



Lara Myter

# Liaison chimique

Forces, énergie et interactions

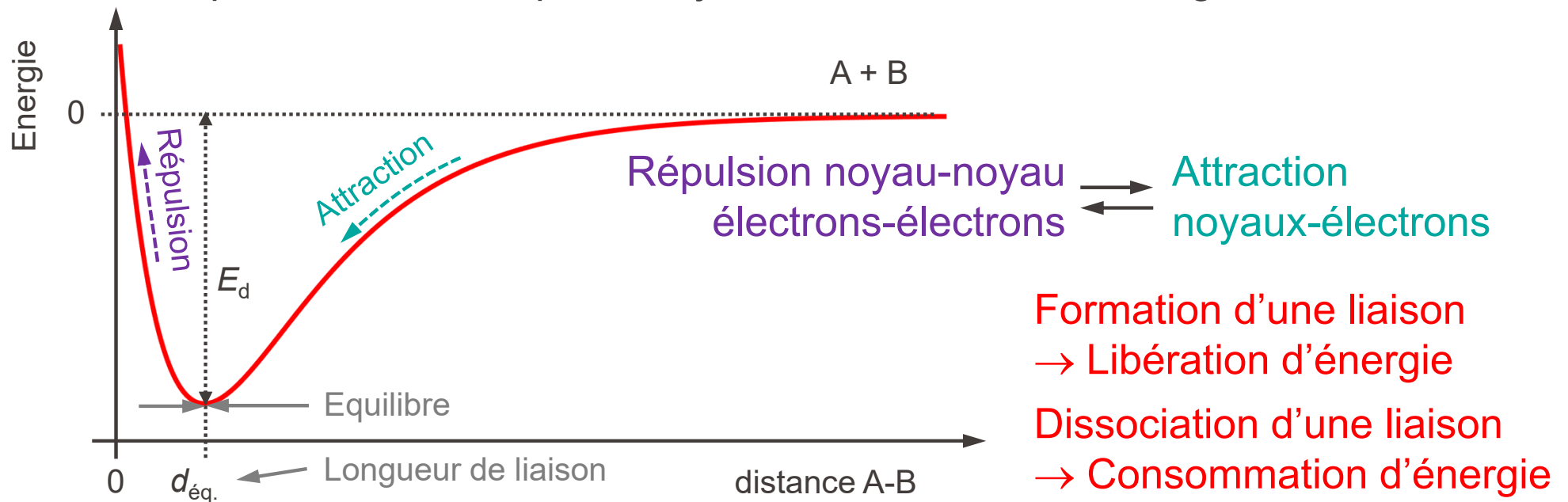
Types de liaison

Structures de Lewis et règle de l'octet

Approche quantique et hybridation

# Liaison chimique

- Force attractive stable entre deux atomes due à des interactions électrostatiques.
- Une liaison chimique se forme si l'arrangement des atomes résultant a une énergie plus faible que la somme des énergies des atomes séparés. Elle correspond toujours à un minimum d'énergie.

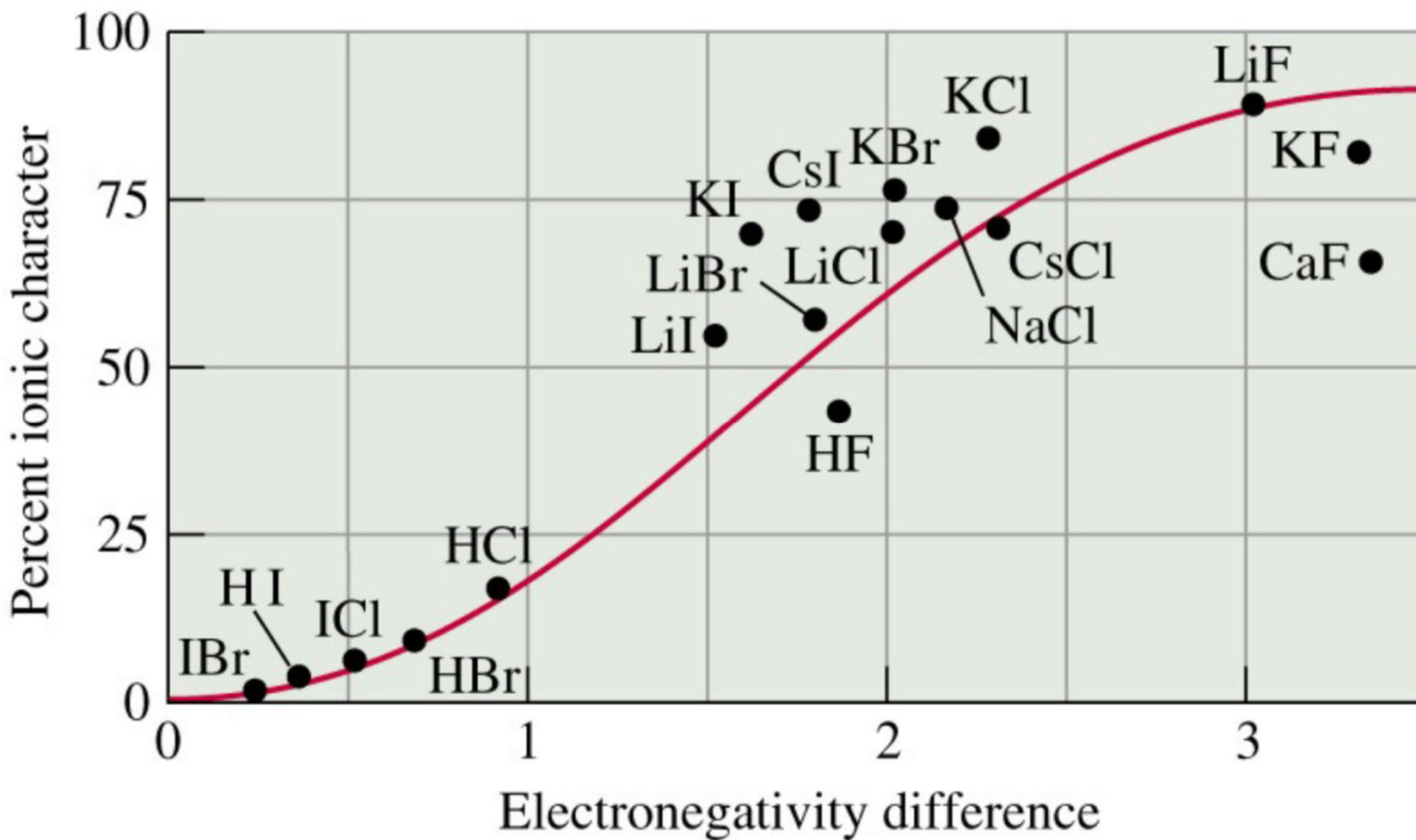


**Les liaisons fortes forment des molécules ou des matériaux, les liaisons faibles structurent la matière.**

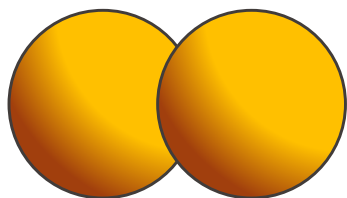
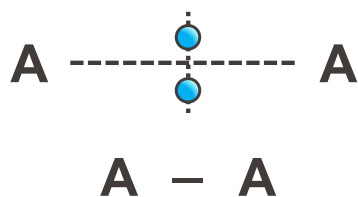
Liaisons fortes :

- **Covalente** : Attraction due au partage d'électrons entre deux atomes.
  - Covalente **apolaire** : Partage d'électrons entre deux atomes de même électronégativité, par ex. O<sub>2</sub>.
  - Covalente **polaire** : Partage d'électron entre deux atomes d'électronégativité différente, par ex. H<sub>2</sub>O.
- **Ionique** : Attraction entre deux ions de charges opposées (grande différence d'électronégativité  $\Delta\chi > 1,7$ ).
- **Métallique** : Attraction due au partage d'électrons de valence entre tous les atomes du métal (électronégativité faible). Ces électrons libres permettent la conductivité électrique.

# Caractère ionique vs covalent

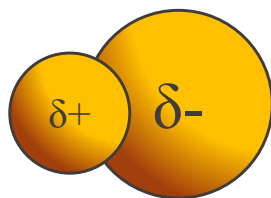
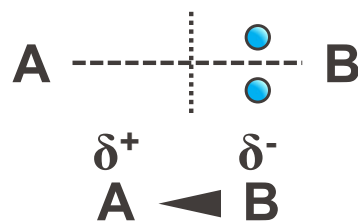


# Caractère ionique vs covalent



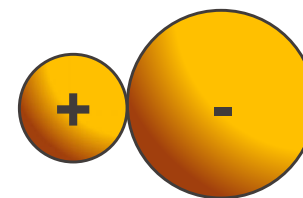
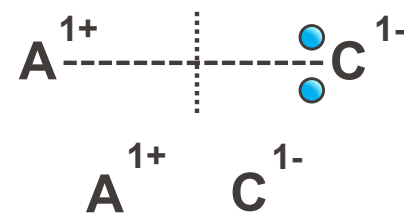
$$\Delta\chi = 0$$

	$\Delta\chi$
$F_2$	0
$N_2$	0
$S_8$	0
$H_2$	0



$$0 < \Delta\chi < \sim 1,7$$

	$\Delta\chi$
$H_2O$	1,4
$CO_2$	1,0
$NH_3$	0,9
$CH_4$	0,4



$$\Delta\chi > \sim 1,7$$

	$\Delta\chi$
$Cs_2Cl$	2,3
$NaCl$	2,1
$CaCl_2$	2,0
$MgF_2$	2,8

0

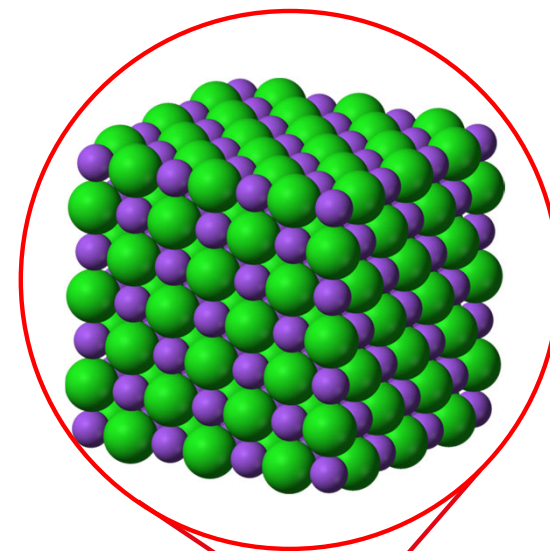
1,6

1,7

3,3

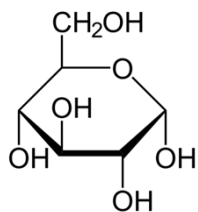
# Propriétés des composés ioniques

- 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.

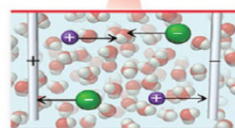


Dans les fils, les électrons de valence conduisent le courant. En solution, le courant (flux de charges électriques) passe par les cations et les anions qui sont des porteurs de charge.

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



Glucose : polaire  
mais non-ionique

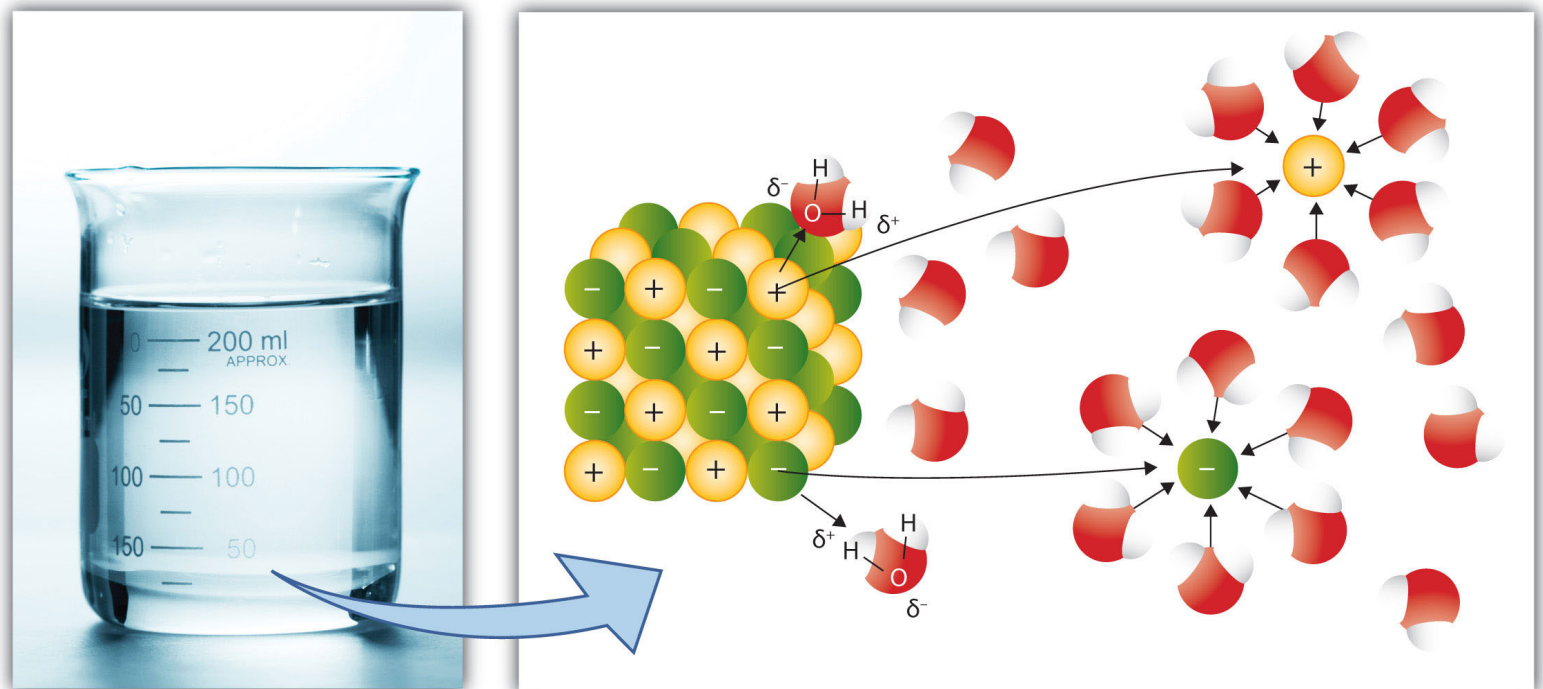


NaCl(aq)



# Propriétés des composés ioniques

- 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.



## Liaisons polaires et non-polaires

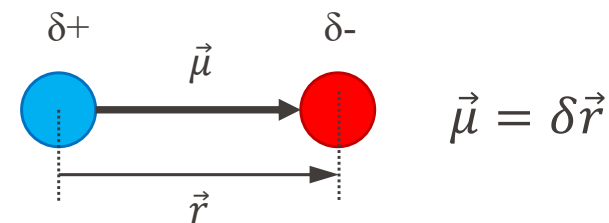
- La force électroattractrice d'un atome engagé dans une liaison est quantifiée par son **électronégativité**. L'atome ayant la plus grande électronégativité a tendance à tirer les électrons liants vers lui. La densité électronique est donc déplacée du milieu de la liaison vers l'atome le plus électronégatif, ce qui fait apparaître une charge partielle  $\delta+$  et  $\delta-$  sur les atomes liés.
- La séparation de deux charges opposées crée un dipôle caractérisé par un moment dipolaire  $\mu$ .

### Charges partielles

$\delta+$  = atome le moins électronégatif

$\delta-$  = atome le plus électronégatif

### Moment dipolaire



⚠ *Convention chimie + → -  
(inverse physique)*

# Liaisons covalentes

## Liaisons polaires et non-polaires

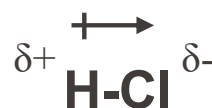
- Exemples

**Cl-Cl**

$$\Delta\chi = 0$$

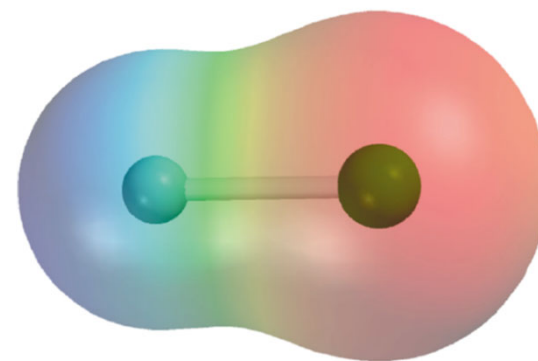
Non-polaire

$$\vec{\mu} = 0$$



$$\Delta\chi = 3,16 - 2,2 = 0,96$$

Polaire



### Moment dipolaire HCl

$$\vec{\mu} = \delta \vec{r} \text{ [C m]} = 1,03 \text{ Debye}$$

$$1 \text{ D} = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$$

Longueur liaison = 1,275 Å    Charge élémentaire  $e = \sim 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$

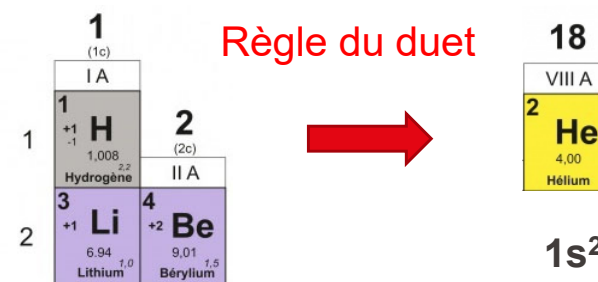
$$\Rightarrow \delta = \frac{1,03 \times 3,34 \cdot 10^{-30}}{1,275 \times 10^{-10}} \cong 2,7 \times 10^{-20} \text{ C}$$

$$\Rightarrow \frac{\delta}{e} = \frac{2,7 \times 10^{-20}}{1,6 \times 10^{-19}} \cong 0,17 \quad \sim 17\% \text{ de charge sur H et Cl}$$

# Théorie de Lewis

## Gilbert N. Lewis (1916)

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



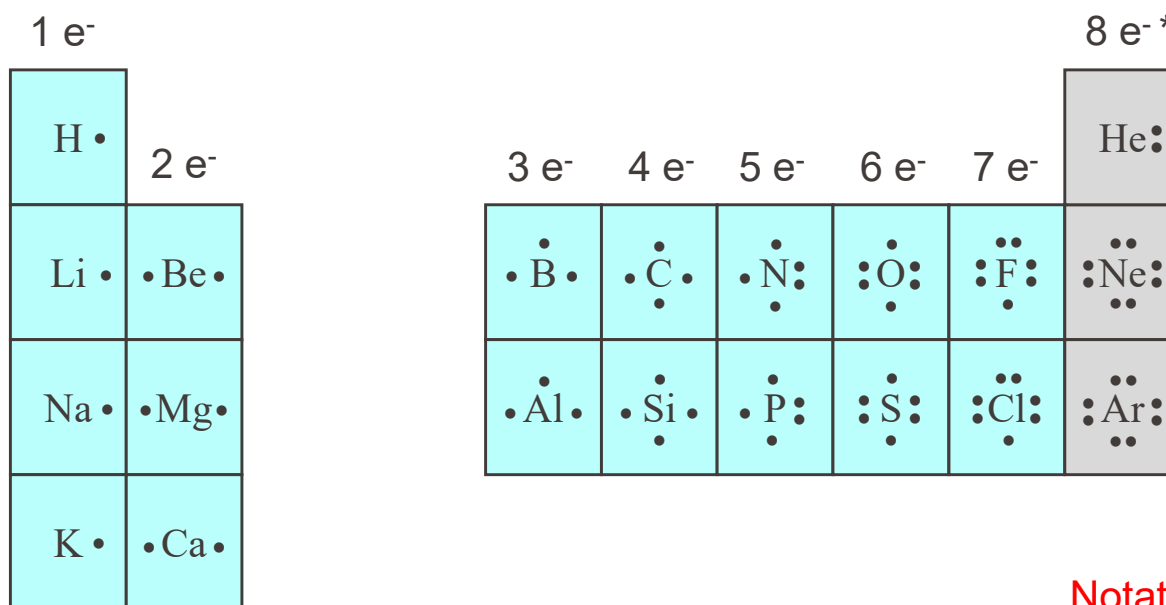
### Règle de l'octet

Autres éléments  
(sauf métaux  
de transition)

Autres gaz  
nobles  
 $ns^2np^6$

# 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**.

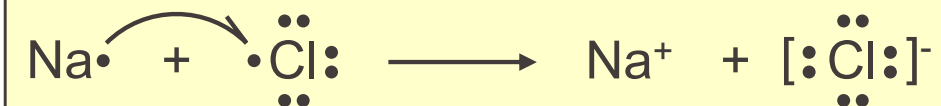


\*Exception He, 1s<sup>2</sup>

Notation doublets •• / —

# Structure de Lewis: Liaison ionique

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



Electronégativité

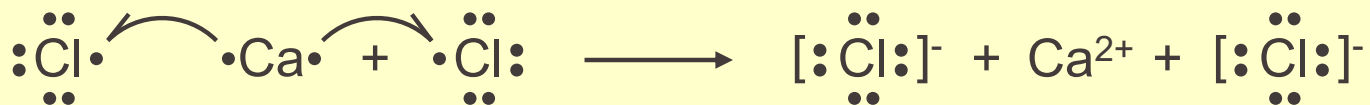
Na : 0,93

Cl : 3,16

$\Delta\chi = 2,23$

$\text{Na}^+$  : configuration électronique de Ne

$\text{Cl}^-$  : configuration électronique de Ar



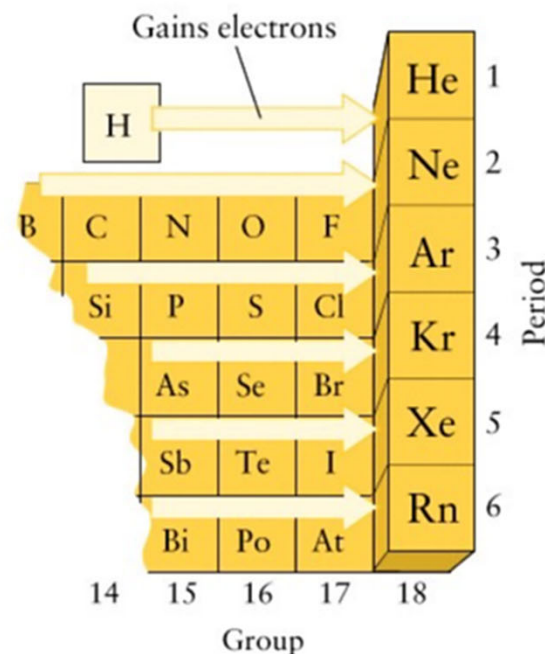
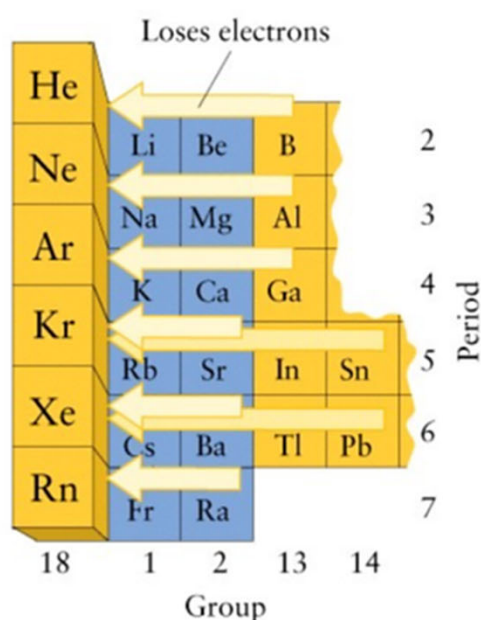
Electronégativité

Ca : 1,0

Cl : 3,16

$\Delta\chi = 2,16$

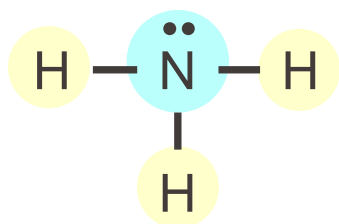
# Structure de Lewis: Liaison ionique



- 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.

# Structure de Lewis: Liaison covalente

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



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



Atome périphérique : lié seulement à un autre atome

# EXEMPLE 1 : la molécule d'azote N<sub>2</sub>

	Électrons utilisés/ électrons disponibles	
<b>1. Dénumbrer les électrons de valence de tous les atomes de la molécule: 2 x 5 = 10</b>	0	10
<b>2. Dessiner le squelette de la molécule en reliant les atomes les uns aux autres;</b>	N — N	2 8
<b>3. Compléter les octets des atomes</b>	$\begin{array}{c} \text{—} \\   \text{N} - \text{N}   \\ \text{—} \end{array}$	14 -4
<b>4. Si le nombre d'électrons disponibles est insuffisant, introduire des liaisons multiples.</b>		
<i>Double liaison</i>	$\begin{array}{c}   \text{N} = \text{N}   \\ \text{—} \quad \text{—} \end{array}$	12 -2
<i>Triple liaison</i>	$\begin{array}{c}   \text{N} \equiv \text{N}   \\ \text{—} \quad \text{—} \end{array}$	10 0

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

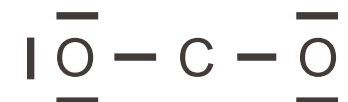
# EXEMPLE 2 : la molécule de CO<sub>2</sub>

1. Dénombrer les électrons de valence de tous les atomes de la molécule:  $4 + 2 \times 6 = 16$

2. Dessiner le squelette de la molécule en reliant les atomes les uns aux autres;  
**l'atome le moins électronégatif occupe généralement la place centrale;**



3. Compléter les octets des atomes liés à l'atome central; 16 e-



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

4 e<sup>-</sup> nécessaires pour octet sur C  
 0 e<sup>-</sup> disponible  
 ⇒ 2 liaisons supplémentaires

5. Si le nombre d'électrons disponibles est insuffisant pour que l'atome central atteigne l'octet, introduire des liaisons multiples.



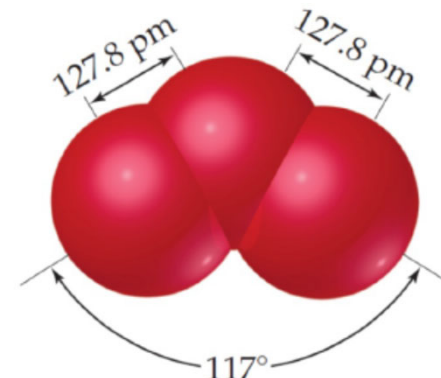
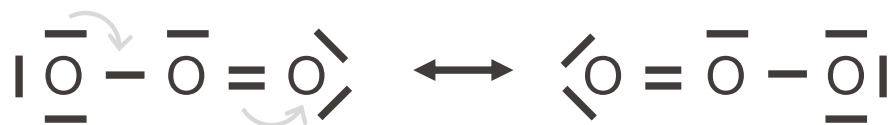
# Structure de résonance : exemple l'ozone

- Structure de Lewis de  $O_3$  (ozone)  $3 \times 6 = 18 e^-$  de valence



20 électrons pour compléter les octets, 18 disponibles  $\Rightarrow$  FAUX

1 liaison double



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

# Charge formelle d'un atome dans la structure de Lewis

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

Charge formelle : Charge d'un atome si toutes les liaisons sont partagées équitablement entre chaque atome (liaisons cassées de manière homolytique).

Exemple: Charges formelles de C et O dans CO (monoxyde de carbone):

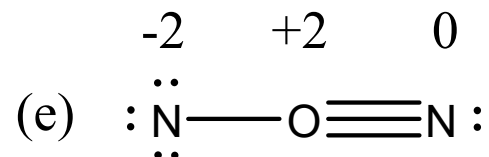
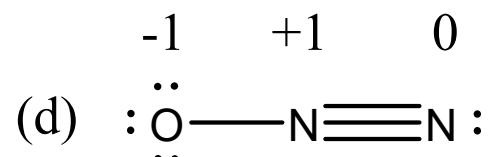
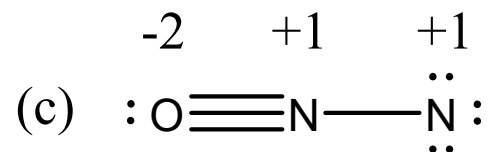
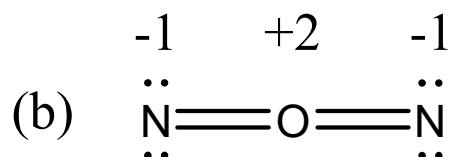
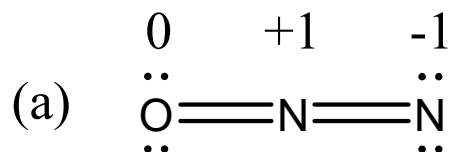


$$\text{CF}(\text{C}) = 4 - 2 - \frac{1}{2} \cdot 6 = -1$$

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

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

# Charge formelle : Exemples N<sub>2</sub>O (gaz hilarant)



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

Degré d'oxydation (ou nombre d'oxydation) : Charge d'un atome si toutes les liaisons étaient ioniques. Les 2 électrons d'une liaison vont sur l'atome le plus électronégatif. Les 2 électrons d'une liaison avec un atome identique ( $\Delta\chi = 0$ ) sont partagés équitablement entre les 2 atomes (1 électron sur chaque atome).

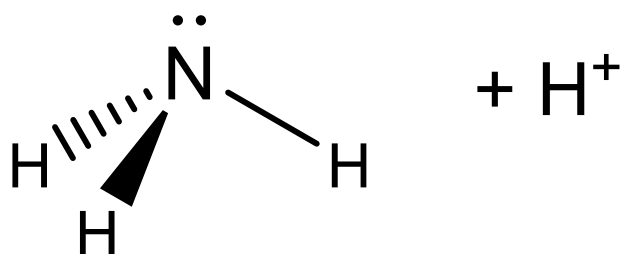
Exemple: Degré d'oxydation de C et O dans CO (monoxyde de carbone):



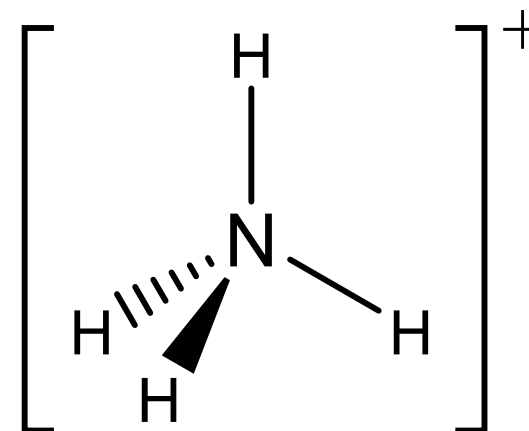
$$\text{do}(\text{C}) = 4 - 2 = +2$$

$$\text{do}(\text{O}) = 6 - 8 = -2$$

*La somme des degrés d'oxydation (charge totale) équivaut à la charge réelle de la molécule.*

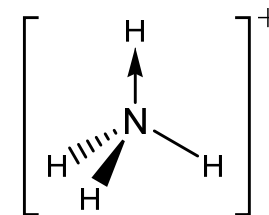


Charge formelle N : 0  
 Nombre d'oxydation N : -3



Charge formelle N : +1  
 Nombre d'oxydation N : -3

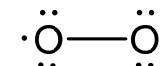
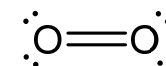
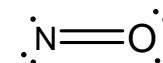
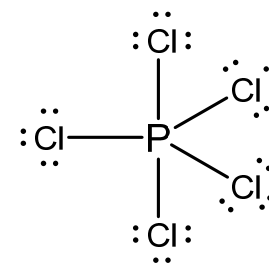
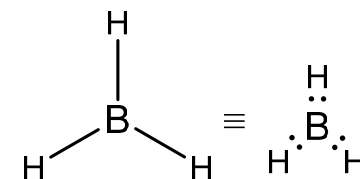
*Liaisons datives parfois notées avec une flèche.*



# EPFL Représentation de Lewis (limites de validité)

22

- Description empirique. Couplée avec la théorie (VSEPR), elle permet une représentation géométrique de la forme de la molécule une estimation de sa polarité et de sa réactivité chimique.
1. La règle de l'octet (ou doublet (H, He, Li, Be)) ne s'applique pas à tous les éléments/molécules
    - Hypovalence (généralement B, Al)  $\text{BH}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$
    - Hypervalence:  $\text{SF}_6$ ,  $\text{PCl}_5$  et métaux de transition (utilisation des orbitales d)
    - Les molécules comportant un nombre impair d'électrons de valence (impossible d'avoir un octet complet pour chaque atome).
    - Les radicaux comme NO (11 électrons de valence)
  2. Certaines propriétés comme le paramagnétisme doivent être décrites à partir d'une représentation plus précise des électrons dans les couches de valence (notion du spin).



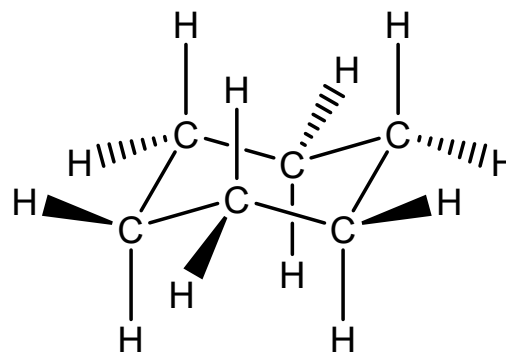
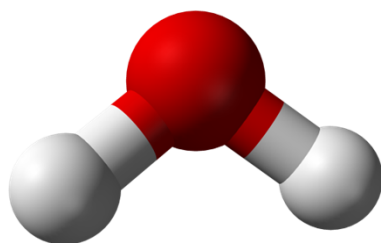
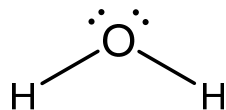
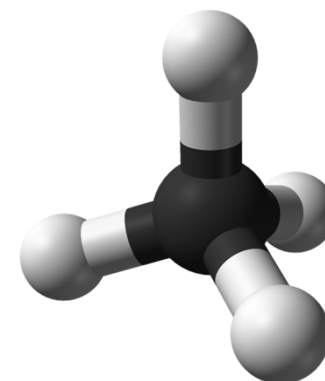
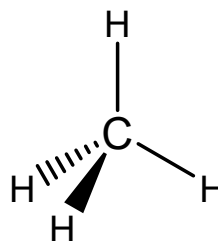
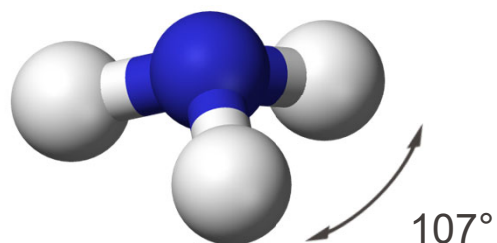
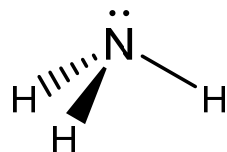
biradical

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

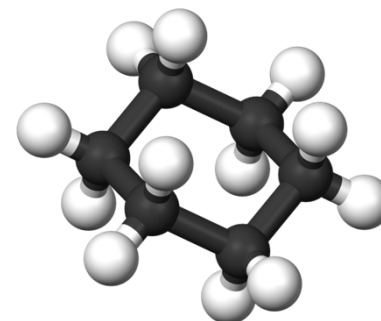
1. Identification de paires d'électrons libres
2. Identification de liaisons multiples
3. Détection de structures de résonance

# EPFL Structures de Lewis et géométries moléculaires

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



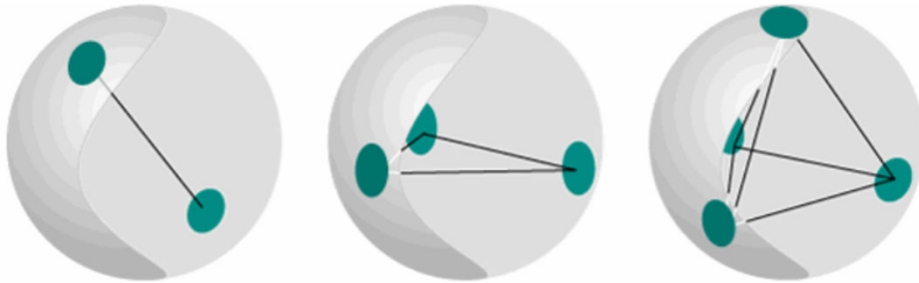
Cyclohexane,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$



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

## Modèle RPEV (Répulsion des Paires d'Electrons de Valence)

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



A : atome central

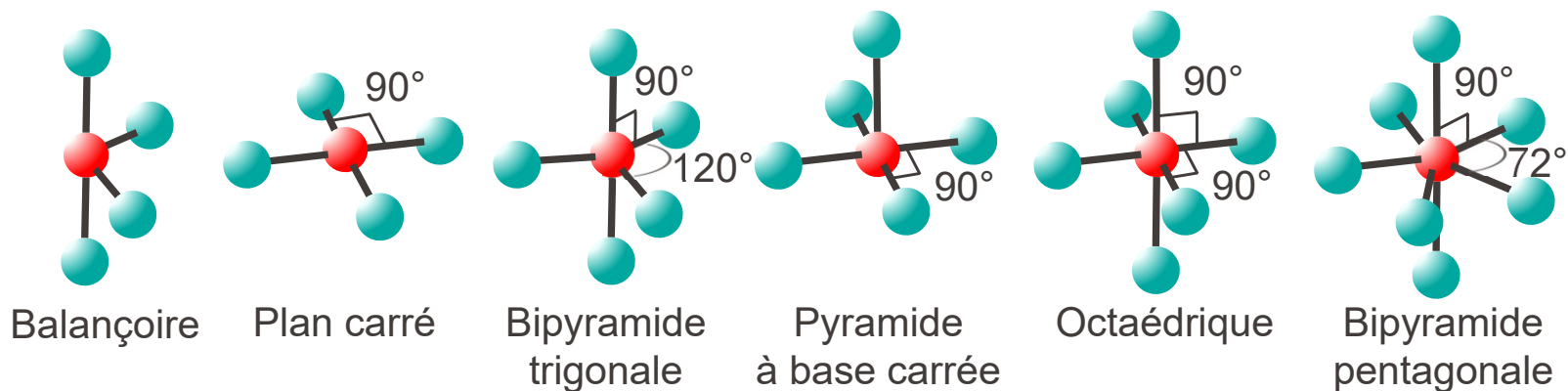
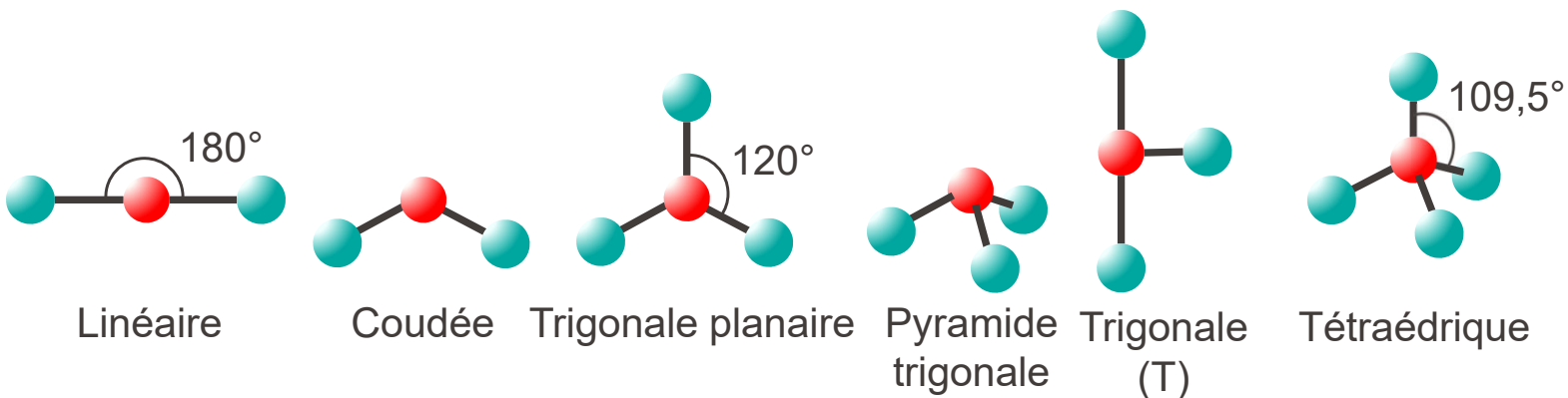
$n$  : nombre d'atomes liés à l'atome central

$m$  : nombre de doublets libres de l'atome central

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

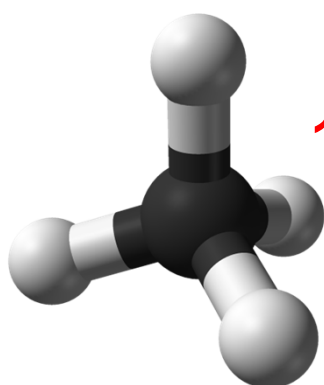
# Structure des molécules

- Géométrie de molécules simples



# Molécule de type AX<sub>4</sub>: structure tétraédrique

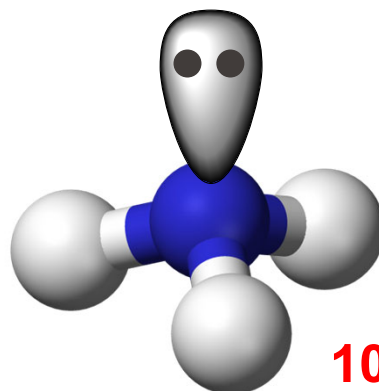
Les paires d'électrons non liants participent aussi à la **description électronique** (géométrie de répulsion) d'une molécule, mais sont ignorées lorsque l'on décrit sa forme.



109,5°

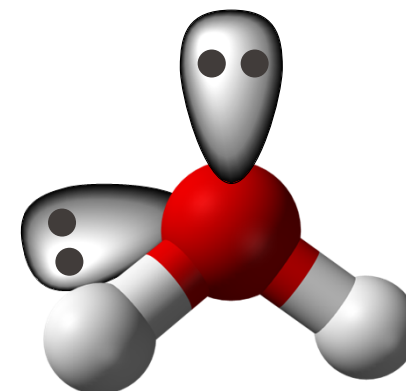
Géométrie de répulsion : tétraédrique  
Géométrie de la molécule:

CH<sub>4</sub> (tétraédrique)



107,3°

NH<sub>3</sub> (pyramidale)



104,4°

H<sub>2</sub>O (coudée)

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

**EPFL****Lewis****RPEV****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	PCI <sub>5</sub> <i>Octet pas respecté</i>	↑ sp <sup>3</sup> d
6	6		octaédrique	octaédrique	SF <sub>6</sub> <i>Hypervalence</i>	↓ sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>
<i>n + m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>				

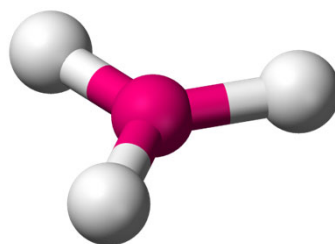
# Géométrie des molécules - 1

- Molécule du type  $AX_2$  : L'énergie de répulsion est minimale entre deux paires électroniques lorsqu'elles se situent à  $180^\circ$ . La géométrie de l'ensemble est linéaire.

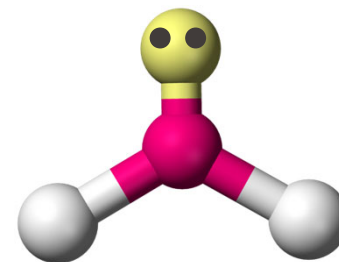
 $AX_2$ 

Linéaire ( $\alpha = 180^\circ$ )  
Hybridation  $sp$  ( $BiF_2$ )

- Molécule du type  $AX_3$  : L'énergie de répulsion est minimale entre trois paires électroniques lorsqu'elles se situent à  $120^\circ$  dans un même plan. La géométrie de l'ensemble est plane triangulaire.

 $AX_3$ 

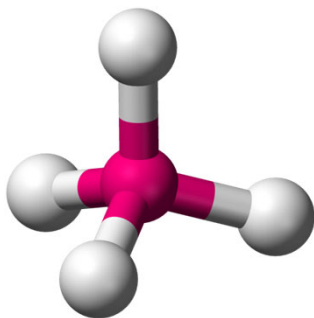
Plane triangulaire ( $\alpha = 120^\circ$ )  
Hybridation  $sp^2$  ( $BF_3$ )

 $AX_2E$ 

# Géométrie des molécules - 2

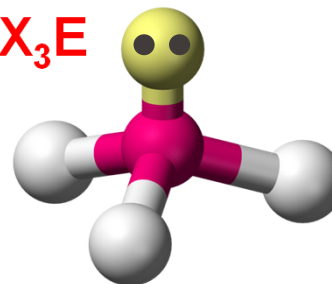
- Molécule du type  $AX_4$  : La géométrie de l'ensemble de quatre paires électroniques de liaison est le tétraèdre régulier, la molécule est tétraédrique avec un angle théorique de  $109,28^\circ$ .

$AX_4$

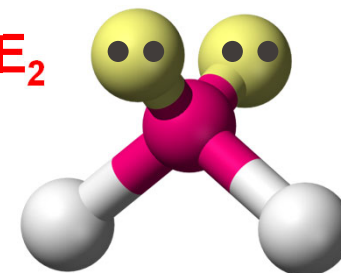


Tétraédrique ( $\alpha = 109,28^\circ$ )  
Hybridation  $sp^3$  ( $CH_4$ )

$AX_3E$

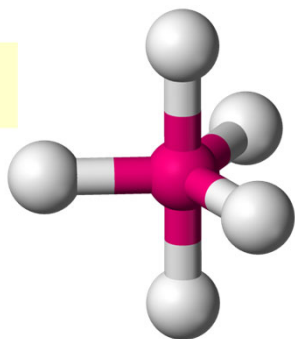


$AX_2E_2$

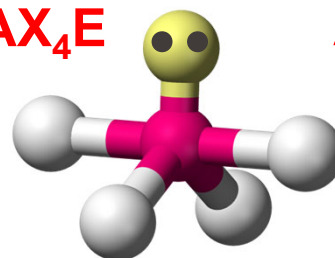
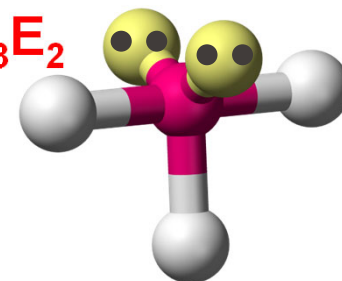
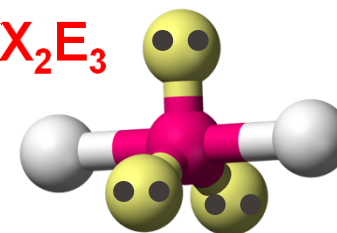


# Géométrie des molécules - 3

- Molécule du type  $AX_5$  : La géométrie de l'ensemble est une bipyramide à base triangle équilatéral avec deux types d'angle :  $120^\circ$  et  $90^\circ$ . Les cinq directions ne jouant pas le même rôle, on distingue les positions axiales des positions équatoriales.

 **$AX_5$** 

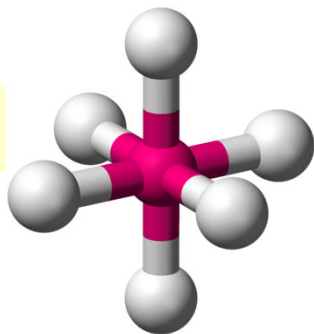
Bipyramidale ( $\alpha_1=120^\circ$  ;  $\alpha_2=90^\circ$ )  
Hybridation  $sp^3d$  (PF<sub>5</sub>)

 **$AX_4E$**  **$AX_3E_2$**  **$AX_2E_3$** 

# Géométrie des molécules - 4

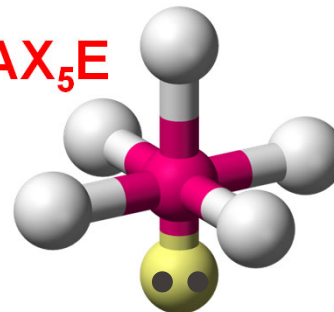
- Molécule du type  $AX_6$  : La géométrie de l'ensemble est celle d'un octaèdre régulier les directions font entre elles des angles de  $90^\circ$ .

$AX_6$

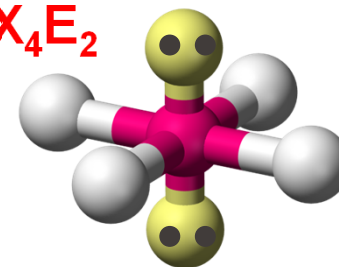


Octaédrique ( $\alpha = 90^\circ$ )  
Hybridation  $sp^3d^2$  ( $SF_6$ )

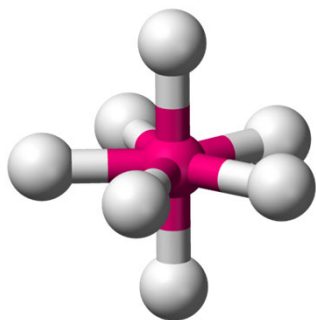
$AX_5E$



$AX_4E_2$

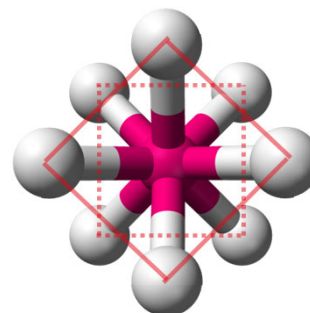


$AX_7$



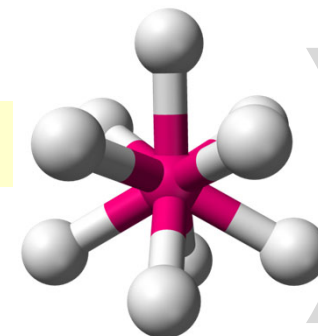
$IF_7$   
( $\alpha = 72^\circ$  &  $90^\circ$ )

$AX_8$



*antiprisme carré*

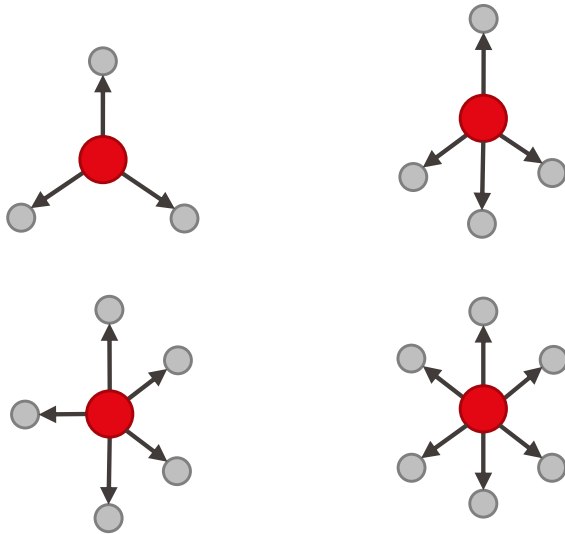
$AX_9$



*prisme trigonal tricappé*

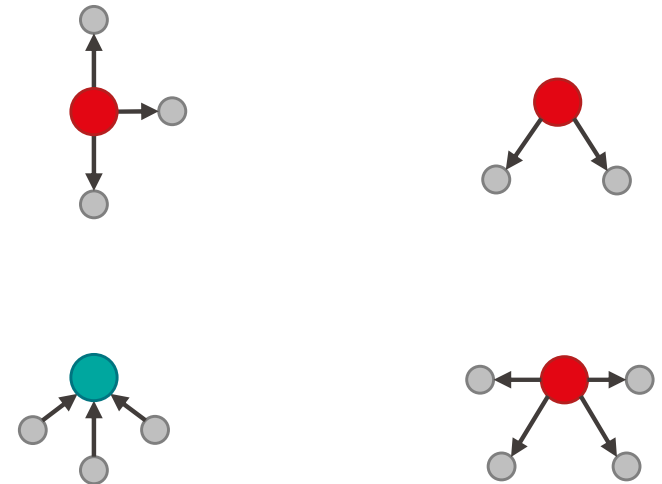
## Non-polarité des molécules symétriques

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



## Polarité des molécules asymétriques

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

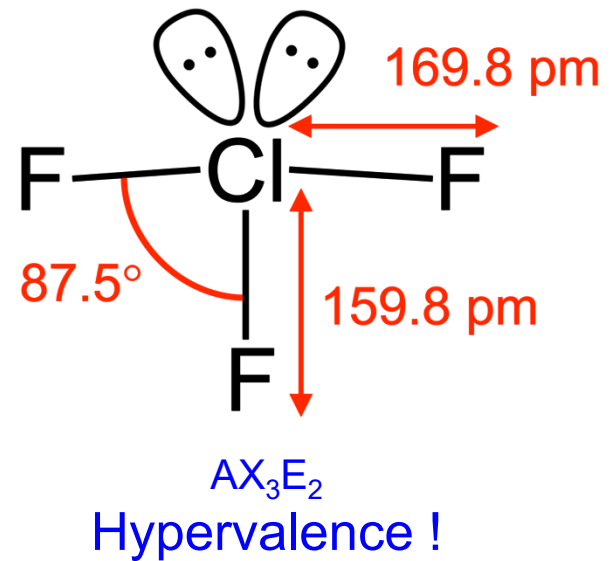
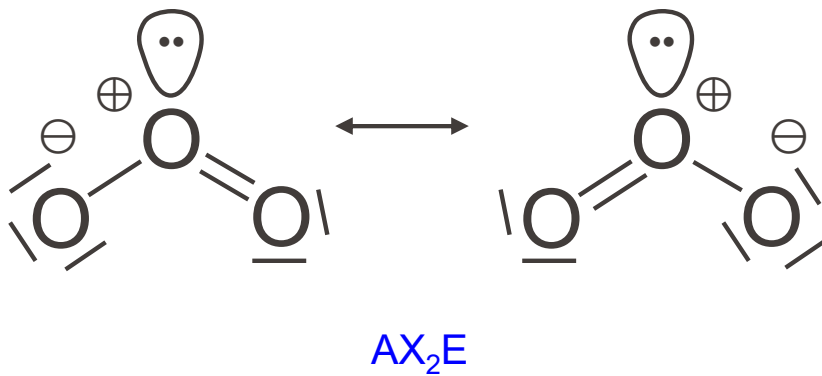


# Question

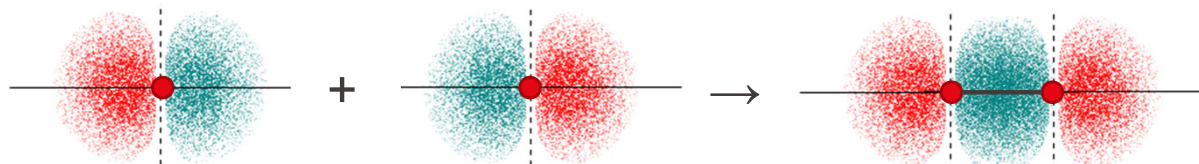
- Figure de répulsion et géométrie moléculaire de l'ozone ( $O_3$ ) et du trifluorure de chlore ( $ClF_3$ ) ?

# Question

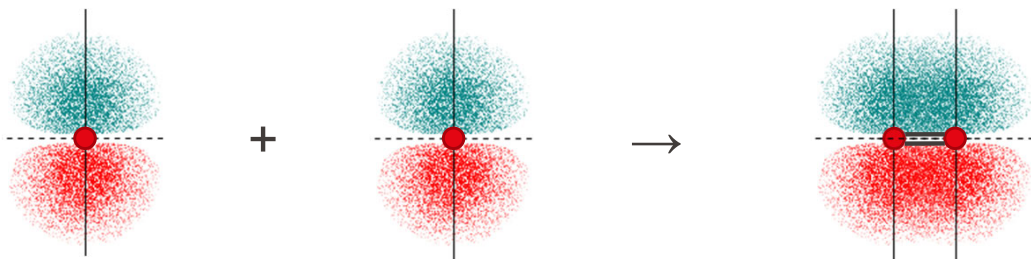
- Figure de répulsion et géométrie moléculaire de l'ozone ( $O_3$ ) et du trifluorure de chlore ( $ClF_3$ ) ?



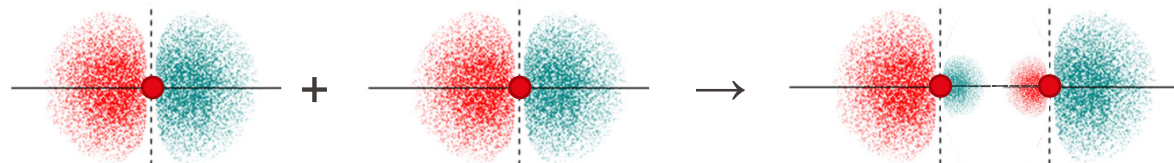
# Recouvrement d'orbitales



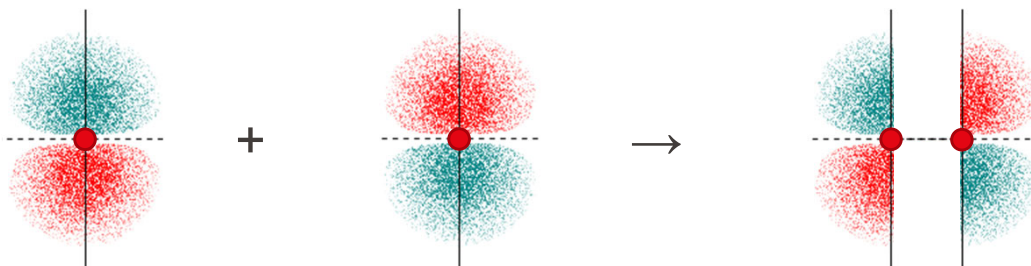
Combinaison liante  $\sigma$



Combinaison liante  $\pi$



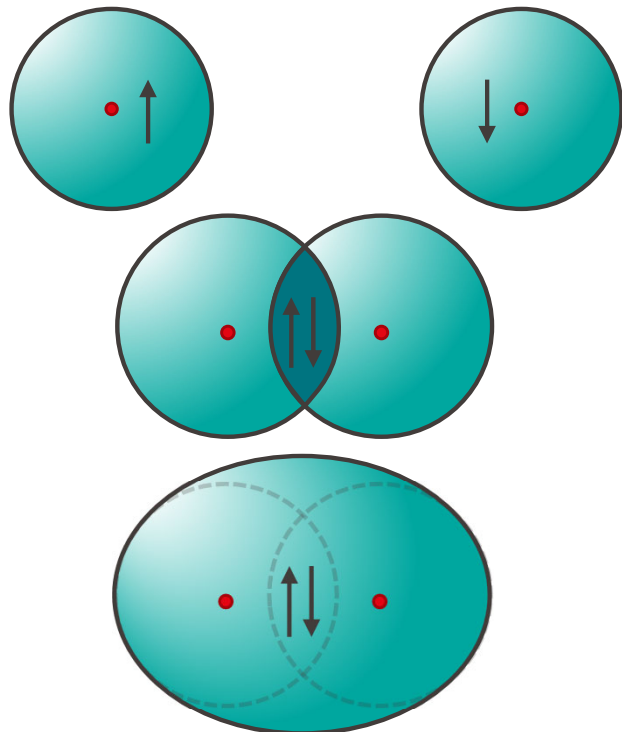
Combinaison anti-liante  $\sigma^*$



Combinaison anti-liante  $\pi^*$

# Recouvrement d'orbitales

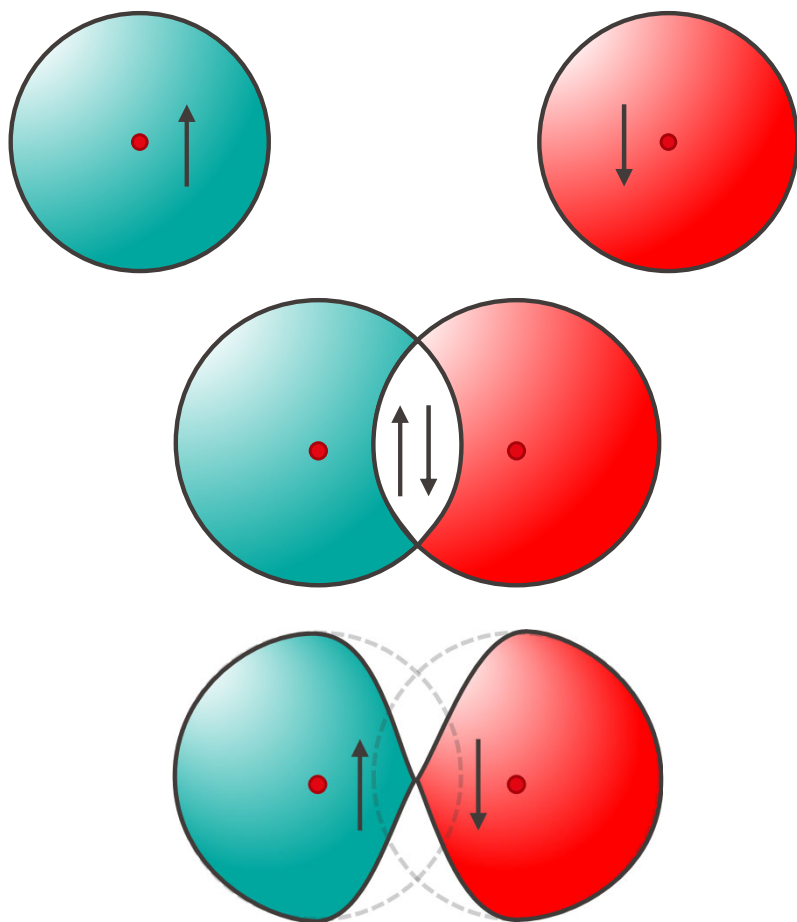
**Théorie de la liaison de valence**: une liaison covalente résulte de la formation d'un doublet d'électrons de spins opposés dans la région du recouvrement de deux orbitales atomiques. **LES ELECTRONS CELIBATAIRES DES ATOMES PERMETTENT LA FORMATION DE LIAISONS CHIMIQUES**



Liaison  $\sigma$  (sigma)

- Deux atomes d'hydrogène se rapprochent l'un de l'autre. Ils renferment chacun un électron dans l'orbitale 1s.
- 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.
- Augmentation de la densité électronique dans la région située entre les 2 noyaux : maintient ensemble les 2 noyaux.

# Recouvrement d'orbitales



Liaison  $\sigma^*$  (sigma étoile)

Les orbitales peuvent interagir de manière destructive (recouvrement qui diminue la densité d'électron dans une région de l'espace).

La combinaison d'orbitales de signes opposés conduit à des **orbitales moléculaires anti-liantes**.

Les combinaisons d'orbitales sont remplies par 2 électrons maximum (exclusion de Pauli). La combinaison liante est plus basse en énergie que la combinaison anti-liante correspondante.

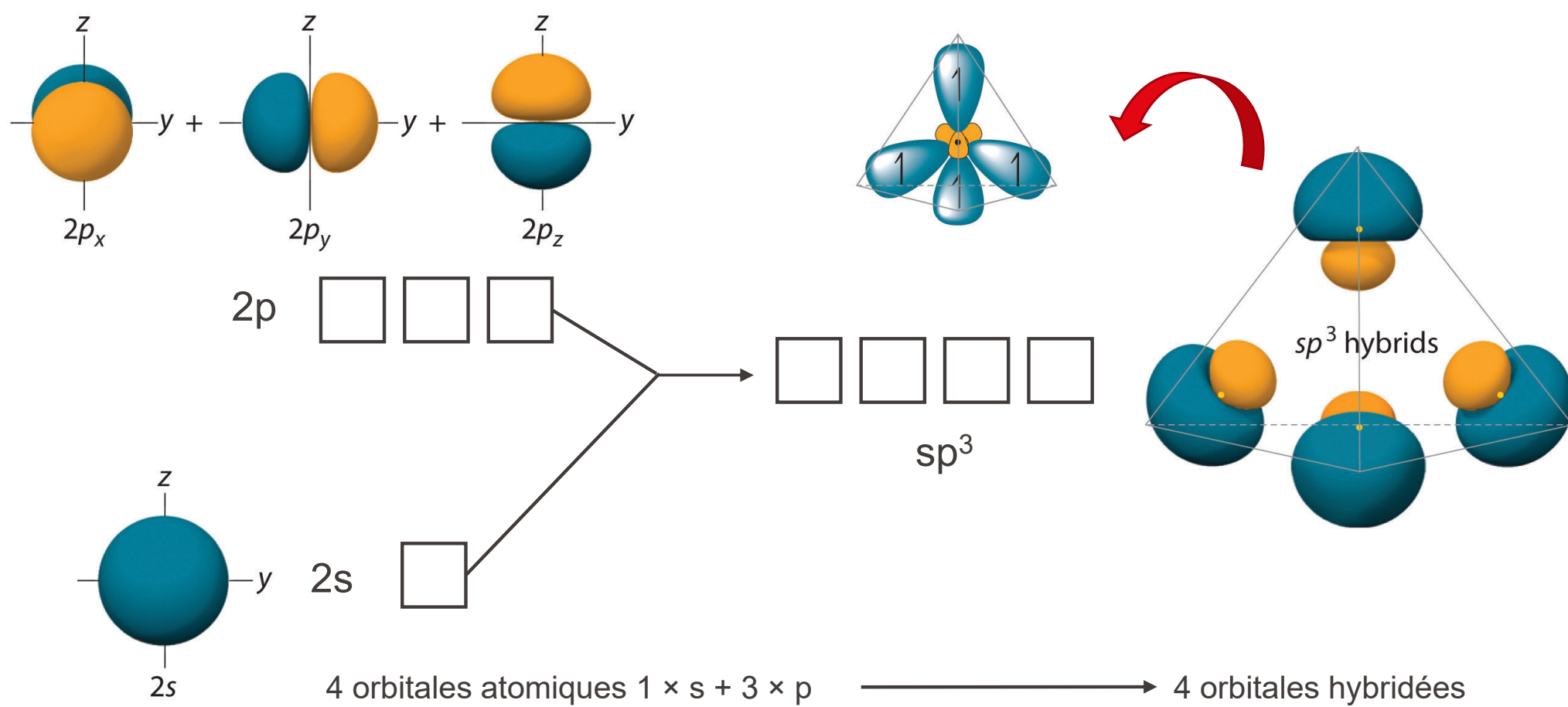
# Géométrie et orbitales atomiques

- 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 ?

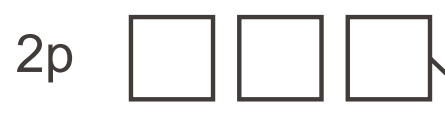
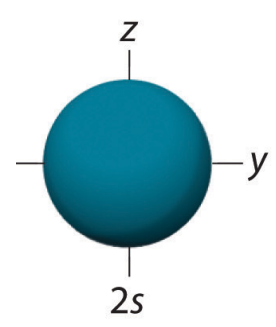
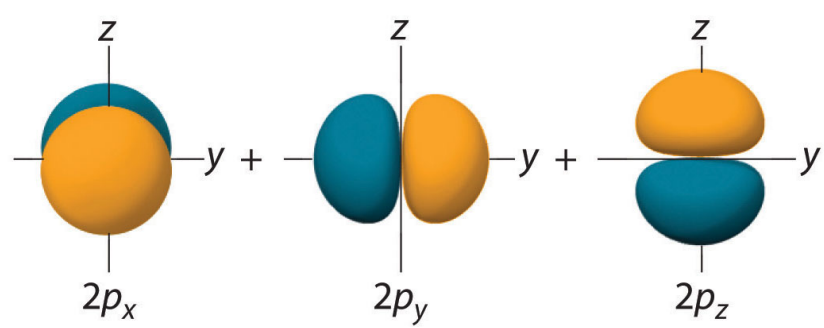
→ **Théorie: L'hybridation des orbitales atomiques**

- **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...

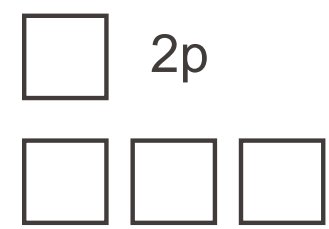
# Hybridation $sp^3$



# Hybridation $sp^2$

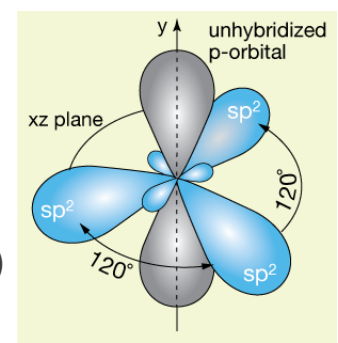
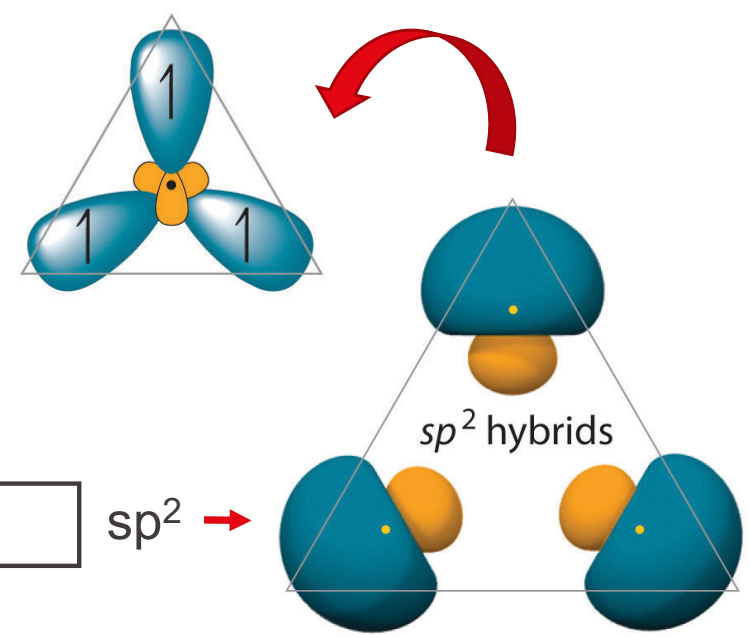


3 orbitales atomiques  $1 \times s + 2 \times p$

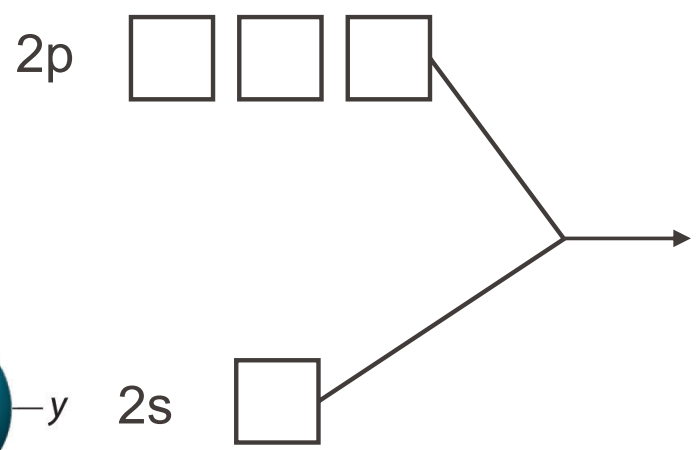
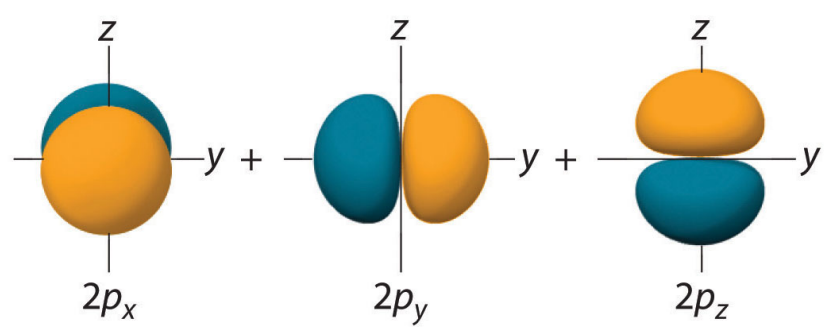


$sp^2$

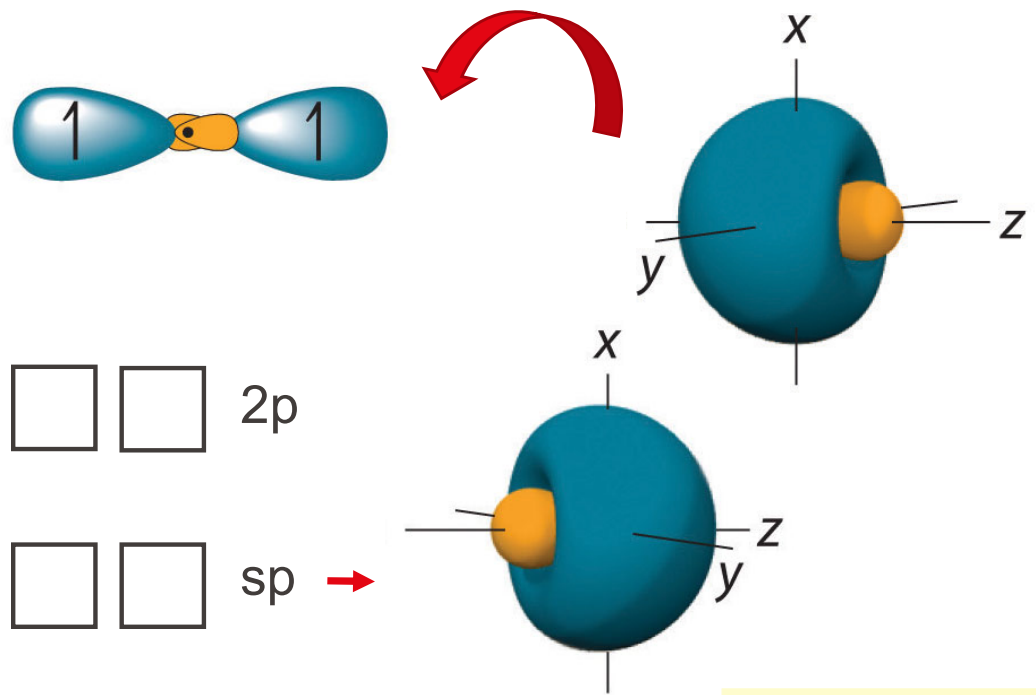
3 orbitales hybridées (orbitale p restante  $\perp$ )



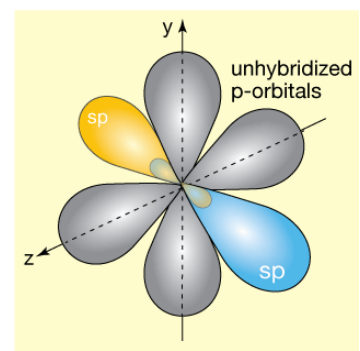
# Hybridation sp



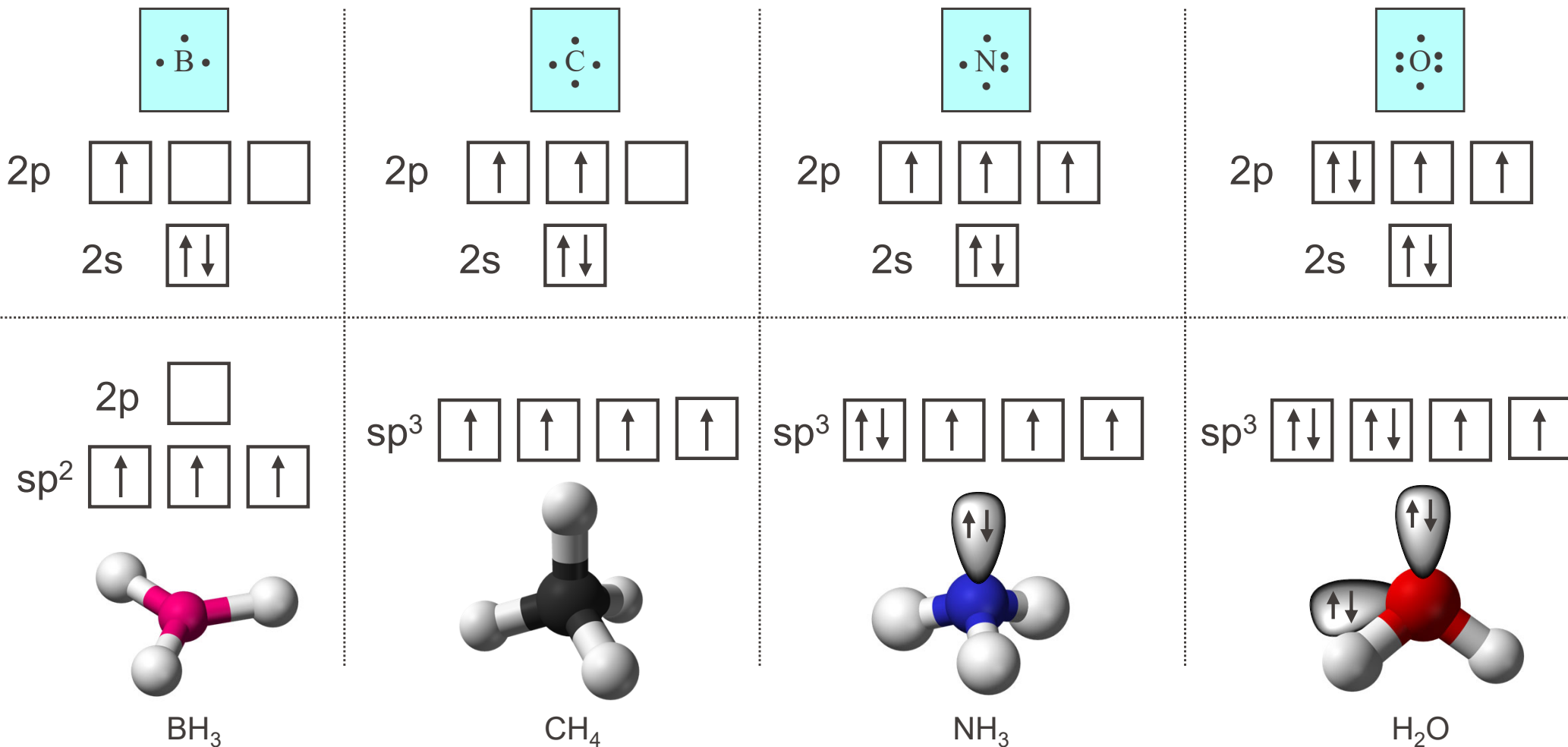
2 orbitales atomiques  $1 \times s + 1 \times p$



2 orbitales hybridées (orbitales p restantes  $\perp$ )



# L'hybridation ne se limite pas au carbone

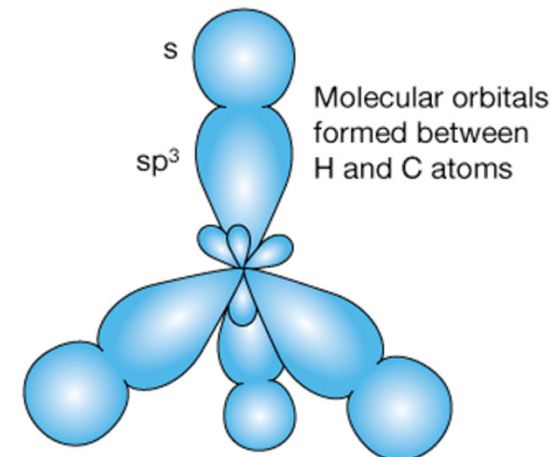
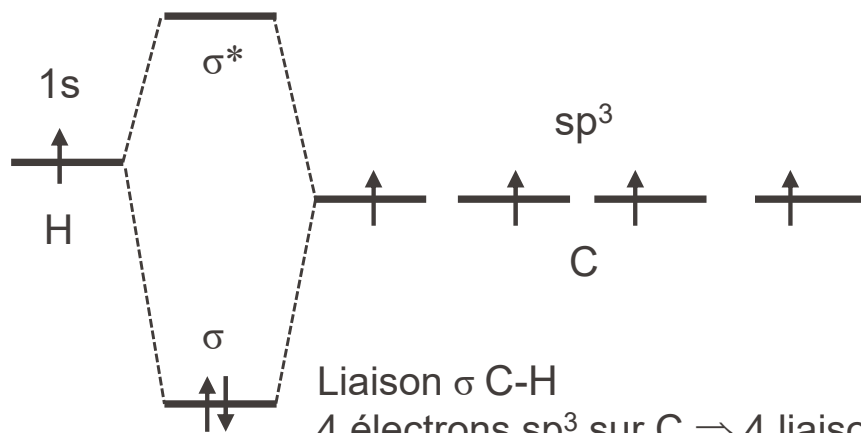


# Utilité de l'hybridation

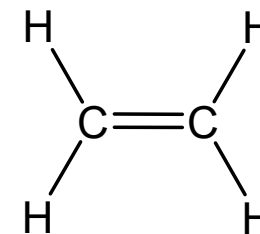
- Explique le nombre de liaisons des éléments
- Explique la géométrie moléculaire (RPEV  $AX_nE_m$ )
  - Si  $n + m = 4$  (famille  $AX_4$ ,  $AX_3E_1$ ;  $AX_2E_2$ ) : hybridation  $sp^3$
  - Si  $n + m = 3$  (famille  $AX_3$ ,  $AX_2E_1$ ;  $AX_1E_2$ ) : hybridation  $sp^2$
- Explique les liaisons simples, doubles et triples

# Liaison simple

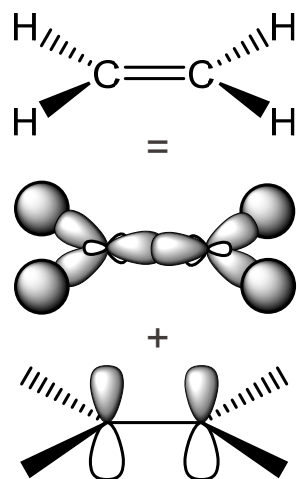
- Liaison  $\sigma$  dont la densité électronique est située dans l'axe entre les deux atomes liés.
- Dû aux recouvrements d'orbitale s, p, d,  $sp^3$ ,  $sp^2$  ou sp le long de leur axe principal.
- L'énergie de l'orbitale moléculaire résultante est plus basse que l'énergie des deux orbitales séparées.



# Liaison double – Exemple de l'éthylène

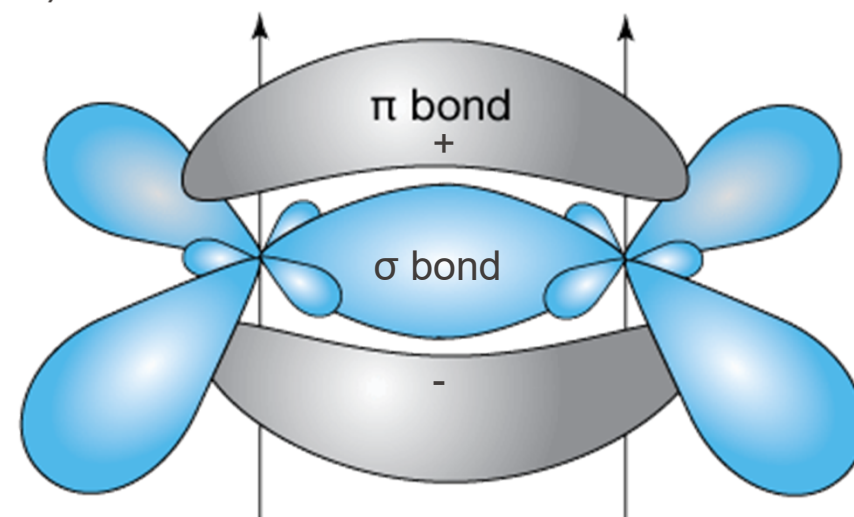


- Hybridation du carbone :  $sp^2$
- Chaque atome de carbone forme 4 liaisons : 3  $\sigma$  (avec orbitales  $sp^2$ ) et 1  $\pi$  (avec orbitale  $p$ ).
- Les 4 liaisons C-H et la liaison C-C sont dans le même plan (géométrie plane).
- La liaison  $\pi$  supprime la rotation (molécule rigide).



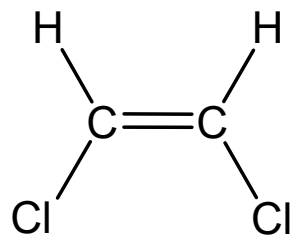
Liaisons  $\sigma$   $sp^2$ -s et  $sp^2$ - $sp^2$

Liaison  $\pi$  p-p

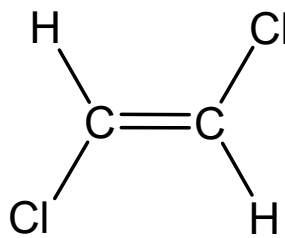


# Isomère Z et E / cis et trans

- Rotation bloquée autour des doubles liaisons  $\Rightarrow$  isomères possibles
- **Isomère** : composé ayant la même formule mais pas la même structure chimique.
- Exemple  $C_2H_2Cl_2$  (dichloroéthène)



*cis*-1,2-dichloroéthène  
ou  
(*Z*)-1,2-dichloroéthène

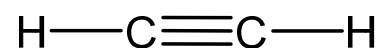


*trans*-1,2-dichloroéthène  
ou  
(*E*)-1,2-dichloroéthène

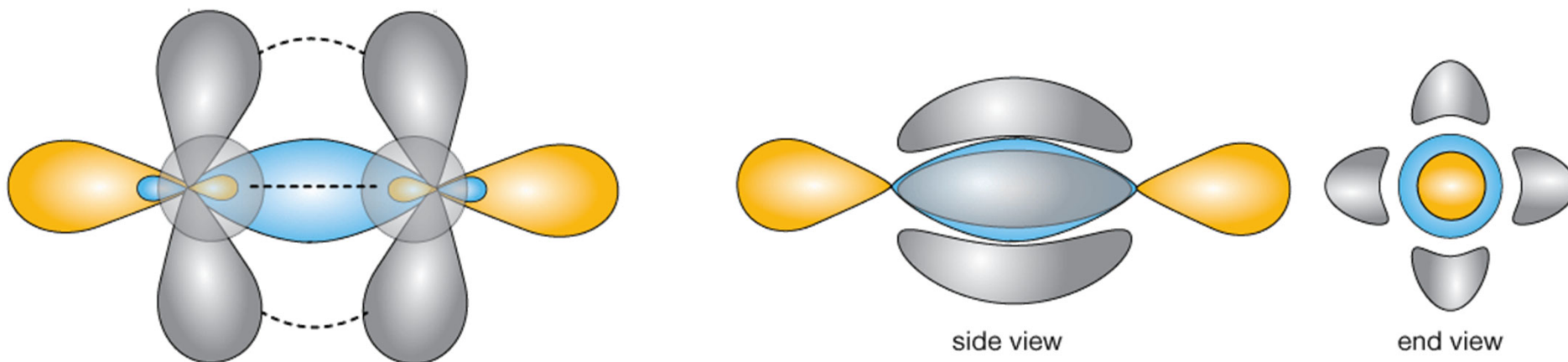
- Z : Zusammen (*all.* ensemble)
- E : Entgegen (*all.* opposé)
  
- Cis : *lat.* ensemble
- Trans : *lat.* à travers

# EPFL Liaison triple – exemple de l'acétylène (éthyne)

48



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

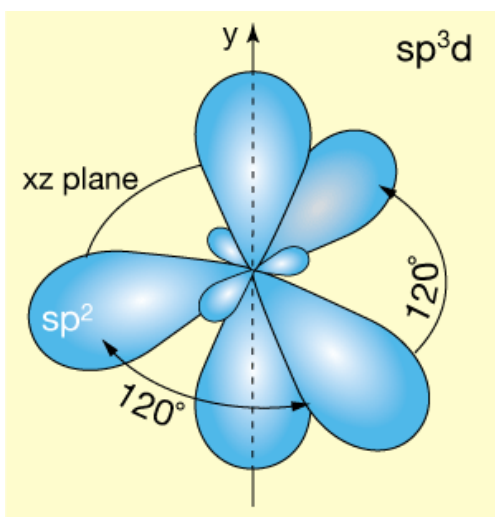


# Hybridation pour structures ayant une valence étendue

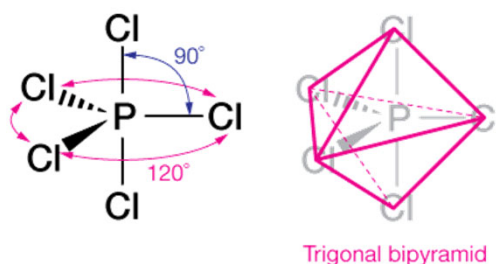
Cas non prévu par la théorie de Lewis (octet) : utilisation des orbitales d

5 liaisons:

Double pyramide à base triangulaire (RPEV)

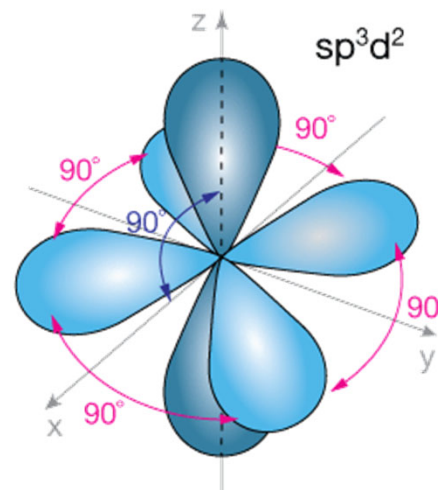


Exemple  $\text{PCl}_5$

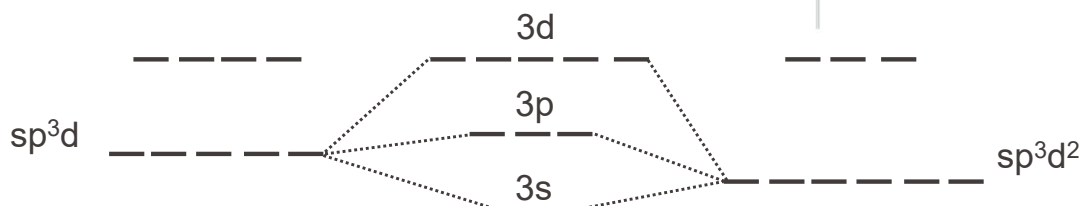
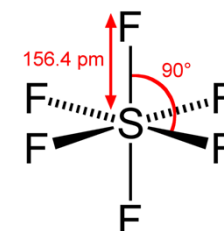


6 liaisons:

Octaèdre (RPEV)



Exemple  $\text{SF}_6$



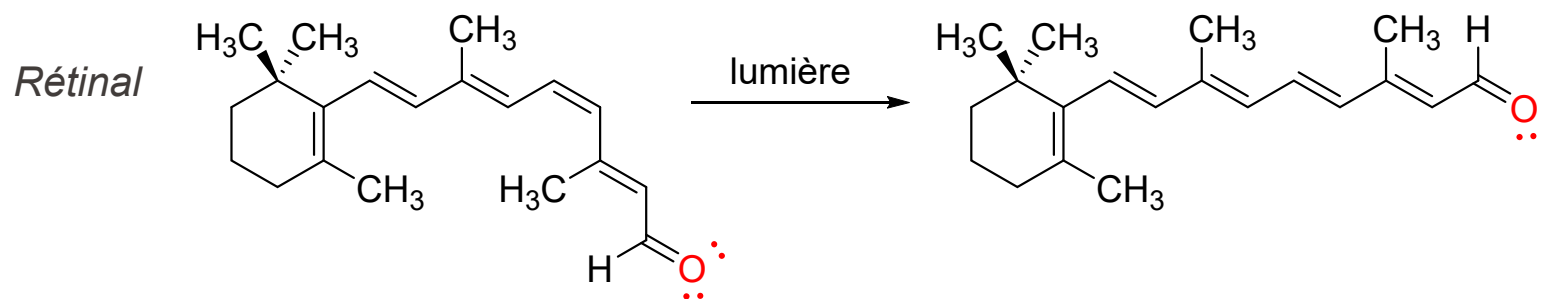
Pour atome avec 5  $e^- \Rightarrow$  5 liaisons

Pour atome avec 6  $e^- \Rightarrow$  6 liaisons

# Hybridation d'un atome dans une molécule complexe <sup>50</sup>

## Règles:

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.



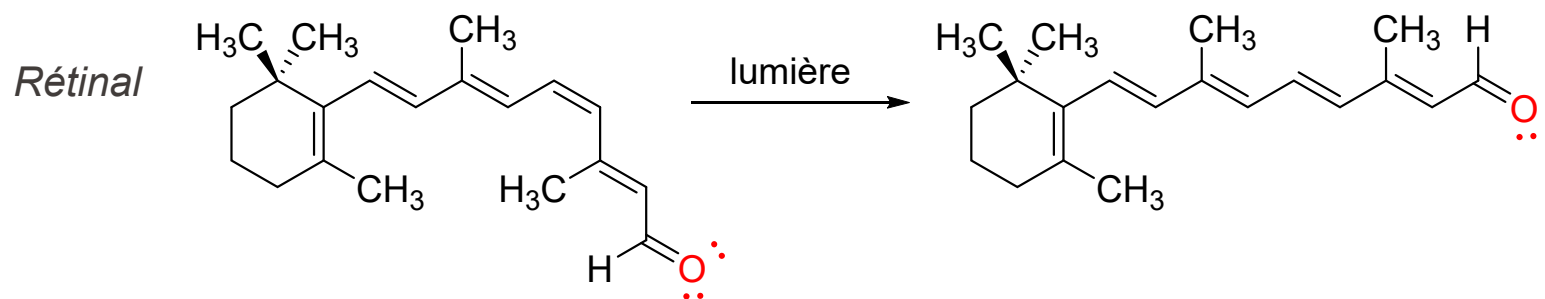
Hybridation de l'atome d'oxygène en rouge ?

1. sp
2. sp<sup>2</sup>
3. sp<sup>3</sup>
4. pas d'hybridation

# Hybridation d'un atome dans une molécule complexe <sup>51</sup>

## Règles:

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.

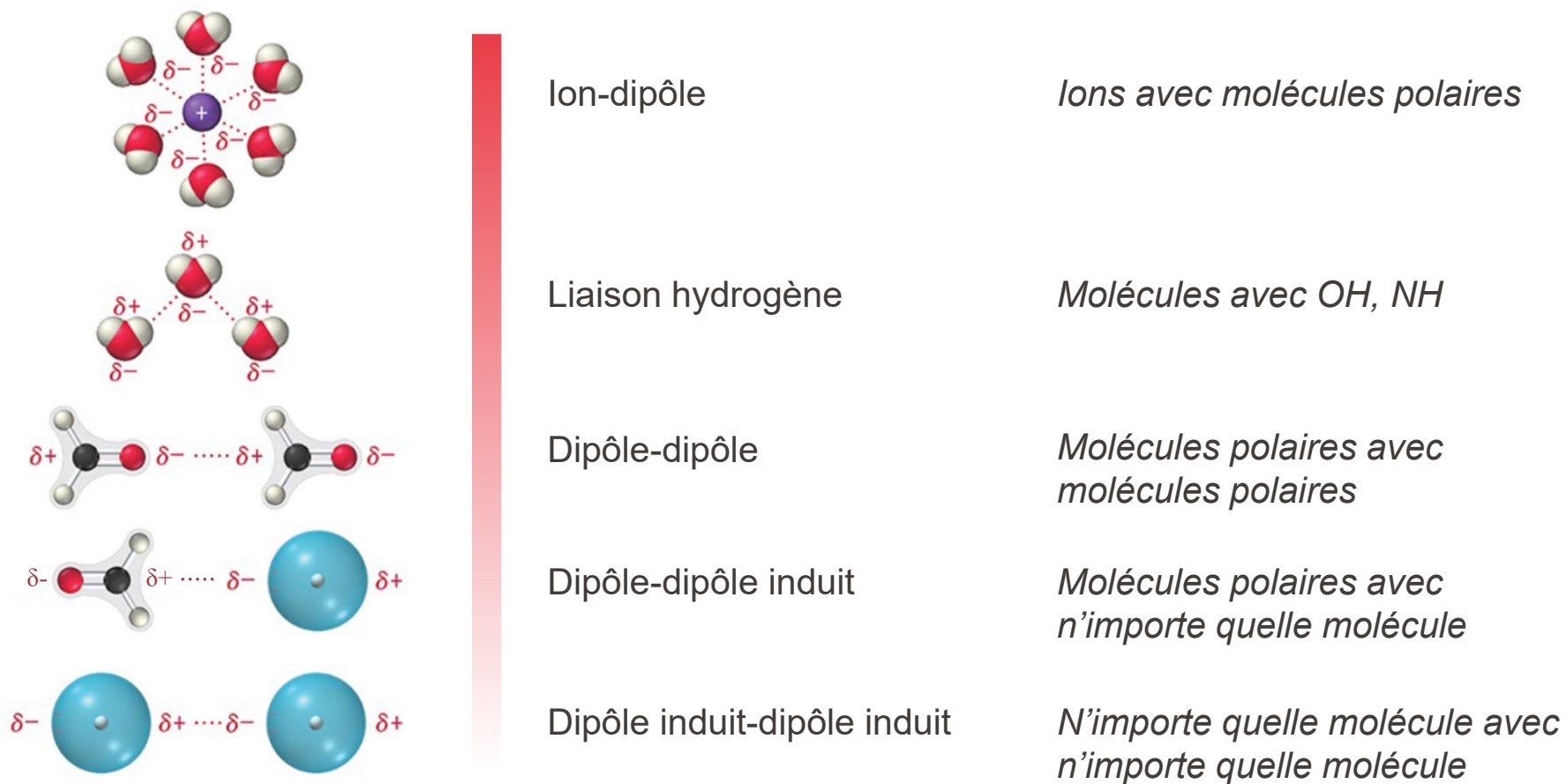


1 atome lié + 2 doublets non liants  
 $\Rightarrow$  3 orbitales hybrides  
 $AX_1E_2$

Hybridation de l'atome d'oxygène en rouge ?

1. sp
2. sp<sup>2</sup>
3. sp<sup>3</sup>
4. pas d'hybridation

# Liaisons faibles (intermoléculaires)



# Les liaisons intermoléculaires sont individuellement faibles mais collectivement importantes.

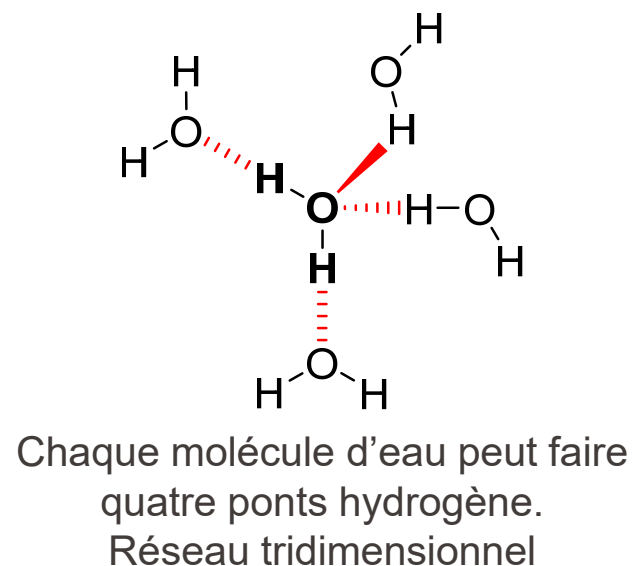
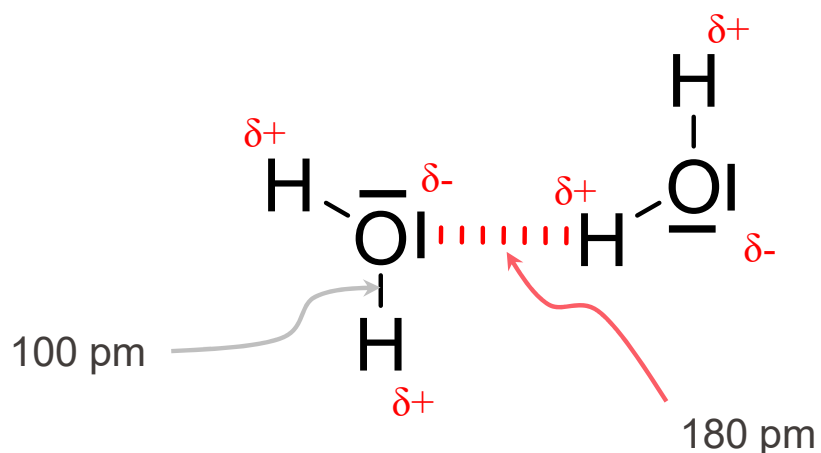
Analogie: velcro



# Liaisons Hydrogène et structure de l'eau

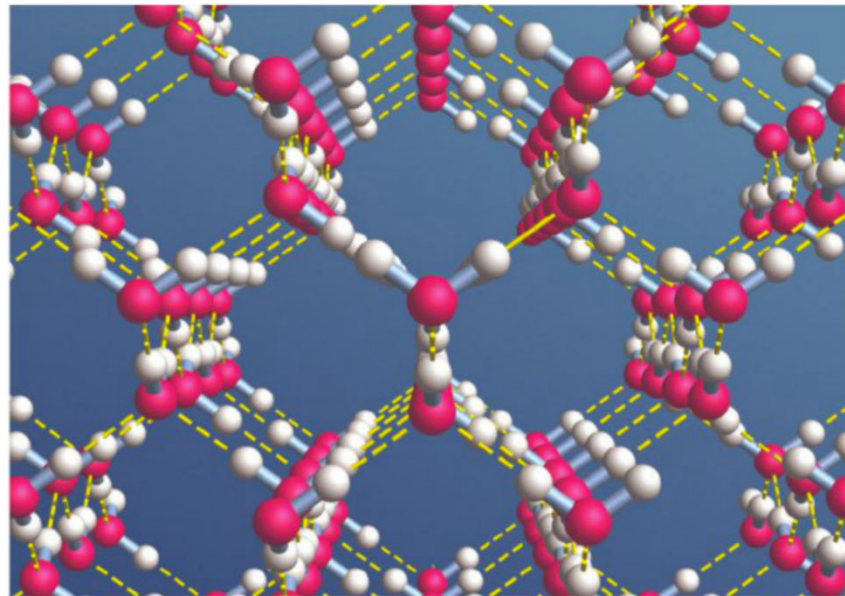
Une liaison hydrogène est formée par un atome d'hydrogène placé entre deux atomes très électronégatifs. Seuls les atomes F, O et N sont suffisamment petits et électronégatifs pour qu'une telle liaison se forme.

- 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.



# Liaisons Hydrogène et structure de l'eau

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.
3. 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.

## Ce qu'il faut savoir... (liaison chimique)

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