

Chapitre VI : La liaison chimique

1.5. Liaison chimique :

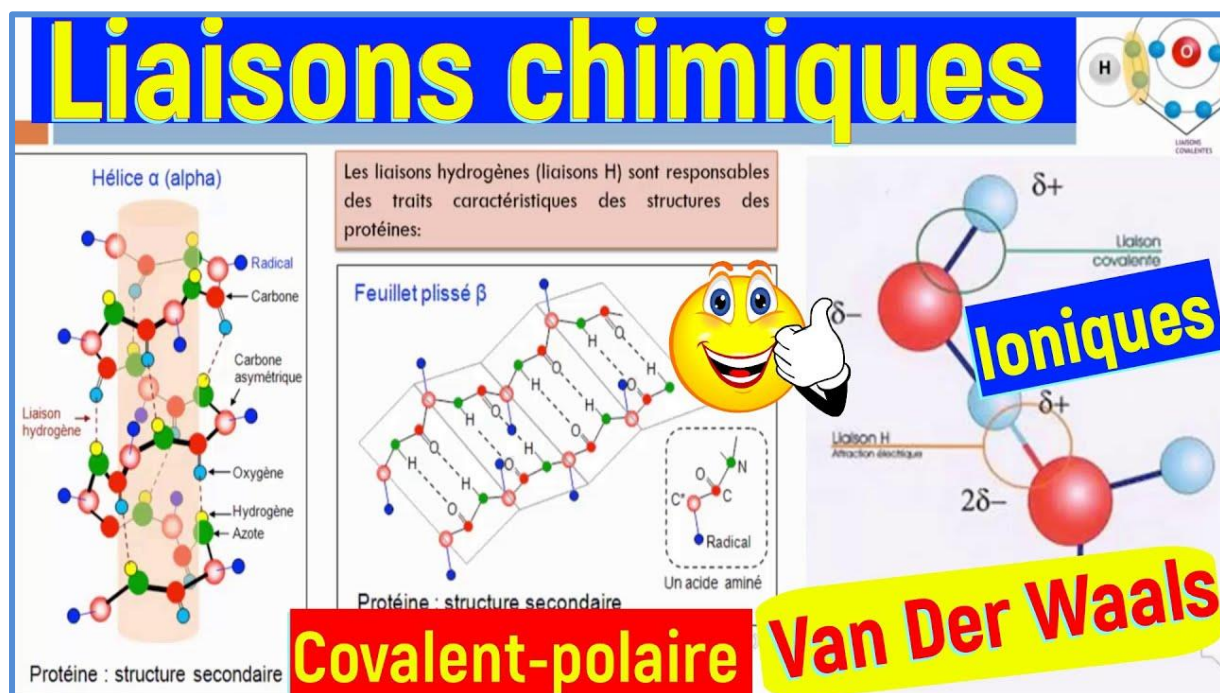
1.5.1. Introduction : liaisons fortes et liaisons faibles

1.5.2. Représentation de la liaison chimique : Diagramme de Lewis

1.5.3. Différent types de liaisons fortes (liaison covalente, liaison ionique, liaison métallique)

1.5.4. Caractère ionique d'une liaison covalent

1.5.5. Géométrie des molécules : Théorie V.S.E.P.R (Règle de Gillespie)



Dr : ZAABAT .N

Année universitaire : 2023-2024

Chapitre VI : La liaison chimique

Partie I : Type de Liaisons (fortes , faibles) et représentation de Lewiss

1-Introduction

Les atomes sont rares à l'état libre dans la nature, ils s'associent (se combinent) entre eux pour former ce qu'on appelle les molécules (former des liaisons chimiques par la mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons,).

Exemple : La molécule H₂O est constituée de 2 atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène.

Pourquoi la molécule He₂ n'existe pas

Le but de la formation des liaisons chimiques entre les atomes c'est d'acquérir la structure électronique la plus stable qui est celle du gaz rare le plus proche dans la classification périodique.

Les liaisons sont classées en fonction de l'énergie qu'il faut mettre en œuvre pour les rompre, ce qui conduit à distinguer les liaisons fortes et les liaisons faibles.

Les liaisons formées entre les atomes dans une molécules sont des **liaisons fortes intramoléculaires** (liaison covalente, liaison ionique, liaison métalliques).

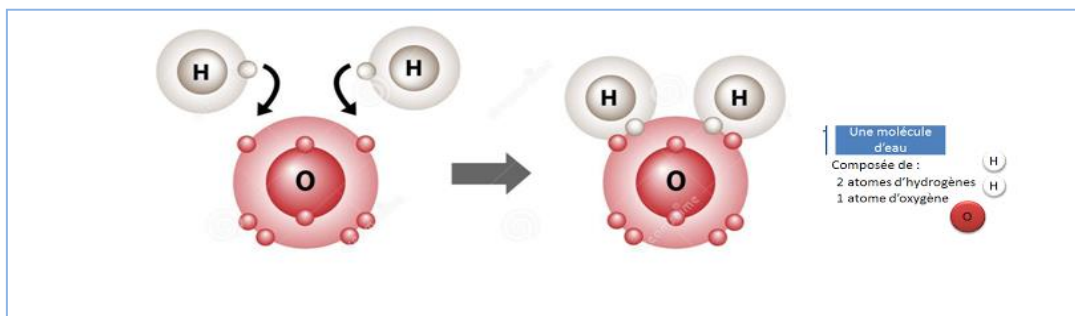
Des **liaisons faibles intermoléculaires** existent entre les molécules (liaisons hydrogène) .

2 -Définition d'une liaison chimique :

La liaison chimique est le phénomène physique qui lie les atomes entre eux en échangeant ou partageant un ou plusieurs électrons.

Les électrons de valence sont les responsables de la formation d'une liaison chimique dans le but de donner à chaque atome lié une structure stable pour respecter la règle de l'octet (8 électrons dans la couche externe).

Exemple : **H₂O**



3-Les liaisons fortes : (liaisons intramoléculaires ou interatomiques)

Les liaisons intramoléculaires se classent en différents types :

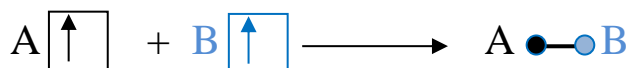
- Liaison covalente simple et multiple
- Liaison covalente pure
- Liaison covalente polarisée
- Liaison dative
- Liaison ionique
- Liaisons métallique

3-1-La liaison covalente:

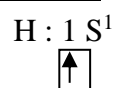
Une liaison covalente est une liaison dans laquelle deux électrons de valence ou plus sont partagés entre deux atomes A et B.. Les liaisons covalentes(externes) sont stable car les atomes lié en partageant des électrons adoptent une structure périphérique identique à celle des gaz rares : $ns^2 np^6$.

3-1-a-Liaison covalente simple :

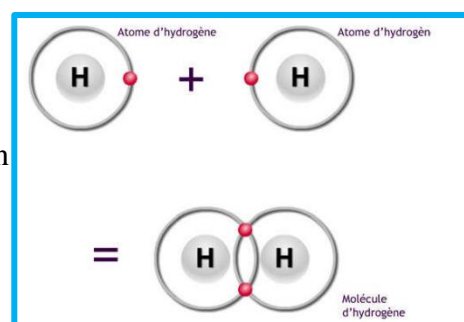
Une liaison dont deux atomes A et B partagent deux électrons de leur couche externe (chaque atome apporte un électron). En générale, les deux atomes A et B apportent chacun un électron célibataire à la liaison chimique.



Exemple : H₂



L'hydrogène peut former une liaison covalente simple



Exemple :

L'oxygène ${}_8O : 1s^2 2s^2 2p^4$



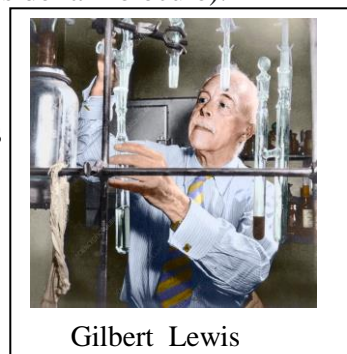
Six électrons sur la couche électronique externe. Il lui faut donc deux électrons pour la compléter. L'oxygène peut établir 2 liaisons covalentes simples.

La représentation ou diagramme de Lewis (Schéma de Lewis)

Ce schéma constitue une description symbolique de la structure électronique externe des atomes composants la molécule (la localisation des électrons sur ou entre les atomes de la molécule).

Selon la proposition de **Gilbert N. Lewis** :

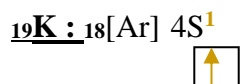
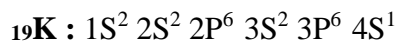
- ✚ Un électron célibataire $\begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array}$ est représenté par un point : \bullet ($A \bullet$)
- ✚ La liaison entre deux atomes ou doublet liant (L) (les deux électrons célibataires partagés entre deux atomes pour former une liaison) , est représenté par un tiret ou par un trait : $-$ ($A - B$)
- ✚ Le doublet non liant (NL : $\begin{array}{|c|} \hline \uparrow \downarrow \\ \hline \end{array}$) ou doublet libre (est un doublet d'électrons de valence qui n'est pas impliqué dans une liaison covalente) est représenté par un trait : $-$ ($| A$)
- ✚ Une case vide est symbolisée par un petit carré : \square ($\square A$)



- **Représentation de Lewis d'un élément ou d'un atome (diagramme de Lewis)**

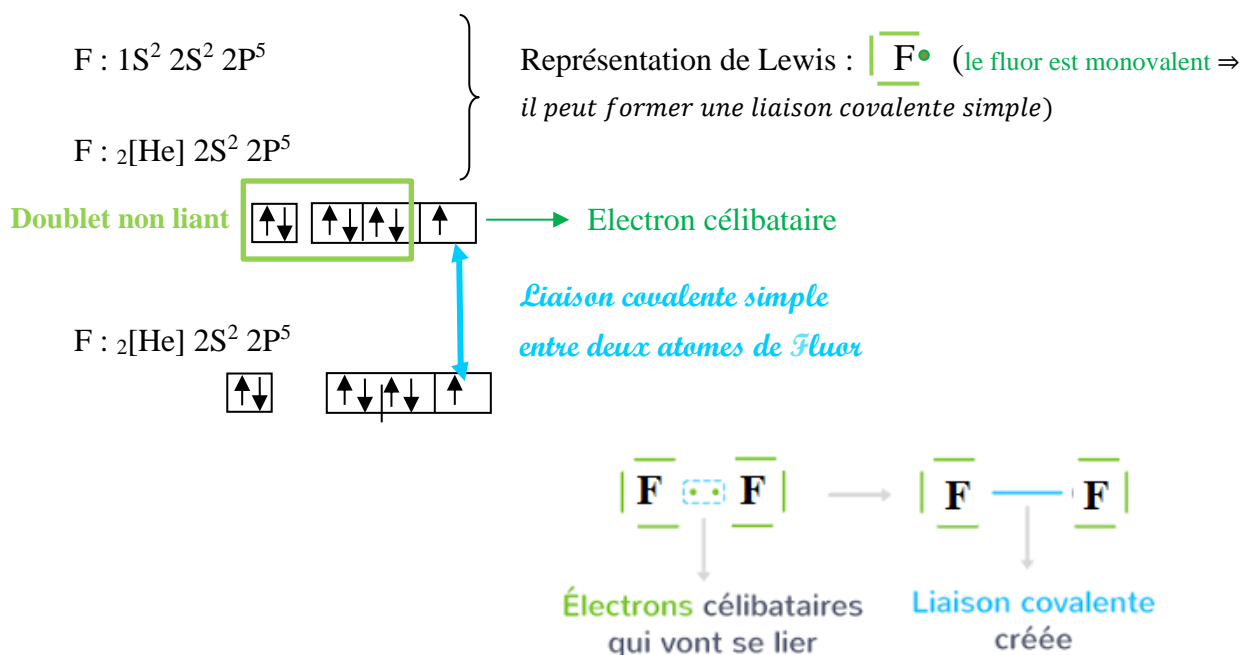
Le diagramme de Lewis est la représentation d'un élément par son symbole entouré par les électrons de la couche externe (Electrons de valence)

Exemple :



Un électron célibataire
de la couche externe

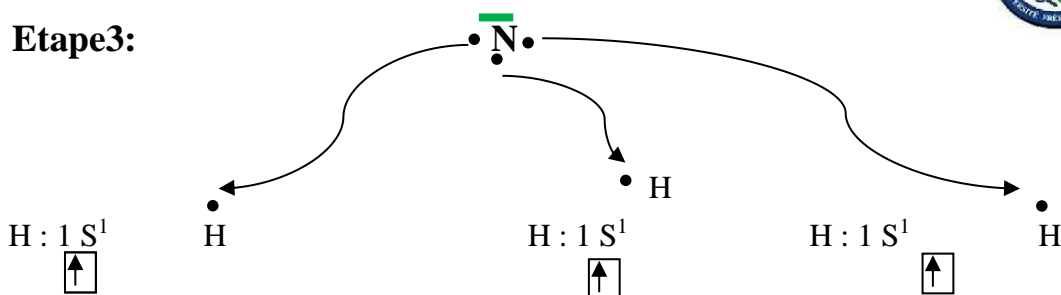
Exemple : Représentation de la molécule F_2



- **Représentation de Lewis d'une molécule polyatomiques (diagramme de Lewis)**

Le diagramme de Lewis également connu sous le nom de structure de Lewis, est un schéma qui représente la structure électronique d'une molécule en montrant comment les atomes sont liés les uns aux autres par des liaisons covalentes et comment les électrons sont répartis autour des en utilisant les symboles (atome central entouré par les autres atomes liés par une liaison covalente)

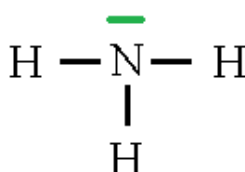
Méthode permettant d'établir la représentation de Lewis d'une molécule :

Etape3:

1 électron de valence x3H= 3 liaison covalente simple avec 3 atomes d'hydrogène

Etape4 : L'atome central est l'Azote puisqu'il possède le plus grand nombre d'électron célibataire (3 électrons)

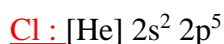
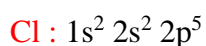
Etape 5 : représentation de Lewis de la molécule (Le respect de la règle du duet est assuré pour l'atome d'hydrogène par la présence du doublet liant, alors que l'azote respecte la règle de l'octet)



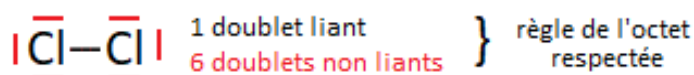
- **La règle de l'octet :**

Le mot octet signifie 8. Les atomes avec un nombre atomique $Z \geq 6$ tendent à se combiner de façon à avoir 8 électrons dans leur couche de valence pour ressembler à un gaz rare et ainsi acquérir une grande stabilité.

Exemple: Cl₂

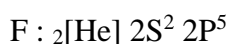


Cl (Chlore) possède 5 électrons sur la dernière couche électronique donc il lui faut 1 électron pour la compléter à 8 \Rightarrow Cl établit une liaison chimique de manière à acquérir un "octet" (8 e-) sur sa couche externe

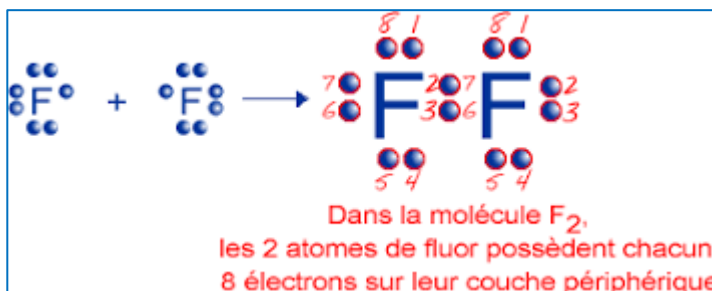


Chaque atome de Cl est entouré par 8 électrons)

Exemple : la molécule F₂

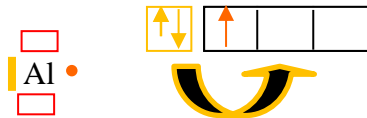
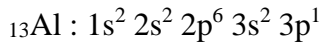


F (le fluor est monovalent \Rightarrow il peut former une liaison covalente simple)



Les exceptions de la règle de l'octet :

Dans certaines molécules, il peut y avoir un atome qui ne respecte pas la règle de l'octet comme le Phosphore (P), l'Aluminium (Al) et le Souffre (S).

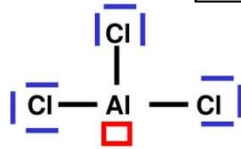


Promotion électronique



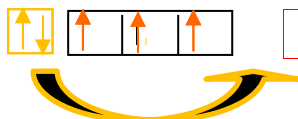
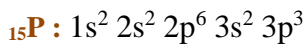
Al possède 3 électrons de valence (un doublet non liant et un électrons célibataire) mais dans la molécule AlCl_3 l'Aluminium doit former **trois liaisons covalentes simples** avec trois atomes monovalents.

Après une **promotion électronique** Al possède 3 électrons célibataires donc il peut établir **trois liaisons covalentes simples** avec trois atomes de Cl monovalents.

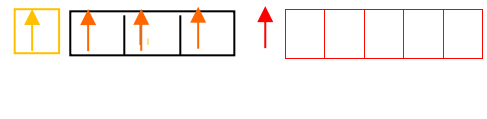
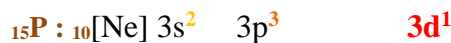


Al est entouré par 6 électrons

Exemple PCl_5

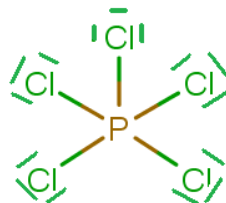


Promotion électronique

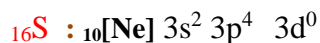
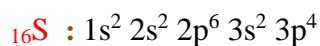


Le **phosphore (P)** possède 5 électrons de valence (un doublet non liant et trois électrons célibataire) mais dans la molécule PCl_5 , le phosphore doit former cinq liaisons covalentes simples avec cinq atomes monovalents.

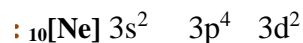
Après une promotion électronique le phosphore (P) possède 5 électrons célibataires et peut établir cinq liaisons covalentes simples avec cinq atomes de Cl monovalents.



P est entouré par 10 électrons

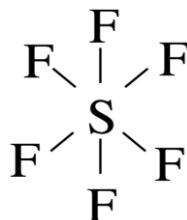


Promotion électronique



Le soufre (S) possède 5 électrons de valence (un doublet non liant et trois électrons célibataire) mais dans la molécule SF_6 , le phosphore doit former six liaisons covalentes simples avec six atomes monovalents (F).

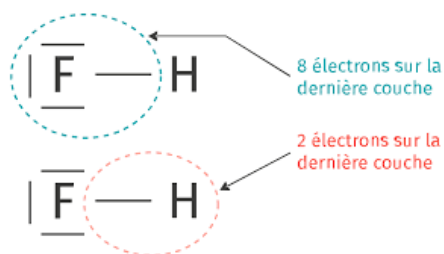
Après une promotion électronique le soufre (S) possède 6 électrons célibataires donc le soufre établit six liaisons covalentes simples avec les six atomes de fluor (F) .



S est entouré par 12 électrons

Remarque

L'hydrogène cherche à s'entourer de 2 électrons et on parle ici d'un **duet** au lieu d'octet

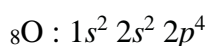
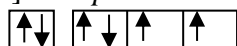
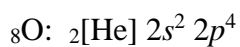
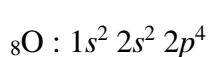


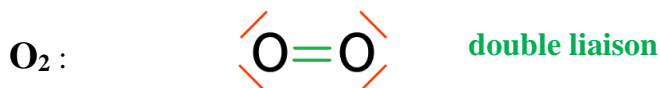
3-1-b- La liaison covalente multiple :

C'est le partage de plusieurs électrons entre deux atomes (c'est-à- dire chaque atome apporte plus d'un électron (deux ou trois) pour former une **double** ou une **triple** liaison.

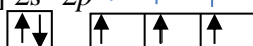
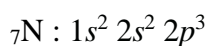
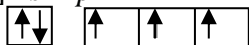
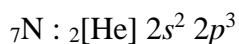
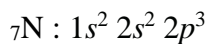
Exemple : molécule dioxygène (O_2)

Le premier atome d'oxygène apporte deux électrons et le deuxième atome d'oxygène apporte deux électrons pour former une double liaison.





Exemple : la molécule diazote (N_2)



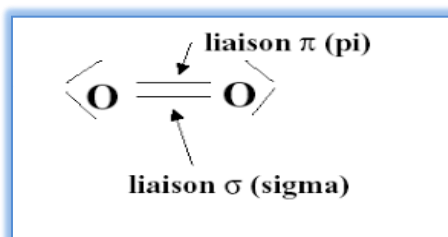
Chaque atome d'Azote apporte 3 électrons célibataires formant une triple liaison.

Remarque :

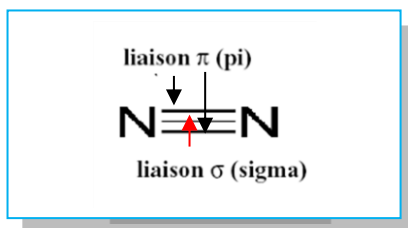
- ❖ Une liaison covalente simple est une liaison de type σ exemple : H-H (la liaison entre H et H est une liaison σ (sigma))



- ❖ Une double liaison est constituée d'une liaison σ et d'une liaison π (pi)



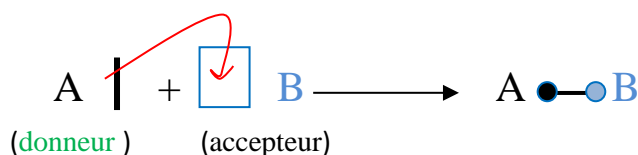
- ❖ Une triple liaison est constituée d'une liaison σ et de deux liaisons π

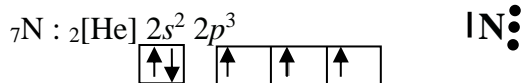
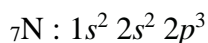


- ❖ La liaison σ est plus forte que la liaison π .

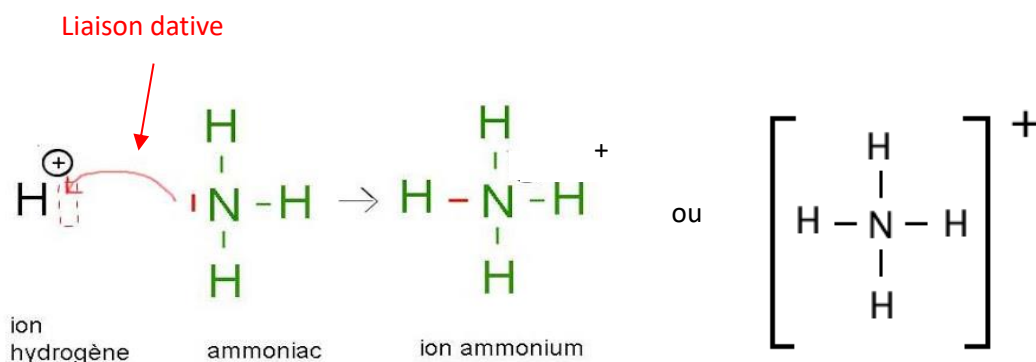
3-2-La liaison dative ou liaison semi-polaire:

C'est une liaison entre deux atomes A et B où un atome A (donneur) apporte un doublet électronique de sa couche de valence et un autre atome B (accepteur) qui possède une case vide de sa couche externe.



Exemple : NH₄⁺ (l'ion Amunium)


La couche externe de l'ion hydrogène est vide, il peut accepter deux électrons sur sa dernière couche. Selon Lewis l'ion H⁺ est représenté par une lacune électronique. En revanche, l'atome d'azote de la molécule possède un doublet électronique sur sa dernière couche



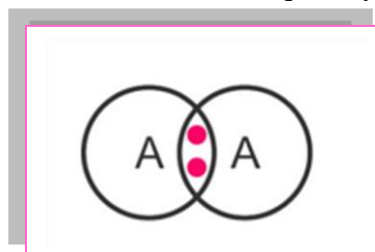
3-3-La liaison covalente pure et la liaison covalente polarisée

3-3-1-La liaison covalente pure : $\Delta\chi=0$

La liaison covalente pure est formée entre deux atomes identiques A₂ ou B₂ (A=B) (même électronégativité, $\chi_A=\chi_B$). Les électrons de la liaison appartiennent autant à l'un qu'à l'autre atome (les deux électrons qui forment la liaison (doublet liant) se trouvent à mi-distance de chaque noyau atomique)

Exemple : H₂, F₂, Cl₂

la répartition du nuage électronique entre les deux atomes est homogène.

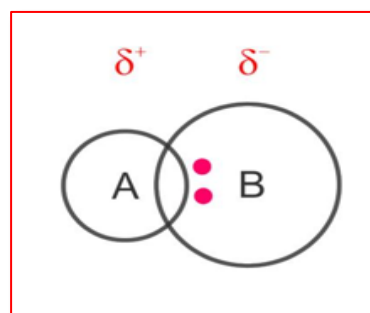


3-3-2-La liaison covalente polarisée ($\Delta\chi < 1,7$)

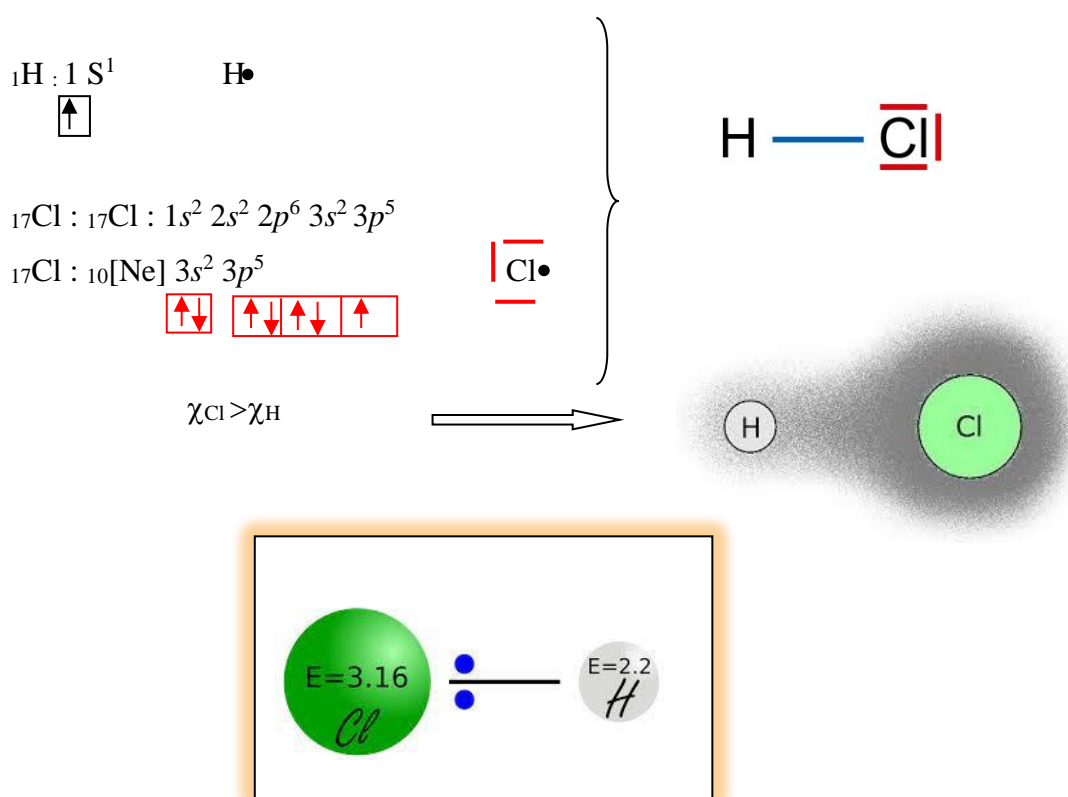
Résulte de la mise en commun de 2 électrons célibataires entre 2 atomes non-métaux A et B de faible différence d'électronégativité ($\Delta\chi < 1,7$). Les électrons de la liaison appartiennent plus à l'atome le plus

électronégatif B (la densité électronique sera déplacée vers l'atome le plus électronégatif) qu'à l'autre atome A de faible électronégativité. Ceci a pour conséquence de faire apparaître une charge partielle δ sur chaque atome.

L'atome B porte une charge négative partielle ($-\delta$), alors que l'atome A porte une charge positive partielle ($+\delta$) (dipôle électrique).



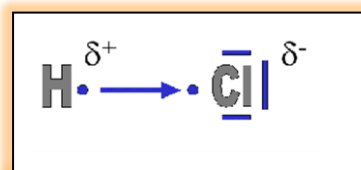
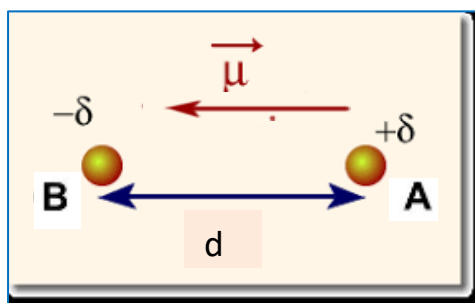
Exemple: Chlorure d'hydrogène HCl ($\chi_{\text{H}} = 2,2$; $\chi_{\text{Cl}} = 3,16$) $\Rightarrow \Delta\chi = 0,96 < 1,7$



3-3-3 Le moment dipolaire de la liaison covalente polarisée

Le moment dipolaire associé à une liaison covalente polarisée A-B est une grandeur vectorielle noté μ et orienté de la charge partielle positive vers la charge partielle négative.

Sa valeur s'exprime en Debye (symbole D), elle est proportionnelle à la valeur des charges partielles ainsi qu'à la distance qui les séparent.



$$\mu = q \cdot d_{A-B} = \delta \cdot e \cdot d_{A-B}$$

μ : moment dipolaire électrique. Il s'exprime en C.m (Coulomb. mètre) et souvent en Debye (D) avec $1D = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$.

q : la charge partielle portée par l'atome (unité : Coulomb).

$0 < q < e$ e : la charge de l'électron $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

d_{A-B} : la longueur de la liaison en (m) ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$).

δ : la charge partielle ($0 < \delta < 1$).

Remarque

Le moment dipolaire totale $\vec{\mu}_{\text{total}}$ d'une molécule polyatomique est la somme vectorielle des moments dipolaires des liaisons constituant la molécule c'est à dire c'est la résultante des vecteurs des moments dipolaires de chacune des liaisons qui est représenté par la relation suivante

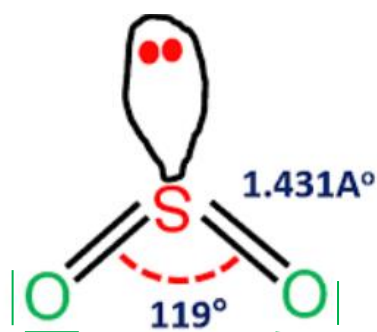
$$\mu_{\text{total}} = \mu_i \times \cos \frac{\alpha}{2}$$

Exercice

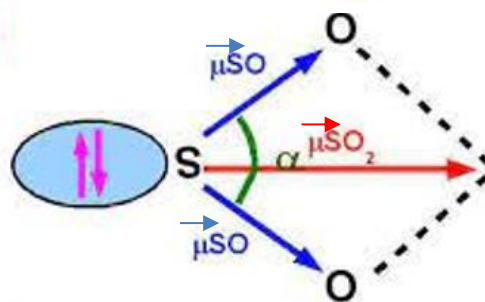
Le moment dipolaire expérimentale de la molécule dioxyde de soufre SO_2 est $5,39 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$ la longueur de la liaison est de $1,431 \text{ \AA}$ et l'angle α de la liaison est de 119° .

- 1- Donner la représentation de Lewis de cette molécule
- 2- Calculer le moment dipolaire de la liaison
- 3- Quelle est la nature de la liaison S-O.

Correction :



Représentation de Lewis



2- Les moments dipolaires des liaisons s'ajoutent vectoriellement, leur résultante est le **moment dipolaire total** de la molécule.

$$\vec{\mu}_{SO_2} = \vec{\mu}_{SO} + \vec{\mu}_{SO}$$

$$\mu_{SO_2} = \mu_{SO}^2 + \mu_{SO}^2 + 2\mu_{SO} \mu_{SO} \cos \alpha$$

$$\mu_{SO_2} = 2\mu_{SO}^2 (1 + \cos \alpha) = 4\mu_{SO}^2 \cos^2 \frac{\alpha}{2}$$

$$\mu_{SO_2} = 2\mu_{SO} \cos \frac{\alpha}{2}$$

Ce qui donne : $\mu_{SO} = \frac{\mu_{SO_2}}{2 \cos \frac{\alpha}{2}} = 5,3 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

Pour déterminer la nature de la liaison, il faut calculer la charge portée par chaque atome et d'en déduire le pourcentage ionique

$\mu_{SO} = \delta \cdot e \cdot d \Rightarrow \delta = \frac{\mu_{SO}}{e \cdot d} = \frac{5,3 \cdot 10^{-30}}{1,6 \cdot 10^{-19} \times 1,431 \cdot 10^{-10}} = 0,23 \Rightarrow 0 > \delta > 1$ la liaison est de nature covalente polarisée (partiellement ionique)

$$CI\% = \delta \cdot 100 = 23\%$$

La liaison est partiellement ionique à 23%

3-3-4 Le caractère ionique d'une liaison : noté CI%

Le caractère ionique d'une liaison « CI » est représenté par le pourcentage de caractère ionique partiel (% CI) qui mesure le pourcentage d'ionicté d'une liaison (à quel pourcentage cette liaison est ionique). C'est le rapport entre le moment dipolaire expérimental de la liaison et le moment dipolaire théorique de la liaison correspondante (dans le moment dipolaire théorique, la liaison est purement ionique ($\delta=1$)).

$$CI\% = \frac{\mu_{\text{réel}}}{\mu_{\text{théo}}} \times 100$$

$\mu_{\text{réel}} = \mu_{\text{exp}}$: le moment dipolaire expérimental ou réel = $\delta \cdot e \cdot d_{A-B}$

$\mu_{\text{théo}} = \mu_{\text{ionique}}$: le moment dipolaire théorique ou ionique = $e \cdot d_{A-B}$

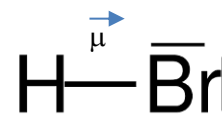
d_{A-B} : la longueur de la liaison A-B

$$CI\% = \frac{\mu_{exp}}{\mu_{théo}} \times 100 = \frac{\delta \cdot e \cdot d}{e \cdot d} \cdot 100 = \delta \cdot 100 \Rightarrow CI\% = \delta \cdot 100$$

Exemple :

On considère le bromure d'hydrogène HBr. Le moment dipolaire expérimentale de cette molécule est de 0,79 D et sa longueur de liaison est de 1,42 Å.

- 1- Quel est le sens de polarisation dans cette molécule ? Justifier
- 2- Calculer le caractère ionique de la liaison HBr.
- 3- S'agit-il d'une liaison covalente apolaire, covalente polaire ou ionique



Correction

1- Le sens de dipôle : pôle positif (H) vers le pôle négatif (Br) puisque $\chi_{Br} > \chi_H$

$$2- CI\% = \frac{\mu_{exp}}{\mu_{théo}} \times 100 = \frac{\mu_{réel}}{e \cdot d} \times 100 = \frac{0,79 \times 3,33 \cdot 10^{-30}}{1,6 \cdot 10^{-19} \times 1,42 \cdot 10^{-10}} \times 100 = 11\%$$

3- $CI\% = \delta \times 100 \Rightarrow \delta = \frac{CI\%}{100} = 0,11$ $0 < \delta < 1 \Rightarrow$ la liaison entre H et Br est covalente polarisée

3-4-La liaison ionique :

Une liaison ionique est un type de liaison chimique qui peut être formé entre deux atomes A (atome métallique) et B (atome non métallique) possédant une grande différence d'électronégativité ($\chi_B - \chi_A = \Delta\chi > 1,7$).

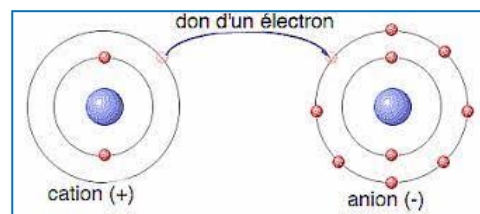
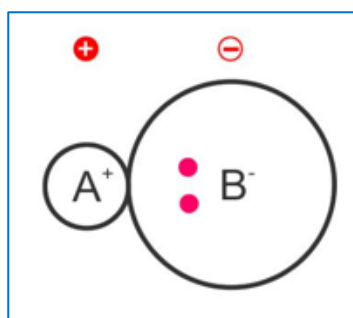
Il y a un transfert total d'un électron de l'atome le moins électronégatif A (qui devient un cation) vers l'atome le plus électronégatif B (qui devient un anion) ($\chi_B > \chi_A$).

$\Delta\chi$: la différence d'électronégativité entre l'atome A et l'atome B

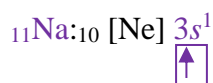
χ_B et χ_A : l'électronégativité de l'atome B et l'atome A respectivement .

L'atome B est un accepteur d'électrons

L'atome A est un donneur d'électrons

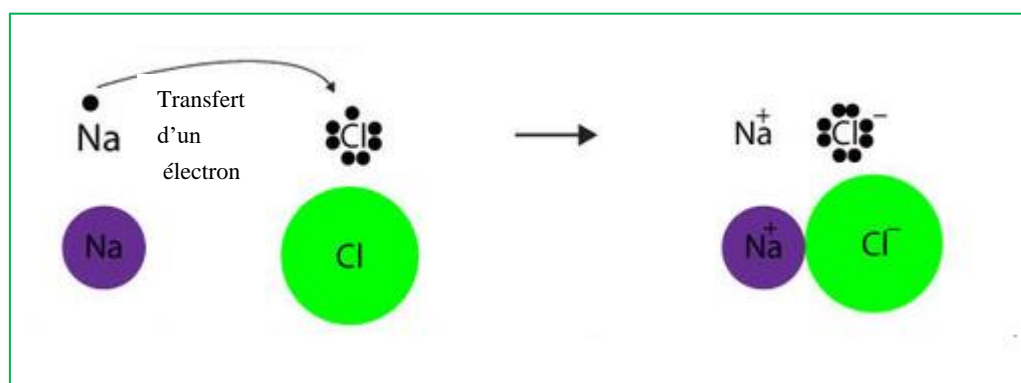
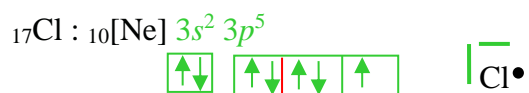


Exemple : NaCl



Na•

${}_{17}\text{Cl} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 \longrightarrow {}_{17}\text{Cl}^- : {}_{10}[\text{Ne}] 3s^2 3p^6 = {}_{18}[\text{Ar}]$ =La structure électronique du gaz rare

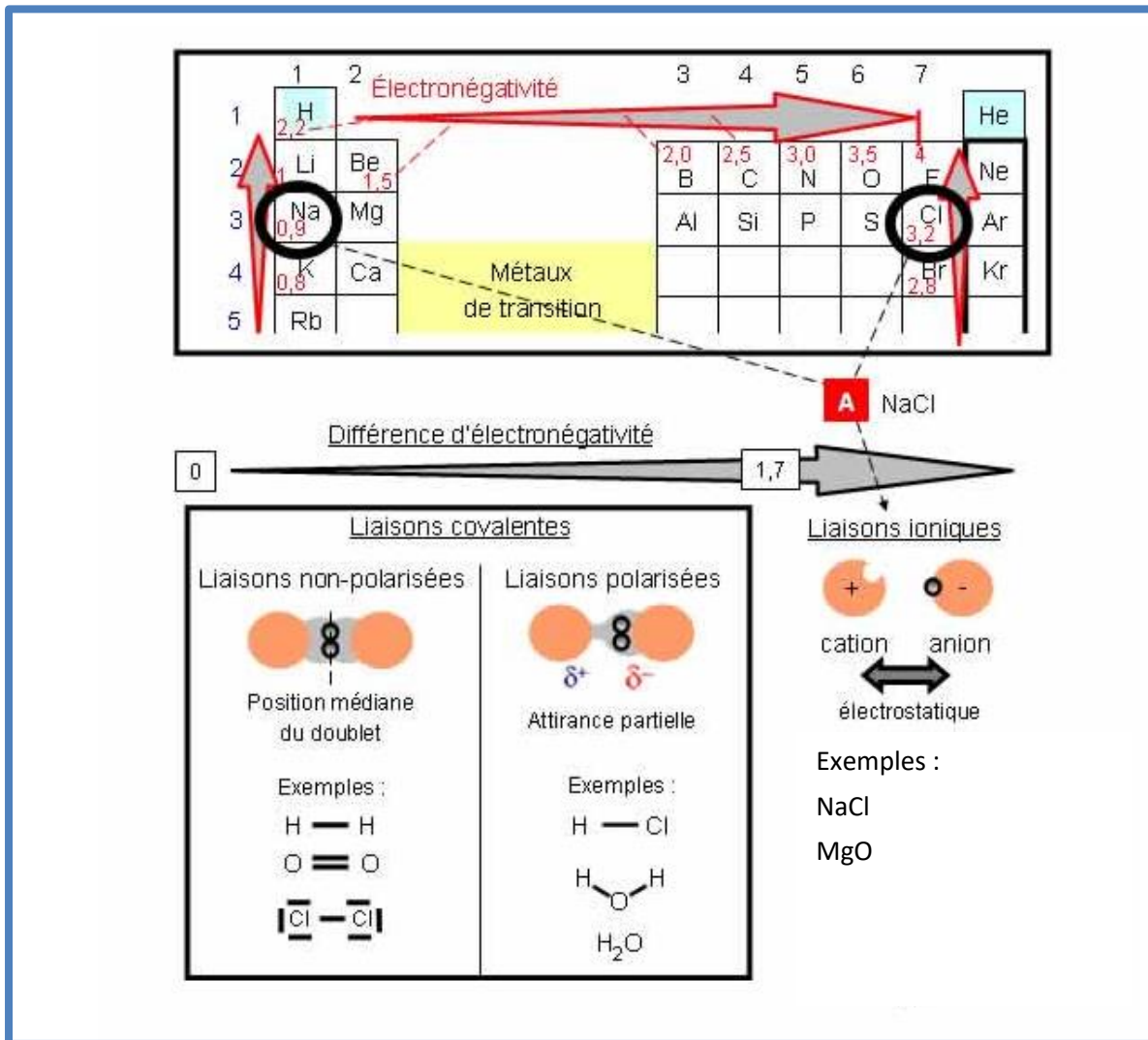


Remarque :

La liaison est purement covalente : $\delta=0$

La liaison covalente est polarisée : $0 \leq \delta \leq 1$

La liaison covalente est ionique : $\delta=1$



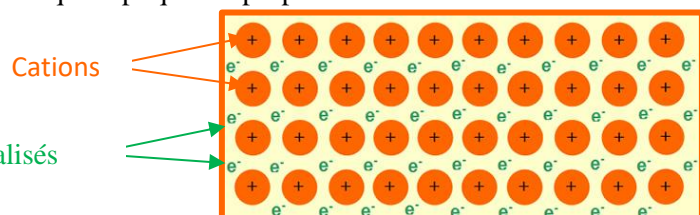
3-5 La liaison métallique

C'est un type particulier de liaison chimique qui se forme entre des atomes (d'un métal) d'électronégativités faibles et possédant peu d'électrons sur leur couche externe, mais elle ne peut se former que s'il y a un grand nombre de tels atomes. Ces derniers ont la tendance de rendre la liberté à leurs électrons de valence (perdent leurs électrons de valence) même s'il n'y a pas un autre atome pour les recueillir et devenir des cations.

Par exemple le fer est un métal, un grand nombre d'atomes de fer vont laisser un ou plusieurs électrons partir, ils deviennent des ions Fe^{2+} ou Fe^+ , les électrons libérés sont délocalisés, ils forment une mer d'électrons dans laquelle baignent les cations Fe^+ et Fe^{2+} c'est cette structure constituée de cations métalliques entourés des électrons délocalisés qui constitue la liaison métallique et ceci qui explique les propriétés des métaux.

La liaison métallique est plus faible que la liaison ionique et la liaison covalente

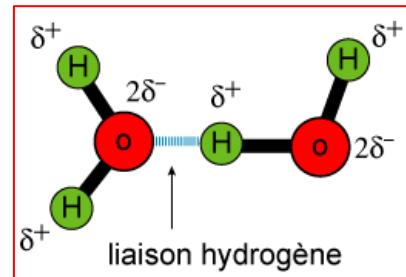
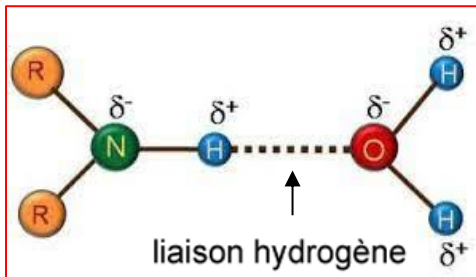
Electrons délocalisés



4-La liaison intermoléculaire

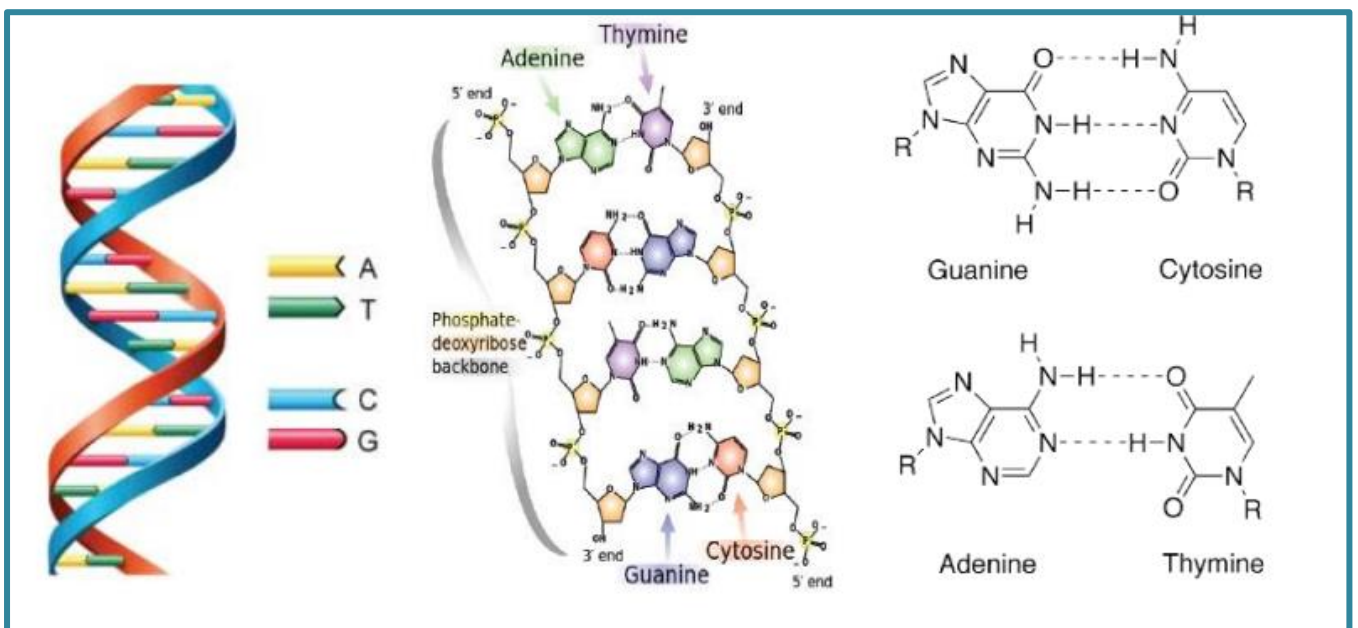
4-1 La liaison hydrogène

La liaison hydrogène (pont hydrogène) s'établit entre un atome d'hydrogène lié à un atome fortement électro-négatif (comme O, F, N et Cl : un donneur) de la première molécule et un autre atome fortement électro-négatif X et/ou porteur de doublets libres (accepteur) engagé dans une deuxième molécule.



Le nuage électronique de l'hydrogène est attiré par cet atome et une charge partielle positive apparaît sur l'hydrogène. L'atome électro-négatif de la deuxième molécule porteur d'une charge partielle négative attire l'atome d'hydrogène. Il ne s'agit pas d'une liaison à proprement parler, c'est pourquoi on la désigne aussi par pont Hydrogène.

Les liaisons hydrogène régulent la structure et le fonctionnement de certaines des macromolécules biologiques les plus importantes, y compris les protéines transmembranaires α -hélicoïdales et les brins à double hélice de l'acide désoxyribonucléique (ADN). Les liaisons hydrogène sont représentées par de fines lignes pointillées. Il y a deux liaisons hydrogène entre les paires de bases complémentaires thymine (T) et adénine (A) et trois liaisons hydrogène entre les paires de bases complémentaires cytosine (C) et guanine (G).



Exercice :

1. Pour chacune des espèces suivantes donner la représentation de Lewis (l'atome central est indiqué en gras) :

ClOH, N₂H₂, H₃O⁺

2- Ces espèces respectent-elles la règle de l'octet

3- Donner les types de liaisons de chaque espèce

Solution

ClOH (L'acide hypochloreux)

$_{17}\text{Cl} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

$_{17}\text{Cl} : 10[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$

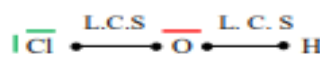


$_{8}\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$

$_{8}\text{O} : 2[\text{He}] 2s^2 2p^4$



$_{1}\text{H} : 1s^1 \quad \text{H}\bullet$



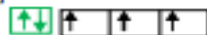
L.C.S: liaison covalente simple

الرابطة التكافئية البسيطة

N₂H₂ (Diazéne)

$_{7}\text{N} : 1s^2 2s^2 2p^3$

$_{7}\text{N} : 2[\text{He}] 2s^2 2p^3$



$_{1}\text{H} : 1s^1 \quad \text{H}\bullet$



L.C.M

L.C.M: liaison covalente multiple

الرابطة التكافئية المتعددة

H₃O⁺ (Ion hydronium) (أيون الهيدرونيوم)

$_{8}\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$

$_{8}\text{O} : 2[\text{He}] 2s^2 2p^4$



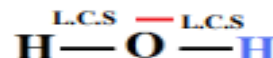
$_{1}\text{H} : 1s^1 \quad \text{H}\bullet$



$\text{H} : 1s^1 \quad \text{H}\bullet$



$\text{H}^+ : 1s^0 \quad \square \text{H}^+$



L. dative

L.C.S : liaison covalente simple

L.dative : liaison dative

الرابطة التسايدية

Toutes les espèces respectent la règle de l'octet (les atomes sont entourés par 8 électrons) sauf l'hydrogène qui respecte la règle de duet (H est entouré par 2 électrons).

Partie 2 : Hybridation

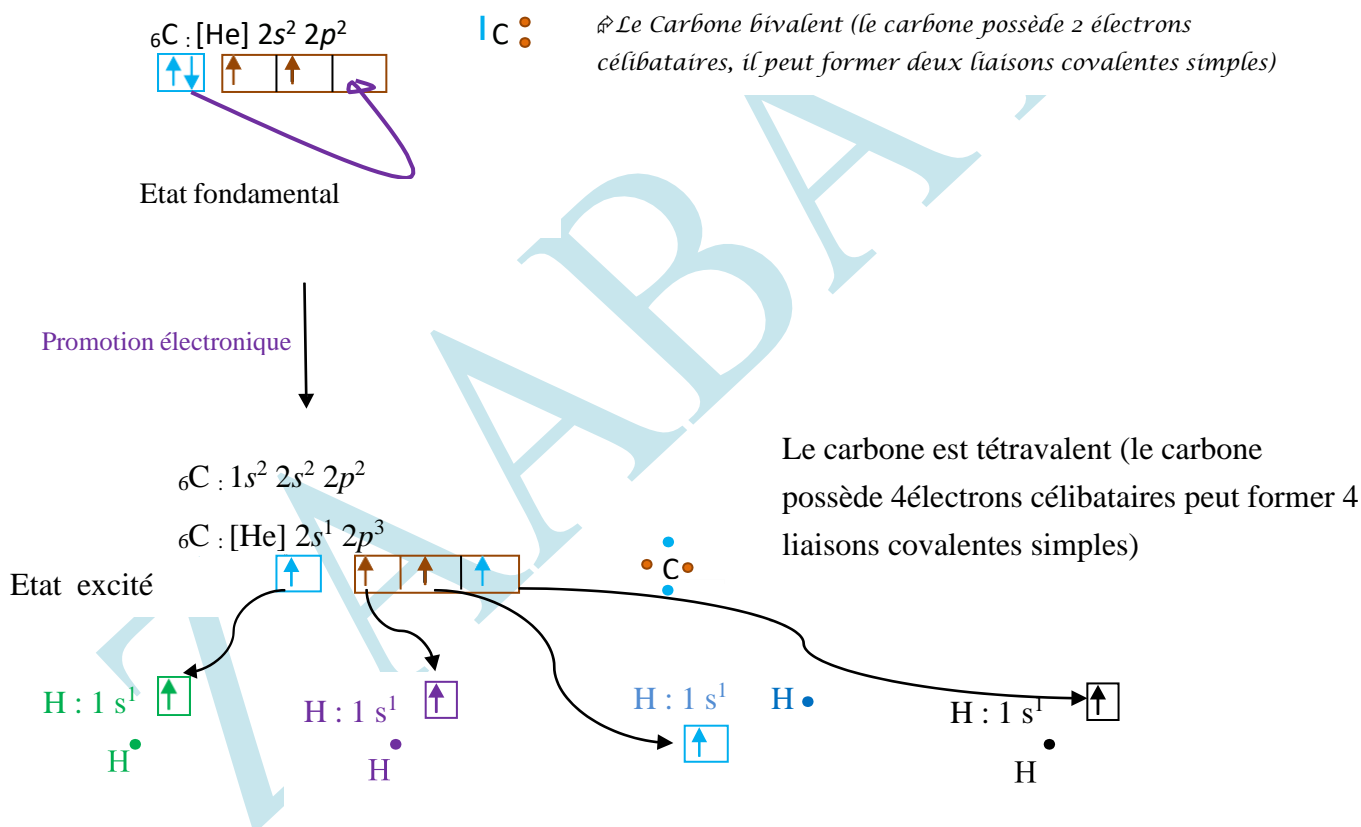
1-L'hybridation :

C'est la combinaison des orbitales atomiques d'un atome appartenant à la même couche électronique de manière à former d'autres orbitales atomiques identiques pour décrire la liaison entre atome et déterminer la géométrie de la molécule.

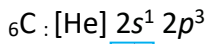
a-L'hybridation sp^3 : C'est la combinaison d'une orbitale s et de trois orbitales p (p_x , p_y et p_z) pour former 4 orbitales identiques hybridées sp^3 .

Exemple : La molécule **CH₄** (méthane)

L'atome central de la molécule de CH₄ est le carbone.

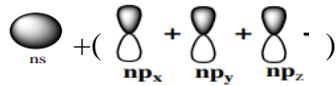


La molécule CH₄ est constituée de 4 liaisons C-H différentes, 3 liaisons identiques de type $\sigma(1\text{S}_\text{H}-2\text{P}_\text{C})$ et une liaison de type $\sigma(1\text{S}_\text{H}-2\text{S}_\text{C})$ mais l'expérience à montrer que les 4 liaisons sont identiques. Donc l'orbitale atomique S se mélange avec les 3 orbitales atomiques P (P_x , P_y , P_z) pour donner **4 nouvelles orbitales hybridées Sp^3** .



1 O.A S + 3 O.A p

(nS, np_x, np_y, np_z)

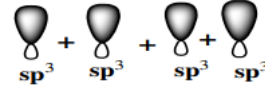


Avant hybridation



4 O.A identiques Sp^3

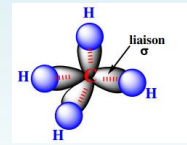
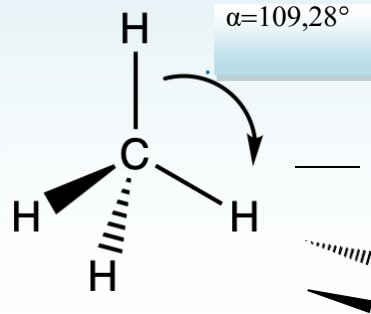
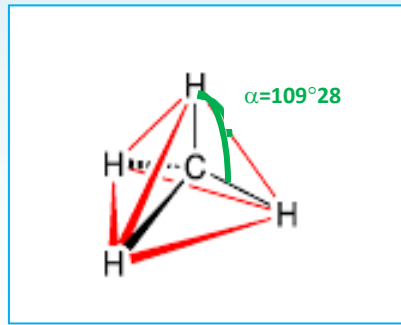
(4 Orbitales Atomiques identiques)



Après hybridation

Conclusion :

- La molécule CH_4 est constituée de 4 liaisons identiques de type σ (1S- Sp^3)
- L'atome de carbone dans CH_4 est hybridé Sp^3 .
- La géométrie de la molécule est **tétraédrique** avec un angle $\alpha=109,28^\circ$.



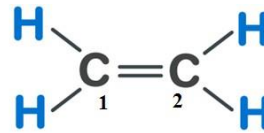
Dans le plan

Derrière le plan

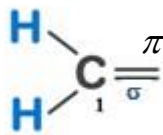
Devant le plan

b-L'hybridation Sp^2 : C'est la formation de trois orbitales hybridées : sp^2 à partir d'une orbitale s et de deux orbitales p (p_x et p_y par exemple). L'orbitale p_z reste inchangée (forme la liaison π entre C1 et C2).

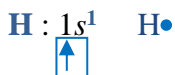
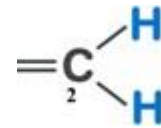
Exemple : La molécule C_2H_4 (éthylène)



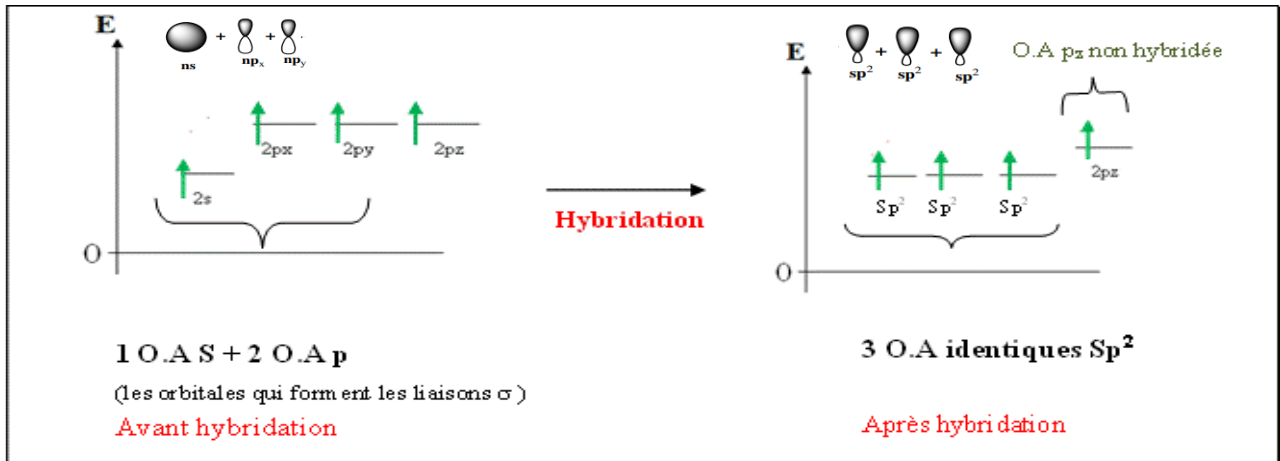
La 1^{ère} Partie



Identique à la deuxième partie



Le carbone doublement lié est dans l'état d'hybridation sp^2 . Il s'agit d'une combinaison de l'orbitale 2s et des orbitales $2p_x$ et $2p_y$ conduisant à trois orbitales hybridées sp^2 .

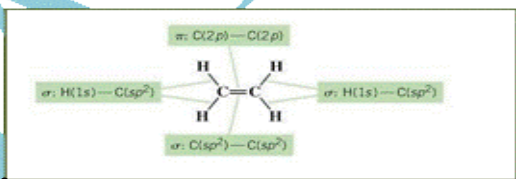


Le carbone C1 forme 3 liaisons σ :

2 liaisons avec deux atomes d'hydrogène : σ_{SH-Sp^2C}

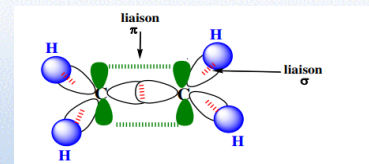
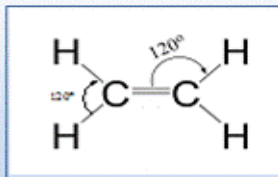
1 liaison avec C₂ : $\sigma_{Sp^2C_1-Sp^2C_2}$

Le carbone C₁ forme une liaisons π avec C₂ : $\pi_{pzC_1-pzC_2}$



On conclut que :

- ❖ Le carbone C₁ (et le carbone C₂ aussi) dans la molécule C₂H₄ est hybridé **Sp²**
- ❖ Le carbone C₁ (et C₂ aussi) dans la molécule C₂H₄ forme 4 liaisons : 3 liaisons σ et une liaison π .
- ❖ La géométrie de la molécule **plane trigonale ou triangulaire $\alpha = 120^\circ$**



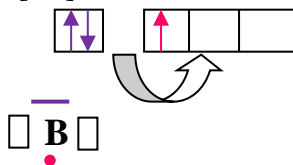
Exercice :

Déterminer le type d'hybridation de l'atome central et donner la géométrie de la molécule de : BF₃ ;

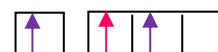
La molécule BF₃ (trifluorure de bore) :

${}_5B : 1S^2 2S^2 2P^1$

${}_5B : 2[He] 2S^2 2P^1$

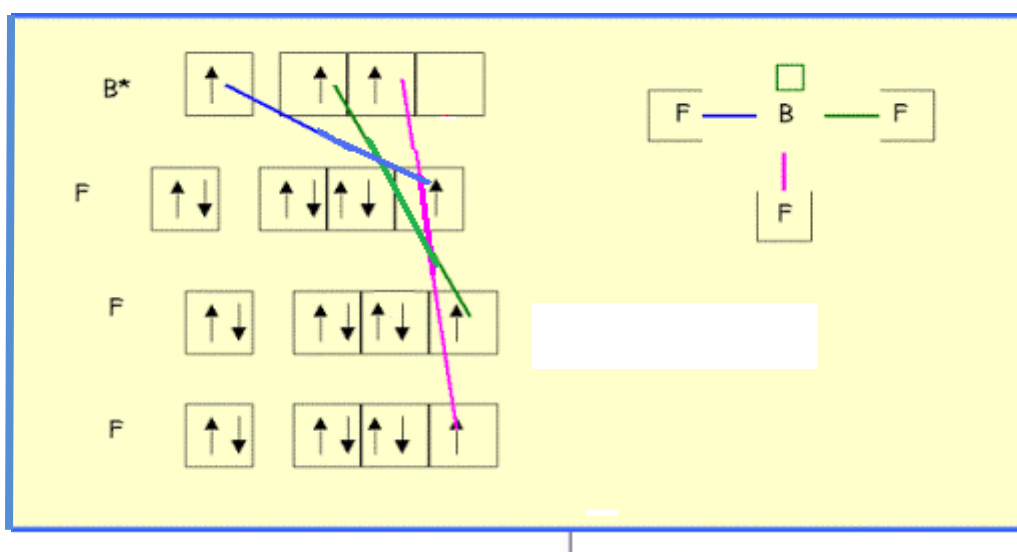
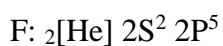
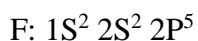


→



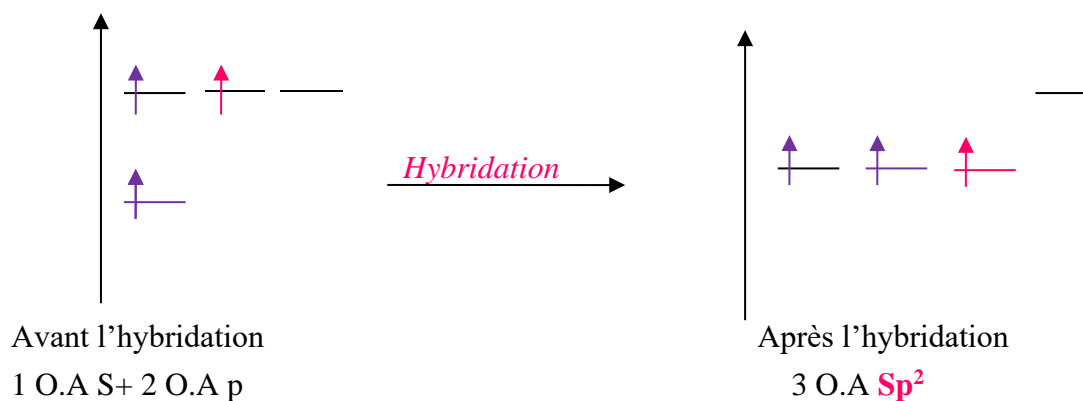
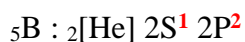
Remarque

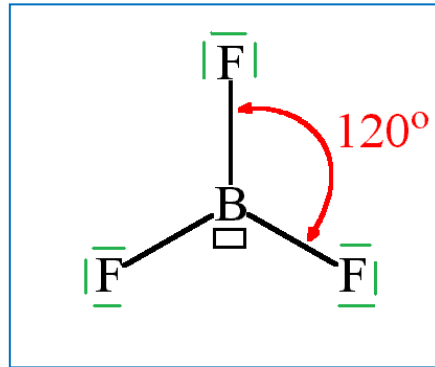
On fait la promotion électronique à l'atome B (Bore) puisque le Bore (B) dans la molécule BF_3 est attaché à 3 atomes de fluor donc le Bore (B) doit posséder 3 électrons célibataires pour former 3 liaisons covalentes simple avec les 3 atomes de fluor.



Les 3 liaisons entre le B et F sont différentes : $\sigma_{\text{SB-PF}}$; $\sigma_{\text{PB-PF}}$; $\sigma_{\text{PB-PF}}$

La molécule BF_3 est constituée de 3 liaisons différentes B-F, une liaison de type $\sigma(2\text{S}_\text{B}-2\text{P}_\text{F})$ et deux liaisons de type $\sigma(2\text{S}_\text{B}-2\text{P}_\text{F})$ mais l'expérience à montrer que les 3 liaisons sont identiques. Donc l'orbitale atomique S se mélange avec les 2 orbitales atomiques P ($\text{P}_x, \text{P}_y,$) pour donner **3 nouvelles orbitales hybridées Sp^2** .





La géométrie de BF_3 : **plane trigonale** ou **triangulaire** $\alpha=120^\circ$

c-L'hybridation Sp

Exemple : C_2H_2 (acétylène) $H - C_1 \equiv C_2 - H$

La partie 1 $H - C_1 \equiv$ identique à la partie 2 $\equiv C_2 - H$

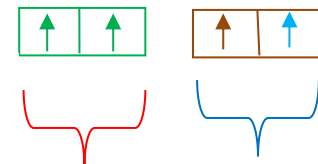
Le carbone triplement lié est dans l'état d'hybridation sp. La combinaison de l'orbitale s et de l'orbitale 2px conduit à 2 orbitales hybridées sp.

${}^6C : [He] 2s^1 2p^3$



1 O.A S + 3 O.A p

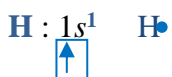
Avant hybridation



2 O.A Sp

2 Orbitales
non hybridées p

après hybridation

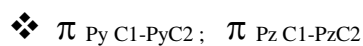


Le carbone (C_1) forme 4 liaisons :

Deux liaisons de type σ (sigma):

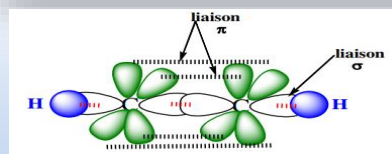
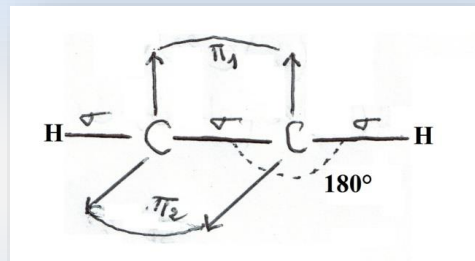
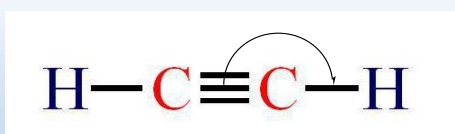
- ❖ une avec l'hydrogène : $\sigma_{1s H-SP C_2}$
- ❖ la deuxième avec C_2 : $\sigma_{Sp C_1-SP C_2}$

Deux liaisons π (pi) avec le carbone C_2 :



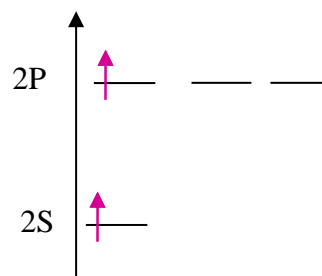
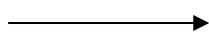
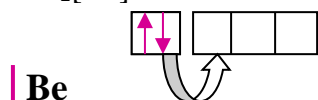
Conclusion:

- Le carbone C_1 (et le carbone C_2 aussi) dans la molécule C_2H_4 est hybridé **Sp**
- Le carbone C_1 (et C_2 aussi) dans la molécule C_2H_2 forme 4 liaisons : 2 liaisons σ et deux liaisons π .
- La géométrie de la molécule **linéaire** $\alpha = 180^\circ$.



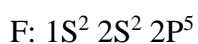
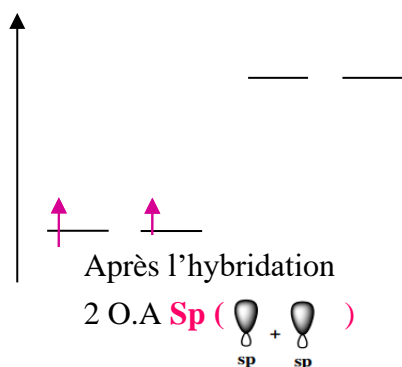
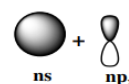
La molécule BeF_2 (fluorure de béryllium)

L'atome central: Be



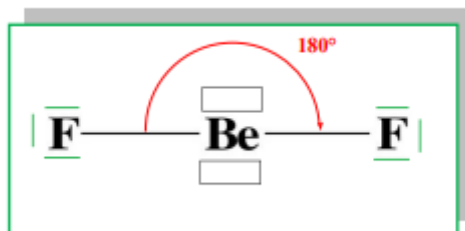
Avant l'hybridation

1 O.A S + 1 O.A p



$$\text{F: } 2[\text{He}] 2\text{S}^2 2\text{P}^5$$


L'atome central Be est hybridé SP, la géométrie de la molécule BeF_2 est **linéaire**, $\alpha=180^\circ$



Remarque :

L'hybridation est principalement utilisée pour expliquer la formation de la liaison σ (sigma)

Chapitre VI : La liaison chimique

Partie III : La géométrie des molécules (méthode de Gillespie ou VSEPR)

L'utilisation de la représentation de Lewis complétée par L'hybridation est une méthode assez longue pour déterminer la géométrie d'une molécule.

La méthode VSEPR signifie en anglais (Valence Shell Electron Pair Repulsion) et en français " Répulsion des Paires Electroniques de la Couche de Valence" est une méthode simple qui permet de prévoir la géométrie des molécules polyatomiques. Elle était développée par Niels Gillespie.

Soit un atome central A lié à des atomes X et entouré de doublets non liants. La forme de la molécule correspond à une disposition des directions électroniques autour de A minimisant l'énergie de la molécule, c'est à dire les doublets liants et non liants se repoussent mutuellement et se localisent dans les positions qui minimisent les répulsions électroniques et augmente la stabilité de la molécule (les

La molécule polyatomique selon Gillespie est symbolisée par : AX_mE_n

A : est un atome central

X : est un atome lié à A

E : est une paire électronique (ou doublet) libre de l'atome central.

m : nombre de liaison

n : le nombre de doublets non liants (libres) de l'atome central

L'application de la règle de Gillespie nous permet de trouver le type d'hybridation de l'atome central et de déterminer la géométrie de la molécule.

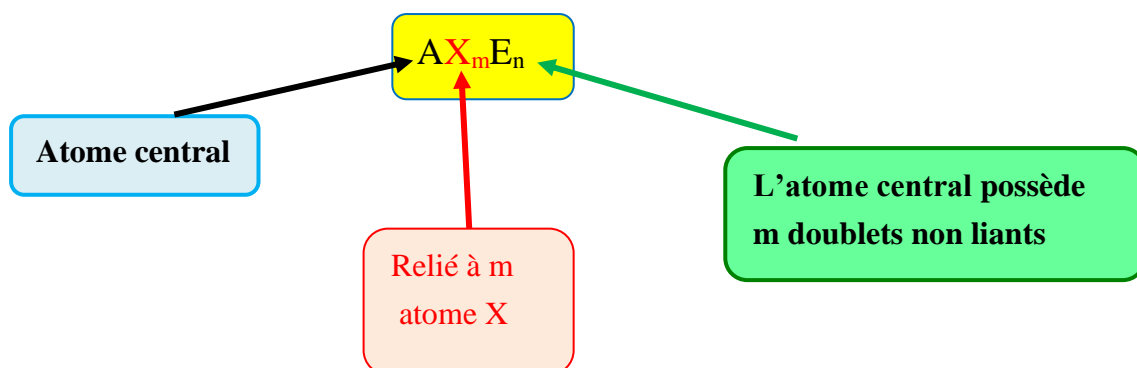


R. J Gillespie


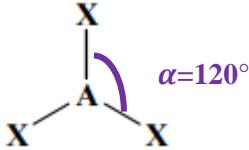
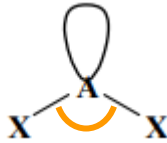
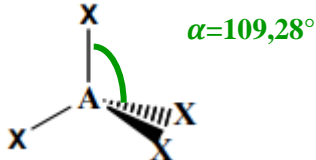

La disposition des atomes dans une molécule de type AX_mE_n est déterminée par la somme $\Sigma\sigma + \Sigma NL$


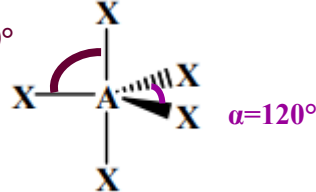
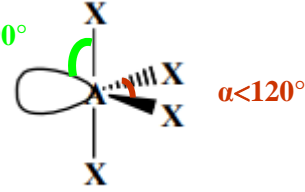
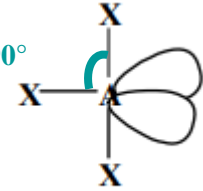
$\Sigma\sigma$: la somme des liaisons σ que l'atome central peut former avec les autres atomes de la molécule

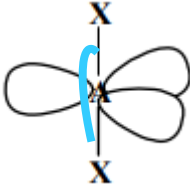
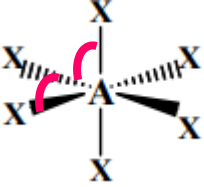
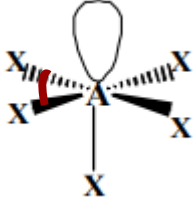
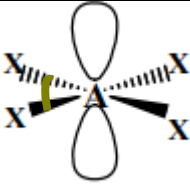
ΣNL : la somme des doublets non liants de l'atome central



Structure des molécules et des ions selon la méthode VSEPR (AX_mE_n)

m+n	m	n	Type	$\Sigma\sigma+\Sigma NL$	Hybridation	Géométrie (forme et représentation)	Exemple
2	2	0	AX_2	2	sp	Linéaire $\alpha=180^\circ$ 	CO_2 , HCN, $BeCl_2$, NO^{+2} , BeF_2
3	3	0	AX_3	3	sp^2	Triangulaire $\alpha=120^\circ$ 	BF_3 , BCl_3 , COF_2 NO^{-3} , $COCl_2$, CO_3^{-2}
	2	1	AX_2E_1	3	sp^2	Coudée $\alpha < 120^\circ$ 	SO_2 , O_3 , $SnCl_2$, $NOCl$
4	4	0	AX_4	4	sp^3	Tétraèdre $\alpha=109^\circ 28'$ 	CH_4 , $CHCl_3$, NH_4^+ , SO_4^{-2}
	3	1	AX_3E_1	4	sp^3	Pyramide à base triangulaire $\alpha < 109^\circ 28'$ 	H_3O^+ , PCl_3 , NH_3 , SO_3^{-2}

	2	2	AX_2E_2	4	sp^3	Coudée $\alpha \approx 104^\circ$		$H_2O, ClO_2^-, SCl_2, NH_2^-$
5	5	0	AX_5	5	sp^3d	Bi-pyramide à base triangulaire		PCl_5, PF_3Cl_2, SOF_4
	4	1	AX_4E_1	5	sp^3d	Tétraèdre déformé		$SeCl_4, IOF_3,$
	3	2	AX_3E_2	5	sp^3d	En forme T		$ICl_3, BrF_3,$

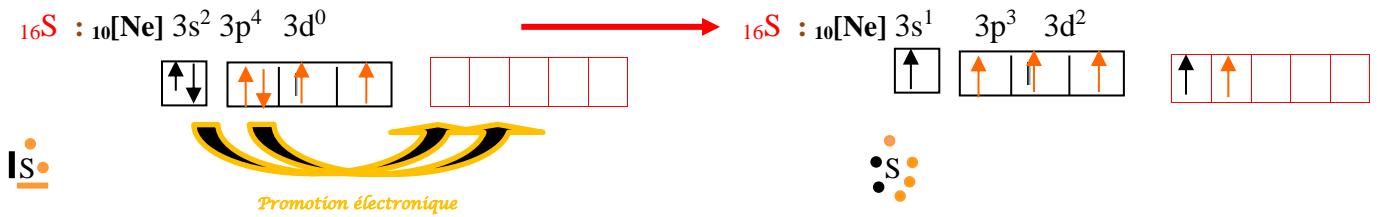
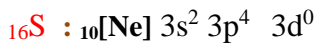
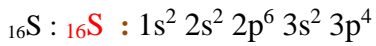
	2	3	AX_2E_3	5	sp^3d	Linéaire $\alpha=180^\circ$		I_3^- , XeF_2
6	6	0	AX_6	6	sp^3d^2	Octaèdre $\alpha=90^\circ$		SF_6
	5	1	AX_5E_1	6	sp^3d^2	Bipyramide à base carrée $\alpha < 90^\circ$		IF_5 , BrF_5 , TeF_5^-
	4	2	AX_4E_2	6	sp^3d^2	Plane carrée $\alpha=90^\circ$		XeF_4 , BrF_4^-

Remarque

La présence de doublet non-liant, entraîne une diminution des angles. Plus le nombre de doublets non liants augmente, plus la répulsion entre eux augmente, ce qui entraîne la diminution des angles de la forme géométrique considérée, donc il s'ensuit une déformation de la structure

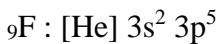
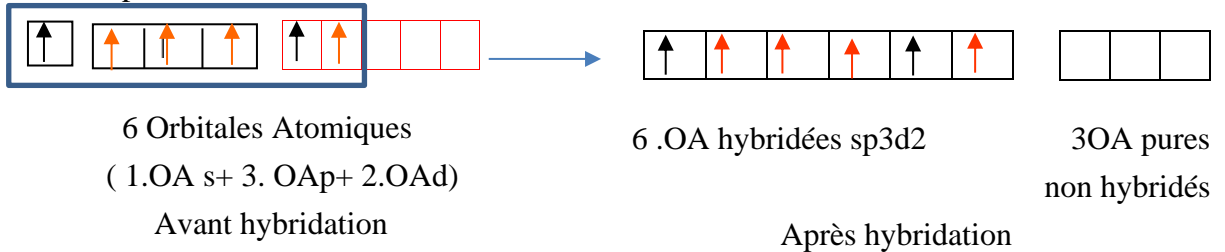
L'hybridation sp^3d^2 : C'est la formation des orbitales hybridées équivalents par combinaison linéaire d'une orbitale s, 3 orbitales p et deux orbitales d de la même couche électronique d'un même atome.

SF_6 :

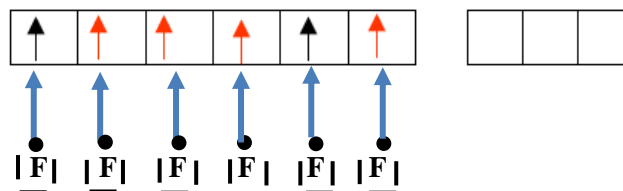


Le soufre doit être capable de fournir 6 électrons célibataires afin de se lier avec les 6 atomes de fluor, chose que le soufre à son état fondamental ne possède pas. Une promotion électronique est réalisée pour faire apparaître les 6 électrons célibataires.

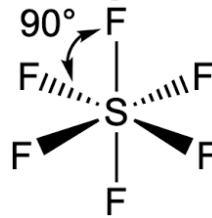
L'atome central S possède trois couches dont la dernière à trois sous couches.



sp^3d^2



Ce type d'hybridation intervient dans les molécules de type AX_6 , AX_5E , AX_4E_2 dont la figure de répulsion est octaédrique ou bipyramide à base carrée ou plane carrée.

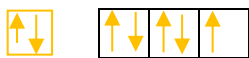
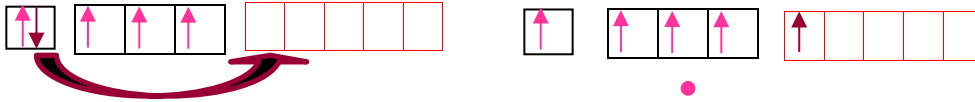


L'hybridation sp^3d : C'est la formation d'orbitales hybrides équivalent par combinaison linéaire d'une orbitale s, 3 orbitales p et une orbitale d de la même couche électronique d'un même atome.

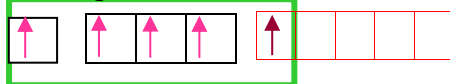
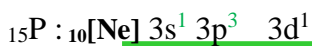
La molécule PCl_5 (Pentachlorure de phosphore)

Le phosphore doit être capable de fournir 5 électrons célibataires afin de se lier avec les 5 atomes du chlore, pour cela il devra être excité vers la sous couche 3d.

Promotion électronique



Le chlore possède trois doublets non liants et un électron célibataire



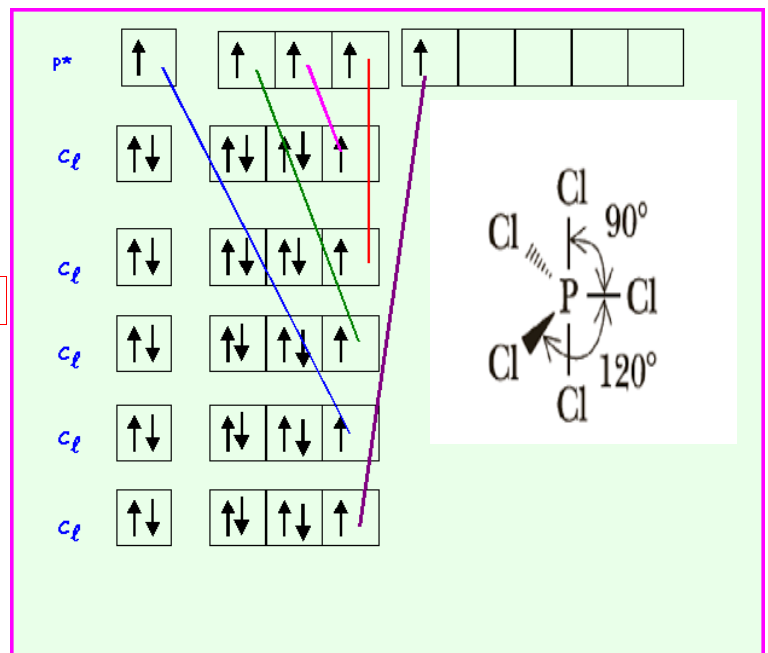
1.OA s+3.OAp+1.OAd

hybridation



5. OA sp^3d

4 .OA pures non hybridées



Remarque

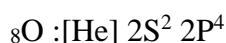
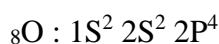
- Si l'atome central appartient à la troisième période (ou plus bas dans le tableau périodique), les orbitales d peuvent participer aux liaisons covalentes.
- Ces orbitales d permettent à l'atome central d'accorder plus de 8 électrons soit un octet étendu.
- Même si un atome peut avoir un octet étendu, il peut toujours choisir d'obéir à la règle de l'octet (selon la molécule).

Exemple :

Déterminer le type d'hybridation et la géométrie de H₂O et CO₂ en utilisant la règle de Gillespie

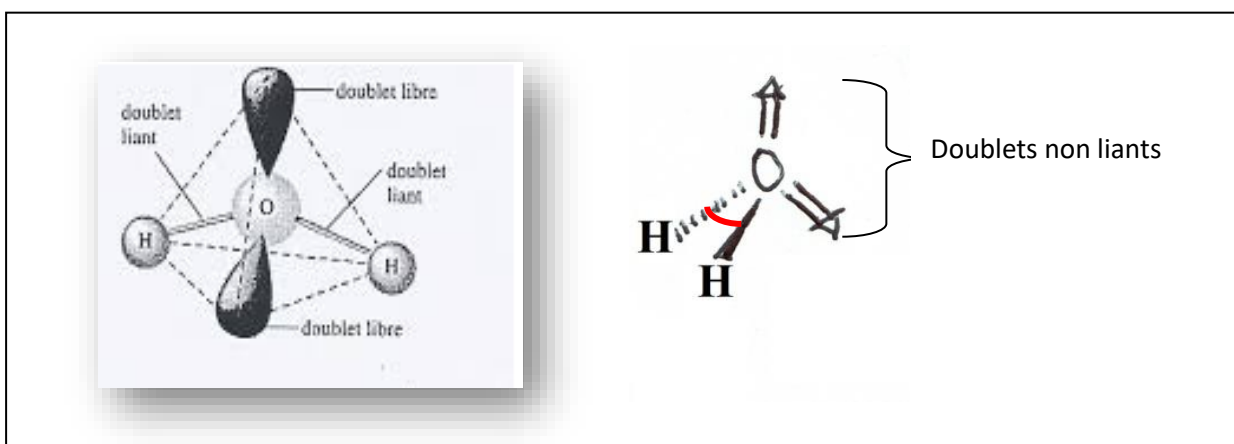
H₂O (Eau)

L'atome central : l'oxygène



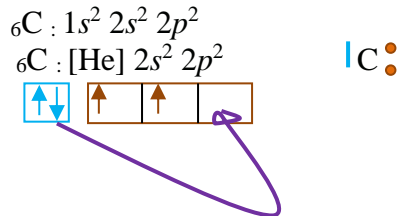
L'atome d'oxygène peut former deux liaisons σ avec les deux atomes d'hydrogène et possède deux doublets non liants $\Rightarrow \Sigma\sigma + \Sigma NL = 2 + 2 = 4 \Rightarrow$ hybridation de type sp^3

La molécule est symbolisée selon Gillespie AX₂E₂ \Rightarrow La géométrie Coudée $\alpha = 104^\circ$

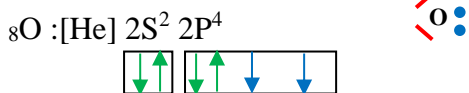
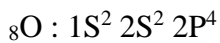
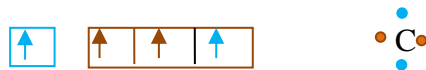


La molécule CO₂ (dioxyde de carbone)

L'atome central de la molécule de CO₂ est le carbone .



↓
Promotion électronique



Le carbone peut former deux doubles liaisons avec les deux atomes d'oxygène (une double liaison est constituée d'une liaison σ et d'une liaison π)



La molécule est symbolisée selon Gillespie AX₂ \Rightarrow La géométrie de la molécule CO₂: **linéaire**,
 $\alpha = 180^\circ$

