

# Ce qu'il faut savoir (liaison chimique)

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

## Question

Est-ce que chaque atome respecte la loi de l'octet dans la molécule SF<sub>4</sub>

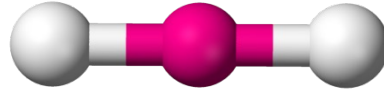
Oui

Non

# Géométrie de molécules-1

- Molécule du type **AX<sub>2</sub>** : L'énergie de répulsion est minimale entre deux paires électroniques lorsqu'elles se situent à 180°. La géométrie de l'ensemble est linéaire.

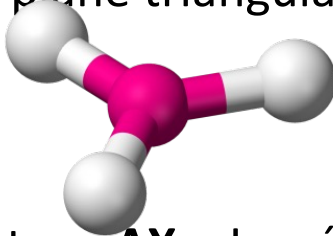
AX<sub>2</sub>



Linéaire ( $\alpha=180^\circ$ )  
Hybridation sp (BeF<sub>2</sub>)

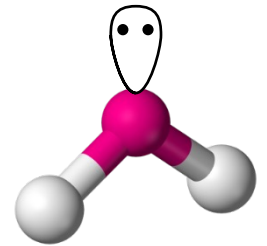
- Molécule du type **AX<sub>3</sub>** : L'énergie de répulsion est minimale entre trois paires électroniques lorsqu'elles se situent à 120° dans un même plan. La géométrie de l'ensemble est plane triangulaire.

AX<sub>3</sub>



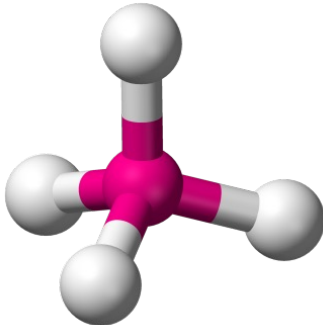
Plane triangulaire ( $\alpha=120^\circ$ )  
Hybridation sp<sup>2</sup> (BF<sub>3</sub>)

AX<sub>2</sub>E



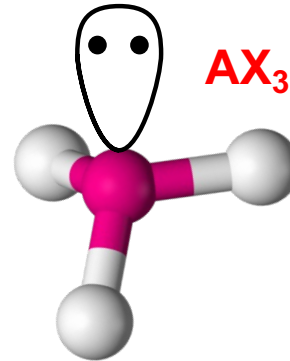
- Molécule du type **AX<sub>4</sub>** : La géométrie de l'ensemble de quatre paires électroniques de liaison est le tétraèdre régulier, la molécule est tétraédrique avec l'angle théorique de 109°28'.

AX<sub>4</sub>



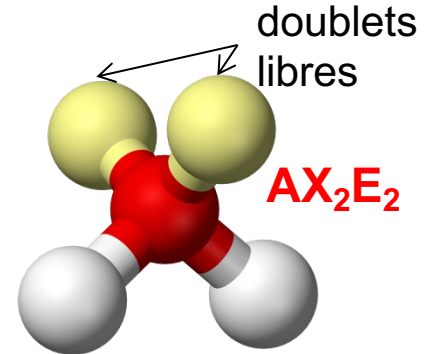
Tétraédrique ( $\alpha=109^\circ28'$ )  
Hybridation sp<sup>3</sup> (CH<sub>4</sub>)

AX<sub>3</sub>E



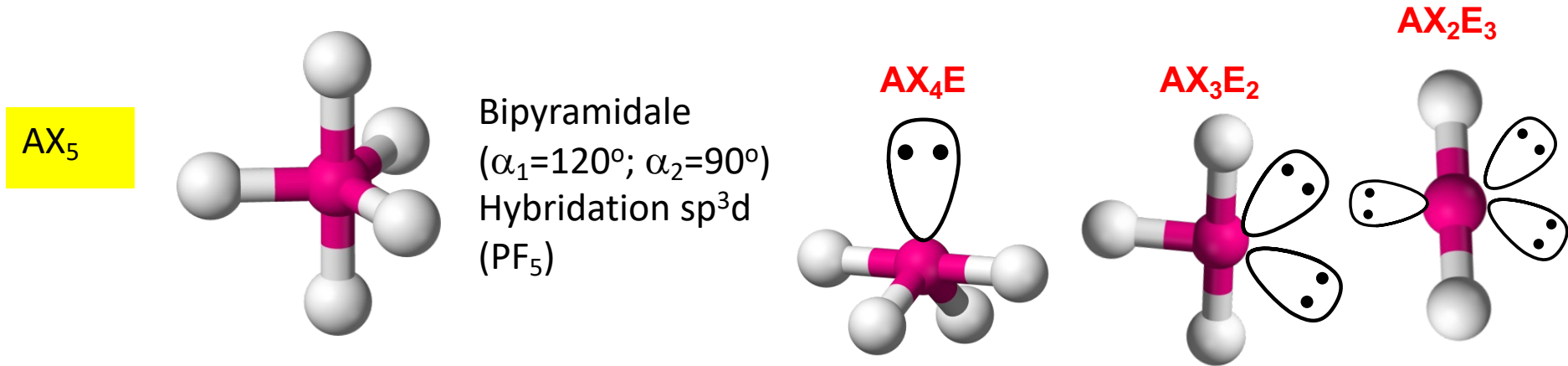
doublets  
libres

AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub>

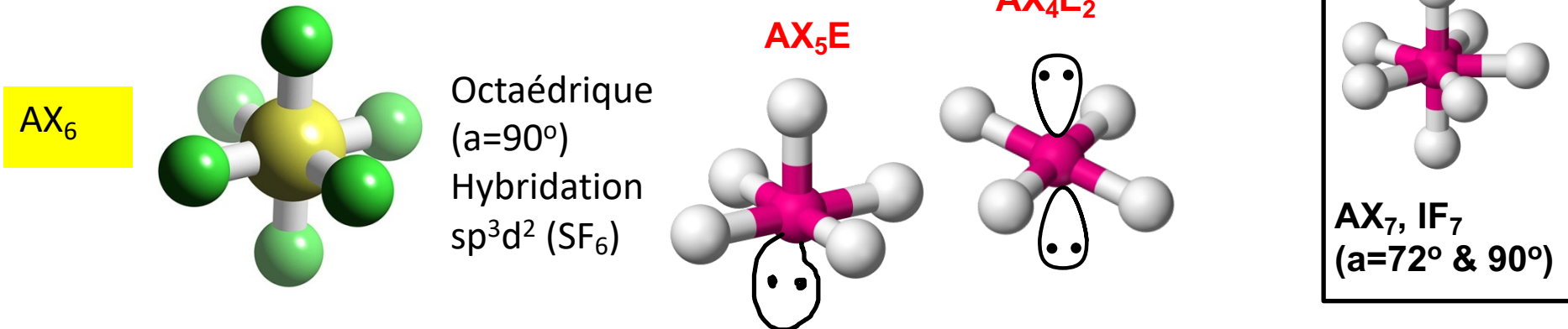


# Géométrie de molécules-2

- Molécule du type **AX<sub>5</sub>** : La géométrie de l'ensemble est une bipyramide à base triangle équilatéral avec deux types d'angle : 120° et 90°. Les cinq directions ne jouant pas le même rôle, on distingue les positions axiales des positions équatoriales.


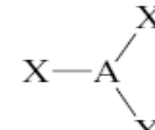
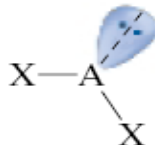

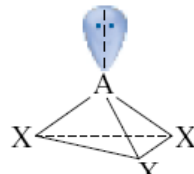
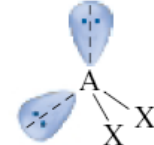
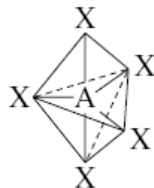
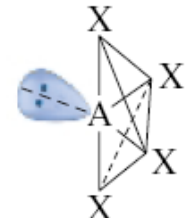
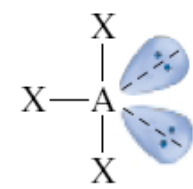
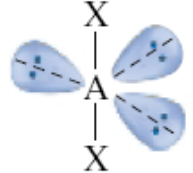
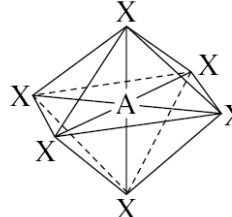
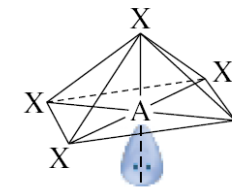
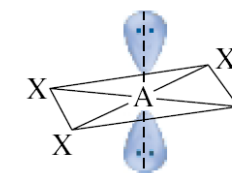


- Molécule du type **AX<sub>6</sub>** : La géométrie de l'ensemble est celle d'un octaèdre régulier les directions font entre elles des angles de 90°.



# Structures du type $AX_n$ et $AX_nE_m$

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

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

# Tableau récapitulatif\_1

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

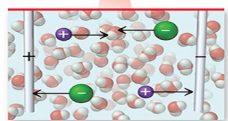
## Tableau récapitulatif\_2

VSEPR code	Géométrie de répulsion	Géométrie moléculaire	Exemple
$AX_5$	Bipyramide à base triangulaire	Bipyramide à base triangulaire	$PCl_5$
$AX_4E1$	Bipyramide à base triangulaire	à bascule	$SF_4$
$AX_3E2$	Bipyramide à base triangulaire	En forme de T	$BrF_3$
$AX_2E3$	Bipyramide à base triangulaire	linéaire	$XeF_2$
$AX_6$	octaèdre	octaèdre	$SF_6$
$AX_5E_1$	octaèdre	Pyramide à base carrée	$BrF_5$
$AX_4E_2$	octaèdre	(plane) carrée	$XeF_4$

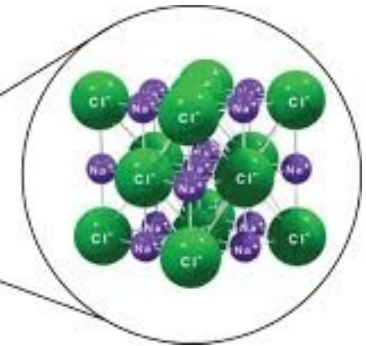
# Propriétés des composés ioniques

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

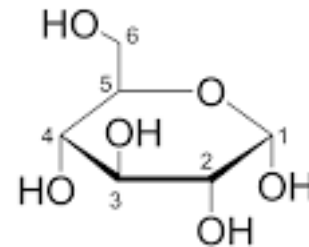
Expérience : conductibilité électrique des solutions



NaCl(aq)



NaCl

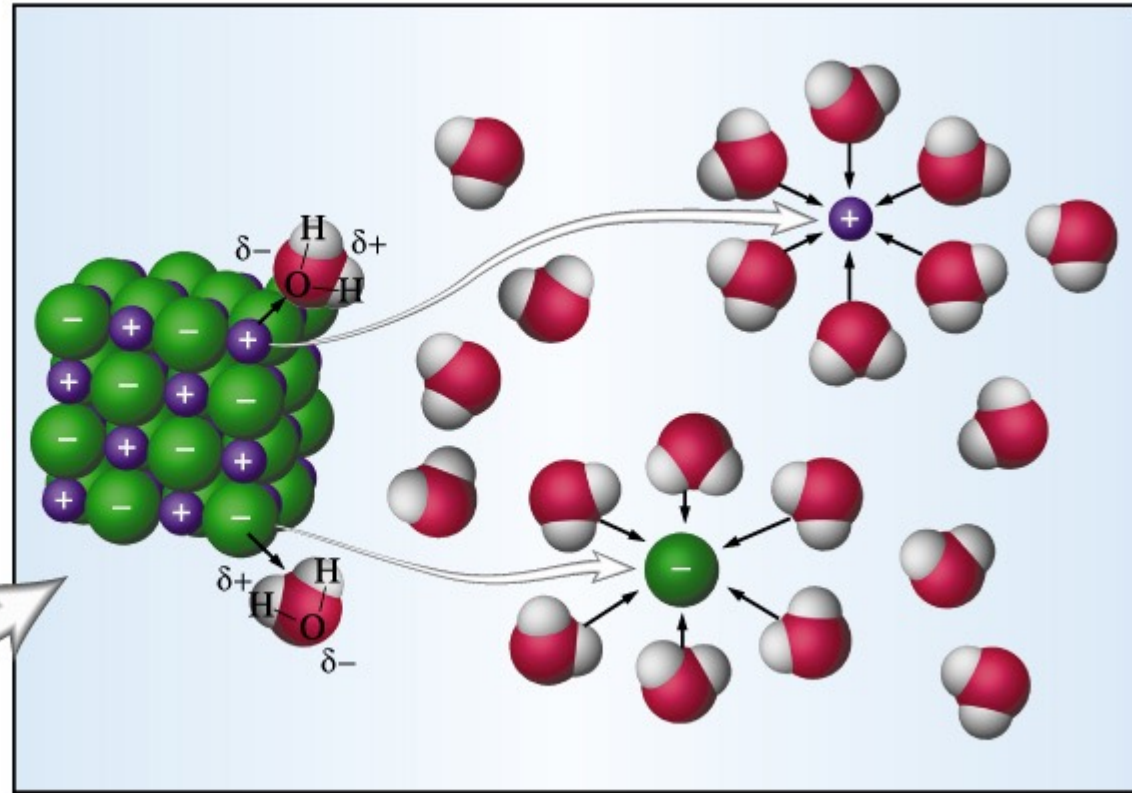


Glucose  
Polaire mais non ionique

Dans les fils, les électrons conduisent le courant. En solution, les électrons sont absents et les porteurs de charge sont les cations et les anions.  
Le sucre ne forme pas d'ions, donc le courant est nul.



Ex. NaCl dans l'eau

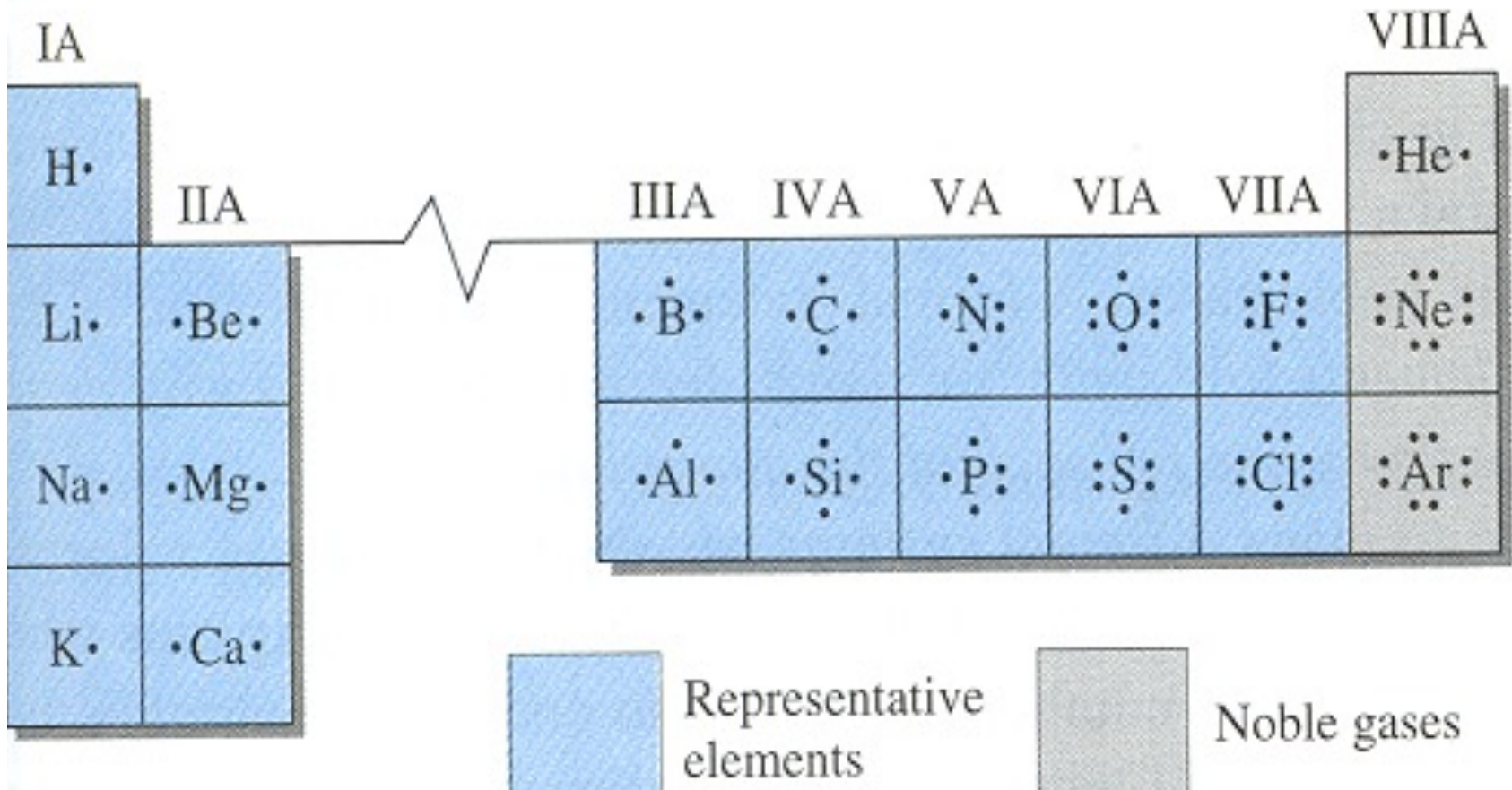


- NaCl solide ne conduit pas l'électricité, pas de charges mobiles
- Dans l'eau, NaCl (s) est en équilibre avec  $\text{Na}^+(\text{aq})$  et  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  qui sont des charges mobiles et qui se déplacent avec le champ électrique

# Représentation de Lewis pour les éléments

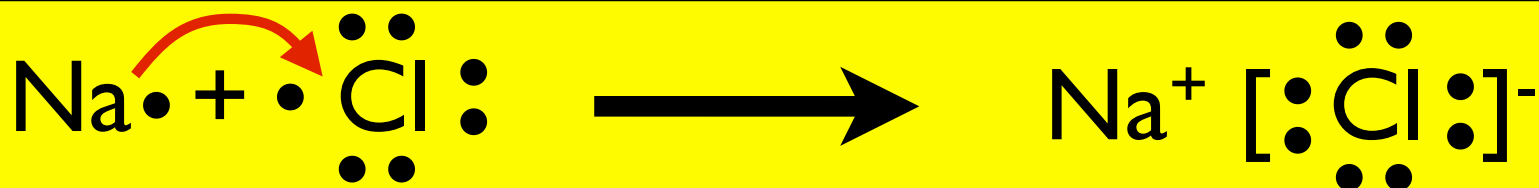
On représente la couche externe, de manière simplifiée, par des points symbolisant les **électrons de valence**. (Les éléments d'une même colonne ont la même structure de Lewis)

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



# Structure de Lewis: Liaison ionique

Grande différence d'électronégativité ( $\Delta EN$ ): passage d'un électron de l'atome le moins électronégatif au plus électronégatif



Electronégativité

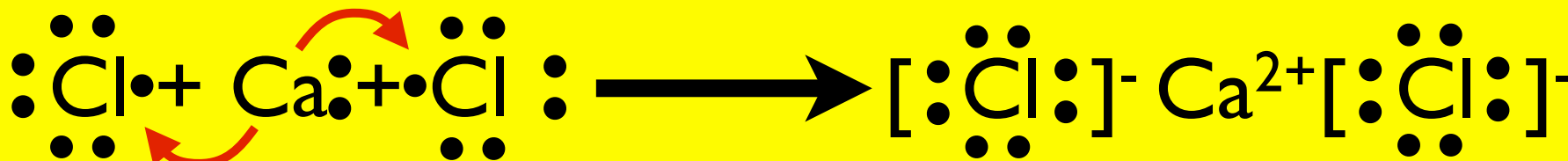
Na: 0.93

Cl: 3.16

$\Delta EN = 2.23$

Na<sup>+</sup> : configuration électronique de Ne

Cl<sup>-</sup> : configuration électronique de Ar



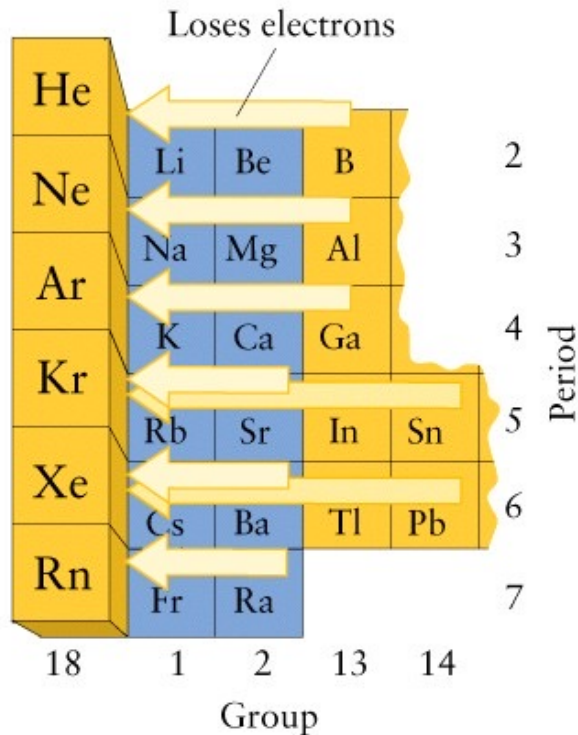
Electronégativité

Ca: 1.0

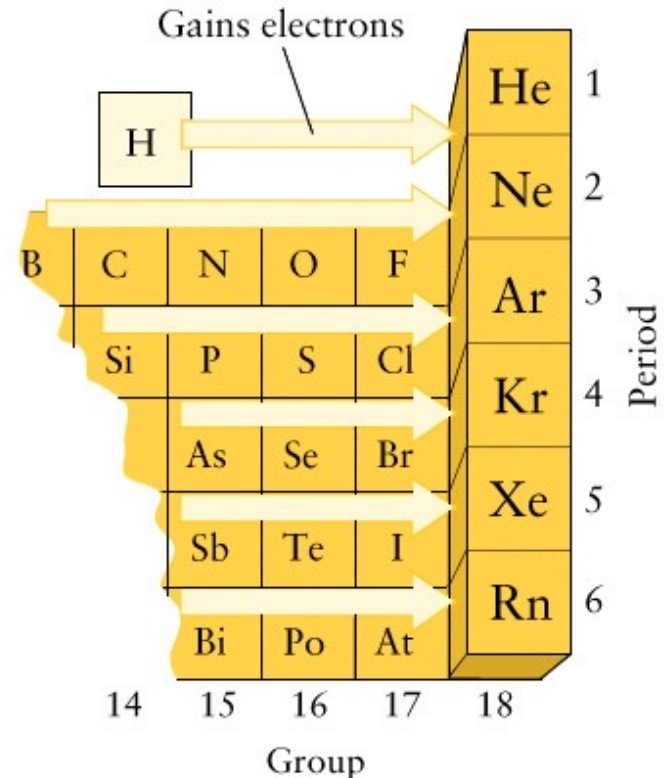
Cl: 3.16

$\Delta EN = 2.16$

# Structure de Lewis: Liaison ionique



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



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

# Question

Soit la molécule  $O_3$  (ozone)

Déterminer la géométrie de répulsion et la géométrie moléculaire

**Géométrie de répulsion**    **Géométrie moléculaire**

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

# Question

Soit la molécule  $\text{ClF}_3$  (trifluorure de chlore)

Déterminer la géométrie de répulsion et la géométrie moléculaire

## Géométrie de répulsion

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

## Géométrie moléculaire

- tétraèdre
- triangulaire
- triangulaire
- forme T

## question?

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

## Théorie: L'hybridation des orbitales atomiques

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

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

# Recouvrement des orbitales

Comment expliquer la formation de liaisons au niveau des orbitales?

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

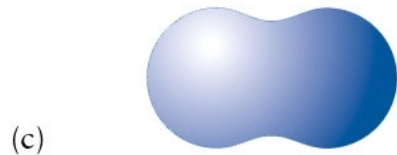
## Formation d'une molécule de H<sub>2</sub>



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



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



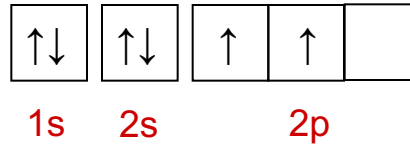
(c) Augmentation de la densité électronique dans la région située entre les 2 noyaux : maintient ensemble les 2 noyaux.

**LES ELECTRONS CELIBATAIRES DES ATOMES PERMETTENT LA FORMATION DE LIAISONS CHIMIQUES**

# Hybridation

Ex : Le cas du méthane, CH<sub>4</sub>

Configuration de C à l'état fondamental :



L'orbitale 2p contient 2 électrons non appariés ▶ on prédit que la molécule d'hydrocarbure la plus simple est CH<sub>2</sub>. Selon les données expérimentales, CH<sub>2</sub> n'est pas stable.

L'hydrocarbure stable le plus simple est CH<sub>4</sub>.

Expérimentalement ▶ CH<sub>4</sub> est de géométrie tétraédrique

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

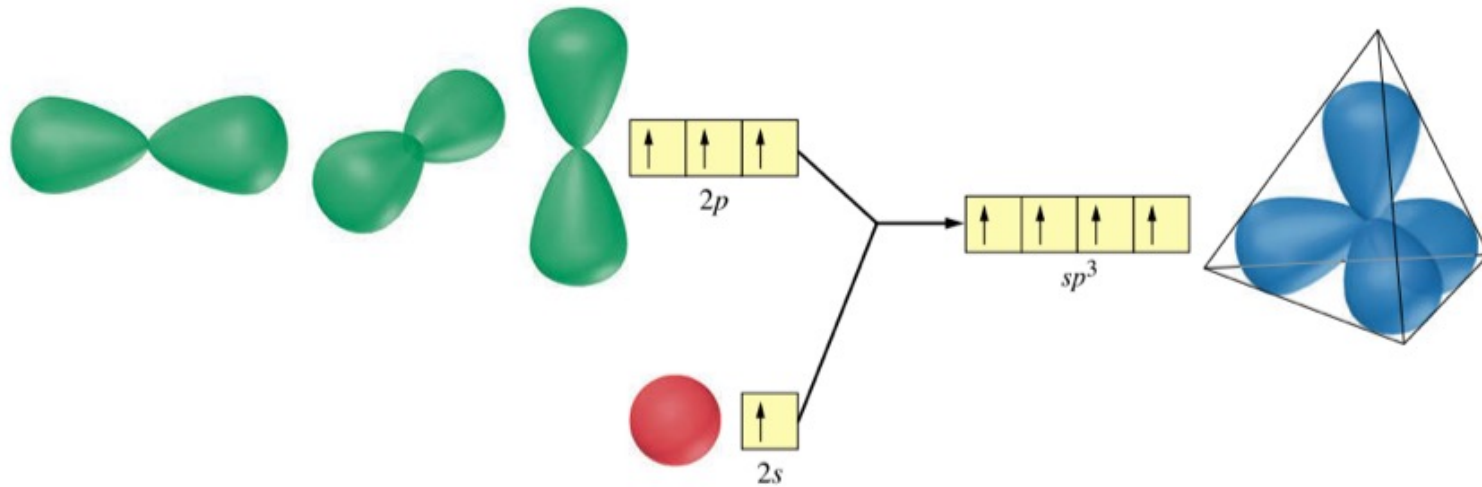
(1) ▶ Il faut donc trouver un état excité du carbone avec 4 électrons non appariés

**Promotion** d'électrons dans des orbitales d'énergie supérieure

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

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

# Hybridation $sp^3$



4 orbitales atomiques  
1 x s; 3 x p

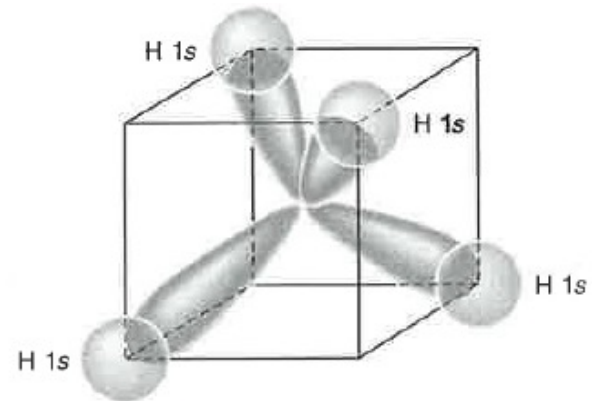
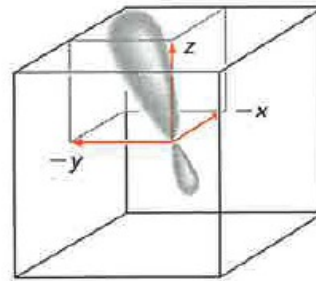
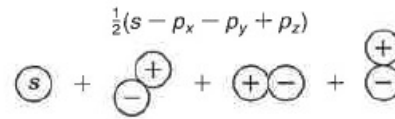
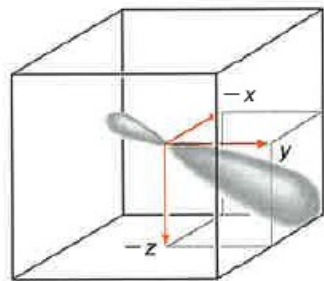
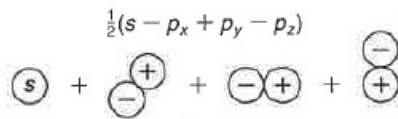
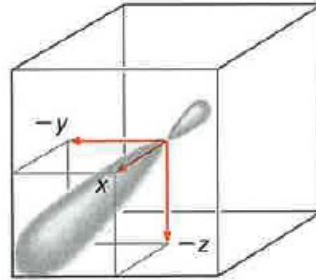
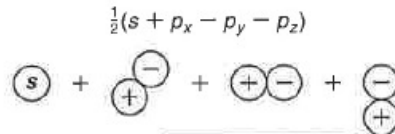
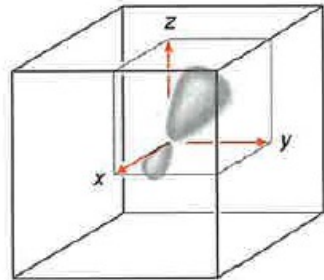
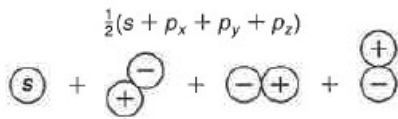


4 orbitales atomiques hybridées  
4 x  $sp^3$

Source: Chimie générale (ERPI)

# Hybridation $sp^3$ - $CH_4$

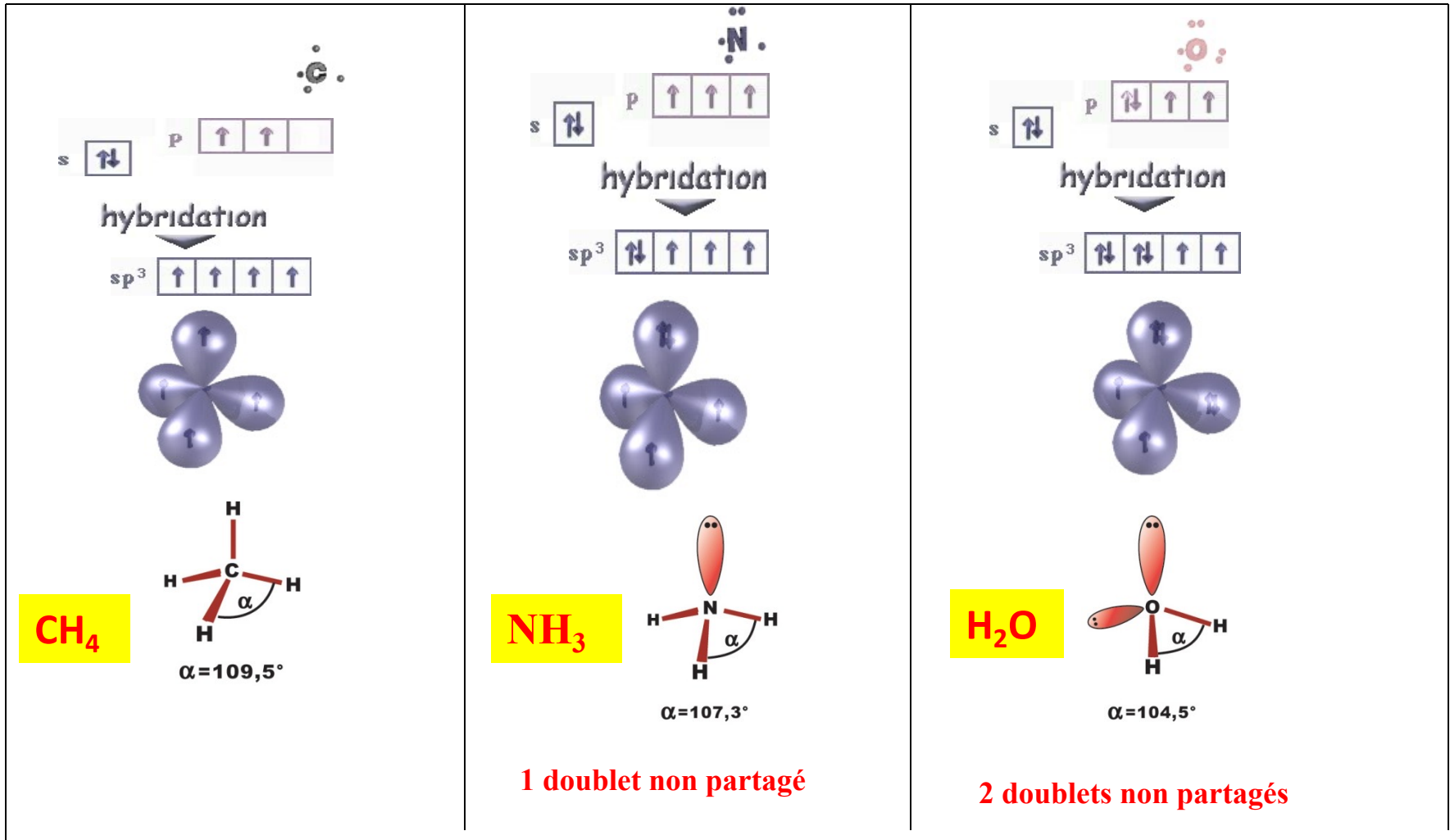
Annexe



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

# L'hybridation ne se limite pas au carbone

$\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ : Hybridation  $sp^3$

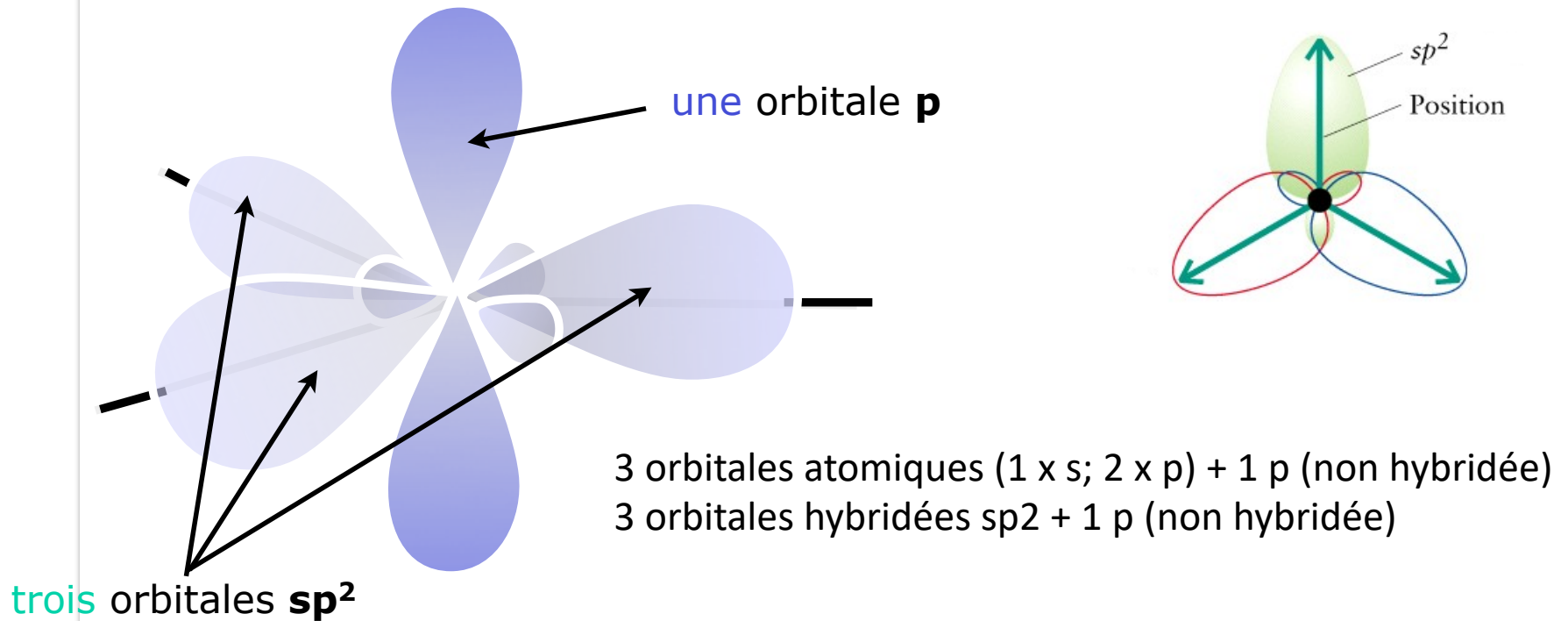
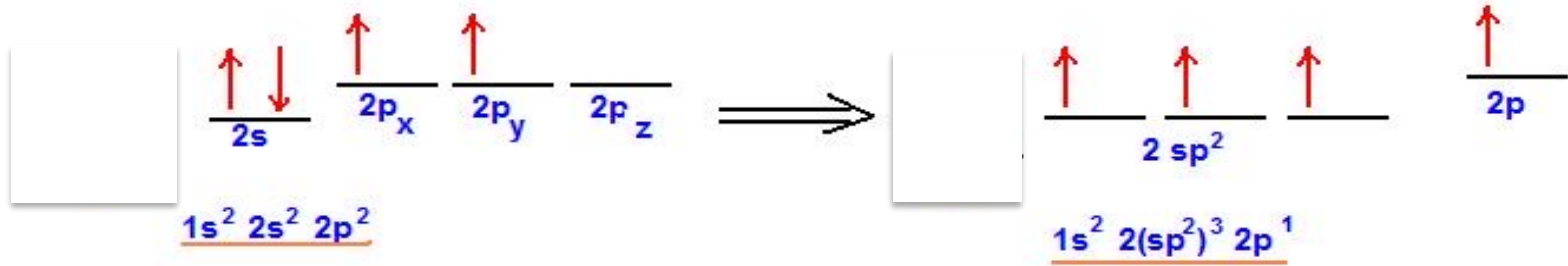


# Lien avec le VSEPR : $AX_nE_m$

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

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

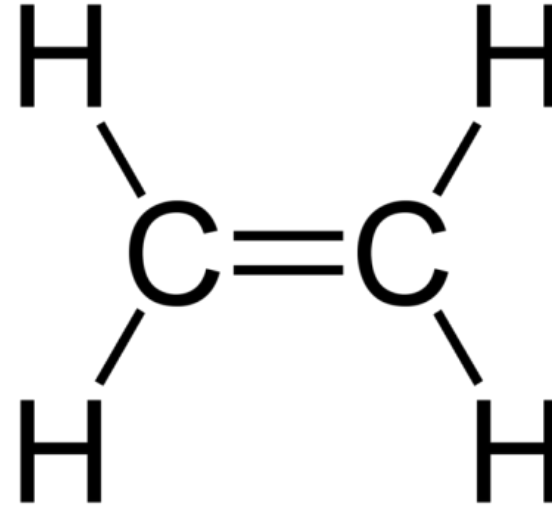
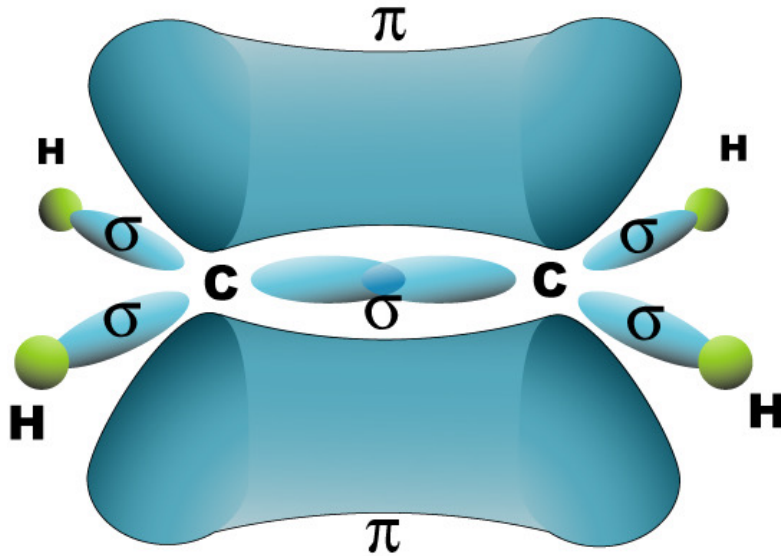
# L'hybridation $sp^2$ du carbone



# La double liaison

L'éthylène

Famille:  $AX_3$



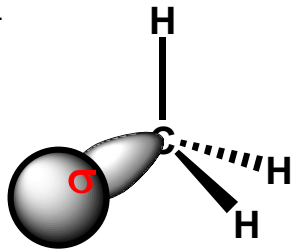
- Hybridation du carbone :  $sp^2$
- Chaque atome de carbone forme 4 liaisons : 3  $\sigma$  (avec orbitales  $sp^2$ ) et 1  $\pi$  (avec orbitale p)
- Les 4 liaisons C-H et la liaison C-C sont dans le même plan (géométrie plane)
- la liaison  $\pi$  supprime la rotation (molécule rigide)

# Liaison $\sigma$ /liaison $\pi$

## Liaison $\sigma$

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

Ex : CH<sub>4</sub>



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

C-C: 344 kJ/mol

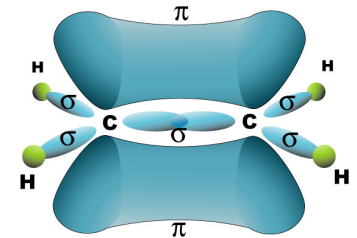
C=C: 614 kJ/mol

C $\equiv$ C: 812 kJ/mol

## Liaison $\pi$

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

Ex : H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>



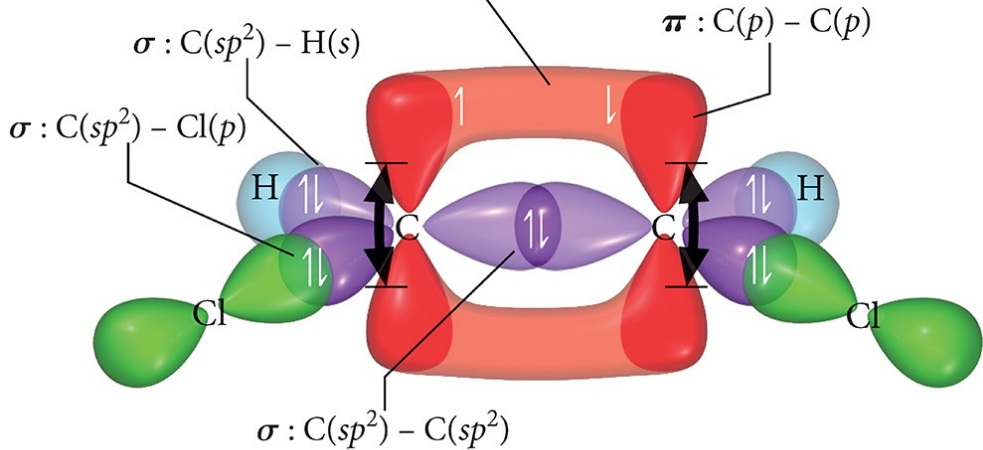
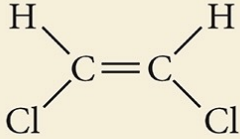
Données expérimentales :

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

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

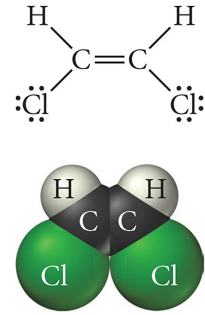
- 2C : liaison  $\sigma$  par recouvrement d'une orbitale hybride  $sp^2$  sur chaque atome
- Les atomes d'H forment des liaisons  $\sigma$  avec les lobes restants des hybrides  $sp^2$
- Les orbitales 2p non hybridées sont dans un plan perpendiculaire et se recouvrent pour former une liaison  $\pi$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

Rotation restreinte  
par la liaison double  
(sigma et pi)

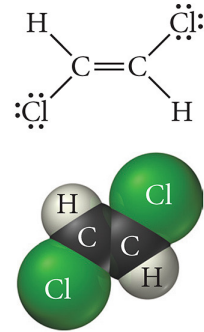


1,2-dichloroéthène

©ERPI, tous droits réservés.



cis-1,2-dichloroéthène



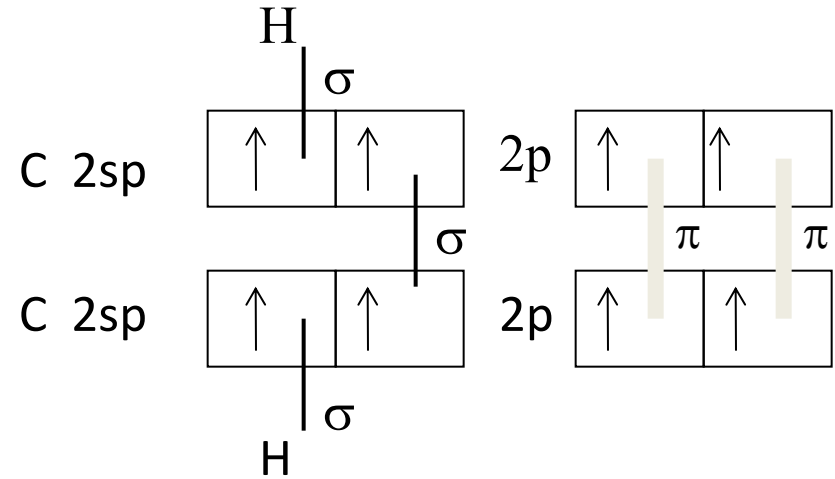
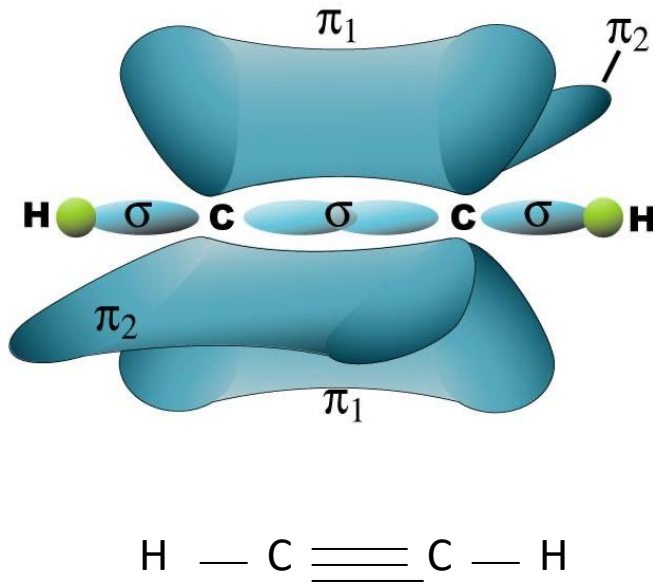
trans-1,2-dichloroéthène

©ERPI, tous droits réservés.

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

# L'hybridation sp et la triple liaison du carbone

Famille: AX<sub>2</sub>



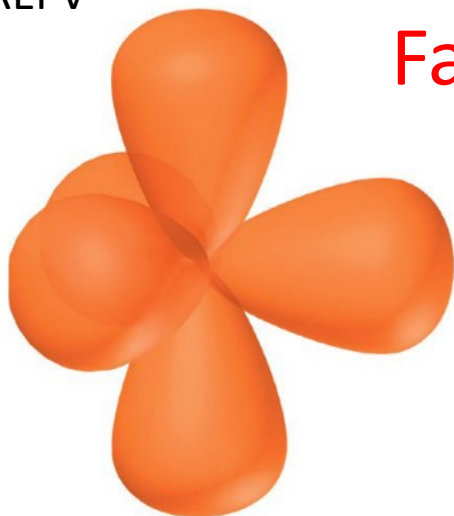
- Hybridation du carbone : sp
- 2 orbitales sp par atome de carbone; 1 liaison (σ) C-H + 1 liaison (σ) C-C
- 2 orbitales p non hybridées , 2 liaisons π
- Molécule linéaire
- Les 2 liaisons π suppriment la rotation (molécule rigide)

# Hybridation pour structures ayant une valence étendue

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

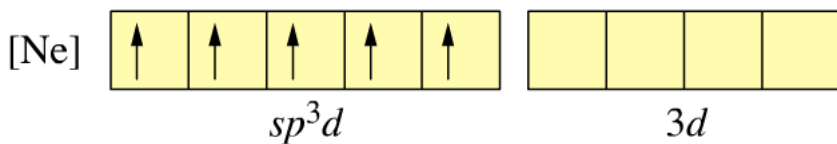
5 liaisons:  
géométrie double pyramide à base triangulaire  
REPV

Famille:  $AX_5$



Orbitales  $sp^3d$

P par exemple dans  $PCl_5$



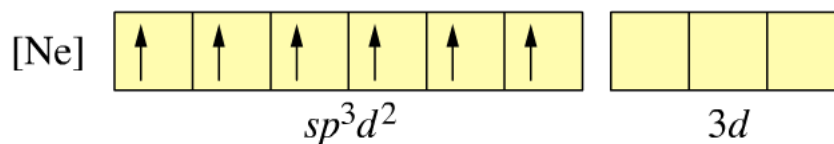
6 liaisons: octaèdre (REPV)

Famille:  
 $AX_6$



Orbitales  $sp^3d^2$

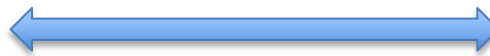
S, par exemple dans  $SF_6$



# LEWIS

# RPEV/VSEPR

# Hybridation



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



VSEPR: n+m



Octet  
Pas respecté  
Hypervalence

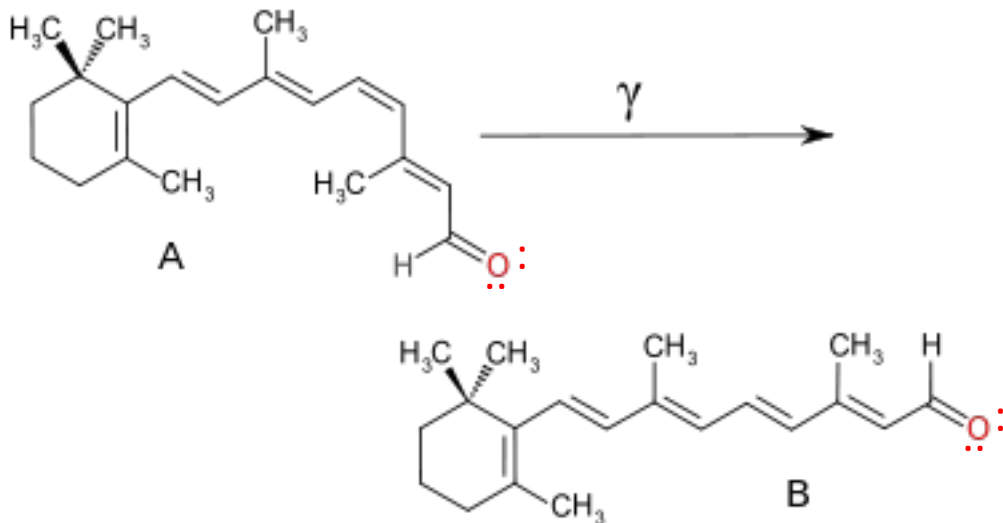
# Hybridation des atomes dans une molécule complexe

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

# Hybridation d'un atome dans une molécule complexe

Règle:

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



Hybridation de l'atome d'oxygène en rouge?

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

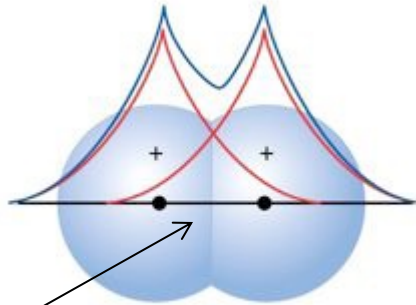
# La théorie des orbitales moléculaires

**Orbitale moléculaire** : Combinaison linéaire d'orbitales atomiques

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

## Molécule d'hydrogène ( $H_2$ )

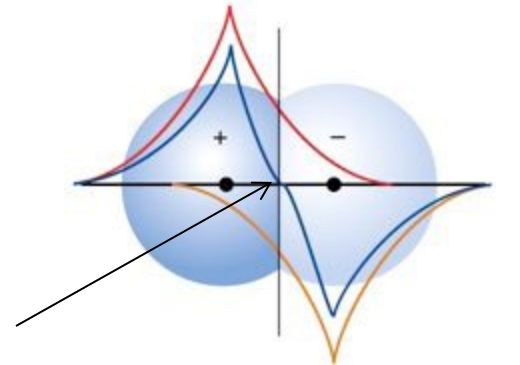
$$\Psi_s = H_a(1s) + H_b(1s)$$



Grande probabilité de présence des électrons

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

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

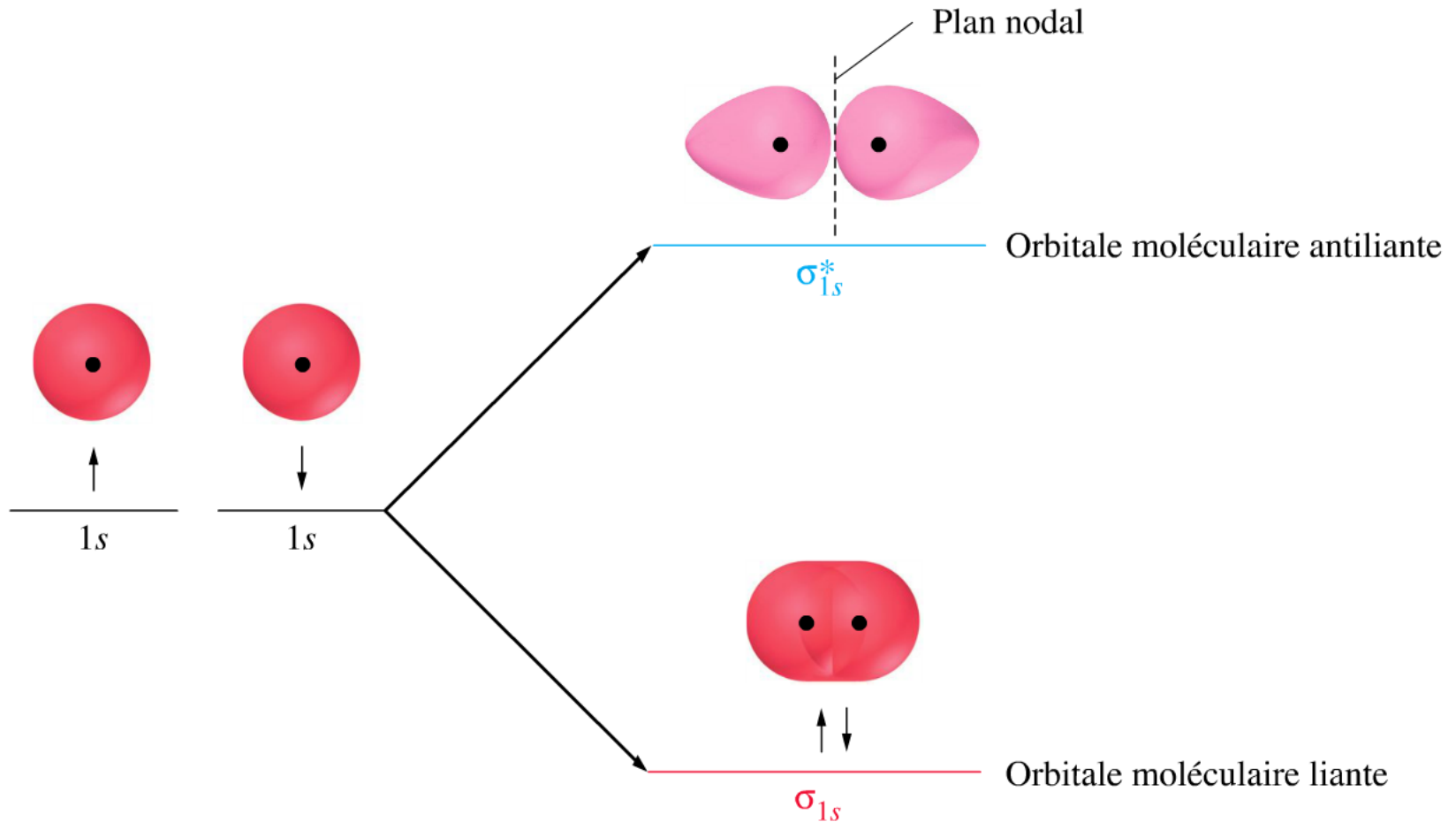


Région d'amplitude diminuée

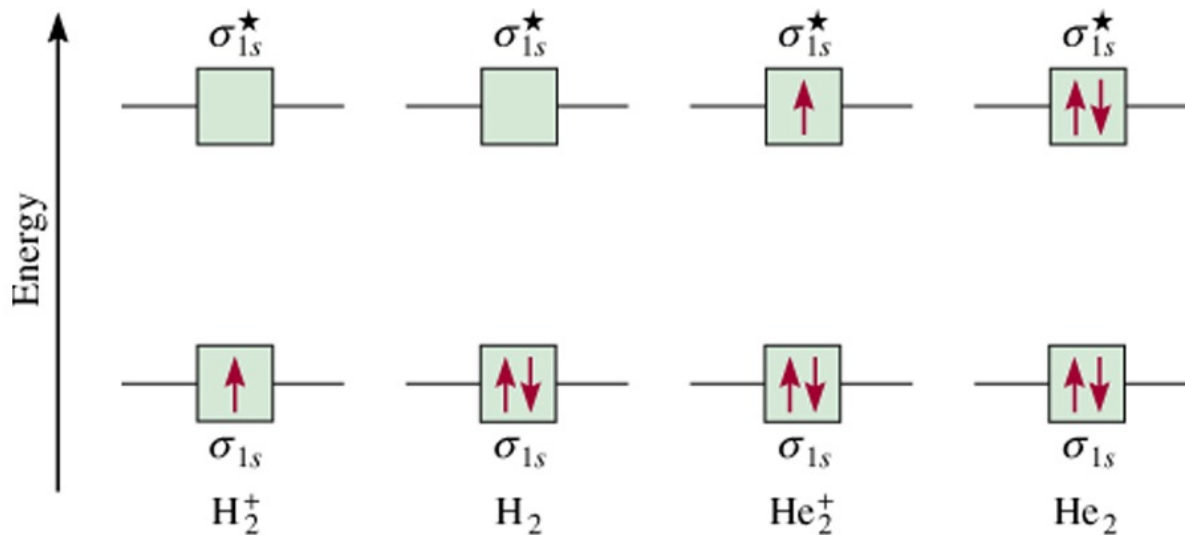
noeud

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

# Orbitales moléculaires de la molécule H<sub>2</sub>



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



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

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

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



# Classification des liaisons intermoléculaires

Tableau 6.4 Types de forces intermoléculaires

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

Dipôles induits  
Dispersion, London

Dipôles permanents

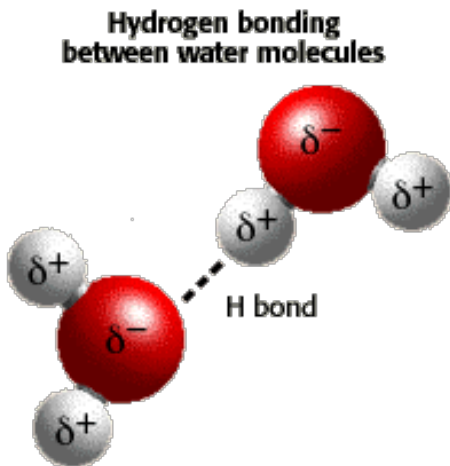
4-40 kJ/mol

5-60 kJ/mol

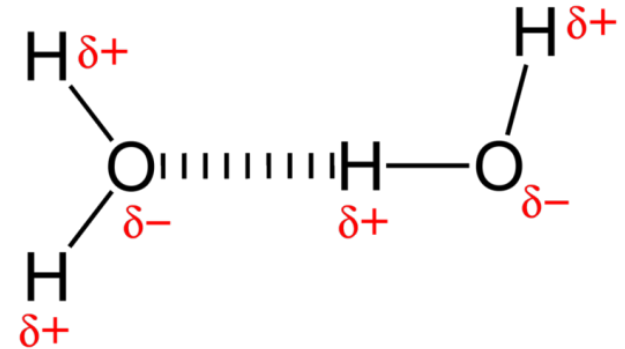
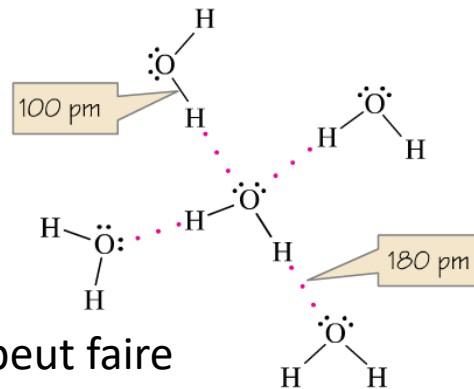
# La liaison hydrogène

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

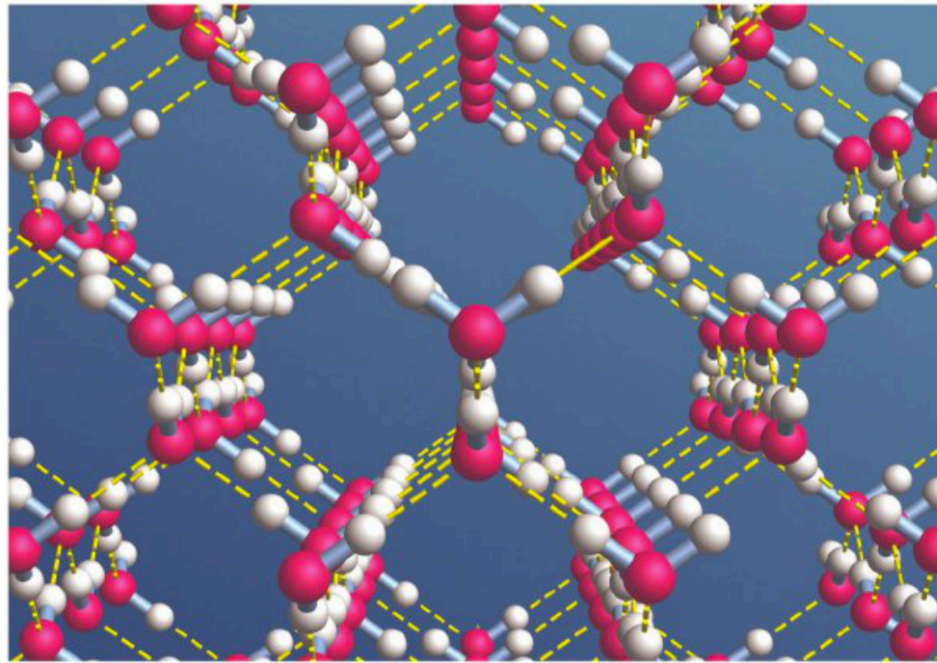
- L'atome d'hydrogène (1 seul électron) est lié avec un atome très électronégatif (charges partielles considérables)
- Un atome avec au moins une paire d'électrons se lie à l'atome d'hydrogène
- Les atomes sont assez petits et peuvent être très proches



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



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

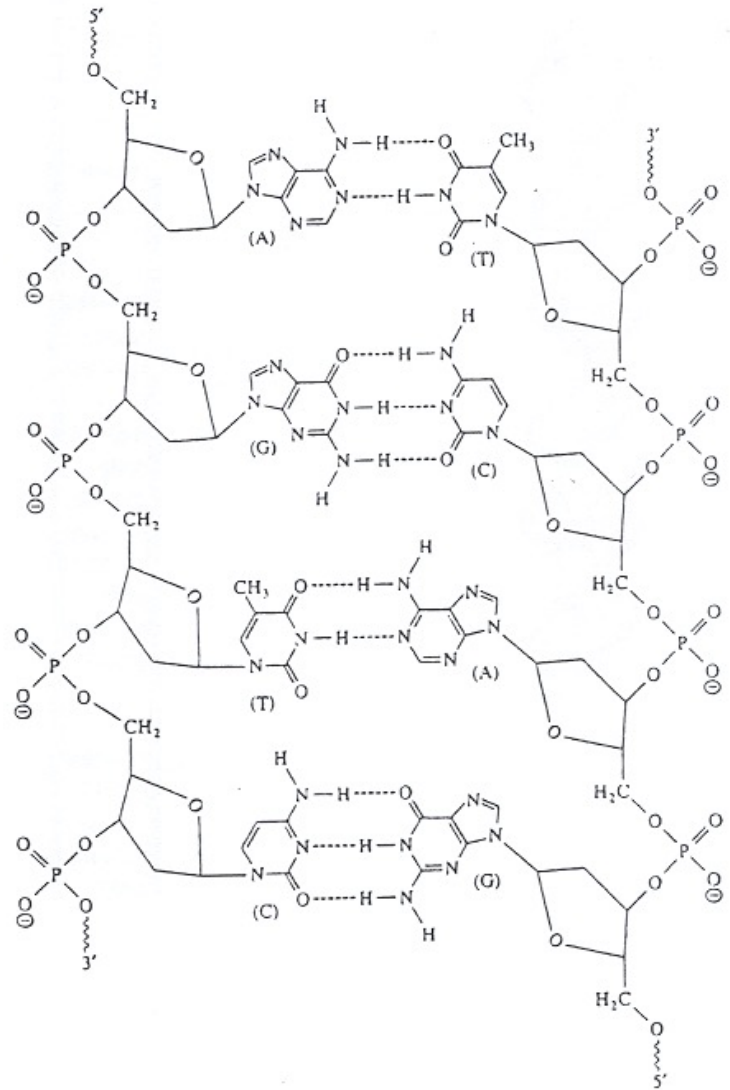


1. Point d'ébullition élevé (sans les ponts hydrogène, toute l'eau serait sous forme gazeuse sur la Terre).
2. Densité plus élevée dans la phase liquide que dans la phase solide  
La structure de la glace est rigide et ouverte. Si la glace fond, des molécules d'eau liquide peuvent pénétrer dans la structure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

# Liaison hydrogène et structure de l'ADN



Liaison hydrogène intermoléculaire



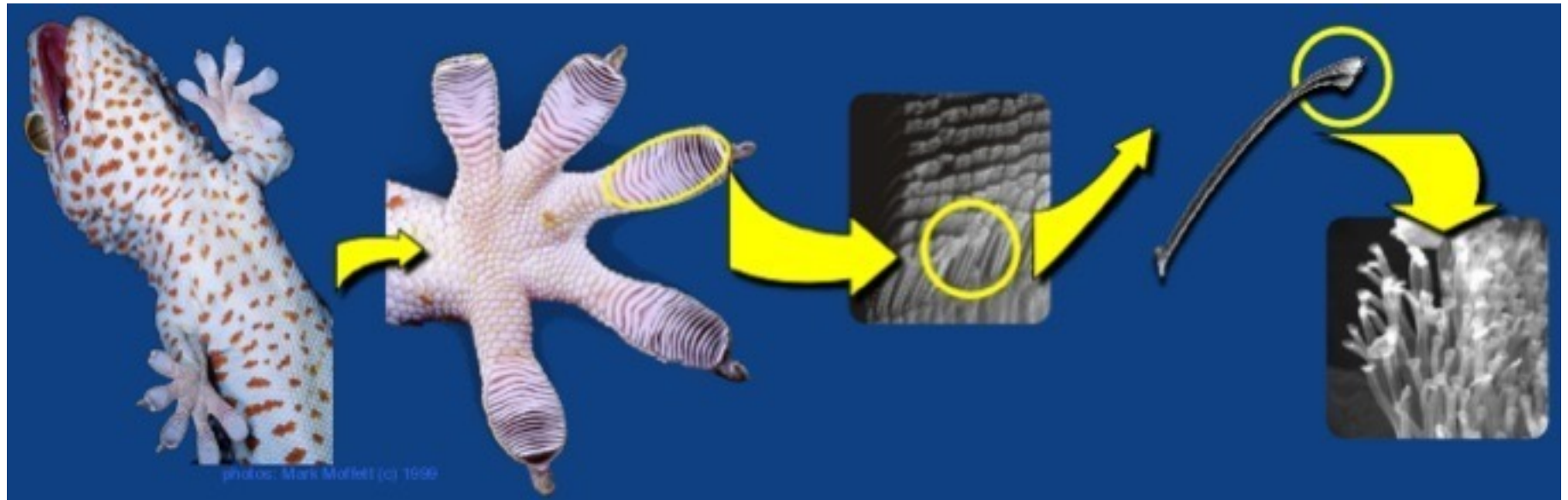
# Application macroscopique des forces de Van der Waals Waals: le gecko

MACRO

MESO

MICRO

NANO



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

Nature 2015, vol 519, S7

