excité.



La présence de trois orbitales $2p$ mutuellement perpendiculaires dans la configuration électronique à l'état excité donne à penser que la molécule comprend trois liaisons C—H dont l'angle de liaison est de 90° . La quatrième liaison C—H serait due au recouvrement de l'orbitale sphérique $2s$ de l'atome de carbone et de l'orbitale sphérique $1s$ de l'atome d'hydrogène. Cette dernière liaison serait orientée de manière à interagir le moins possible avec les trois autres liaisons C—H. Cependant, selon les données expérimentales, les quatre liaisons C—H ont toutes la même longueur et la même énergie de liaison, et la valeur de l'angle des quatre liaisons H—C—H est la même, soit $109,5^\circ$, qui est la valeur de l'angle d'un tétraèdre (figure 7.3). La méthode RPEV permet de prédire une telle géométrie moléculaire tétraédrique. Donc, la configuration électronique de l'atome de carbone à l'état excité nous donne le nombre voulu de liaisons carbone-hydrogène, mais ne permet pas de prévoir les valeurs exactes des longueurs, des énergies et des angles de liaison.

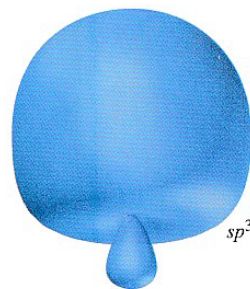
L'analyse précédente des liaisons de CH_4 repose sur l'hypothèse que les orbitales ($s, p, \dots$) des atomes *liés* sont du même type que celles des atomes *libres*, mais il semble que cette hypothèse ne se vérifie pas dans de nombreux cas. Il existe cependant un moyen de surmonter ce problème.

L'hybridation sp^3

À partir de la configuration électronique de l'atome de carbone à l'état excité de CH_4 , on « fusionne » l'orbitale $2s$ et les trois orbitales $2p$ de manière à obtenir quatre nouvelles orbitales équivalentes quant à l'énergie et à la forme, et orientées vers les quatre sommets d'un tétraèdre. Ce fusionnement, appelé **hybridation**, est un processus *théorique*, non observé. On peut l'expliquer par des calculs complexes de mécanique quantique. La **figure 7.12** représente l'hybridation d'une orbitale s et de trois orbitales p , qui donne un ensemble de quatre nouvelles orbitales, appelées **orbitales hybrides sp^3** . La notation des orbitales de ce type repose sur la nature et le nombre des orbitales atomiques à l'aide desquelles les hybrides sont formés. Par exemple, le symbole sp^3 signifie que l'hybride provient de la fusion d'une orbitale s et de trois orbitales p .

Dans les cas où la meilleure description d'une structure moléculaire est obtenue par un modèle d'hybridation de la théorie de la liaison de valence, il est important de se rappeler les principes suivants.

- En général, on peut utiliser un modèle d'hybridation pour les atomes qui prennent part à des liaisons covalentes, mais on emploie le plus souvent un modèle de ce type seulement pour les atomes centraux.
- Le nombre d'orbitales hybrides résultant d'un modèle d'hybridation est égal au nombre total d'orbitales atomiques combinées.
- Lors de la formation de liaisons covalentes, le recouvrement peut se produire entre des orbitales hybrides et des orbitales atomiques pures ou d'autres orbitales hybrides.
- La géométrie moléculaire est déterminée par la forme et l'orientation des orbitales hybrides, qui diffèrent de la forme et de l'orientation des orbitales atomiques.



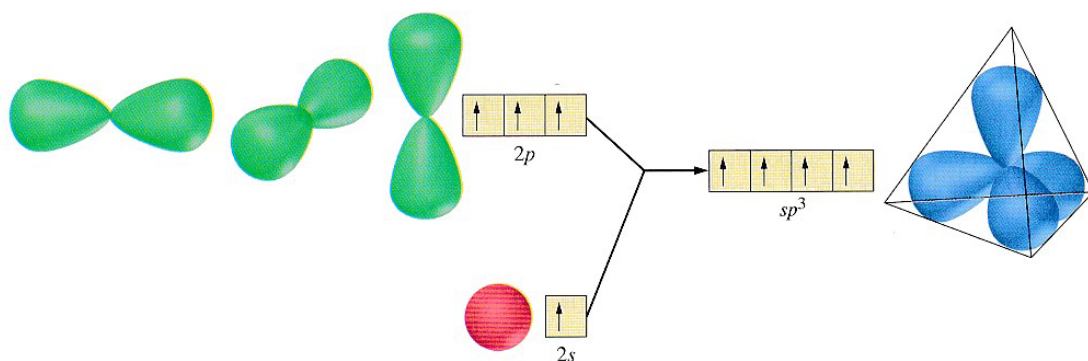
Une orbitale hybride sp^3 est formée d'un petit lobe et d'un grand lobe orientés en sens opposé. Pour simplifier la représentation d'un ensemble d'orbitales hybrides, on omet habituellement le petit lobe et on allonge le grand lobe, comme dans la figure 7.12.

Hybridation

Processus théorique, non observé, donnant lieu au fusionnement d'orbitales atomiques pures de manière à obtenir un ensemble de nouvelles orbitales, appelées *orbitales hybrides*, qui servent ensuite à décrire une liaison covalente à l'aide de la théorie de la liaison de valence.

Orbitales hybrides sp^3

Dans la théorie de la liaison de valence, modèle d'hybridation formé d'orbitales orientées vers les quatre sommets d'un tétraèdre et qui résultent de l'hybridation d'une orbitale s et de trois orbitales p .

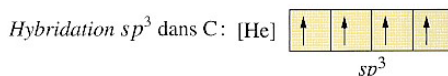


▲ **Figure 7.12** Modèle d'hybridation sp^3 du carbone

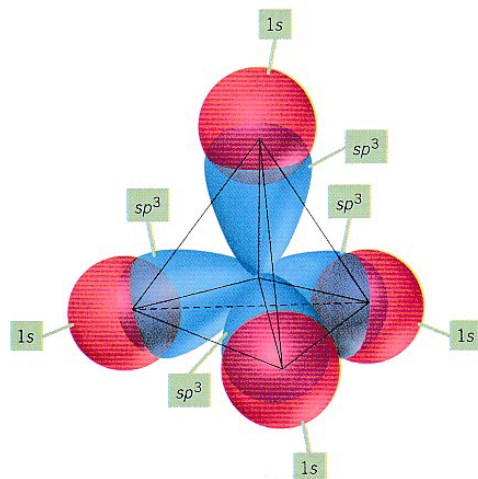
Les orbitales $2s$ et $2p$ (à gauche) se combinent de manière à produire les quatre orbitales sp^3 (à droite). Les diagrammes des orbitales des couches de valence indiquent que la contribution aux orbitales hybrides de l'orbitale $2s$ est d'environ 25 %, et que celle des orbitales $2p$ est d'environ 75 %.

Le fait le plus important est peut-être que l'hybridation constitue un moyen de justifier une structure moléculaire donnée, déterminée *expérimentalement*. Un modèle d'hybridation doit permettre d'évaluer les variations d'énergie associées à un ensemble de processus théoriques : le passage d'un atome de l'état fondamental à un état excité, l'hybridation d'orbitales à l'état excité, et la formation de liaisons à l'aide d'orbitales hybrides. Dans un modèle satisfaisant d'hybridation, l'énergie de la structure moléculaire est minimale, et la géométrie moléculaire observée est justifiée.

Pour illustrer le rôle des orbitales hybrides sp^3 dans la formation des liaisons du méthane, on représente l'hybridation de l'atome central de carbone par les cases quantiques (voir le schéma ci-dessous), et le recouvrement d'orbitales par la **figure 7.13**.



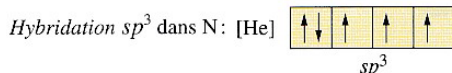
L'hybridation sp^3 devrait s'appliquer non seulement aux structures du type AX_4 (comme celle de CH_4), mais aussi aux structures du type AX_3E (comme celle de NH_3) ou AX_2E_2 (comme celle de H_2O). Par exemple, on peut former des orbitales hybrides sp^3 à partir des orbitales atomiques de la couche de valence de l'atome central d'azote de NH_3 .



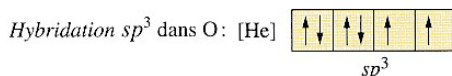
◀ **Figure 7.13**
Les orbitales hybrides sp^3 et les liaisons de CH_4

On a modifié les quatre orbitales hybrides sp^3 de l'atome de carbone (en bleu) de manière à éliminer les petits lobes orientés vers le centre de la structure, qui ne participent pas au recouvrement. Les orbitales des atomes d'hydrogène sont des orbitales $1s$ (en rouge). La géométrie moléculaire est tétraédrique : l'angle des liaisons $H-C-H$ est de $109,5^\circ$.

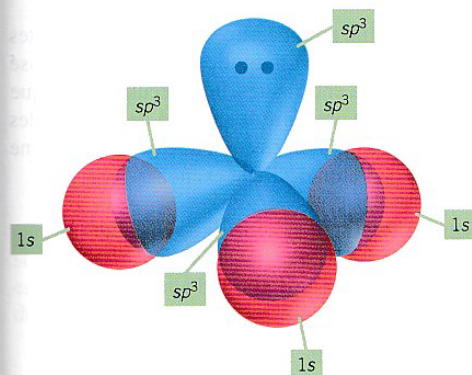
Si on assigne les *cinq* électrons de valence aux *quatre* orbitales hybrides, il y a un doublet libre dans une orbitale et des électrons non appariés dans les trois autres (**figure 7.14**).



Le recouvrement des orbitales hybrides contenant les électrons non appariés et des orbitales $1s$ des atomes d'hydrogène entraîne la formation des trois liaisons N—H. La valeur théorique de l'angle des liaisons H—N—H, soit $109,5^\circ$, est proche de la valeur observée, soit 107° . Un modèle similaire d'hybridation de H_2O explique la formation de deux liaisons O—H et la présence de deux doublets libres autour de l'atome d'oxygène.



La valeur théorique de l'angle de la liaison H—O—H, qui est de $109,5^\circ$, est également assez proche de la valeur observée, soit $104,5^\circ$. Comme nous l'avons souligné dans l'évaluation de la méthode RPEV, le fait que les angles de liaison dans NH_3 et H_2O sont légèrement plus petits que ceux d'une structure tétraédrique s'explique par la présence de forces de répulsion exercées par les doublets libres sur les doublets liants.

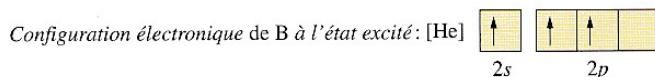


◀ **Figure 7.14**
Les orbitales hybrides sp^3
et les liaisons de NH_3

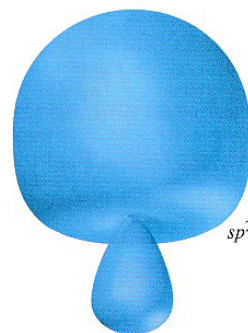
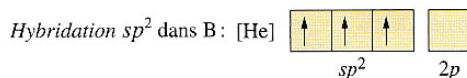
Les trois liaisons N—H résultent du recouvrement de trois orbitales hybrides sp^3 de l'atome d'azote et des orbitales $1s$ des atomes d'hydrogène. La géométrie moléculaire de NH_3 est une pyramide à base triangulaire. Le doublet libre de l'atome d'azote occupe la quatrième orbitale sp^3 .

Les orbitales hybrides sp^2

Le modèle d'hybridation sp^2 s'avère particulièrement utile pour décrire les liaisons covalentes doubles, comme nous le verrons dans la section 7.5. Dans ce qui suit, nous nous intéressons à une application plus simple, qui découle de l'emploi du modèle pour la description des composés du bore. La première étape du processus d'hybridation sp^2 comprend le passage d'un électron d'une orbitale $2s$ à une orbitale $2p$ non occupée.



La **figure 7.15** indique qu'une orbitale $2s$ et deux orbitales $2p$ occupées par des électrons non appariés sont transformées en trois **orbitales hybrides sp^2** , et que l'orbitale $2p$ restante ne participe pas à l'hybridation.



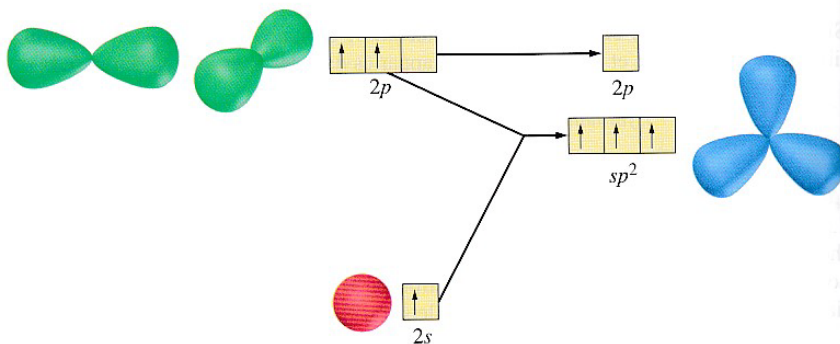
Une orbitale hybride sp^2 est formée, comme une orbitale hybride sp^3 , d'un petit lobe et d'un gros lobe orientés en sens opposé. Le petit lobe d'une orbitale hybride sp^2 est un peu plus volumineux, ce qui indique que son caractère s (environ 33 %) est plus marqué que celui d'une orbitale sp^3 (environ 25 %).

Orbitales hybrides sp^2

Dans la théorie de la liaison de valence, modèle d'hybridation formé d'orbitales dont l'orientation est triangulaire plane et qui résultent de l'hybridation d'une orbitale s et de deux orbitales p .

► **Figure 7.15** **Modèle d'hybridation sp^2 du bore**

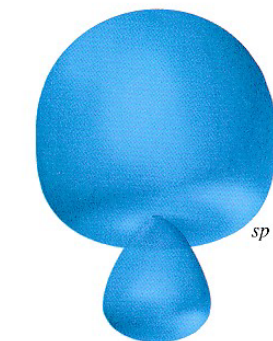
Les cases quantiques de la couche de valence indiquent que la contribution de l'orbitale $2s$ aux orbitales hybrides est d'environ 33 %, tandis que celle des orbitales $2p$ est d'environ 67 %.



La géométrie des trois orbitales hybrides sp^2 se fait dans un plan, selon des angles de 120° . D'après la théorie de la liaison de valence, la molécule BF_3 est triangulaire plane, et la valeur de l'angle des liaisons $\text{F}-\text{B}-\text{F}$ est de 120° , soit exactement la valeur observée.

Les orbitales hybrides sp

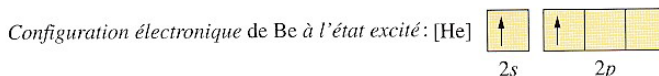
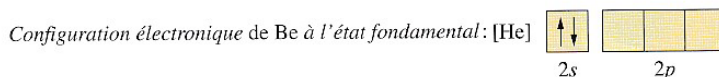
Le modèle d'hybridation sp est particulièrement utile pour décrire les liaisons covalentes triples (section 7.5), mais nous examinerons d'abord son application à un composé relativement simple. Le béryllium et le chlore forment, entre autres, la molécule triatomique BeCl_2 , substance gazeuse à températures élevées. La première étape de la description des liaisons de cette molécule est encore une fois le passage d'un électron de l'orbitale $2s$ à une orbitale $2p$, suivi de l'hybridation des orbitales de l'atome à l'état excité.



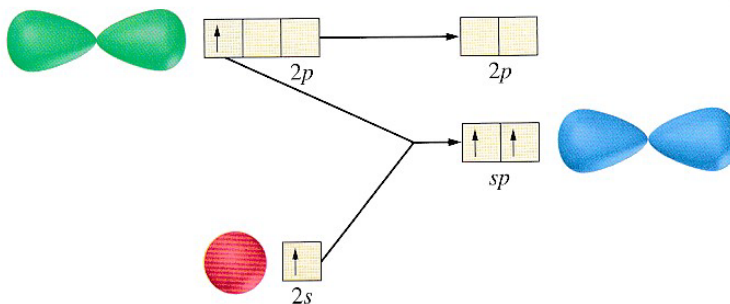
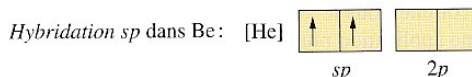
Une orbitale hybride sp est formée, comme les orbitales hybrides sp^3 et sp^2 , d'un petit lobe et d'un gros lobe orientés en sens opposé. Le petit lobe est encore plus volumineux dans ce type d'orbitale, ce qui indique que le caractère s d'une orbitale sp (environ 50 %) est plus marqué que celui d'une orbitale sp^2 (environ 33 %) ou d'une orbitale sp^3 (environ 25 %).

Orbitales hybrides sp

Dans la théorie de la liaison de valence, orbitales hybrides dont l'orientation est linéaire et qui résultent de l'hybridation d'une orbitale s et d'une orbitale p .



La **figure 7.16** indique que les orbitales $2s$ et $2p$ occupées par un électron non apparié sont transformées en deux **orbitales hybrides sp** , et que les deux orbitales $2p$ restantes ne participent pas à l'hybridation.



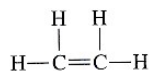
► **Figure 7.16** **Modèle d'hybridation sp du béryllium**

Les cases quantiques de la couche de valence indiquent que les contributions des orbitales $2s$ et $2p$ aux orbitales hybrides sont à peu près égales.

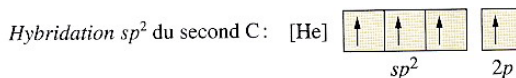
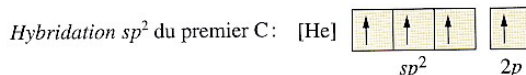
La géométrie des deux orbitales hybrides sp est linéaire et passe par l'atome de béryllium, l'angle déterminé par les orbitales étant de 180° . La molécule BeCl_2 devrait donc être linéaire, ce que confirment les données expérimentales.

Nous avons vu comment prédire la structure géométrique des molécules et des ions polyatomiques qui comportent des liaisons covalentes doubles ou triples. En combinant ces connaissances et la théorie de la liaison de valence, on arrive à mieux comprendre certaines caractéristiques fondamentales des liaisons covalentes multiples, notamment l'énergie de liaison.

La structure de Lewis de l'éthylène, C_2H_4 , comprend une liaison double entre les deux atomes de carbone.



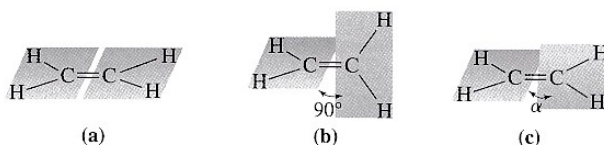
Selon la méthode RPEV, la géométrie de répulsion de chaque groupe d'électrons entourant un atome de carbone devrait être *triangulaire plane*. Chaque groupement CH_2 serait donc situé dans un plan, et l'angle des liaisons $H-C-H$ serait de 120° . De plus, chaque angle des liaisons $H-C-C$ serait aussi de 120° . Toutefois, d'après la **figure 7.20**, la méthode RPEV n'indique pas la façon dont les deux groupements CH_2 sont orientés l'un par rapport à l'autre. Sont-ils situés dans un même plan ou dans des plans perpendiculaires ? Déterminent-ils un angle aigu ou obtus ? Les cases quantiques des hybridations sp^2 des deux atomes de carbone aident à comprendre comment la théorie de la liaison de valence explique les deux angles de liaison de 120° et l'orientation des groupements CH_2 .



La **figure 7.21** indique que toutes les liaisons $C-H$ de C_2H_4 résultent du recouvrement des orbitales hybrides sp^2 des atomes de carbone et des orbitales $1s$ des atomes d'hydrogène. La région de recouvrement maximal est située le long d'un axe qui joint les noyaux des atomes liés. Dans un tel cas, le recouvrement des orbitales est symétrique par rapport à cet axe. On parle alors de recouvrement *axial*. Les liaisons covalentes qui résultent d'un tel recouvrement des orbitales, quelles qu'elles soient, sont appelées **liaisons σ (sigma)**. Toutes les liaisons covalentes simples sont de ce type. Par contre, la liaison double entre les deux

Liaison σ (sigma)

Liaison covalente résultant d'un recouvrement axial d'orbitales atomiques pures ou hybrides; une telle liaison est nécessairement située le long d'un axe joignant les noyaux des atomes liés.



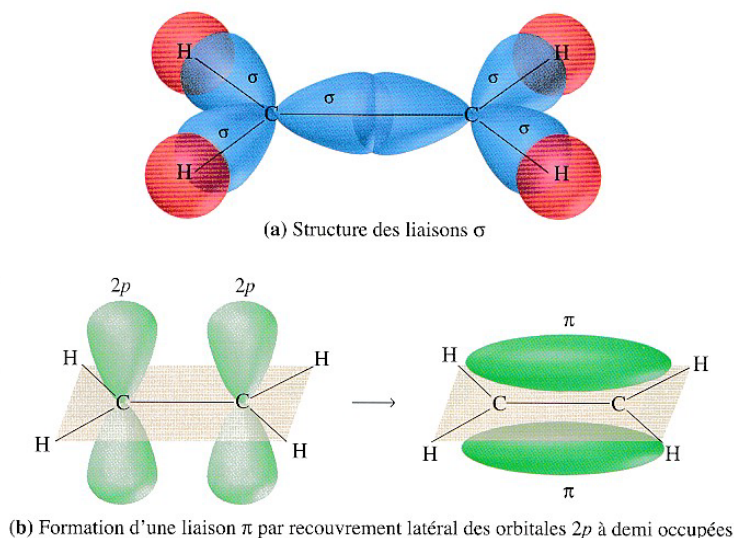
▲ **Figure 7.20 Structure de Lewis et description de C_2H_4 fournie par la méthode RPEV**

D'après la théorie de Lewis, la structure de l'éthylène comporte une liaison double entre les atomes de carbone. Selon la méthode RPEV, les trois atomes d'un groupement CH_2 sont situés dans un même plan ; cependant, cette méthode n'indique pas de quelle façon les deux plans sont orientés l'un par rapport à l'autre, c'est-à-dire qu'on ne sait pas si les deux groupements CH_2 sont (a) coplanaires, (b) perpendiculaires ou (c) s'ils déterminent un angle α différent de 90° .

atomes de carbone de C_2H_4 est formée de deux composantes. L'une des liaisons met en jeu le recouvrement des orbitales sp^2 le long du segment de droite qui joint les noyaux des deux atomes de carbone ; il s'agit, comme les liaisons $C-H$, d'une liaison σ . L'autre liaison entre les deux atomes de carbone résulte du recouvrement des orbitales $2p$, partiellement occupées et non hybridées, qui s'étend au-dessus et en dessous du plan déterminé par les atomes de carbone et d'hydrogène. Ce recouvrement, dit *latéral*, n'est pas situé directement entre les noyaux des atomes de carbone, mais en haut et en bas de ceux-ci. Une liaison qui résulte de ce type de recouvrement des orbitales est appelée **liaison π (pi)**. Une liaison covalente double est constituée d'une liaison σ et d'une liaison π . Selon la théorie de la liaison de valence, les six atomes de C_2H_4 sont situés dans un même plan, comme l'indique la figure 7.21. Cet arrangement permet le recouvrement *maximal* des orbitales $2p$ et il correspond à la liaison π *la plus forte*. Si un groupement CH_2 tournait hors du plan déterminé par l'autre groupement CH_2 , l'étendue du recouvrement serait moindre, de sorte que la liaison π serait affaiblie et que la molécule serait moins stable. Le recouvrement *minimal* se produit lorsque les deux groupements CH_2 sont situés dans des plans perpendiculaires.

Liaison π (pi)

Liaison covalente résultant d'un recouvrement latéral d'orbitales atomiques ; une telle liaison est nécessairement située en haut et en bas des noyaux des atomes liés.



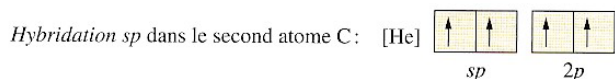
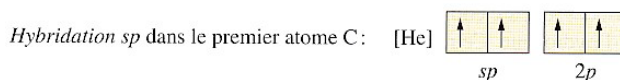
(c) Schéma montrant l'hybridation et les types de liaisons

◀ **Figure 7.21 Liaisons de l'éthylène, C_2H_4 , selon la théorie de la liaison de valence**

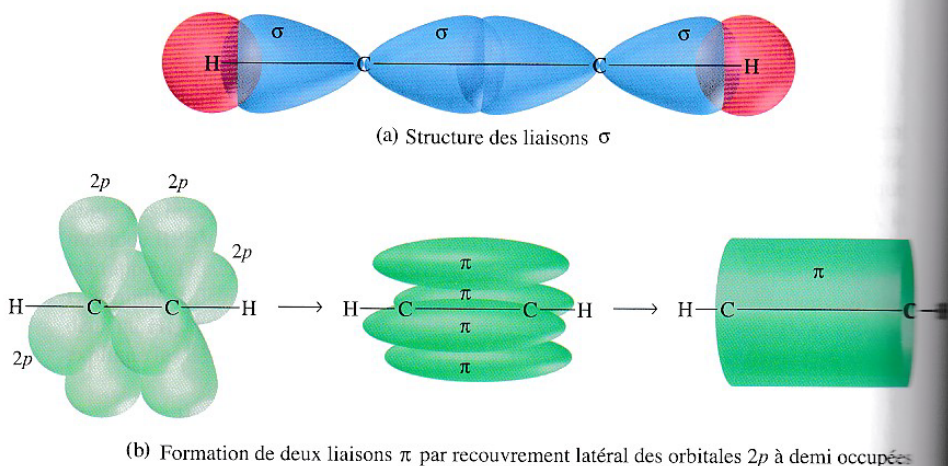
(a) Structure des liaisons σ . (b) Formation d'une liaison π par recouvrement latéral des orbitales $2p$ à demi occupées. (c) Hybridation et types de liaisons.

La position des atomes périphériques par rapport aux atomes centraux est déterminée par les recouvrements axiaux des orbitales, c'est-à-dire les liaisons σ . L'ensemble des liaisons de ce type constitue la structure engendrée par les *liaisons* σ , et celle-ci définit la géométrie moléculaire. Les doublets d'électrons qui interviennent dans des liaisons π n'ont *pas* d'effet sur la position des atomes liés. Lors de l'application de la méthode RPEV, lorsqu'on considère tous les électrons qui prennent part à une liaison covalente multiple comme un unique groupe d'électrons, on construit en fait une géométrie de répulsion identique à la structure des liaisons σ obtenue par l'application de la théorie de la liaison de valence.

On peut décrire une liaison covalente triple sensiblement de la même manière qu'on le fait pour une liaison double. Par exemple, la structure de Lewis de la molécule d'acétylène, C_2H_2 , est $H-C\equiv C-H$. Il s'agit d'une molécule *linéaire*, et la valeur de l'angle des liaisons $H-C-C$ est de 180° , comme la méthode RPEV permet de le prédire et comme les données expérimentales le confirment. La théorie de la liaison de valence explique la valeur des angles de liaison, si on suppose qu'il y a hybridation sp des orbitales de la couche de valence des deux atomes de carbone.



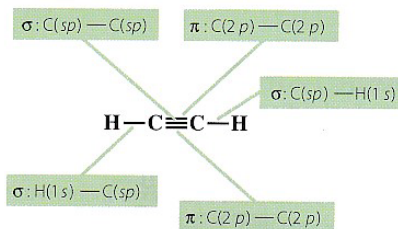
Dans la liaison $C\equiv C$ de C_2H_2 , comme dans toutes les liaisons triples, *une* des liaisons est de type σ , et les *deux* autres sont de type π . Le modèle des liaisons de l'acétylène est représenté dans la **figure 7.22**.



► **Figure 7.22**

Liaisons de l'acétylène, C_2H_2 , selon la théorie de la liaison de valence

Les liaisons σ unissent les atomes selon une structure linéaire par recouvrement des orbitales $1s$ des atomes d'hydrogène et des orbitales sp des atomes de carbone. On peut représenter chaque liaison π par deux ellipsoïdes parallèles mais, en fait, lorsqu'il y a deux liaisons de ce type, les ellipsoïdes fusionnent de manière à former une enveloppe cylindrique, la liaison σ carbone-carbone étant située le long de l'axe du cylindre.



(c) Schéma montrant l'hybridation et les types de liaisons

La théorie des orbitales moléculaires



Selon la théorie de la liaison de valence, les atomes conservent une partie de leurs caractéristiques lorsqu'ils s'unissent à d'autres atomes. Seules les orbitales de valence, qui prennent part aux liaisons, sont modifiées. Il existe cependant une autre approche, fondée sur la mécanique quantique, dans laquelle on repart à zéro. Dans la **théorie des orbitales moléculaires**, on fait appel à un arrangement approprié des noyaux des atomes et on place les électrons dans des *orbitales moléculaires* de manière à obtenir une molécule stable.

7.6 Les caractéristiques des orbitales moléculaires

Les **orbitales moléculaires (OM)** correspondent à des équations mathématiques qui décrivent les régions d'une molécule où la probabilité de trouver des électrons est élevée. De ce point de vue, elles ressemblent aux orbitales atomiques utilisées pour décrire la localisation des électrons des atomes. En fait, on peut obtenir les orbitales moléculaires notamment en combinant de façon appropriée les orbitales des atomes liés dans la molécule.

La **figure 7.24** décrit la formation des orbitales moléculaires au moyen de la combinaison de deux orbitales atomiques $1s$. Une combinaison donne une **orbitale moléculaire liante**, σ_{1s} , qui correspond à un niveau d'énergie inférieur à celui des orbitales atomiques isolées et à une forte probabilité de localisation des électrons, ou densité de la charge électronique, entre les atomes liés. L'autre combinaison donne une **orbitale moléculaire antiliante**, σ_{1s}^* , qui correspond à un niveau d'énergie supérieur à celui des orbitales atomiques isolées et à une forte probabilité de localisation des électrons à l'extérieur de la région située entre les atomes liés. L'astérisque (*) indique que l'orbitale est antiliante.

La figure 7.24 indique que les deux électrons de la molécule H_2 sont assignés à l'orbitale moléculaire liante σ_{1s} , ce qui est compatible avec un principe de l'*aufbau* semblable à celui qui est utilisé pour déterminer la configuration électronique des atomes et correspondant aux règles exposées ci-dessous.

- Les électrons ont tendance à pénétrer d'abord dans l'orbitale moléculaire du plus bas niveau d'énergie possible.
- Une orbitale moléculaire ne peut contenir plus de deux électrons (principe d'exclusion de Pauli).
- Les électrons forment des doublets uniquement lorsque toutes les orbitales moléculaires d'un même niveau d'énergie sont déjà occupées par un électron ; de plus, les électrons non appariés ont des spins parallèles (règle de Hund).

Les électrons qui se trouvent dans des orbitales moléculaires liantes *contribuent* à la solidité de la liaison entre les atomes, tandis que les électrons qui se trouvent dans des orbitales moléculaires antiliantes *réduisent* la solidité de la liaison. (Dans certains cas, il existe une orbitale moléculaire d'un troisième type, dite non liante, qui ne contribue pas à la solidité de

Théorie des orbitales moléculaires

Théorie fondée sur la mécanique quantique, selon laquelle les noyaux des atomes adoptent un empiement approprié et les électrons sont localisés dans des orbitales moléculaires de manière à obtenir une molécule stable.

Orbitales moléculaires (OM)

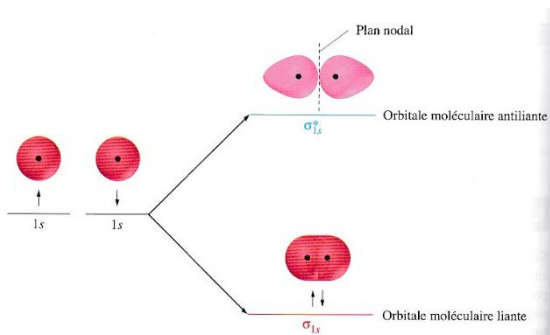
Équations mathématiques qui décrivent les régions d'une molécule où la densité de charge électronique, c'est-à-dire la probabilité de trouver des électrons, est élevée.

Orbitale moléculaire liante, σ

Combinaison de deux orbitales atomiques qui correspond à un niveau d'énergie inférieur à celui des orbitales atomiques isolées et à une forte densité de charge électronique (ou probabilité de trouver des électrons) entre les atomes liés.

Orbitale moléculaire antiliante, σ^*

Combinaison de deux orbitales atomiques qui correspond à un niveau d'énergie supérieur à celui des orbitales atomiques isolées et à une forte densité de charge électronique (ou probabilité de trouver des électrons) à l'extérieur de la région située entre les atomes liés.



▲ Figure 7.24

Orbitales moléculaires et liaisons de la molécule H₂

Les traits horizontaux représentent les niveaux relatifs d'énergie des orbitales atomiques et moléculaires. Les petites flèches représentent les électrons des atomes et de la molécule d'hydrogène. Les formes situées au-dessus des traits représentent la distribution de la probabilité de localisation des électrons ou de la densité de la charge électronique. Dans le cas de l'orbitale antiliante, cette probabilité est nulle dans le plan nodal, situé entre les noyaux des atomes et représenté par le pointillé noir.

Ordre de liaison

Dans la théorie des orbitales moléculaires, paramètre égal à la moitié de la différence entre le nombre d'électrons dans des orbitales moléculaires liantes et le nombre d'électrons dans des orbitales moléculaires antiliantes.

la liaison, mais qui ne la réduit pas non plus.) L'ordre de liaison d'une molécule est égal à la moitié de la différence entre le nombre d'électrons présents dans les orbitales moléculaires liantes et le nombre d'électrons présents dans les orbitales moléculaires antiliantes.

Plus l'ordre de liaison est élevé, plus la liaison est forte et plus la molécule formée est stable. Un ordre de liaison égal à 0 indique que la molécule n'est pas plus stable que les atomes séparés. Dans ce cas, la formation de la molécule n'est pas favorisée.

$$\text{Ordre de liaison} = \frac{(\text{nombre d'électrons dans des OM liantes}) - (\text{nombre d'électrons dans des OM antiliantes})}{2} \quad (7.2)$$

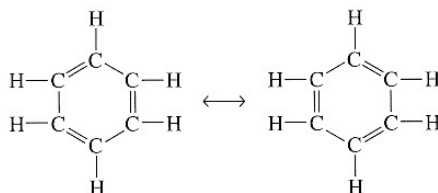
Le modèle de combinaison des orbitales atomiques 1s qu'illustre la figure 7.24 et le diagramme des niveaux d'énergie qu'on voit dans la figure 7.25 peuvent servir à décrire diverses entités diatomiques renfermant des éléments de la première période, soit l'hydrogène et l'hélium. Nous allons maintenant examiner le cas de l'ion hydrogène moléculaire, puis nous aborderons les orbitales moléculaires associées aux atomes des éléments de la deuxième période.

7.8 Les liaisons du benzène

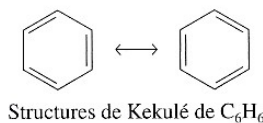


Friedrich August Kekulé (1829-1896) a affirmé avoir découvert la structure cyclique du benzène après avoir sommeillé devant un feu. (Selon d'autres sources, il se serait plutôt endormi dans un omnibus.) Il a alors rêvé d'atomes et de molécules ayant la forme de serpents. Soudainement, l'un des serpents s'est enroulé et a mordu sa queue, ce qui lui a révélé la structure du benzène. On doit également à ce chercheur l'idée que le carbone est tétravalent (1858). Dans un important manuel, Kekulé a défini la chimie organique comme la chimie des composés du carbone.

Le benzène, C₆H₆, est un liquide dont l'odeur ressemble à celle de l'essence. Il fut découvert par Michael Faraday en 1825. En 1865, F. A. Kekulé suppose que la molécule de benzène a une structure cyclique comportant six atomes de carbone qui forment un hexagone, et qui sont unis entre eux par des liaisons simples et doubles en alternance. De plus, un atome d'hydrogène est lié à chaque atome de carbone.



Les structures de Kekulé sont aussi représentées plus simplement comme suit, les symboles C et H étant sous-entendus. (Si des atomes d'autres éléments remplacent les atomes d'hydrogène de C₆H₆, on écrit alors leurs symboles.)



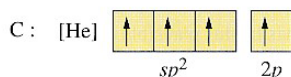
Ce n'est que plus d'un siècle après la découverte du benzène qu'on a déterminé que la structure exacte du benzène est un hybride de résonance dans lequel les structures de Kekulé jouent un rôle essentiel. Les liaisons carbone-carbone de la molécule de benzène sont toutes équivalentes et, d'après leur longueur et leur force, ce sont des intermédiaires entre des liaisons simples et des liaisons doubles. En dépit du fait qu'elle présente une

partie des caractéristiques conférées par les liaisons doubles, la molécule de benzène ne se comporte pas comme une molécule d'hydrocarbure insaturé. D'une part, elle ne subit pas de réaction d'hydrogénation comme dans le cas des alcènes. Les six électrons qui sont placés habituellement entre les atomes de carbone de manière à former trois liaisons doubles sont disséminés dans les six atomes de carbone ; on dit qu'ils sont *délocalisés*. Le symbole moderne du benzène, soit un hexagone dans lequel est inscrit un cercle, reflète cette réalité.

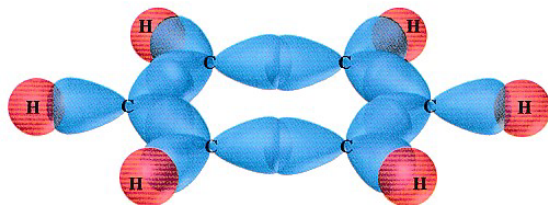


Hybride de résonance de C_6H_6

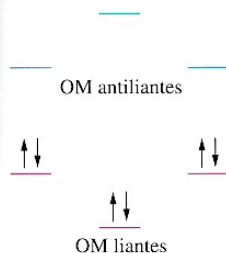
Les principes de la théorie de la liaison de valence et de la théorie des orbitales moléculaires permettent de décrire la molécule de benzène. On explique la forme plane de celle-ci et le fait que la valeur des angles de liaison est de 120° en supposant que les six atomes de carbone correspondent à un modèle d'hybridation sp^2 .



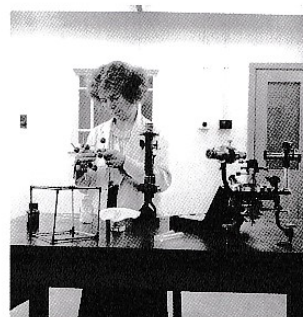
Le recouvrement des orbitales hybrides sp^2 donne la structure des liaisons σ , représentée dans la **figure 7.28**.



Les six orbitales $2p$ partiellement occupées forment, en se combinant, six orbitales moléculaires π . La **figure 7.29** indique que trois de ces orbitales sont liantes et que les trois autres sont antiliantes. Les six électrons $2p$ se trouvent tous dans les orbitales moléculaires liantes et forment au total trois liaisons π : $[(6 - 0)/2] = 3$. La molécule de benzène comprend en outre six liaisons σ carbone-carbone. Le nombre total de liaisons unissant les six atomes de carbone est de neuf, et l'ordre moyen de liaison est égal à $9/6 = 1,5$ dans le cas des liaisons carbone-carbone. Si on établit une « moyenne » des deux structures de Kekulé, on constate que chaque liaison carbone-carbone est un intermédiaire entre une liaison simple et une liaison double, et que l'ordre de liaison est de 1,5. Le modèle de la molécule de benzène présenté dans la **figure 7.30**, qui a été créé par ordinateur, met en évidence les électrons délocalisés des orbitales moléculaires π .



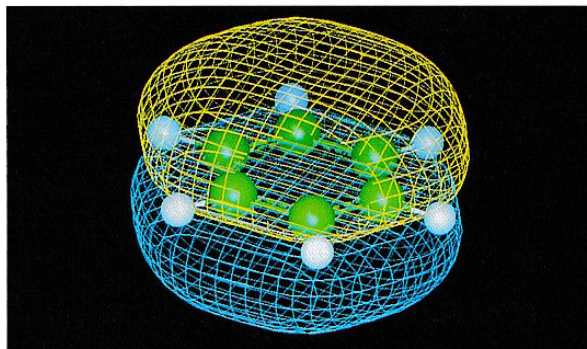
▲ **Figure 7.29**
Diagramme des orbitales moléculaires π du benzène, C_6H_6



Durant les années 1920, Kathleen Lonsdale (1903-1971) a prouvé, à l'aide de la technique appelée *cristallographie par rayons X*, que la chaîne fermée du benzène est plane, et non gaufrée. Elle a déterminé également les structures tridimensionnelles du diamant et du graphite, deux substances constituées uniquement de carbone (chapitre 8).

◀ **Figure 7.28**
Structure des liaisons σ du benzène, C_6H_6

Dans les atomes de carbone du benzène, les orbitales hybrides sp^2 forment des liaisons σ . Chaque atome de carbone est lié à deux autres atomes de carbone et à un atome d'hydrogène. Tous les atomes de la structure sont situés dans un même plan.



▲ **Figure 7.30** **Représentation des liaisons du benzène, C_6H_6**

Forces intermoléculaires

Forces que des molécules exercent les unes sur les autres, à l'exception des forces contribuant à maintenir les atomes ensemble au moyen de liaisons covalentes.

On appelle **forces intermoléculaires** les forces que les molécules exercent les unes sur les autres, à l'exception des forces qui contribuent à maintenir les atomes ensemble au moyen de liaisons covalentes. On peut penser que les forces intermoléculaires qui mettent en présence des molécules très rapprochées sont des forces de **répulsion**. Considérons l'hélium, dont la configuration électronique est $1s^2$. Si deux atomes d'hélium entrent en collision, les quatre électrons ne peuvent pas tous occuper la région de recouvrement des orbitales $1s$: en vertu du principe d'exclusion de Pauli, un maximum de deux électrons peuvent occuper une même orbitale. Les deux autres électrons doivent être situés dans une région où il existe une force de répulsion plus grande que la force d'attraction associée au recouvrement orbital. Les deux atomes d'hélium se repoussent ; on s'attendrait donc à ce que les atomes d'hélium « gardent leurs distances », quelle que soit la température ; pourtant, ils se rapprochent suffisamment pour se liquéfier à des températures inférieures à environ 5 K. Il existe donc nécessairement une force intermoléculaire d'**attraction** quelconque entre les atomes d'hélium.

8.5 Les forces de Van der Waals

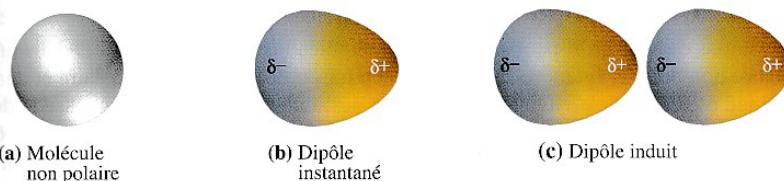
Nous allons maintenant décrire deux types de forces intermoléculaires appartenant à la catégorie dite des *forces de Van der Waals* ; ainsi, on doit tenir compte des forces de ce type lorsqu'on transforme l'équation des gaz parfaits dans le but d'obtenir l'équation des gaz réels de Van der Waals (page 127).

Les forces de dispersion

Nous pouvons imaginer la force moléculaire d'attraction qui s'exerce entre des atomes d'hélium en nous rappelant que les représentations de la densité de la charge électronique que nous utilisons depuis le chapitre 4 se rapportent uniquement à des *moyennes*. Par exemple, en moyenne, la densité de la charge électronique associée aux deux électrons $1s$ de l'hélium est répartie uniformément dans une région sphérique entourant le noyau. Cependant, la localisation réelle des deux électrons par rapport au noyau peut produire à tout moment un dipôle *instantané*. Ce dipôle de transition est susceptible d'influer à son tour sur la distribution des électrons des autres atomes d'hélium, ce qui entraîne la conversion de ces derniers en dipôles *induits*. La **figure 8.16** représente la formation d'un dipôle instantané et d'un dipôle induit, et la **figure 8.17** illustre un exemple d'induction d'une charge électrique, tiré de la vie courante. La force d'attraction entre un dipôle instantané et un dipôle induit est appelée **force de dispersion** (ou force **de London**, d'après le nom de Fritz London, qui a fourni une explication théorique des forces de ce type, en 1928.)

La **polarisabilité** est une mesure de la facilité avec laquelle la densité de charge électronique est modifiée par un champ électrique externe ; elle reflète la facilité avec laquelle un dipôle est induit dans un atome ou une molécule. Les gros atomes comportent plus d'électrons et de plus gros nuages électroniques que les petits atomes. Leurs électrons externes sont moins fortement retenus et peuvent ainsi se déplacer plus facilement en direction d'un autre atome. Les gros atomes et les grosses molécules sont donc plus polarisables que les petites entités. Il existe également une relation étroite entre la taille d'un atome ou d'une molécule et la masse atomique ou moléculaire, ce qui signifie que la polarisabilité augmente avec la masse moléculaire.

Plus la polarisabilité des molécules est grande, plus les forces intermoléculaires entre ces dernières sont grandes.



▲ **Figure 8.16**
Forces de dispersion

(a) La distribution de la charge électronique est symétrique. (b) Un déplacement de la densité de charge électronique (vers la gauche) produit un dipôle instantané. (c) Le dipôle instantané de gauche induit une séparation de la charge de la molécule de droite, ce qui en fait également un dipôle. L'attraction entre les deux dipôles constitue une force intermoléculaire.

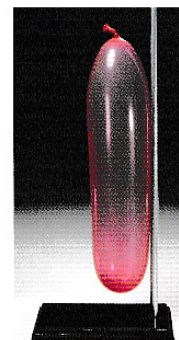


Force de dispersion (ou de London)

Force d'attraction entre un dipôle instantané et un dipôle induit.

Polarisabilité

Mesure indiquant la facilité avec laquelle la densité de charge électronique d'un atome ou d'une molécule est modifiée par un champ électrique externe ; elle reflète la facilité avec laquelle un dipôle est induit dans l'atome ou la molécule.



▲ **Figure 8.17**
Phénomène d'induction

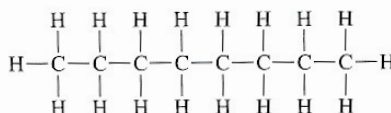
Si on frotte le ballon avec un morceau de tissu, il acquiert une charge électrostatique. Si on l'approche ensuite d'une surface, il induit sur celle-ci une charge dont le signe est opposé à celui de sa propre charge. Le ballon est alors attiré par la surface, où il est maintenu par une force d'attraction électrostatique.

Les propriétés physiques des éléments du groupe VIIB, soit les halogènes, mettent ce fait en évidence. Tous ces éléments sont non polaires. Le premier, soit le fluor (F_2), est un gaz à la température ambiante (son point d'ébullition est de $-188\text{ }^{\circ}\text{C}$). Le deuxième, soit le chlore (Cl_2), est aussi un gaz (point d'ébullition : $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$), mais il se liquéfie plus facilement. À la température ambiante, le brome (Br_2) est un liquide (point d'ébullition : $58,8\text{ }^{\circ}\text{C}$) et l'iode (I_2), un solide (point de fusion : $184\text{ }^{\circ}\text{C}$). Comme les grosses molécules sont hautement polarisables, il existe entre elles des forces intermoléculaires assez grandes pour former des liquides ou même des solides.

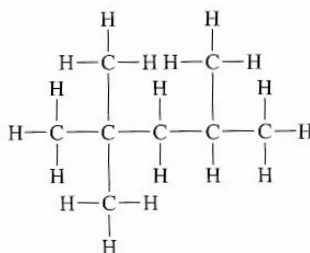
On appelle isomères deux composés ayant la même formule moléculaire, mais des arrangements structuraux différents.

La forme moléculaire constitue un autre facteur qui influe sur l'intensité des forces de dispersion. Les molécules allongées entrent en contact avec les molécules voisines sur une plus grande surface que ne le font les molécules compactes. Il en résulte que les forces de dispersion qui agissent sur les premières sont plus grandes que celles qui s'exercent sur les secondes. La figure 8.18 montre deux isomères présents dans l'essence : l'octane et l'isooctane. Ces deux isomères ont la même masse moléculaire, mais des formes moléculaires différentes. Les forces intermoléculaires sont plus grandes entre les molécules allongées d'octane qu'entre les molécules compactes d'isooctane. Il en résulte que les points de fusion et d'ébullition de l'octane sont supérieurs à ceux de l'isooctane.

(a) Octane,
 $CH_3(CH_2)_6CH_3$
Point de fusion : $-56,8\text{ }^{\circ}\text{C}$
Point d'ébullition : $125,7\text{ }^{\circ}\text{C}$



(b) Isooctane
2,2,4-triméthylpentane
 $(CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)_2$
Point de fusion : $-104,7\text{ }^{\circ}\text{C}$
Point d'ébullition : $99,2\text{ }^{\circ}\text{C}$

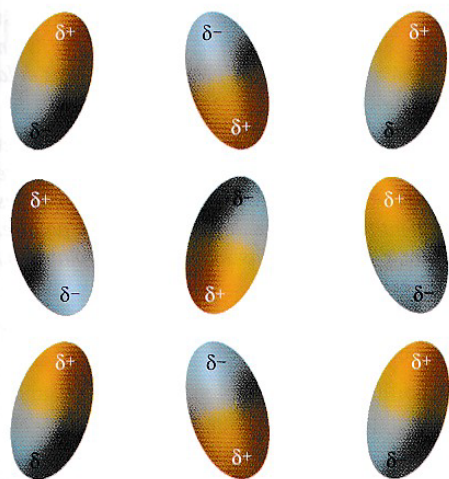


▲ Figure 8.18 Forme moléculaire et polarisabilité

Les forces dipôle-dipôle

Nous venons de voir qu'il peut se former des dipôles instantanés ou induits dans une substance non polaire. Il faut se rappeler que, en raison de sa forme moléculaire et de la différence d'électronégativité entre les atomes liés, une substance polaire possède des dipôles permanents. La figure 8.19 représente des dipôles permanents qui tentent de s'aligner de manière que l'extrémité positive d'un dipôle soit orientée vers l'extrémité négative des dipôles voisins, ce qui donne naissance à des forces dipôle-dipôle. L'alignement le plus probable des dipôles permanents est partiellement modifié par le mouvement thermique aléatoire des molécules, et ce phénomène s'observe davantage dans les liquides que dans les solides. De plus, lorsque des molécules se rapprochent, des forces de répulsion s'exercent entre les régions des dipôles ayant des charges de même signe. Cependant, un dipôle permanent d'une molécule peut induire un dipôle dans une molécule voisine, ce qui crée une force entre le dipôle permanent et le dipôle induit. On observe des forces d'attraction de ce type même quand les dipôles permanents ne sont pas parfaitement alignés.

Tout compte fait, il existe des forces d'attraction dans un ensemble de molécules polaires. De plus, les forces entre dipôles permanents et entre dipôles permanents et dipôles induits s'ajoutent aux forces de dispersion qu'on retrouve entre toutes les molécules.



◀ **Figure 8.19**
Interactions dipôle-dipôle

Le mouvement thermique des molécules s'oppose à l'alignement parfait des dipôles. Néanmoins, les dipôles conservent en gros une disposition menant à des attractions $\delta^+ \dots \delta^-$.

Il s'ensuit que la somme des forces intermoléculaires est plus grande dans une substance polaire que dans une substance non polaire ayant à peu près la même masse molaire. La comparaison de l'azote, du monoxyde d'azote et de l'oxygène permet de se rendre compte de l'influence de la polarité sur les forces intermoléculaires et, par conséquent, sur le point d'ébullition de ces substances.

Les forces intermoléculaires sont plus grandes dans NO(l) que dans N₂(l) ou O₂(l); il faut donc chauffer le NO liquide à une température plus élevée que les autres substances pour qu'il commence à bouillir.

	N ₂	NO	O ₂
Masse molaire (g/mol)	28,0	30,0	32,0
Moment dipolaire, μ (D)	0	0,15	0
Point d'ébullition (°C)	-196	-152	-183

Plus une molécule est polaire, c'est-à-dire plus son moment dipolaire est grand, plus l'effet des forces dipôle-dipôle sur les propriétés physiques est marqué. On se rend compte de ce fait en comparant deux substances ayant presque la même masse molaire : le *propane*, C₃H₈ (44,10 g/mol), et l'*acétaldéhyde*, CH₃CHO (44,05 g/mol). La différence d'électronégativité entre les atomes de carbone et d'hydrogène est très petite; en conséquence, le propane est une substance non polaire. Dans l'acétaldéhyde, la différence d'électronégativité entre le carbone et l'oxygène est grande. Cela crée un dipôle de liaison qui n'est pas annulé par les autres dipôles de liaison, et il en résulte un moment dipolaire important ($\mu = 2,69$ D). Comme on s'y attend, le point d'ébullition de l'acétaldéhyde (20,2 °C) est considérablement plus élevé que celui du propane (-42,1 °C).

La prédiction des propriétés physiques d'une substance moléculaire

On peut faire des prédictions à propos de certaines propriétés, tels les points de fusion et d'ébullition, ou l'enthalpie de vaporisation, en évaluant les effets des forces intermoléculaires décrites dans la présente section. Le résumé qui suit peut s'avérer utile pour effectuer de telles prédictions.

- Les forces de dispersion sont d'autant plus grandes que la masse molaire est grande et que les molécules sont allongées. *Pour comparer des substances non polaires, on doit considérer essentiellement deux facteurs : la masse molaire et la forme moléculaire.*
- Dans le cas de substances polaires, il existe des forces entre dipôles permanents et entre dipôles permanents et dipôles induits. *Si on compare une substance polaire et une substance non polaire ayant une masse molaire voisine, on constate que les forces intermoléculaires sont généralement plus grandes dans la substance polaire. En général, plus une substance est polaire, c'est-à-dire plus son moment dipolaire (μ) est grand, plus la force intermoléculaire est grande.*
- Il faut toujours tenir compte des forces de dispersion, car on les observe dans toute substance moléculaire, et elles sont souvent prédominantes.

8.6 Les liaisons hydrogène

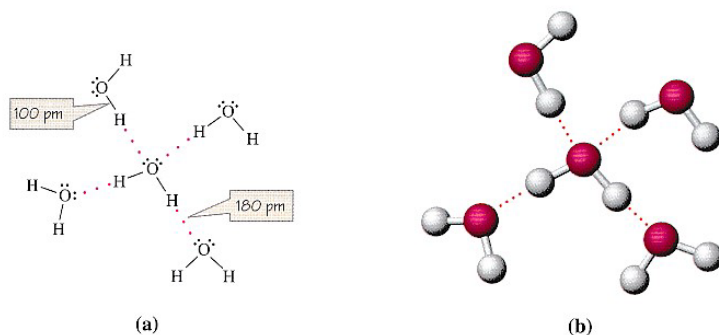
Si on tente de prédire les points d'ébullition de l'eau et de l'acétaldéhyde en utilisant le même raisonnement que dans l'exemple 8.6, on en vient à la conclusion que le point d'ébullition de l'acétaldéhyde, CH_3CHO ($\mu = 2,69 \text{ D}$), est plus élevé que celui de l'eau, H_2O ($\mu = 1,84 \text{ D}$). En effet, ces deux substances sont constituées de molécules polaires, et le moment dipolaire et la masse molaire ($M = 44,05 \text{ g/mol}$) de l'acétaldéhyde sont plus grands que ceux de l'eau ($M = 18,02 \text{ g/mol}$). Pourtant, la prédiction est fautive : l'eau bout à 100°C et l'acétaldéhyde, à $20,2^\circ\text{C}$. Mais comment expliquer que la prédiction soit inexacte ? Les points d'ébullition observés indiquent qu'il y a un autre type de force intermoléculaire qui n'existe pas dans l'acétaldéhyde ou bien qui y est beaucoup moins grande que dans l'eau. Il existe effectivement une force de ce type, appelée *liaison hydrogène*.

Une **liaison hydrogène** entre des molécules est une force intermoléculaire qui consiste, pour un atome d'hydrogène lié par covalence à un atome d'un non-métal, à être attiré *simultanément* par un atome d'un non-métal appartenant à une molécule voisine. Bien que l'un des non-métaux puisse dans de rares cas être du chlore ou du soufre, les liaisons hydrogène les plus fortes sont celles qui lient de *petits* atomes de non-métaux ayant une *grande électronégativité*. Ainsi, ce sont les atomes d'azote, d'oxygène et de fluor qui prennent part le plus souvent aux liaisons hydrogène.

On peut se représenter une liaison hydrogène comme suit. Dans une liaison covalente, un nuage d'électrons unit un atome d'hydrogène à un autre atome, d'oxygène, par exemple. Le nuage d'électrons est beaucoup plus dense (la densité de la charge électronique est plus grande) à l'extrémité de la liaison où se trouve l'oxygène. La liaison est polaire, δ^- se trouvant sur l'atome d'oxygène et δ^+ , sur l'atome d'hydrogène. Ainsi, le noyau d'hydrogène est quelque peu exposé. Il s'ensuit qu'un atome d'oxygène d'une molécule voisine peut s'approcher considérablement du noyau d'hydrogène et partager une partie de sa densité électronique avec lui. La **figure 8.20** illustre les liaisons hydrogène de l'eau ; on y applique la convention habituelle, qui consiste à utiliser des pointillés pour représenter les liaisons hydrogène.

Liaison hydrogène

Force intermoléculaire en vertu de laquelle un atome d'hydrogène lié par covalence à un atome d'un non-métal d'une molécule est attiré simultanément par un atome d'un non-métal d'une molécule voisine. Dans la majorité des cas, l'atome auquel l'hydrogène est lié et l'atome par lequel ce dernier est attiré doivent tous deux être de petits atomes dont l'électronégativité est élevée, soit N, O ou F.



◀ **Figure 8.20**
Liaisons hydrogène de l'eau

(a) Les structures de Lewis et (b) les modèles du type boules et bâtonnets indiquent que chaque molécule d'eau est unie à quatre autres molécules par des liaisons hydrogène. Chaque atome d'hydrogène est situé le long d'une droite qui passe par deux atomes d'oxygène. Les distances les plus courtes (100 pm) correspondent à des liaisons covalentes O—H, tandis que les plus longues (180 pm) correspondent à des liaisons hydrogène.

La structure des solides



Nous avons vu que les atomes, les ions ou les molécules qui constituent un solide sont étroitement en contact. Si ces entités constitutives forment des amas désorganisés dans lesquels on n'observe aucun ordre périodique, le solide est dit *amorphe*. Cependant, dans de nombreux solides, les entités constitutives forment des assemblages très organisés, appelés *cristaux*. Nous avons décrit la formation d'un cristal de NaCl dans la section 6.3 (page 255). Le **tableau 8.5** donne quelques caractéristiques des principaux types de solides cristallins. Dans le reste du présent chapitre, nous présenterons d'autres informations à propos de ces solides.

8.8 La structure des solides covalents cristallins

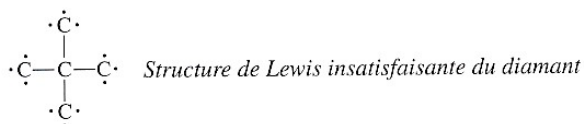
Solide covalent cristallin

Substance liée par covalence dans laquelle un réseau de liaisons covalentes s'étend à la grandeur du solide, qu'il maintient ensemble au moyen de forces exceptionnellement grandes; par exemple le graphite et le diamant.

Dans la majorité des substances liées par covalence, les liaisons entre les atomes, c'est-à-dire les forces *intramoléculaires*, sont très fortes; les forces d'attraction entre les molécules, c'est-à-dire les forces *intermoléculaires*, sont beaucoup moins intenses, près de cent fois moins. Il s'ensuit que de nombreuses substances moléculaires existent sous la forme de gaz à la température ambiante, tandis que les autres sont des liquides ou des solides dont le point d'ébullition est bas ou moyennement élevé. Cependant, il existe quelques substances liées par covalence, appelées **solides covalents cristallins**, dans lesquelles un réseau de liaisons covalentes s'étend à la grandeur d'un solide cristallin. Les atomes sont maintenus ensemble au moyen de forces exceptionnellement grandes. Les deux exemples les plus caractéristiques sont le diamant et le graphite, soit les deux principales formes du carbone.

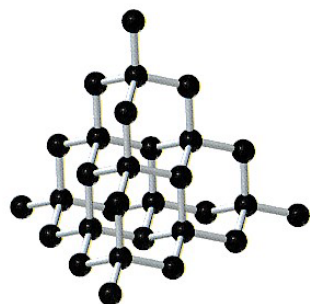
Le diamant

Nous allons tenter de déterminer une structure de Lewis pour le diamant en partant du fait que les liens carbone-carbone de cette substance sont des liaisons covalentes *simples*.



Dans cette structure, un seul des cinq atomes de carbone est doté d'un octet dans sa couche de valence. On peut pallier cette lacune en ajoutant des atomes de carbone, ce qui accroît la proportion d'atomes dont la couche de valence atteint l'octet. Bien qu'il ne rende pas la structure de Lewis plus satisfaisante, ce stratagème permet de construire une «molécule» géante, constituée de tous les atomes du cristal de diamant. Autrement dit, les atomes de carbone d'un diamant forment un solide covalent cristallin.

La représentation d'une minuscule portion d'un cristal de diamant dans la **figure 8.31** indique que chaque atome de carbone est lié à quatre autres atomes de carbone selon une forme tétraédrique. Cet arrangement est associé à l'hybridation sp^3 des atomes. Pour érafler ou briser un cristal de diamant, il faut rompre plusieurs liaisons covalentes, ce qui est très difficile. Le diamant est donc la plus dure des substances connues: aucune substance ne peut l'érafler, mais il peut érafler les autres solides, notamment le verre. Il est l'abrasif le plus puissant dont on dispose. Pour le faire fondre, il faut aussi rompre des liaisons covalentes; c'est ce qui explique son point de fusion exceptionnellement élevé, soit plus de 3500 °C.



▲ **Figure 8.31**
Structure cristalline du diamant

Chaque atome de carbone est lié à quatre autres atomes de carbone selon une forme tétraédrique.

Comme le silicium appartient au même groupe que le carbone (groupe IVB), on s'attend à ce que ses atomes soient capables de se substituer à des atomes de carbone dans la structure du diamant. Cela se produit effectivement dans le cas du carbure de

silicium, SiC. Ce composé est mieux connu sous le nom de carborundum, un abrasif couramment utilisé pour la fabrication de meules.

Le diamant ne conduit pas l'électricité. Deux facteurs sont essentiels à la conductivité électrique : (1) la présence de particules chargées ; (2) la possibilité pour ces particules de se déplacer librement dans un champ électrique. Le diamant renferme des particules chargées (des électrons), mais elles sont toutes *localisées* dans des liaisons covalentes. Elles ne se mettent pas en mouvement en présence d'un champ électrique, de sorte que le diamant *n'est pas conducteur* d'électricité.

Le graphite

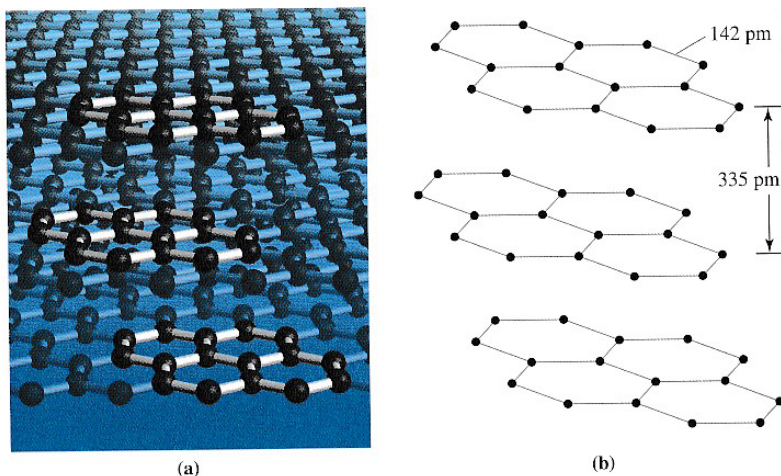
Une autre structure qui permet d'unir les atomes de carbone entre eux de façon que tous les électrons de valence soient utilisés consiste à relier chaque atome à trois autres atomes situés dans le même plan. Cette structure est celle du graphite. Trois des quatre électrons de valence de chaque atome de carbone C sont *localisés* dans des orbitales hybrides sp^2 , mais le quatrième est situé dans une orbitale $2p$ perpendiculaire au plan des orbitales sp^2 . Ces électrons $2p$ sont *délocalisés*. Les liaisons sont semblables à celles du benzène, sauf que les électrons délocalisés sont répartis sur toute l'étendue des plans déterminés par les atomes de carbone, au lieu d'être concentrés dans des anneaux hexagonaux. La structure cristalline qui résulte de cette modification est représentée dans la **figure 8.32**, page suivante.

TABEAU 8.5 Quelques caractéristiques des solides cristallins

Type de solide	Particules constitutives	Forces intermoléculaires	Propriétés	Exemples
Moléculaire				
<i>Non polaire</i>	Atomes ou molécules	Forces de dispersion	Point d'ébullition extrêmement ou moyennement bas ; solubles dans les solvants non polaires.	Ar, H ₂ , I ₂ , CCl ₄ , CH ₄ , CO ₂
<i>Polaire</i>	Molécules polaires	Forces de dispersion ; forces d'attraction entre dipôles permanents et entre dipôles permanents et dipôles induits	Point d'ébullition bas ou moyennement bas ; solubles dans certains solvants polaires et certains solvants non polaires.	HCl, H ₂ S, CHCl ₃ , (CH ₃) ₂ O, (CH ₃) ₂ CO
<i>Avec liaisons hydrogène</i>	Molécules contenant des atomes H liés à N, O ou F	Liaisons hydrogène	Point d'ébullition bas ou moyennement bas ; solubles dans des liquides à liaisons hydrogène et des liquides polaires.	H ₂ O, HF, NH ₃ , CH ₃ OH, CH ₃ COOH
Covalent	Atomes	Liaisons covalentes	Majoritairement très durs ; points de sublimation ou de fusion très élevés ; majoritairement non conducteurs d'électricité.	C(diamant), C(graphite), SiC, SiO ₂ , BN
Ionique	Cations et anions	Forces d'attraction électrostatiques	Durs ; cassants ; point d'ébullition moyennement ou très élevé ; non conducteurs d'électricité à l'état solide, mais conducteurs à l'état liquide ; solubles dans l'eau dans de nombreux cas.	NaCl, CaF ₂ , K ₂ S, MgO
Métallique	Cations et électrons délocalisés	Liaisons métalliques	De mous à très durs ; point d'ébullition de bas à très élevé ; brillants ; ductiles ; malléables ; bons à excellents conducteurs électriques et thermiques.	Na, Mg, Al, Fe, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, W, Pt, Hg, Pb

► **Figure 8.32**
Structure cristalline
du graphite

(a) Un modèle du type boules et bâtonnets. (b) Un schéma représentant les distances des liaisons.



Le graphite possède des propriétés intéressantes, compatibles avec le modèle de liaison décrit dans le paragraphe précédent.

1. La longueur des liaisons carbone-carbone *à l'intérieur* des couches (142 pm) est comparable à celle des liaisons du benzène (139 pm). En revanche, la distance *entre* les couches de carbone est grande (335 pm).
2. Comme la distance entre les couches est grande et que celles-ci sont faiblement liées, elles glissent assez facilement les unes sur les autres. C'est pourquoi le graphite est un bon lubrifiant* et est utilisé pour fabriquer des mines de crayon.
3. Le graphite est un bon conducteur électrique parce que les électrons *p* délocalisés se mettent en mouvement sous l'effet d'un champ électrique externe. On emploie fréquemment le graphite pour la fabrication d'électrodes utilisées dans les batteries et pour des réactions d'électrolyse.

Le diamant et le graphite solides sont des exemples du caractère *polymorphe* du carbone, mais ils ne sont pas que cela. Deux ou plusieurs formes d'un *élément* qui diffèrent par leur structure *moléculaire* fondamentale sont dites **formes allotropiques**. Le diamant et le graphite sont des formes allotropiques du carbone.

Formes allotropiques

Formes distinctes d'un même élément qui diffèrent par leur structure moléculaire fondamentale; le graphite et le diamant sont des formes allotropiques du carbone.

8.9 Les liaisons ioniques en tant que forces « intermoléculaires »

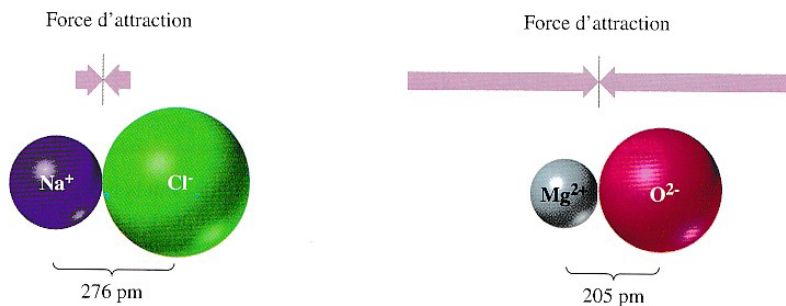
Lorsque nous avons abordé l'étude des composés ioniques au chapitre 2 (page 60), et que nous avons décrit la liaison ionique au chapitre 6 (page 255), nous avons souligné qu'il n'existe pas de « molécule » d'un composé ionique solide : un composé de ce type ne peut donc pas comporter de forces intermoléculaires. Il existe seulement des forces d'attraction interioniques, en vertu desquelles chaque ion est attiré simultanément par plusieurs ions ayant une charge de signe opposé à la sienne. Les forces d'attraction interioniques, ou liaisons ioniques, agissent à la grandeur du cristal ionique.

Au chapitre 6, nous avons défini l'énergie de réseau comme une propriété qui reflète l'intensité des forces d'attraction interioniques. Il est néanmoins possible d'établir des comparaisons qualitatives sans utiliser les valeurs réelles de l'énergie de réseau. L'énoncé qui suit, illustré dans la **figure 8.35**, décrit assez bien la relation entre l'énergie de réseau et les propriétés atomiques.

La force d'attraction entre deux ions ayant des charges de signes opposés augmente quand ces charges augmentent et que le rayon ionique diminue. L'énergie de réseau augmente donc elle aussi.

En raison de la valeur élevée de leur énergie de réseau, la majorité des solides ioniques ne se subliment pas facilement. Il est cependant possible de les faire fondre en fournissant la quantité d'énergie thermique requise pour rompre le réseau cristallin. En général, leur point de fusion est d'autant plus élevé que l'énergie de réseau est grande.

Les composés ioniques solides satisfont à une seule des deux conditions requises pour qu'une substance conduise l'électricité (voir la page 397). Ils renferment des particules chargées (des ions), mais ils ne satisfont pas à la seconde condition puisque les ions sont



◀ **Figure 8.35**
Forces d'attraction interioniques

Comme les charges ioniques sont plus grandes et la distance interionique plus faible dans le cas de Mg^{2+} et de O^{2-} que dans celui de Na^+ et de Cl^- , la force d'attraction entre Mg^{2+} et O^{2-} est environ sept fois plus grande que celle qui existe entre Na^+ et Cl^- . La distance interionique est égale à la somme des rayons ioniques, donnés dans la figure 5.15 (page 222).

immobiles à l'intérieur du réseau cristallin. Ils ne conduisent donc pas l'électricité. Cependant, si on fait fondre un solide ionique ou qu'on le dissout dans un solvant approprié, par exemple de l'eau, les ions sont libres de se déplacer. Les solutions des composés ioniques sont de bons conducteurs de l'électricité.

Cristal

Substance solide dont la forme régulière est constituée de surfaces planes et d'arêtes vives qui se coupent selon des angles déterminés. Les unités constitutives (atomes, ions ou molécules en petit nombre) sont assemblées selon un motif régulier et récurrent, qui s'étend dans tout le solide, selon les trois dimensions.

8.10 La structure des cristaux

Du point de vue macroscopique, un **cristal** est une substance solide dont la forme régulière est constituée de surfaces planes et d'arêtes vives qui se coupent selon des angles déterminés. Du point de vue microscopique, un cristal est un assemblage d'unités qui se

répètent et qui sont constituées d'un petit nombre d'atomes, d'ions ou de molécules. La connaissance d'une de ces unités minuscules permet de se représenter la structure entière du solide ; c'est là une des caractéristiques fondamentales d'un cristal.

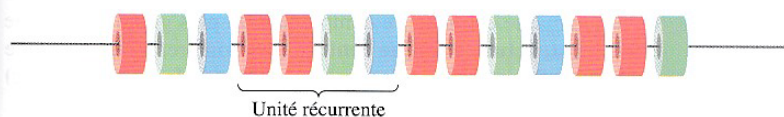
Les réseaux cristallins

Nous voyons presque tous les jours autour de nous des dessins ou des figures constitués de motifs qui se répètent. Souvent, il s'agit d'une suite de motifs à une seule dimension, comme des perles dans un collier. Ou bien, les motifs sont à deux dimensions, comme sur une surface recouverte de dalles hexagonales. Ces deux exemples, tirés de la vie courante, sont illustrés dans la **figure 8.36**.

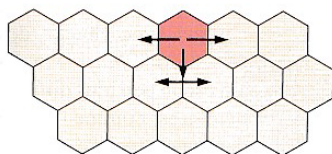
Dans le cas du collier de la figure 8.36a, le motif, ou unité récurrente, est un groupe de quatre grains, rouge-rouge-vert-bleu. On peut obtenir des colliers de longueurs différentes en reproduisant cette unité le nombre de fois nécessaire, et tous les colliers présentent le même motif. Le cas du plancher recouvert de dalles hexagonales est un peu plus complexe (figure 8.36b). Si on choisit un hexagone complet comme unité récurrente, on obtient les tuiles voisines de la même rangée par des déplacements *simples* vers la *gauche* et vers la *droite*. Pour obtenir les dalles de la rangée immédiatement au-dessous, il faut effectuer des déplacements *doubles* : vers le *bas*, puis vers la *gauche* ou la *droite*. On peut toutefois choisir une autre unité récurrente à partir de laquelle on obtient le motif d'ensemble au moyen de déplacements *simples* dans toutes les directions, sans revenir sur la partie du motif déjà formée. Cette autre unité récurrente est le parallélogramme rouge illustré dans la figure 8.36c.

Pour décrire les cristaux, nous devons faire appel à des motifs tridimensionnels, qui se constituent en structures appelées *réseaux*. Il faut 14 réseaux différents pour décrire tous les solides cristallins, mais nous nous limiterons aux réseaux *cubiques*.

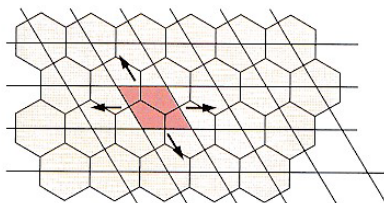
Le réseau représenté dans la **figure 8.37** est formé de trois ensembles de plans équidistants et mutuellement perpendiculaires. La figure géométrique colorée en bleu est un *parallélépipède*. Elle comprend *six* faces résultant de l'intersection de trois paires de plans parallèles. Ce type particulier de parallélépipède est appelé *cube*. Un parallélépipède unique qui permet d'obtenir le réseau tout entier par de simples déplacements de l'unité récurrente du réseau est appelé **maille élémentaire**. Dans la figure 8.37, le cube coloré en bleu est une maille élémentaire du réseau.



(a) Un collier est formé d'une répétition de motifs à une dimension.



(b) Sur une surface recouverte de dalles hexagonales, le motif est bidimensionnel.

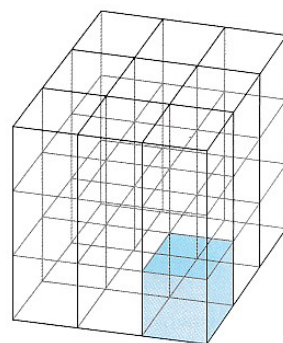


(c) Le motif bidimensionnel est recouvert d'une grille formée de droites parallèles. L'unité récurrente est colorée en rouge.

▲ **Figure 8.36**
Répétition de motifs à une dimension et à deux dimensions

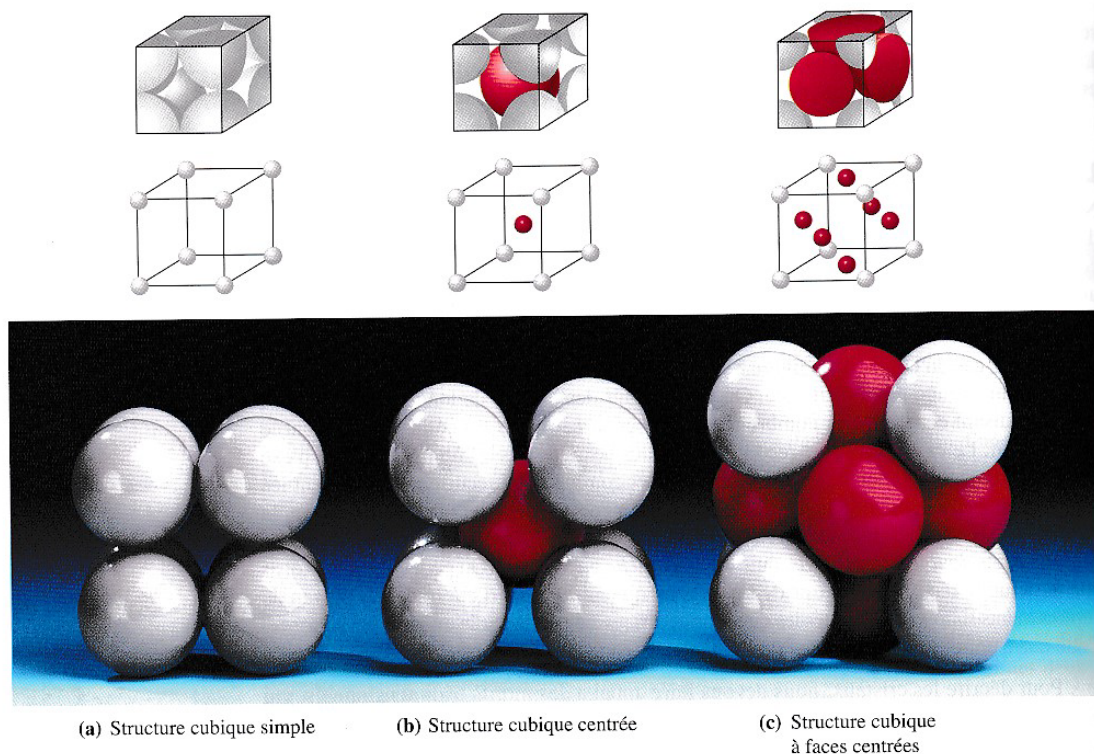
Maille élémentaire

Parallélépipède unique qui permet d'obtenir un réseau cristallin tout entier par de simples déplacements de l'unité récurrente du réseau.



▲ **Figure 8.37**
Réseau cubique

On obtient le réseau tout entier au moyen de déplacements (vers la gauche ou la droite, l'avant ou l'arrière, le haut ou le bas) de la maille élémentaire, colorée en bleu.



▲ **Figure 8.38 Mailles élémentaires de structures cristallines cubiques**

Dans les trois dessins du haut, les sphères (atomes) sont directement en contact. Dans les dessins de la seconde rangée, seuls les centres des sphères sont représentés. Les modèles compacts de la photo indiquent que certaines sphères sont directement en contact.

Structure cubique simple

Maille élémentaire cubique dans laquelle il y a des particules constitutives (atomes, ions ou molécules) seulement aux sommets.

Structure cubique centrée (cc)

Structure cristalline dont la maille élémentaire est un cube comportant une particule constitutive à chaque sommet et une autre au centre.

Structure cubique à faces centrées (cfc)

Structure cristalline dont la maille élémentaire est un cube comportant une particule constitutive à chaque sommet et au centre de chaque face.

Dans la maille élémentaire la plus simple, il y a des particules constitutives (des atomes, des ions ou des molécules) seulement aux sommets : il s'agit d'une **structure cubique simple** (figure 8.38a). Cependant, il est parfois plus facile de décrire certaines structures cristallines au moyen d'une maille élémentaire comprenant un plus grand nombre de particules constitutives. La **structure cubique centrée (cc)** comprend une particule additionnelle, au centre du cube (figure 8.38b), et la **structure cubique à faces centrées (cfc)** comprend une particule supplémentaire au centre de chacune des faces (figure 8.38c).

Le *nombre de coordination* est un concept important relié à la description des cristaux. Il est défini comme le nombre de particules avec lesquelles une particule constitutive donnée d'un cristal est en contact. Par exemple, la figure 8.38b indique clairement que, dans la structure cubique centrée, l'atome central est en contact avec chacun des huit atomes situés aux sommets ; son nombre de coordination est donc *huit*. Dans la structure cubique simple (figure 8.38a), le nombre de coordination est un peu plus difficile à évaluer. Néanmoins, si on considère plusieurs mailles élémentaires, comme dans la figure 8.39, on constate que le nombre de coordination est six ; dans une structure cubique à faces centrées (figure 8.38c), le nombre de coordination est *douze*, ce qu'on peut facilement montrer à l'aide de la méthode illustrée dans la prochaine section.

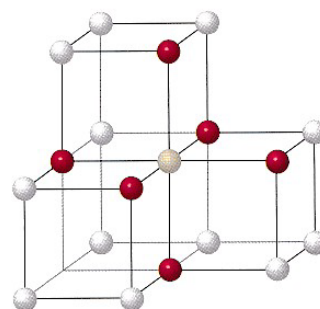
Les structures compactes

On considère les atomes dans un cristal métallique comme une collection de sphères identiques, ressemblant à un ensemble de billes rangées dans une boîte. Il est impossible d'entasser des billes dans un contenant de manière à occuper *tout* l'espace : il reste toujours

des *vides* entre les billes. Néanmoins, il existe des façons de disposer des sphères identiques, dites *compactes*, qui sont plus efficaces que d'autres pour ce qui est de l'utilisation maximale du volume disponible.

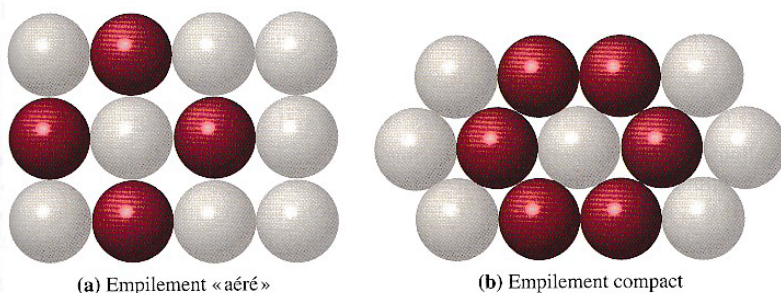
L'examen de la disposition de sphères en une seule couche sur la surface d'une table aide à mieux comprendre cette idée. Il existe deux arrangements possibles, illustrés par les vues en plongée de la **figure 8.40**. On constate que, dans l'empilement dit « aéré », chaque sphère est en contact avec *quatre* sphères voisines (comme la bille blanche entourée des billes rouges) et que l'espace compris entre les sphères est plus grand que dans l'empilement compact, où chaque sphère touche à *six* sphères voisines. Si, en partant de l'empilement compact, on tente de disposer les sphères en plusieurs couches, on obtient par exemple la disposition compacte à plusieurs couches de la **figure 8.41**.

Dans l'empilement compact que montre la figure 8.40b, les espaces vides entre les sphères sont identiques. La couche représentée est aussi la première couche (couche A, en rouge) de la **figure 8.41**. Le point de départ du processus d'addition de sphères dans la deuxième couche (couche B, en jaune) n'a aucune importance, car chaque sphère qui s'ajoute se place dans le creux surplombant un espace vide de la couche du bas. Lorsqu'on a fini de disposer les sphères de la deuxième couche, on constate qu'il y a alors *deux* types de vides. Le premier type, dit *trou tétraédrique*, se trouve au-dessus d'une sphère de la couche du bas ; le second type, appelé *trou octaédrique*, se trouve au-dessus d'un vide de la couche du bas. Il y a *deux* possibilités pour l'ajout d'une troisième couche

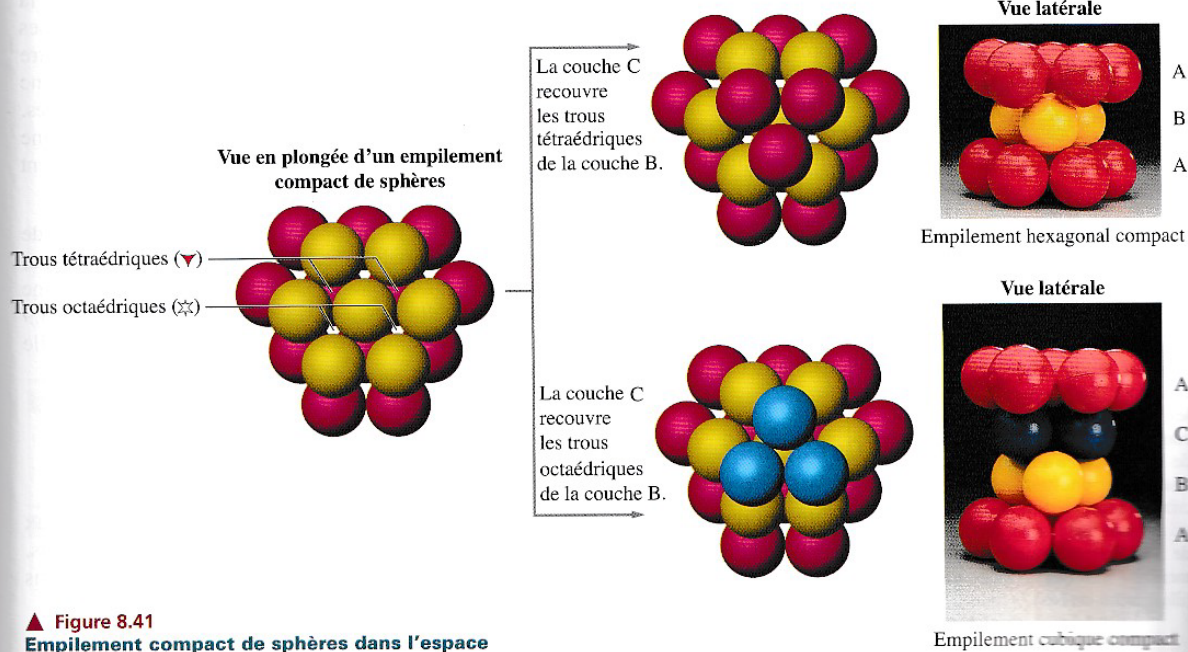


▲ **Figure 8.39**
Nombre de coordination dans une structure cubique simple

Les atomes (en rouge) qui sont les plus proches voisins de l'atome commun (en jaune) aux quatre mailles élémentaires représentées sont au nombre de six.



◀ **Figure 8.40**
Empilement de sphères sur un plan

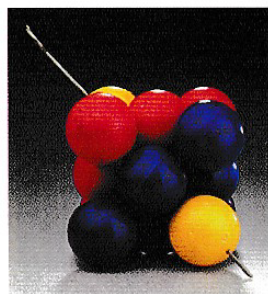
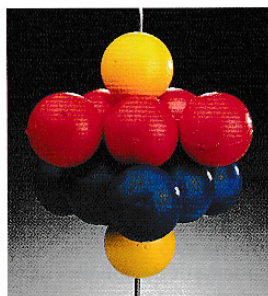


Empilement hexagonal compact

Structure cristalline dont les unités constitutives forment un arrangement compact : les couches sont superposées selon l'arrangement ABABAB...

Empilement cubique compact

Structure cristalline dont les unités constitutives (atomes, ions ou molécules) sont disposées selon un arrangement qui réduit au minimum le vide entre les unités : les couches sont superposées selon l'arrangement ABCABC...



▲ **Figure 8.42**
Empilement cubique compact de sphères et maille cubique à faces centrées

Les 14 sphères de l'illustration du haut proviennent d'un réseau plus vaste dont l'empilement est cubique compact. Les deux couches centrales comptent six atomes chacune, et les couches du haut et du bas en comptent une chacune, d'où un total de 14 atomes, ce qui correspond précisément à une maille élémentaire cubique à faces centrées. Vous semble-t-il évident que la rotation du groupe de 14 sphères donne la maille élémentaire cubique à faces centrées (illustration du bas) ?

de sphères. Si on recouvre tous les trous tétraédriques, la troisième couche (couche C, en rouge) est identique à la couche du bas, et le motif se répète. On obtient ainsi un empilement du type A-B-A, dit **empilement hexagonal compact**. Par contre, si on recouvre les trous octaédriques, la troisième couche (couche C, en bleu) n'est *pas* identique à la couche du bas ; le motif se répète seulement à la quatrième couche. On obtient alors un empilement dit **empilement cubique compact**. La figure 8.41 permet d'évaluer le nombre de coordination dans les arrangements compacts. À l'intérieur de n'importe quelle couche de la structure, un atome donné est en contact avec *six* autres atomes ; il est aussi en contact avec *trois* atomes de la couche immédiatement inférieure et *trois* atomes de la couche immédiatement supérieure, pour un total de *douze* atomes.

En revenant aux trois mailles élémentaires illustrées dans la figure 8.38, on constate que la structure cubique simple n'est pas une structure compacte ; en fait, 47,64 % du volume de la structure est vide. La structure cubique centrée constitue un empilement plus serré : seulement 31,98 % du volume total est vide. La structure cubique à faces centrées s'obtient à partir de l'empilement cubique compact décrit dans le paragraphe précédent ; 25,96 % de son volume est vide (soit le même pourcentage que pour l'empilement cubique compact). La **figure 8.42** montre que l'empilement cubique compact correspond effectivement à une maille élémentaire cubique à faces centrées.

En se cristallisant, plusieurs métaux forment un empilement compact. Par exemple, en se solidifiant, Cu, Ag et Au forment un empilement cubique compact, tandis que Mg, Zn et Cd forment un empilement hexagonal compact. Cependant, certains métaux n'adoptent pas l'arrangement le plus serré possible. Ainsi, Fe et Cr, de même que les métaux alcalins (Li, Na, K, Rb et Cs), forment des cristaux cubiques centrés.

La répartition des atomes dans une maille élémentaire

Nous allons voir maintenant qu'il est possible d'effectuer des calculs simples à l'aide de données comme le rayon atomique et les dimensions d'une maille élémentaire. Mais, pour ce faire, il faut connaître le nombre d'atomes que compte une maille élémentaire, et ce nombre *n'est pas* identique au nombre utilisé dans la représentation d'une telle maille.

La représentation de la maille cubique simple de la figure 8.38a compte *huit* atomes, mais ces atomes sont tous partagés avec les mailles élémentaires voisines. Dans la figure 8.39, l'atome coloré en jaune, dont les plus proches voisins sont les six atomes colorés en rouge, est commun aux quatre mailles élémentaires représentées et à quatre autres non illustrées. (Pouvez-vous dessiner ces quatre autres mailles ?) On peut donc attribuer *seulement un huitième* de cet atome à n'importe laquelle des mailles élémentaires. Si on suppose que un huitième de chacun des atomes situés à un sommet appartient à une maille élémentaire donnée, alors la maille élémentaire cubique simple renferme l'équivalent de *un* atome : $1/8 \times 8 = 1$.

Dans le cas de la structure cubique centrée (**figure 8.43**), seulement un huitième de chacun des huit atomes situés à un sommet de la maille appartient à cette maille. Cependant, l'atome situé au centre du cube lui appartient en totalité. Le nombre d'atomes dans une maille élémentaire cubique centrée est donc équivalent à $(1/8 \times 8) + 1 = 2$. L'exemple 8.9 illustre la méthode utilisée pour déterminer le nombre d'atomes existant dans une maille élémentaire cubique à faces centrées.

Quelques calculs fondés sur le rayon atomique et sur les dimensions d'une maille élémentaire

Maintenant que nous connaissons différents arrangements des atomes dans les réseaux cristallins et leurs mailles élémentaires, nous pouvons effectuer plusieurs types de calculs. Nous en illustrons quelques-uns dans les exemples 8.9 et 8.10 et nous en présentons d'autres dans les problèmes en fin de chapitre.

La structure des cristaux ioniques

La structure des cristaux ioniques est un peu plus complexe que celle des métaux, et cela pour deux raisons : (1) les cristaux ioniques renferment deux types de particules constitutives, soit des cations et des anions, et non des atomes qui sont tous identiques ; (2) les cations et les anions ne sont pas nécessairement de la même dimension. On peut se représenter un cristal ionique en supposant qu'une partie des vides d'un empilement

compact d'anions est occupée par des cations, plus petits. Dans ce cas, les cations et les anions peuvent être en contact, mais la structure ne serait pas stable si les anions étaient aussi directement en contact. La dimension des cations doit être telle que ces derniers puissent non seulement occuper les vides entre les anions, mais aussi créer une certaine distance entre ceux-ci. L'arrangement des anions dans un cristal ionique donné dépend donc du rapport entre le rayon du cation (r_c) et le rayon de l'anion (r_a), c'est-à-dire de r_c/r_a .

Il ne faut pas oublier que, dans un empilement compact de sphères, il existe à la fois des trous tétraédriques et des trous octaédriques. Les premiers sont très petits et ils ne peuvent recevoir que des cations relativement petits, qui sont en contact avec des anions plus gros qu'eux. L'occupation des trous tétraédriques est possible seulement si le rapport des rayons est de l'ordre suivant :

$$\text{Trous tétraédriques : } 0,225 < r_c/r_a < 0,414$$

Les trous octaédriques d'un réseau d'anions peuvent recevoir des cations un peu plus gros. L'occupation des trous de ce type est possible si le rapport des rayons est de l'ordre suivant :

$$\text{Trous octaédriques : } 0,414 < r_c/r_a < 0,732$$

Si les cations et les anions sont presque de même dimension, il n'y a pas assez d'espace dans un empilement compact d'anions pour que des cations puissent s'y insérer. Les anions doivent adopter une structure cubique plus aérée.

$$\text{Structure cubique : } r_c/r_a > 0,732$$

On peut se représenter ce dernier cas en imaginant une sphère qui repose dans l'un des creux de la structure « aérée » des sphères de la figure 8.40a, et qui est surmontée d'une couche de sphères identique à celle du bas.

Pour définir une maille élémentaire d'un cristal ionique, on choisit une portion du cristal qui permet : (1) d'obtenir la totalité du cristal par des déplacements rectilignes dans les trois dimensions ; (2) de déterminer le nombre de coordination des ions ; (3) de déterminer la formule exacte du composé.

Dans le cas du chlorure de césium, le rapport des rayons est

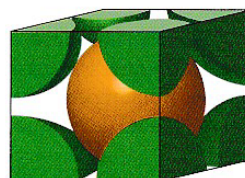
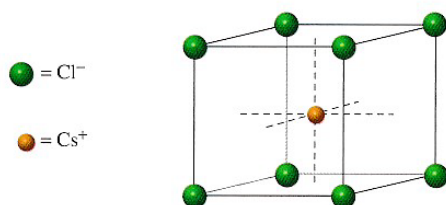
$$r_{\text{Cs}^+}/r_{\text{Cl}^-} = 169 \text{ pm}/181 \text{ pm} = 0,933$$

La maille élémentaire de CsCl est la structure cubique centrée, illustrée dans la **figure 8.45**. Cette maille élémentaire est compatible avec la formule CsCl. Elle comprend un ion Cs^+ au centre du cube, et l'apport des huit ions situés aux sommets équivaut à un ion Cl^- (soit $1/8 \times 8 = 1$).

Dans le cas du chlorure de sodium, le rapport des rayons est

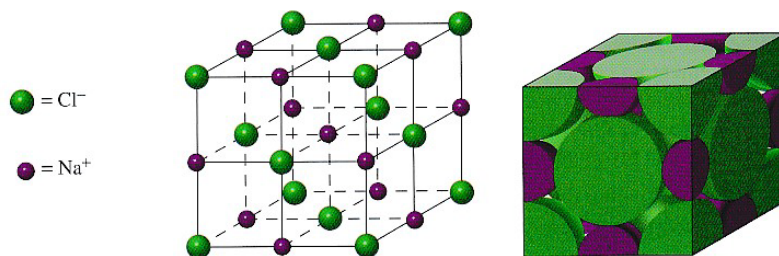
$$r_{\text{Na}^+}/r_{\text{Cl}^-} = 99 \text{ pm}/181 \text{ pm} = 0,55$$

Les ions Na^+ occupent les trous octaédriques d'un réseau compact d'ions Cl^- , ce qui donne la maille élémentaire illustrée dans la **figure 8.46**. Pour montrer que cette maille élémentaire est compatible avec la formule NaCl, on note qu'un ion Na^+ appartient entièrement à la



◀ **Figure 8.45 Maille élémentaire de chlorure de césium**

Par souci de clarté, seul le centre des ions est représenté dans la maille de gauche, bien que l'ion Cs^+ situé au milieu soit en fait en contact avec les huit ions Cl^- situés aux sommets du cube. Le nombre de coordination de Cs^+ est huit. Comme il est possible de représenter la maille élémentaire en incluant un ion Cl^- au centre et des ions Cs^+ aux sommets, le nombre de coordination de Cl^- est également huit. À droite : Le modèle compact représente le volume des ions dans la maille élémentaire.



▲ **Figure 8.46 Maille élémentaire de chlorure de sodium**

Dans la maille élémentaire de gauche, seul le centre des ions est représenté, bien que les ions portant des charges de signes opposés soient en contact le long des arêtes. Dans le cas présent, les ions Cl^- sont situés aux sommets et au centre des faces. Les ions Na^+ sont au centre des arêtes et de la maille. L'ion Na^+ central est en contact avec quatre ions Cl^- situés dans le même plan et deux ions Cl^- , dont l'un se trouve dans le plan supérieur et l'autre, dans le plan inférieur; le nombre de coordination de Na^+ est donc *six*. L'ion Cl^- de la face avant est en contact avec quatre ions Na^+ situés dans la même face, l'ion Na^+ central et un ion Na^+ situé directement en avant de la maille élémentaire; le nombre de coordination de Cl^- est donc également *six*.

maille et que chacun des 12 ions Na^+ situés au centre d'une arête est partagé par 4 mailles élémentaires. Le nombre d'ions Na^+ dans la maille est égal à $1 + (1/4 \times 12) = 4$. Un huitième de chacun des huit ions Cl^- situés aux sommets et la moitié de chacun des six ions Cl^- situés au centre d'une face appartiennent à la maille élémentaire. Le nombre d'ions Cl^- dans la maille est donc égal à $(1/8 \times 8) + (1/2 \times 6) = 4$. La maille élémentaire renferme l'équivalent de *quatre* entités formulaires de NaCl .

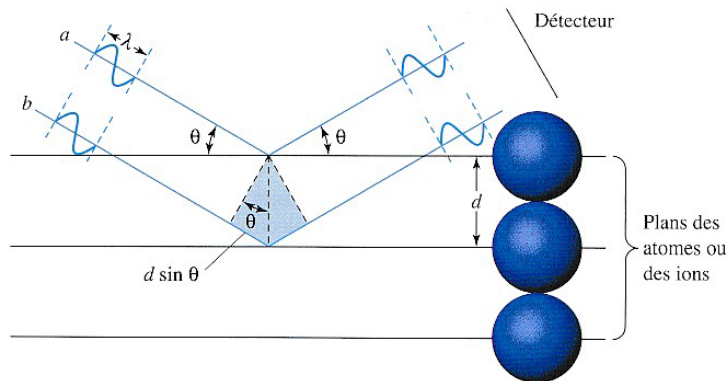
La détermination expérimentale d'une structure cristalline

À l'aide d'un microscope ordinaire, il est impossible d'observer les motifs et les réseaux formés par les atomes, les ions ou les molécules d'un solide cristallin parce que ces particules sont beaucoup trop petites. Pour obtenir une représentation de ces structures, on utilise des rayonnements dont la longueur d'onde est comparable aux dimensions des mailles élémentaires. Les rayons X conviennent parfaitement à cette application.

La **figure 8.47** illustre l'interaction de rayons X avec un cristal et elle donne une analyse géométrique des résultats. Dans le schéma, l'onde *a* est réfléchiée par un plan d'atomes ou d'ions et l'onde *b*, par le plan immédiatement inférieur. L'onde *b* parcourt une plus grande distance que l'onde *a*. L'intensité du rayonnement réfléchi est maximale si les ondes *a* et *b* s'additionnent, c'est-à-dire si leurs crêtes et leurs creux sont alignés. Cela se produit lorsque la distance supplémentaire parcourue par l'onde *b* est égale à *n* fois la longueur d'onde, λ , des rayons X, où *n* est un nombre entier :

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (8.4)$$

On calcule la distance, *d*, entre deux plans atomiques en mesurant l'angle θ suivant lequel les rayons X dispersés, de longueur d'onde connue, atteignent leur intensité maximale. Si on répète les mesures pour différentes orientations du cristal, on finit par obtenir la totalité de la structure cristalline.



▲ **Figure 8.47 Détermination de la structure d'un cristal au moyen de rayons X**

L'hypoténuse de chaque triangle bleu est égale à la distance interatomique, d . La longueur du côté opposé à l'angle θ est égale à $d \sin \theta$. L'onde b parcourt une distance plus grande que l'onde a , et la différence des deux déplacements est égale à $2d \sin \theta$. Cette quantité est égale au produit d'un entier par la longueur d'onde, λ , des rayons X, de sorte que $n \lambda = 2d \sin \theta$ où $n = 1, 2, 3, \dots$

8.11 Le modèle de l'électron libre de la liaison métallique

Nous venons d'étudier les métaux au niveau microscopique, par la structure de leur réseau cristallin, afin de prédire une de leurs propriétés macroscopiques, la masse volumique. Les métaux ont d'autres propriétés macroscopiques, comme la conductivité électrique, la ductilité ou la malléabilité, qui sont déterminées par la nature des liaisons entre leurs atomes. Dans la prochaine section nous étudierons deux théories sur la *liaison métallique*. Nous verrons qu'une de ces théories, la théorie des bandes, décrit bien le comportement des métaux et permet aussi d'expliquer les propriétés électriques de semi-conducteurs comme le silicium et le germanium.

À l'aide de la configuration électronique $1s^2 2s^1$, on peut écrire une structure de Lewis représentant une liaison entre deux atomes de lithium.



Le fait que la molécule Li_2 existe à l'état gazeux ne permet pas d'expliquer comment un atome de lithium se lie à *huit* autres atomes dans le métal solide. Cet exemple illustre le principal problème qui se pose lorsqu'on tente d'expliquer les liaisons dans les métaux : les atomes ne semblent pas avoir suffisamment d'électrons de valence pour former toutes les liaisons observées.

Prenons le cas d'une liaison ionique et supposons que la moitié des atomes de lithium d'un cristal cède ses électrons de valence $2s^1$ et forme ainsi des ions Li^+ , tandis que l'autre moitié forme des ions Li^- en acquérant un électron. Dans ce cas, tout comme dans le cristal ionique Na^+Cl^- , chaque ion pourrait s'entourer d'ions ayant une charge de signe opposé. Il y a cependant deux bonnes raisons pour lesquelles cela ne peut se produire : (1) un atome de lithium ne devrait pas céder un électron à un autre atome de lithium, parce que tous les atomes de cette substance ont la même électronégativité ; (2) contrairement aux métaux, les composés ioniques solides ne conduisent pas l'électricité, c'est-à-dire que les électrons sont sur des ions isolés et sont essentiellement immobiles.

L'explication de la liaison métallique réside dans le fait que certains électrons sont nécessairement *délocalisés*, et qu'ils ne sont pas liés à des atomes isolés, de sorte qu'ils peuvent servir à unir un grand nombre d'atomes métalliques.

Modèle de l'électron libre

Théorie de la liaison métallique selon laquelle chaque atome d'un cristal métallique cède ses électrons de valence, qui sont ainsi disponibles pour l'ensemble du cristal puisqu'ils ne sont liés à aucun atome en particulier. Autrement dit, un cristal métallique est considéré comme un réseau d'ions positifs immergés dans un « nuage » constitué d'électrons.

Selon une théorie de la liaison métallique, chaque atome d'un cristal métallique cède ses électrons de valence, ce qui rend ces derniers accessibles à l'ensemble du cristal. Comme ces électrons de valence ne sont liés à aucun atome en particulier, on a appelé cette théorie le **modèle de l'électron libre** de la liaison métallique. On considère un cristal métallique comme un réseau d'ions positifs immergés dans un « gaz » constitué d'électrons (**figure 8.48**).

Les ions métalliques, qui sont relativement massifs, seraient immobiles si ce n'était du mouvement vibratoire du réseau. Par contre, les électrons de valence sont très mobiles ; ils filent comme des flèches, à la manière des atomes ou des molécules d'un gaz. Le nuage de charges négatives associé aux électrons libres enveloppe le réseau d'ions positifs : c'est le « ciment » qui assure la cohésion du cristal métallique.

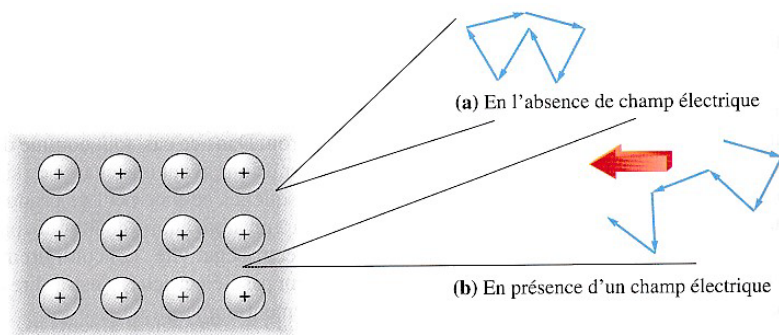
La figure 8.48 indique comment le modèle de l'électron libre explique la conductivité électrique. En l'absence de champ électrique, le mouvement des électrons libres est tout à fait aléatoire. Même s'ils parcourent de grandes distances suivant des trajectoires en zigzag durant un intervalle de temps assez long, leur distribution à l'intérieur du métal ne change pas. Par contre, si on relie le métal aux bornes d'une batterie, les électrons se déplacent vers la borne positive, même s'ils continuent de suivre des trajectoires en zigzag. Une partie des électrons quitte le métal sous l'effet du champ électrique, et d'autres électrons y pénètrent pour venir prendre la place des premiers : un courant électrique circule dans le métal.

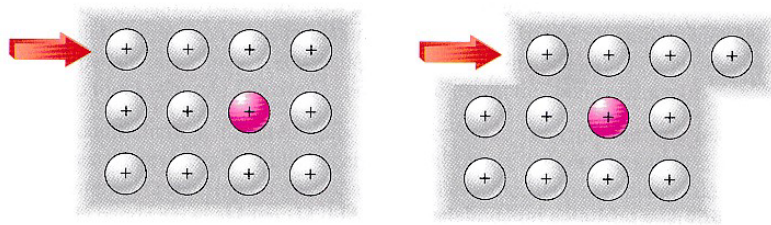
La **figure 8.49** indique comment le modèle de l'électron libre explique le fait que les métaux sont généralement malléables, contrairement aux cristaux ioniques, qui sont cassants. Si on applique une force sur la couche supérieure des ions d'un cristal métallique (**figure 8.49a**), il ne se produit pas de changement sur la répartition des charges électriques dans le voisinage de l'ion coloré en rouge. La substance s'adapte facilement à la déformation : le métal est malléable. Mais si on applique une force identique sur une couche d'ions d'un cristal ionique (**figure 8.49b**), les ions ayant des charges de même signe se rapprochent. Les forces de répulsion entraînent la rupture du cristal : le solide ionique est cassant.

Le modèle du nuage d'électrons n'est pas aussi efficace pour expliquer l'influence de la température sur la conductivité électrique des métaux. On s'attend à ce qu'un gaz s'écoule plus facilement lorsque sa température et sa vitesse moléculaire augmentent. Pourtant, la résistance électrique d'un métal augmente avec la température : sa capacité à conduire le courant électrique *diminue*. Il est évidemment possible que les vibrations des cations fassent obstacle au déplacement des électrons dans un champ électrique mais, en définitive, le modèle du nuage d'électrons ne parvient pas à expliquer la conductivité électrique dans tous ses aspects.

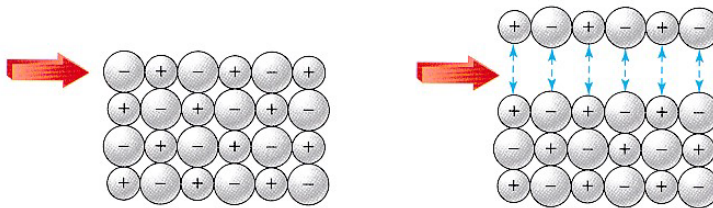
► Figure 8.48 Modèle de l'électron libre

Un réseau de cations est immergé dans un nuage de charges électriques négatives constitué d'électrons de valence libres des atomes métalliques. Les flèches reliées représentent le mouvement aléatoire et très rapide d'un électron. (a) En l'absence de champ électrique, en moyenne, un électron retourne à son point de départ. (b) En présence d'un champ électrique, il y a un déplacement net des électrons (comme l'indique la flèche rouge).





(a) Un métal



(b) Un cristal ionique

◀ **Figure 8.49**
Comparaison entre
la déformation d'un métal
et celle d'un solide ionique

(a) Un métal réagit à l'action d'une force de déformation sans se rompre : il est malléable. (b) Un cristal ionique se rompt si on lui applique une force de déformation : il est cassant.

Le modèle de l'électron libre est une théorie classique fondée sur la théorie cinétique des gaz ; c'est là son principal défaut. Selon ce modèle, on serait en mesure de déterminer avec précision à la fois la position d'un électron et sa quantité de mouvements, ce qui va à l'encontre du principe d'incertitude d'Heisenberg. Ainsi un modèle de la liaison métallique reposant sur la mécanique quantique devrait être plus satisfaisant, comme nous le démontrerons dans la prochaine section.