



Ecole Nationale des Sciences
Appliquées d'Al Hoceima

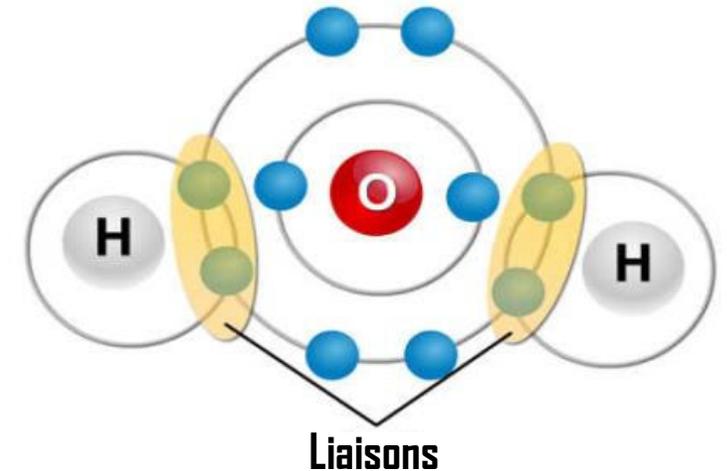


Cycle Préparatoire 1 : Sciences & Techniques pour l'Ingénieur

Module Chimie 1: Element *AP24-2*

Cours de

LIAISONS CHIMIQUES



Réalisé par : Dr. Farid ABRIGACH

Année Universitaire : 2018/2019

Sommaire

CH.1 : Liaison covalente et Géométrie des édifices moléculaires

CH.2 : Théorie des orbitales moléculaires (Approximation LCAO)

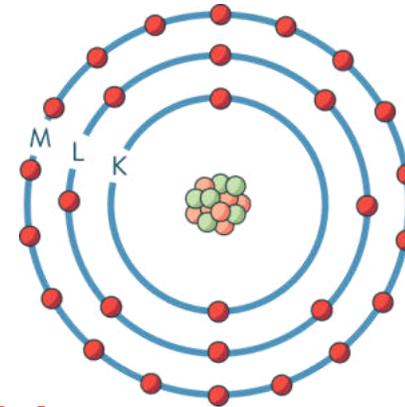
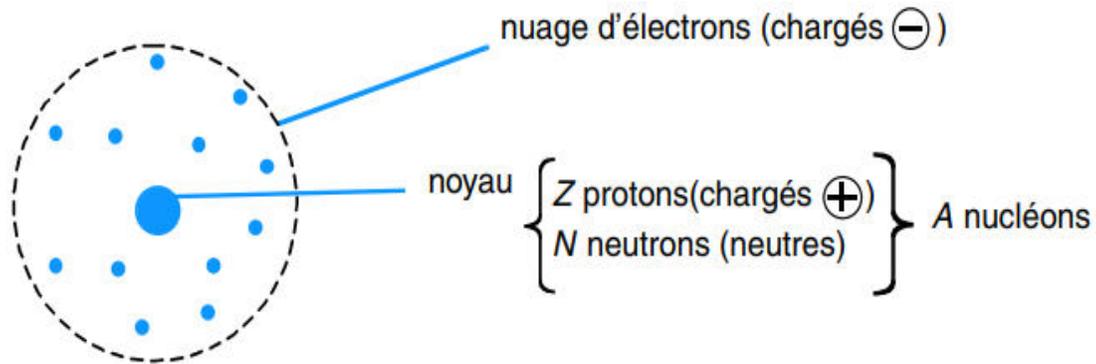
CH.3 : Liaison ionique

CH.4 : Liaison métallique

CH.5 : Liaisons intermoléculaires (liaisons physiques)

Rappel Atomistique

■ Atome:



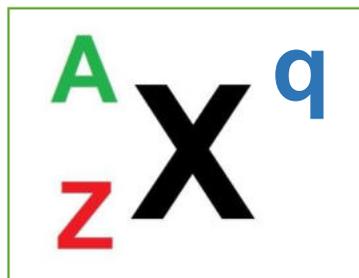
Bohr

Niveaux énergétiques ($2n^2$)

K : 2 électrons	($n=1$)
L : 8 électrons	($n=2$)
M : 18 électrons	($n=3$)
N : 32 électrons	($n=4$)
O : 50 électrons	($n=5$)
P : 72 électrons	($n=6$)
Q : 98 électrons	($n=7$)

Nombre de masse $A=Z+N$

Numéro atomique Z
= Nb de protons



Charge:

- $q = 0$: atome neutre
- $q \neq 0$: ion avec Nb d'électrons $E = Z - q$

Remarque:

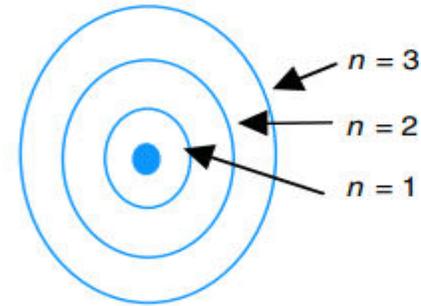
- Isotopes : même Z (^{12}C , ^{13}C , ^{14}C)
- Isobares : même A (^{14}C et ^{14}N)
- Isotones : même N (^{13}C et ^{14}N)



■ Couches et sous-couches électroniques

• Couches électroniques:

Les électrons se déplacent sur des couches électroniques, caractérisées par leur nombre quantique principal n .
 $n =$ entier positif non nul : $n = 1, 2, 3, 4, \text{etc.}$



Plus n est élevé, plus la couche est éloignée du noyau

• Sous-couches électroniques:

Chaque couche se subdivise en une ou plusieurs sous-couches, dont la forme est caractérisée par le nombre quantique secondaire ℓ .
 $\ell =$ entier tel que : $0 \leq \ell \leq n - 1$

- $\ell = 0$: sous-couche de type s
- $\ell = 1$: sous-couche de type p
- $\ell = 2$: sous-couche de type d

Exemple: Soit la couche $n = 2$; on a $\ell = 0$ ou $\ell = 1$: la couche $n = 2$ est donc constituée de deux sous-couches notées (2s) et (2p).

• Orientation des sous-couches électroniques:

Une sous-couche est formée de une ou plusieurs orbitales, caractérisées chacune par le nombre quantique magnétique m .
 $m =$ entier tel que : $-\ell \leq m \leq +\ell$

- On peut associer à chaque orbitale une case quantique



type s
 $m = 0$
une orientation



type p
 $m = -1 ; 0 \text{ ou } 1$
trois orientations



type d
 $m = -2 ; -1 ; 0 ; 1 \text{ ou } 2$
cinq orientations

- **Spin d'un électron :** Tout électron est caractérisé par son nombre quantique de spin s : $s = \pm 1/2$

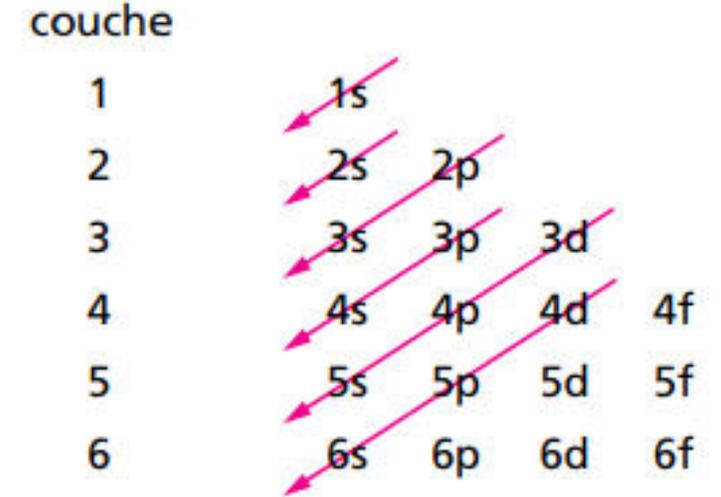
■ Répartition des électrons

• Règles de remplissage (Pauli, Hund et Klechkowski) :

Selon la forme de la sous-couche il y a un nombre limité d'électrons.

- sous-couche de type s : 2 électrons maximum $\boxed{\uparrow\downarrow}$
- sous-couche de type p : 6 électrons maximum $\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow}$
- sous-couche de type d : 10 électrons maximum $\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow}$
- sous-couche de type f : 14 électrons maximum $\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow}$

Chemin de Klechkowski

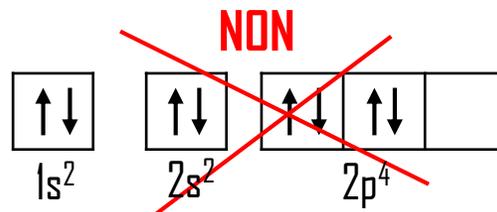
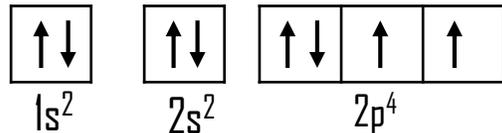


• Configuration électronique:

Elle donne la répartition des électrons sur les sous-couches

Exemple:

- Atome d'oxygène O (Z= 8) : $1s^2 2s^2 2p^4$



• Couche de valence

C'est la dernière couche occupée par les e- avec le n le plus grand et les sous-couches en cours de remplissage.

- O (Z= 8) : $1s^2$ **$2s^2 2p^4$**
- Al (Z= 13) : $1s^2 2s^2 2p^6$ **$3s^2 3p^1$**
- Fe (Z= 26) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ **$3d^6 4s^2$**

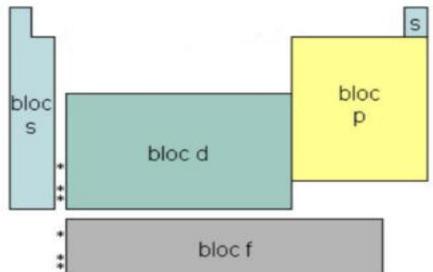
Tableau Périodique des éléments

ns^1 1 ns^2 2 ns^2np^1 13 ns^2np^2 14 ns^2np^3 15 ns^2np^4 16 ns^2np^5 17 ns^2np^6 18

$(n-1)d^x, ns^2 (ns^1 \text{ ou } ns^0) \text{ avec } 1 \leq x \leq 10$

1	H Hydrogène 1.01												B Bore 10.81	C Carbone 12.01	N Azote 14.01	O Oxygène 15.99	F Fluor 18.99	Ne Néon 20.18
2	Li Lithium 6.94	Be Béryllium 9.01											Al Aluminium 26.98	Si Silicium 28.09	P Phosphore 30.97	S Soufre 32.06	Cl Chlore 35.45	Ar Argon 39.95
3	Na Sodium 22.99	Mg Magnésium 24.31																
4	K Potassium 39.10	Ca Calcium 40.08	Sc Scandium 44.96	Ti Titane 47.87	V Vanadium 50.94	Cr Chrome 52.00	Mn Manganèse 54.94	Fe Fer 55.85	Co Cobalt 58.93	Ni Nickel 58.69	Cu Cuivre 63.55	Zn Zinc 65.41	Ga Gallium 69.72	Ge Germanium 72.64	As Arsenic 74.92	Se Sélénium 78.96	Br Brome 79.90	Kr Krypton 83.79
5	Rb Rubidium 85.47	Sr Strontium 87.62	Y Yttrium 88.91	Zr Zirconium 91.22	Nb Niobium 92.91	Mo Molybdène 95.94	Tc Technétium (98)	Ru Ruthénium 101.07	Rh Rhodium 102.91	Pd Palladium 106.42	Ag Argent 107.87	Cd Cadmium 112.41	In Indium 114.82	Sn Étain 118.71	Sb Antimoine 121.76	Te Tellure 127.60	I Iode 126.90	Xe Xénon 131.29
6	Cs Césium 132.90	Ba Baryum 137.34	57-71	Hf Hafnium 178.49	Ta Tantale 180.95	W Tungstène 186.95	Re Rhenium 186.21	Os Osmium 190.23	Ir Iridium 192.22	Pt Platine 195.09	Au Or 196.97	Hg Mercure 200.59	Tl Thallium 204.38	Pb Plomb 207.19	Bi Bismuth 208.98	Po Polonium (209)	At Astate (210)	Rn Radon (222)
7	Fr Francium (223)	Ra Radium (226)	89-103	Rf Rutherfordium (261)	Db Dubnium (268)	Sg Seaborgium (271)	Bh Bohrium (272)	Hs Hassium (270)	Mt Meitnerium (276)	Ds Darmstadtium (281)	Rg Roentgenium (285)	Cn Copernicium (285)	Uut Ununtrium (284)	Fl Flérovium (289)	Uup Ununpentium (288)	Lv Livermorium (293)	Uus Ununseptium (294)	Uuo Ununoctium (294)

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La Lanthane 138.91	Ce Cérium 140.12	Pr Praseodyme 140.91	Nd Néodyme 144.24	Pm Prométhéum (145)	Sm Samarium 150.36	Eu Europium 151.96	Gd Gadolinium 157.25	Tb Terbium 158.92	Dy Dysprosium 162.50	Ho Holmium 164.93	Er Erbium 167.26	Tm Thulium 168.93	Yb Ytterbium 173.04	Lu Lutécium 174.97
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac Actinium (227)	Th Thorium 232.04	Pa Protactinium 231.04	U Uranium 238.03	Np Neptunium (237)	Pu Plutonium 244.06	Am Américium (243)	Cm Curium (247)	Bk Berkélium (247)	Cf Californium (251)	Es Einsteinium (252)	Fm Fermium (257)	Md Mendélévium (258)	No Nobélium (259)	Lr Lawrencium (262)



- Solide**
- Métaux alcalins**
- Métalloïdes**
- Liquide**
- Métaux alcalino-terreux**
- Non-métaux**
- Gazeux**
- Métaux de transition**
- Halogènes**
- Inconnu**
- Métaux pauvres**
- Gaz rares**
- Lanthanides**
- Actinides**

Introduction

Dans la nature, à part les gaz rares, très peu de corps sont formés d'atomes isolés. Dans la plupart des corps qui nous entourent, les atomes sont liés les uns aux autres pour former des molécules dont l'énergie est plus faible que celle des atomes qui les constituent. La molécule est le résultat d'un assemblage d'atomes (2 ou plusieurs), liés entre eux par des liaisons chimiques.

- **Liaisons interatomiques :**

- ✓ Liaisons covalentes
- ✓ Liaisons ioniques
- ✓ Liaisons métalliques

- **Liaisons intermoléculaires :**

- ✓ Liaisons hydrogène
- ✓ Liaisons de Van Der Waal

Chapitre 1:

Liaison covalente et

Géométrie des édifices Moléculaires

I. Liaison Covalente

1. Définition :

La liaison covalente est toute liaison implique un partage d'électrons entre deux atomes. Ce type de liaison apparaît principalement lorsqu'une molécule est formée de **deux non-métaux, de deux atomes identiques ou lorsqu'un non-métal se lie avec l'hydrogène.**

2. Théorie et Représentation de Lewis

*En 1916, **G.N. Lewis** expliqua la formation de la liaison covalente entre 2 atomes de l'H par le faite que chaque atome fournit son propre électron célibataire pour former un doublet ou une paire électronique. Seuls les électrons de valence de l'atome peuvent être impliqués dans la formation de cette liaison.

*Dans la représentation de Lewis, on ne représente que les électrons de valence.

Un électron célibataire est représenté par un point : •

Une paire d'électrons est représentée par un tiret : —

Une case quantique vide par un rectangle : □

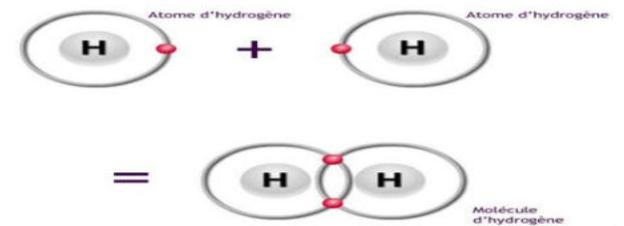


Schéma de LEWIS de quelques atomes importants								
colonnes périodes	1	2	13	14	15	16	17	18
1	H							He
2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca						

■ Électrons de valence:

Ce sont les électrons situés sur la dernière couche occupée de l'atome. Ils forment la partie externe du nuage électronique et sont donc les premiers à entrer en interaction avec des atomes voisins. Les propriétés chimiques d'un atome dépendent largement de la structuration de ses électrons de valence.

■ Valence d'un atome:

Le nombre d'électrons célibataires donne la valence de l'atome, c.à.d le nombre de liaison que peut former un atome.

- L'hydrogène ($\overset{\cdot}{\text{H}}$) possède 1 électron célibataire : il est monovalent.
- L'oxygène ($\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}$) possède 2 électrons célibataires : il est divalent.
- L'azote ($\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$) possède 3 électrons célibataires : il est trivalent.
- L'atome de carbone ($\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$) possède 4 électrons célibataires : il est tétravalent.

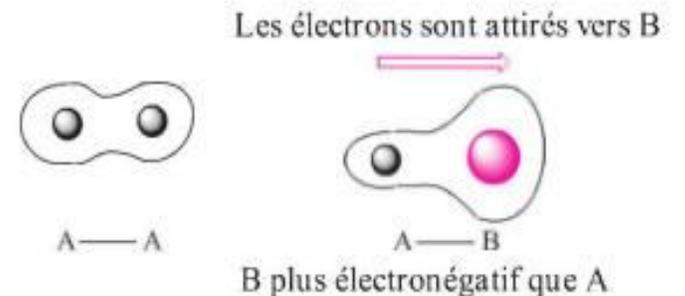
■ Notion de l'électronégativité:

On définit l'électronégativité (χ) d'un atome comme sa capacité à attirer les électrons à lui au sein d'une molécule.



Intérêt:

- si $\Delta\chi (= \chi_B - \chi_A)$ faible $< 1,7$ -----> liaison covalente
- si $\Delta\chi (= \chi_B - \chi_A)$ grande $> 1,7$ -----> liaison ionique



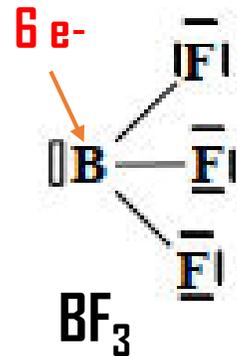
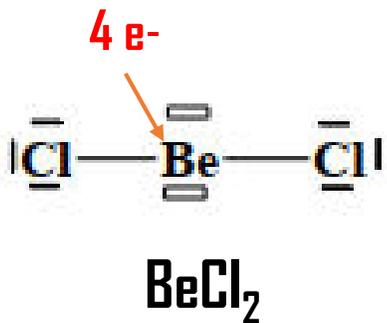
3. Règle de l'octet

La **règle de l'octet** stipule qu'un atome tend à former des liaisons jusqu'à ce qu'il soit entouré de **8 électrons** (octet) de façon à acquérir la structure électronique de gaz rare le plus proche de lui dans la classification périodique. Cette règle n'est applicable que pour les éléments des blocks s et p avec $Z > 4$.

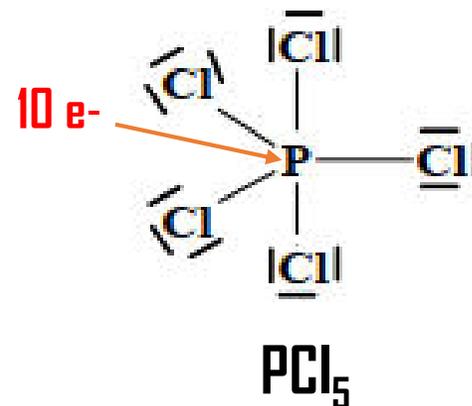
Les atomes d'hydrogène (H) et de lithium (Li) proches du gaz rare hélium (He) chercheront à avoir **2 électrons** sur leur couche externe, c'est la **règle du duet**.



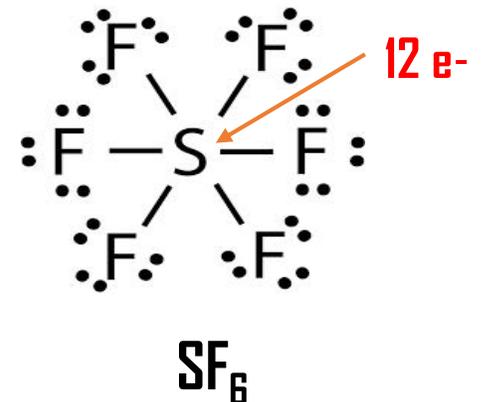
Exceptions : Il existe des molécules stables dans lesquelles des atomes s'entourent de MOINS ou PLUS de 8 e-



Octet incomplet --> Composé Hypovalent



Octet étendu --> Composé Hypervalent



4. Types de liaisons covalentes

4.1. Liaison covalente simple :

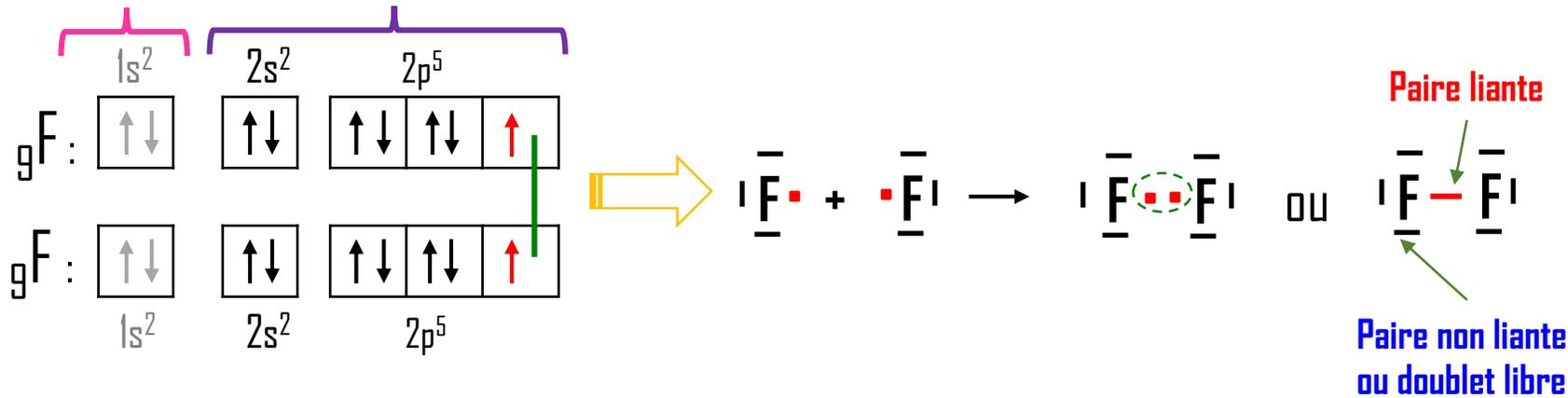
Chaque atome fournit un e- de sa couche externe pour former la liaison: $A \cdot + \cdot B \rightarrow A:B$ ou $A-B$

Exemples: représenter selon Lewis les molécules suivantes;

- Difluor F_2 : F (Z= 9) : $1s^2 2s^2 2p^5$

Couche interne

Couche de valence



- Ammoniac NH_3 : N (Z= 7) ; H (Z=1)
- Acide hypochloreux $HOCl$: O (Z= 8) ; Cl (Z= 17)



À retenir:

La représentation de Lewis ne s'intéresse qu'aux électrons de valence de chaque atome.

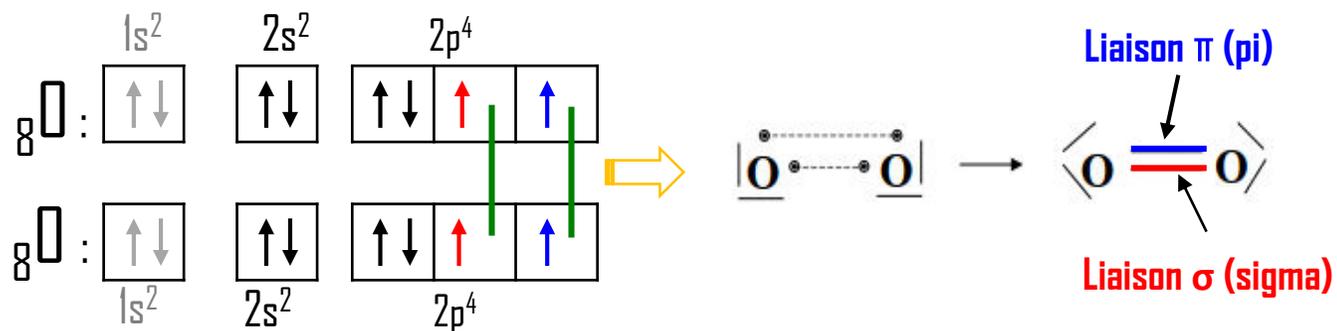
4.2. Liaison covalente multiple :

Dans certains molécules les atomes mettent plus d'un doublet électronique en commun et peuvent ainsi former une double ou triple liaison.

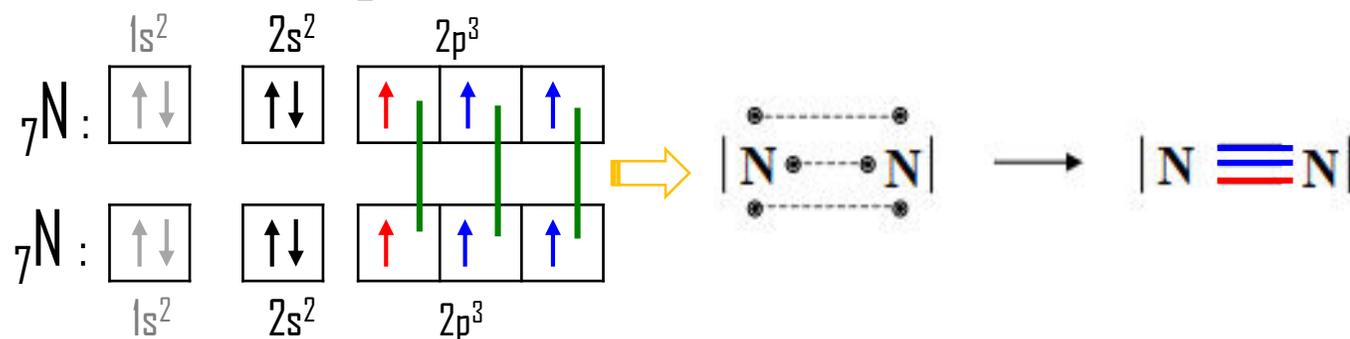


Exemples:

- Le dioxygène O_2 : O ($Z=8$) : $1s^2 2s^2 2p^4$



- Le diazote N_2 : N ($Z=7$) : $1s^2 2s^2 2p^3$

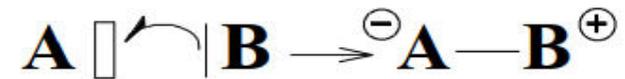


Intérêt:

Pour une paire donnée d'atomes, les liaisons triples sont plus courtes et plus stables que les liaisons doubles, qui, elles, sont plus courtes et plus stables que les liaisons simples.

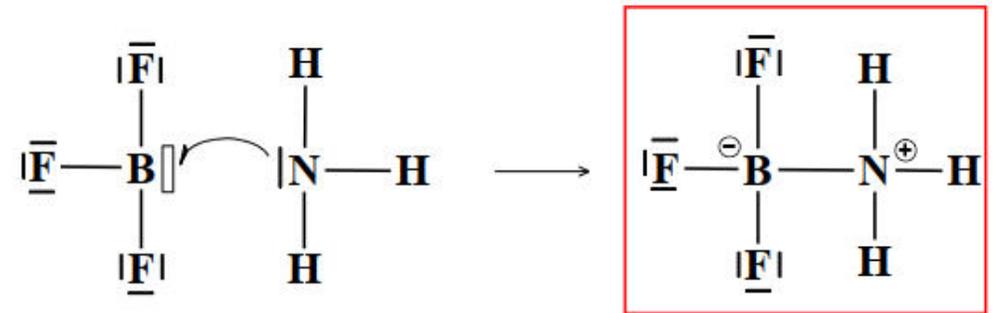
4.3. Liaison covalente dative ou de coordination :

C'est une **mise en commun d'électrons** entre un **atome B** qui possède un **doublet libre** (non liant) (**donneur**) et un autre **atome A** qui comporte une **lacune électronique** (**accepteur**).

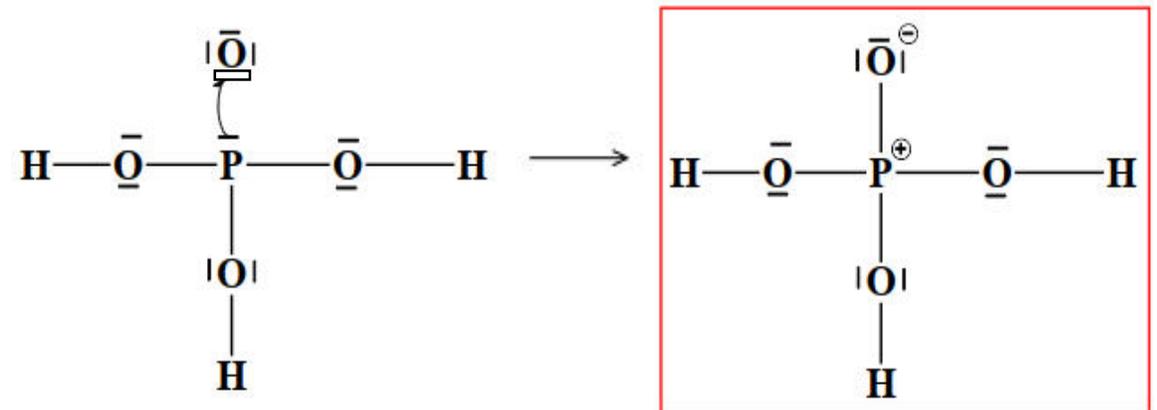


Exemples:

- Le trifluorure de bore BF_3 et l'ammoniac NH_3 :



- Acide phosphorique (H_3PO_4) :



5. Notion de Charges formelles:

On fait apparaître des charges formelles pour indiquer qu'il y a eu "perte" d'un e- pour **B** et "gain" d'un électron pour **A**. *La somme des charges formelles est égale à la charge réelle portée par la molécule.*

$$CF = N - (E + L)$$

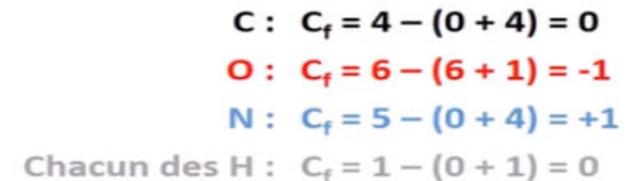
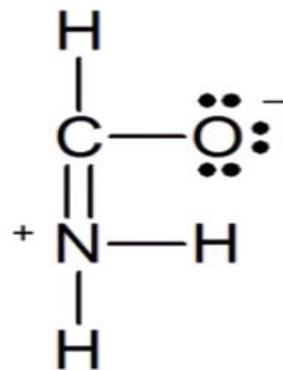
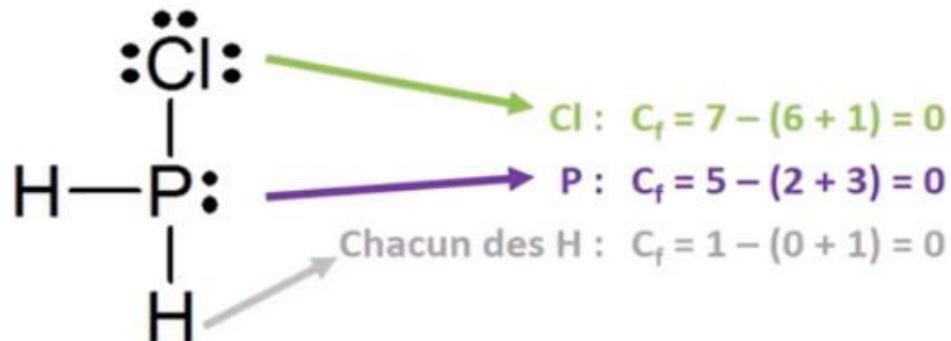
N : nb e- de valence de l'atome

E : nb e- libres autour de l'atome

L : nb de liaison que fait l'atome

* À retenir: 1 Liaison = 1 e- ; 1 Doublet libre (non liant) = 2 e-

Exemples:



6. Polarisation de la liaison covalente: Notion de Moment dipolaire:

Quand deux atomes liés sont identiques (ou que leurs électronégativités sont équivalentes) les e- de liaisons se partagent équitablement entre les deux atomes (**liaison covalente normale**). Alors, quand les deux atomes ont des électronégativités différentes, le (ou les) doublet(s) de liaison de covalence tend à se rapprocher de l'atome le plus électronégatif (**liaison covalente polaire**).

6.1. Moment dipolaire :

Le moment dipolaire (μ) d'une molécule A-B est la tendance que possède le doublet d'électrons à se rapprocher de l'atome le plus électronégatif (**B**). La liaison est non symétrique, l'atome **B** reçoit un excès d'électrons et acquiert donc une charge partielle négative ($-\delta$). Inversement à l'atome **A**, perd des électrons et acquiert une charge partielle positive ($+\delta$). La molécule est analogue à un dipôle électrique.

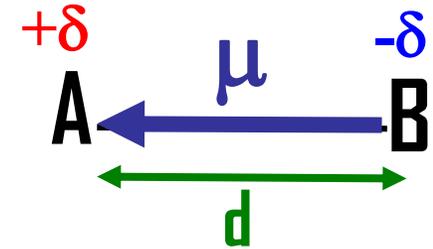
$$\chi_A < \chi_B$$



Le moment dipolaire (μ) est une grandeur vectorielle caractérisée par:

- sa direction : celle de la liaison.
- son sens : Par convention, le vecteur $\vec{\mu}$ est orienté de la charge négative vers la charge positive.
- sa norme ou intensité :

$$\text{C.m} \rightarrow \mu = |\delta \cdot e| \cdot d = q \cdot d$$



Avec

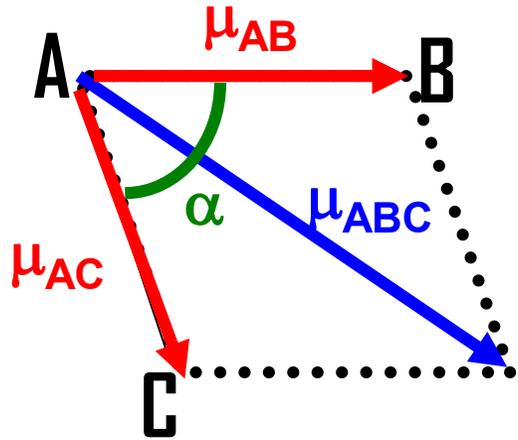
- d : la distance entre les atomes liés (en m)
- δ : est la charge partielle d'un atome lié (en C)
- e : charge d'un e^- ; $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C

En pratique on utilise une unité mieux adaptée : Le Debye : $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$



La charge partielle δ doit normalement être exprimée en Coulombs (C), en pratique on utilise très souvent comme unité la charge e de l'électron. Les charges δ (exprimées en unité e) ne sont pas des charges entières. Ces charges sont totalement différentes des charges formelles des schémas de Lewis moléculaires et ne doivent pas être confondues avec elles.

Pour les **molécules poly-atomiques**, les moments dipolaires des liaisons s'ajoutent vectoriellement. Leur résultante est le moment dipolaire global de la molécule:



$$\text{On a } \vec{\mu}_{ABC} = \vec{\mu}_{AB} + \vec{\mu}_{AC}$$

$$\text{donc } \|\vec{\mu}_{ABC}\|^2 = \|\vec{\mu}_{AB}\|^2 + \|\vec{\mu}_{AC}\|^2 + 2\|\vec{\mu}_{AB}\| \cdot \|\vec{\mu}_{AC}\| \cos\alpha$$

$$\Rightarrow \mu_{ABC}^2 = \mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 + 2\mu_{AB} \mu_{AC} \cos\alpha$$

Deux cas se dégagent tout naturellement :

- Si les 2 liaisons AB et AC sont identiques (Ex: H_2O): $\mu_{ABC}^2 = 2\mu_{AB}^2 (1 + \cos\alpha) \Rightarrow \mu_{ABC} = 2\mu_{AB} \cos(\alpha/2)$

- Si les 2 liaisons AB et AC ne sont pas identiques: $\mu_{ABC}^2 = \mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 + 2\mu_{AB} \mu_{AC} \cos\alpha$

$$\Rightarrow \mu_{ABC} = \sqrt{\mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 + 2\mu_{AB} \mu_{AC} \cos\alpha}$$

6.2. Pourcentage ionique d'une liaison

La détermination du pourcentage ionique d'une liaison nécessite la connaissance du moment dipolaire de liaison et de la longueur de celle-ci. Il est exprimé par:

$$\% \textit{ ionique} = \frac{\mu}{\mu_{\textit{ionique}}} \times 100 = 100 \times \delta = \frac{\mu(\text{C. m})}{e(\text{C}) \cdot d(\text{m})} \times 100 = 20,8 \frac{\mu(\text{D})}{d(\text{Å}^\circ)} \times 100$$



Le pourcentage de caractère ionique (% ionique) d'une liaison A-B est lié à la valeur de δ :

- si $\delta = 0$: la liaison est covalente à 100 % \Rightarrow (% ionique) = $100 \times \delta = 0$ %
- si $\delta = 1$: la liaison est ionique à 100 % \Rightarrow (% ionique) = $100 \times \delta = 100$ %

Aussi, Le rapport δ / e mesure directement le pourcentage ionique de la liaison, par exemple si $\delta / e = 0,5$ on dira que la liaison est ionique à 50 %.

■ Application 1:

■ Molécule H₂O

Calculer le moment dipolaire μ_{OH} en (D); puis le moment dipolaire global (μ_{H_2O}) de la molécule d'eau?

On donne : angle HOH = $\alpha = 104^\circ$, $d_{OH} = 0,096$ nm , $\delta = 0,325$ et $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C avec $1 D = 3,33 \cdot 10^{-30}$ C.m

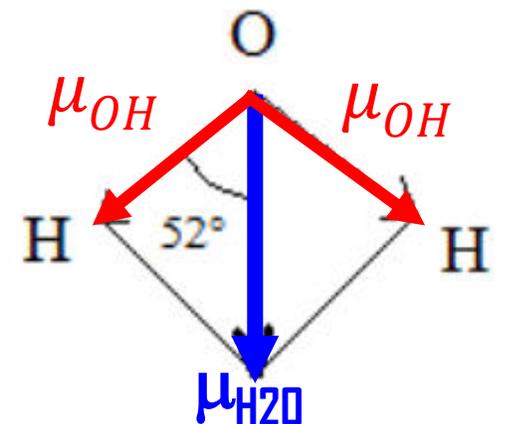
1. Calcul du moment dipolaire μ_{OH} de la liaison O-H:

$$\mu_{OH} = \frac{|\delta \cdot e| \cdot d}{3,33 \cdot 10^{-30}} = \frac{0,325 \times 1,6 \cdot 10^{-19} \times 0,096 \cdot 10^{-9}}{3,33 \cdot 10^{-30}} = 1,50 D$$

2. Calcul du moment dipolaire μ_{H_2O} de la molécule H₂O:

les 2 liaisons OH sont identiques, donc :

$$\mu_{H_2O} = 2\mu_{OH} \cos(\alpha/2) = 2 \times 1,50 \cos(104/2) = 1,84 D$$



■ Application 2:

■ Molécule H-F

Calculer le moment dipolaire ionique (μ_{ionique}) et déduire le pourcentage ionique (% ionique) de la liaison H-F?

On donne : $\mu_{\text{HF}} = 1,98 \text{ D} = 6,60 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$, $d = 0,92 \text{ \AA} = 0,92 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ et $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

$$\text{On a } \mu_{\text{ionique}} = e \cdot d = 1,6 \cdot 10^{-19} \times 0,92 \cdot 10^{-10} = 14,72 \cdot 10^{-30} \text{ C.m} = 4,42 \text{ D}$$

$$\Rightarrow (\% \text{ ionique}) = (\mu_{\text{HF}} / \mu_{\text{ionique}}) \times 100 = (1,98 / 4,42) \times 100 = 45 \%$$

Donc on dit que la liaison dans H-F est ionique à 45 %, le reste (100-45=55%) est une liaison covalente

$$\text{De plus on a : } \% \text{ ionique} = 100 \times \delta \Rightarrow \delta = (\% \text{ ionique}) / 100 = 0,45$$

\Rightarrow Chaque atome porte une charge partielle de 0,45 \Rightarrow



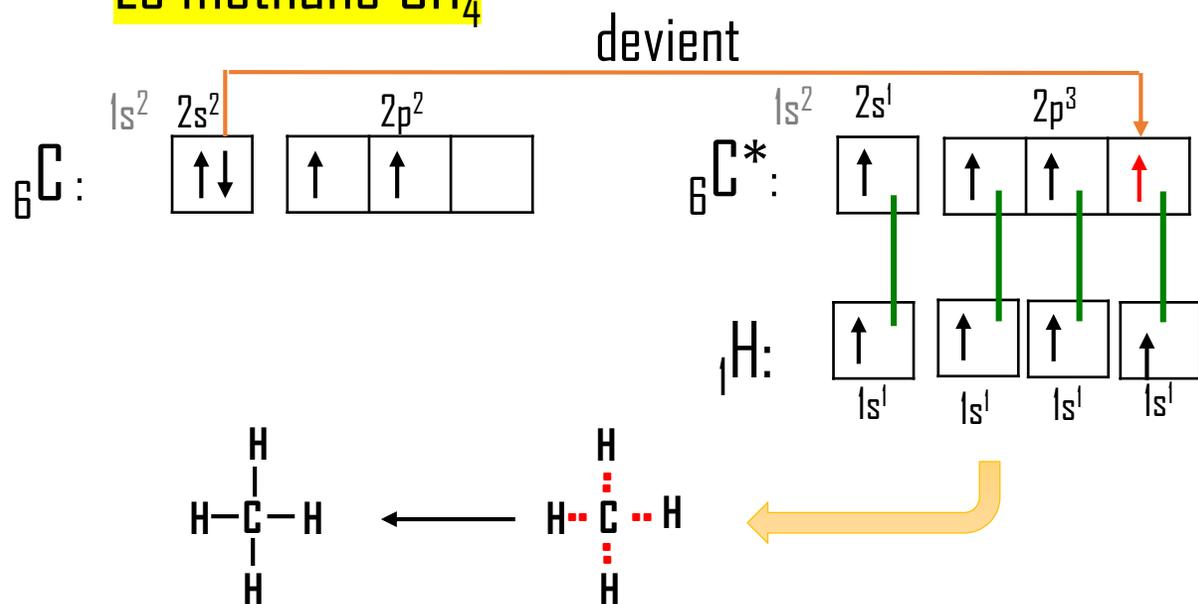
7. Modifications de valence par excitation:

L'état fondamental d'un atome ne permet pas toujours d'obtenir simplement les liaisons désirées. On sera souvent amené à modifier le schéma de Lewis atomique pour pouvoir obtenir plus facilement les liaisons voulues. Ces modifications correspondent à la création d'états excités. Deux cas peuvent être envisagés:

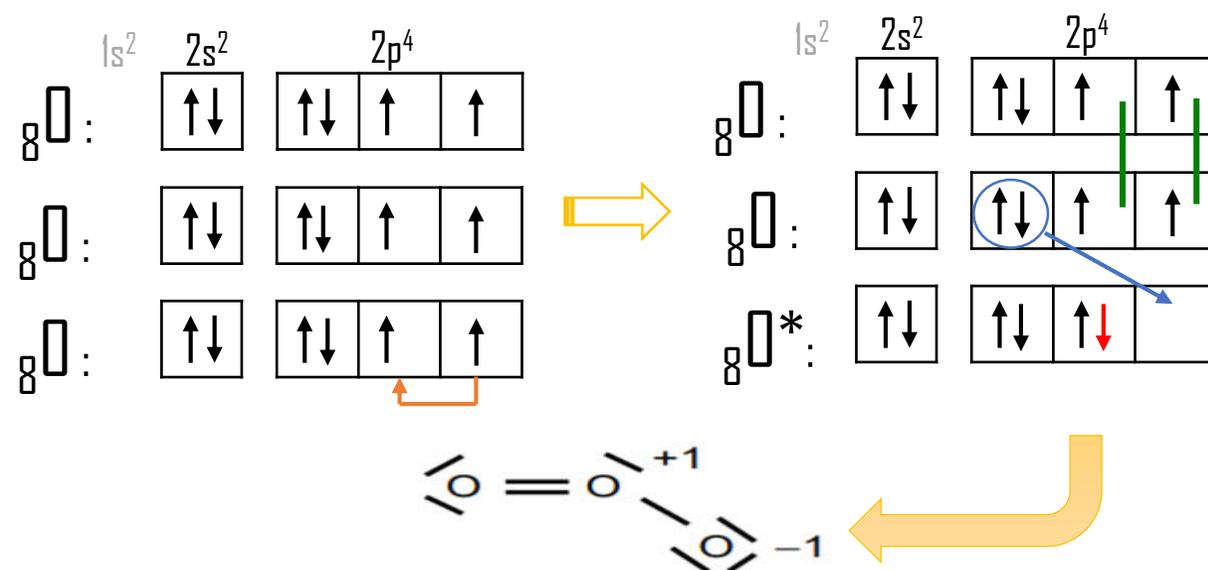
- Soit on augmente la valence de l'atome en désappariant les doublets électroniques.
- Soit on diminue la valence de l'atome en appariant les électrons célibataires pour obtenir des doublets.

Exemples:

Le méthane CH_4



La molécule d'ozone O_3



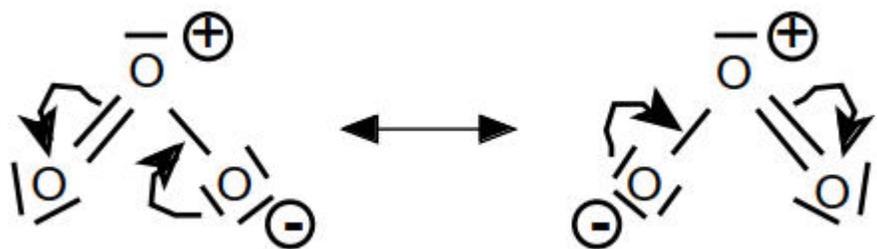
8. Mésonérie :

Lorsque plusieurs formules de Lewis peuvent être écrites pour une espèce chimique et que celles-ci ne diffèrent que par la répartition des électrons, alors l'espèce chimique n'est pas représentée correctement par une seule formule de Lewis.

- La mésonérie consiste alors à décrire l'espèce chimique par l'ensemble de ces formules de Lewis. Ces formules s'appellent formes mésonères ou formes limites et n'ont pas d'existence physique. On dit qu'il y a résonance entre ces formes limites.
- La molécule réelle n'est parfaitement décrite par aucune de ses formes mésonères. On dit que la **molécule réelle est un hybride (mélange) de toutes ses formes mésonères.**

Exemples:

- La molécule d'ozone O_3



- Ion Nitrate NO_3^-
- SO_2

9. Limites et insuffisances du modèle de Lewis :

Le modèle de Lewis est basé sur un ensemble d'observations et de constatations, mais ne repose sur aucune loi physique. Ce modèle est incapable :

- d'interpréter en détail la structure électronique des molécules.
- de donner des informations sur la géométrie des molécules.
- d'expliquer la différence de comportement entre les liaisons σ et les liaisons π .

II. Géométrie des édifices moléculaires : «Théorie VSEPR»

V.S.E.P.R

Valence **S**hell **E**lectronic **P**air **R**epulsion

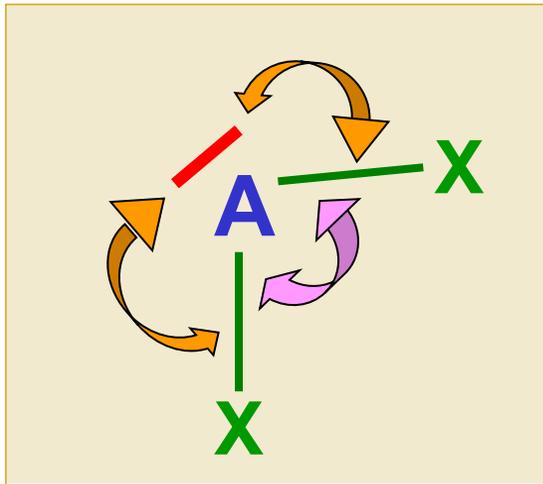
(Répulsion des Paires Electroniques de la Couche de Valence)

La théorie **VSEPR** ou encore **théorie de Gillespie**, initié par Sidgwick et Powell puis développé par Gillespie en 1957, est une méthode très simple et efficace basée sur le principe de Lewis destinée à prédire la géométrie des molécules.

Cette théorie est appliquée essentiellement aux composés des éléments de la 2^{ème} et la 3^{ème} période du tableau périodique.

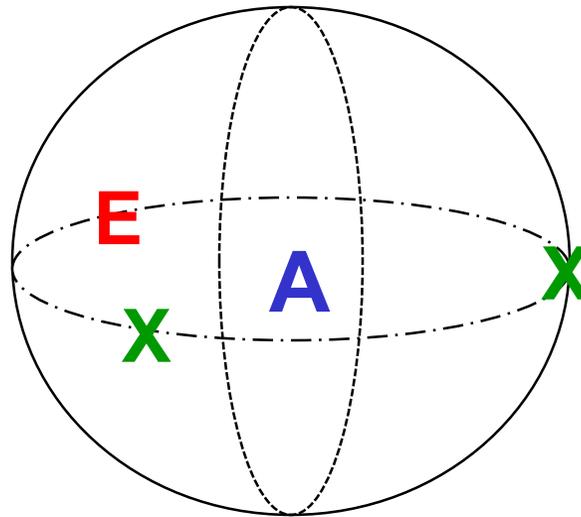
1. Principe de VSEPR

La théorie de la répulsion des paires d'électrons de valence (VSEPR) énonce comme principe que les doublets liants et les doublets non liants d'électrons de valence d'un atome se séparent le plus possible les uns des autres pour minimiser les forces de répulsion. Ils vont se placer le plus loin possible les uns des autres sur une sphère centrée sur l'atome central **A**.



Doublets Liants (DL): **X**

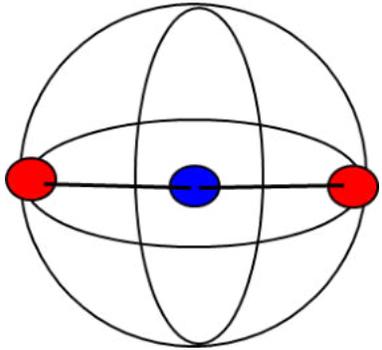
Doublets Non Liants (DNL) : **E**



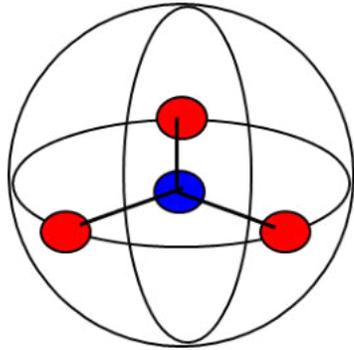
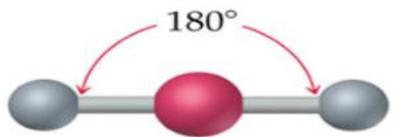
À retenir:

Les interactions répulsives se classent par l'ordre décroissant suivant :
DNL- DNL > DNL-DL > DL-DL

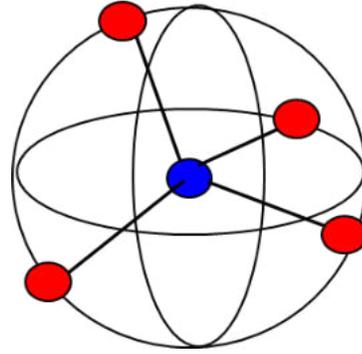
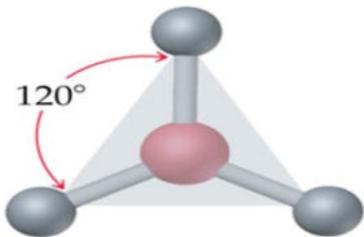
Selon cette théorie, les principales géométries moléculaires (ou géométries de base ou encore figures de répulsion) sont les suivantes:



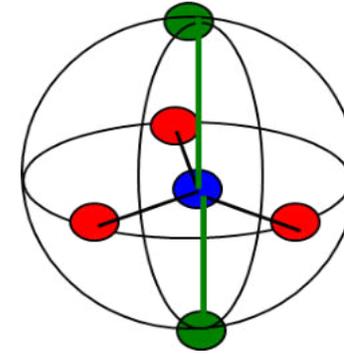
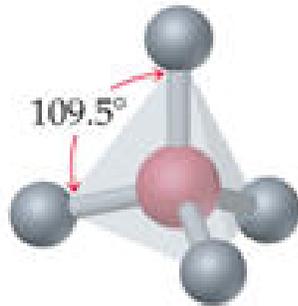
Linéaire
2 doublets



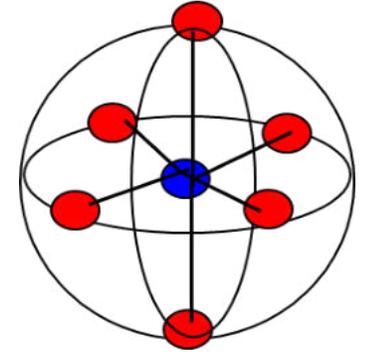
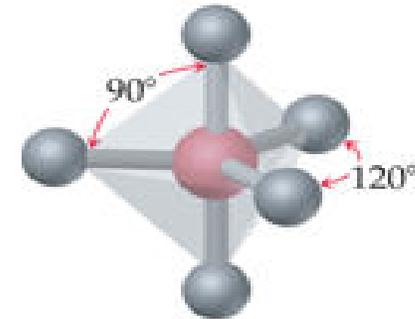
Triangulaire plane
3 doublets



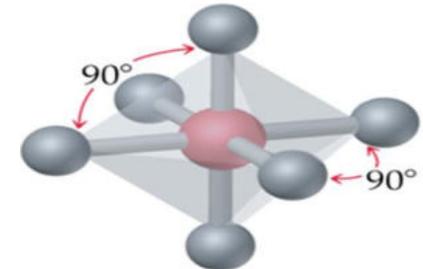
Tétraèdre
4 doublets



Bipyramidale trigonale
5 doublets



Octaèdre
6 doublets



2. Détermination du type moléculaire: Figures de répulsion ou méthode AXE



Atome central

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

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

m + n	Géométries de base
2	linéaire
3	triangulaire plane
4	tétraédrique
5	bipyramide trigonale
6	octaédrique

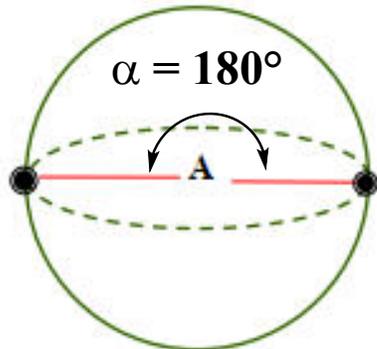
■ Remarques

- Dans la méthode VSEPR, la figure de répulsion associée à un atome dans une molécule est déterminée par le nombre total de paires libres et de liaisons, alors que la forme de la molécule (géométrie réelle) est déterminée par le nombre de paires libres uniquement.
- Dans le cas où la molécule ne met en jeu que des paires liantes, la géométrie réelle ou la forme de la molécule est confondue avec la figure de répulsion. Par contre, s'il y a un ou plusieurs paires non liantes, la géométrie de la molécule ne correspond plus à la figure de répulsion (CH_4 , NH_3 et H_2O)
- Les liaisons multiples n'interviennent pas dans la détermination du type moléculaire. Elles sont considérées comme des liaisons simples. Ce n'est donc pas le nombre total de doublets de liaisons qui compte mais le nombre d'atomes liés à l'atome central.

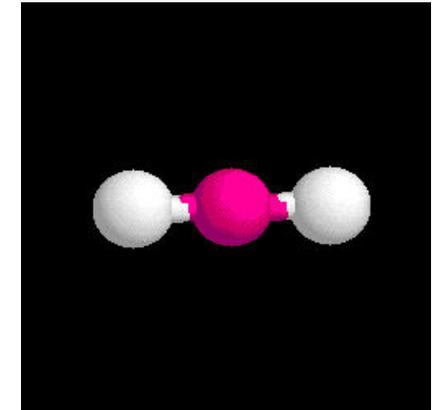
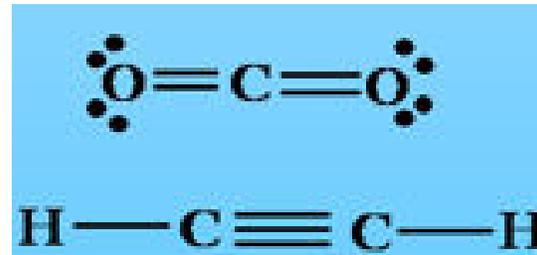
3. Applications

3.1. Géométrie de base linéaire (AX_2)

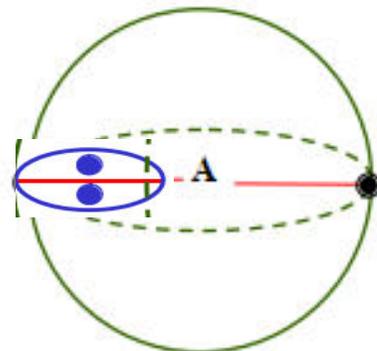
AX_2



Linéaire



AX_1E_1

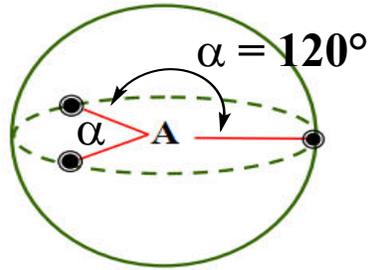


Linéaire

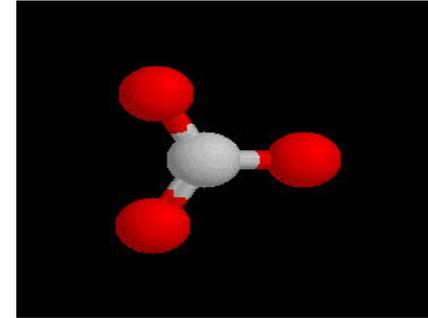
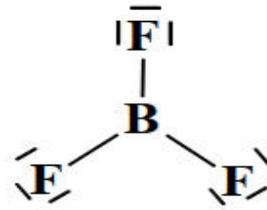


3.2. Géométrie de base triangulaire plane (AX_3)

AX_3

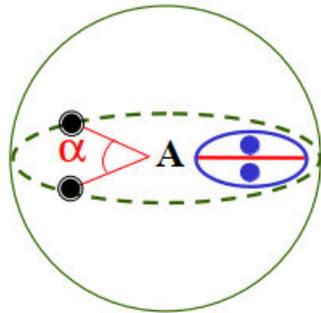


Triangulaire plane

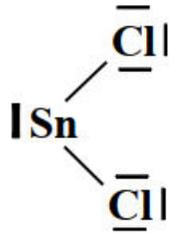


AX_2E_1

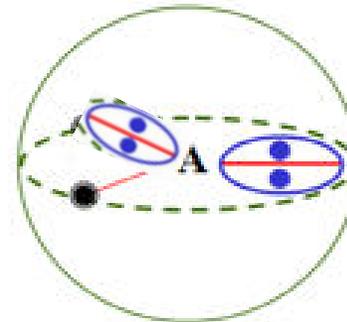
$\alpha < 120^\circ$



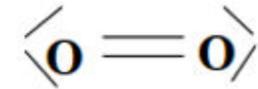
Coudée (en V)



AX_1E_2



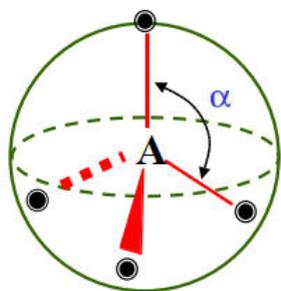
Linéaire



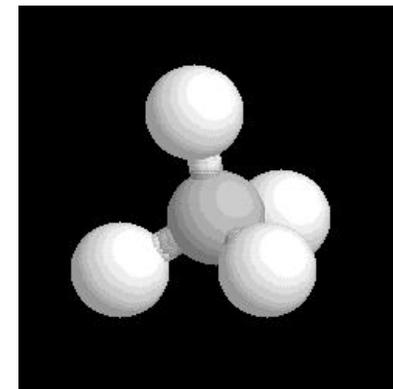
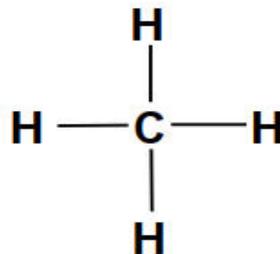
Un doublet libre E occupe un volume supérieur à celui d'un doublet liant au voisinage de l'atome central, c.-à-d. qu'il a un effet répulsif plus important que le doublet liant $\Rightarrow \alpha \downarrow; \alpha < 120$

3.3. Géométrie de base tétraédrique (AX_4)

AX_4

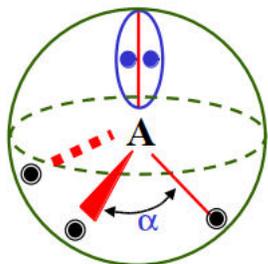


$\alpha = 109^\circ 28'$

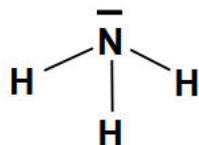


Tétraédrique

AX_3E_1

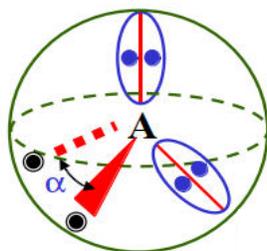


$\alpha = 107^\circ$

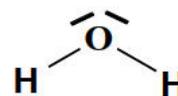


Pyramide trigonale

AX_2E_2

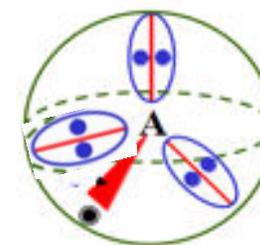


$\alpha = 104^\circ$

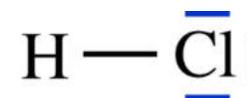


Coudée (en V)

AX_1E_3

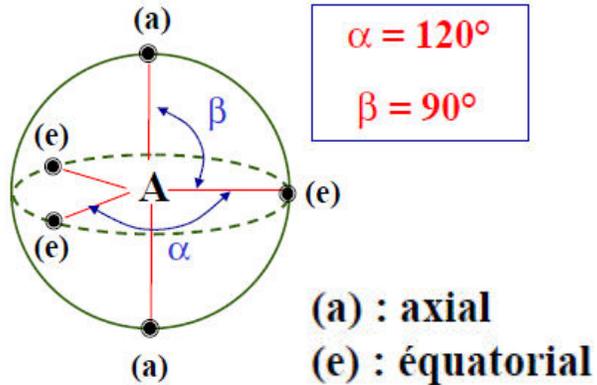


Linéaire

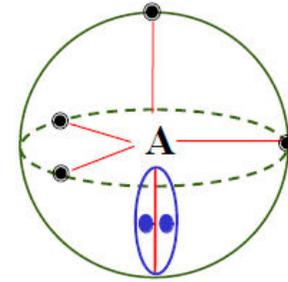
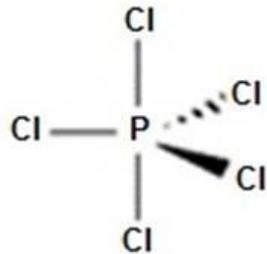
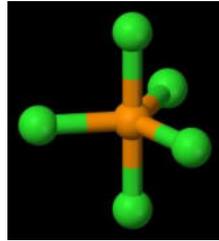


3.4. Géométrie de base Bipyramide trigonale (AX_5)

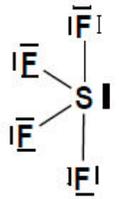
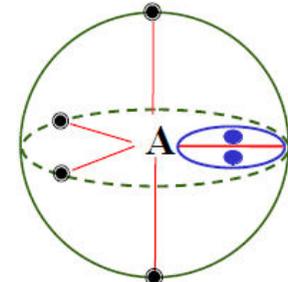
AX_5



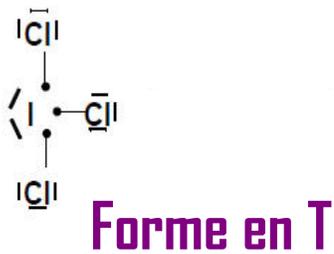
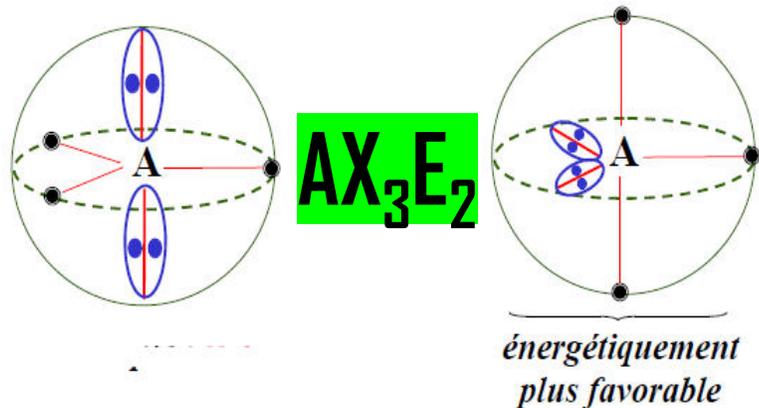
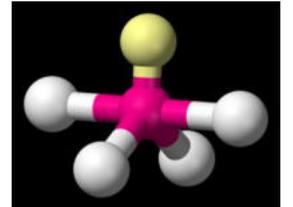
Bipyramide trigonale



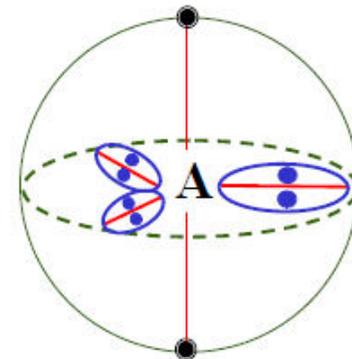
AX_4E_1



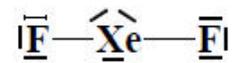
Pyramide déformée
ou Balançoire à bascule



AX_2E_3



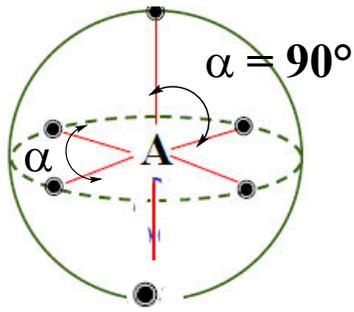
Exemple : XeF_2



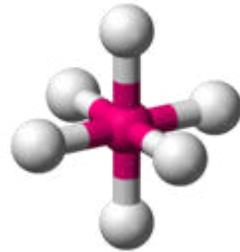
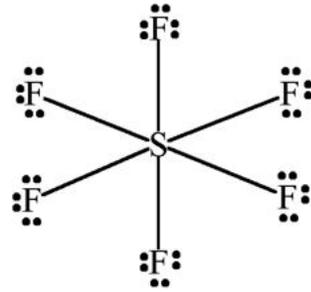
Linéaire

3.5. Géométrie de base octaédrique (AX_6)

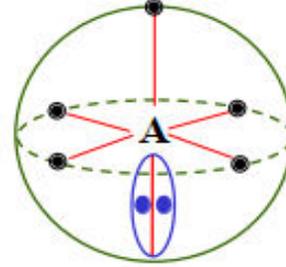
AX_6



Octaédrique

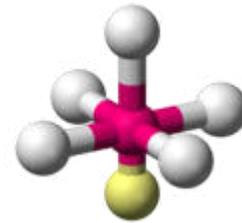


AX_5E_1

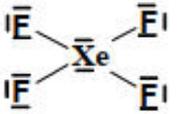
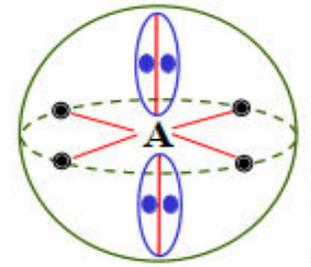


Pyramide à base carrée

Exemple : BrF_5

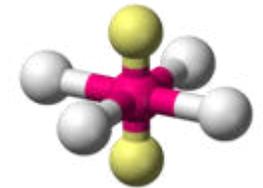


AX_4E_2



Plane carrée

Exemple : XeF_4



AX_3E_3

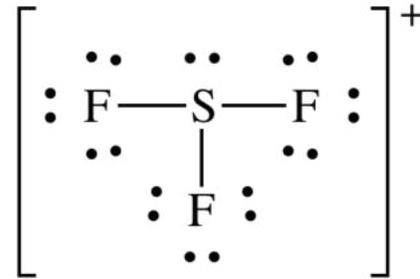
Forme en T

AX_2E_4

Linéaire

4. Conclusion : * Point méthode*

Etape 1. Déterminer la structure de Lewis:



Etape 2. Etudier la géométrie autour de l'atome central: **S**

Etape 3. Ecrire l'entité sous forme AX_nE_m : **AX_3E_1**

Etape 4. A l'aide de $(m+n)$ déterminer la figure de répulsion: **figure de répulsion tétraédrique**

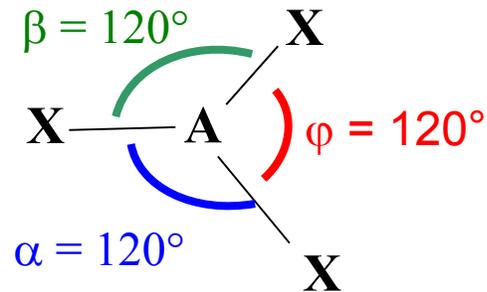
Etape 5. A l'aide de m déterminer la géométrie réelle: **$m=1$ donc la géométrie réelle est pyramidale**

m+n	n	m	Type	Figure de répulsion	Géométrie	Angles	Exemples
2	2	0	AX_2	Droite	Linéaire	180	$BeCl_2$, CO_2 , HCN
2	1	1	AXE	Droite	Linéaire	180	-----
3	3	0	AX_3	Triangle équilatéral	Triangle équilatéral	120	BF_3 , $AlCl_3$
3	2	1	AX_2E	Triangle équilatéral	Coudée Form de V	120	SO_2 , $SnCl_2$, O_3
3	1	2	AXE_2	Triangle équilatéral	Linéaire	180	-----
4	4	0	AX_4	Tétraèdre	Tétraèdre	109,5	CH_4 , NH_4^+ , SO_4^{2-}
4	3	1	AX_3E	Tétraèdre	Pyramide déformée	109,5	NH_3 , H_3O^+
4	2	2	AX_2E_2	Tétraèdre	Coudée Forme de V	109,5	H_2O , H_2S
4	1	3	AXE_3	Tétraèdre	Linéaire	180	-----
5	5	0	AX_5	Bipyramide triangle	Bipyramide	120 et 90	PCl_5
5	4	1	AX_4E	Bipyramide triangle	Pyramide déformée	120 et 90	SF_4 , $TeCl_4$
5	3	2	AX_3E_2	Bipyramide triangle	Forme de T	90	ICl_3 , ClF_3
5	2	3	AX_2E_3	Bipyramide triangle	Linéaire (3 atomes)	180	I_3^- , XeF_2 , ICl_2^-
5	1	4	AXE_4	Bipyramide triangle	Linéaire (2 atomes)	180	-----
6	6	0	AX_6	Octaèdre	Octaèdre	90	SF_6
6	5	1	AX_5E	Octaèdre	Pyramide carrée	90	BrF_5 , IF_5
6	4	2	AX_4E_2	Octaèdre	Carrée (plane)	90	XeF_4 , BrF_4^-
6	3	3	AX_3E_3	Octaèdre	Forme de T	90	-----
6	2	4	AX_2E_4	Octaèdre	Linéaire	180	-----

5. Facteurs influençant la géométrie moléculaire

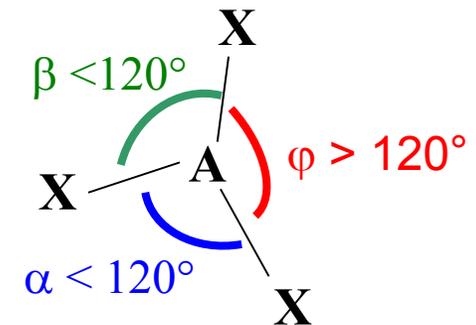
Les angles réels à l'intérieur des molécules, ne sont pas rigoureusement égaux aux angles prévus par la géométrie de base.

=> Ils dépendent en fait de la présence de **doublets non liants** ou de **liaisons multiples** et de l'**électronégativité** des différents atomes.



Théorie

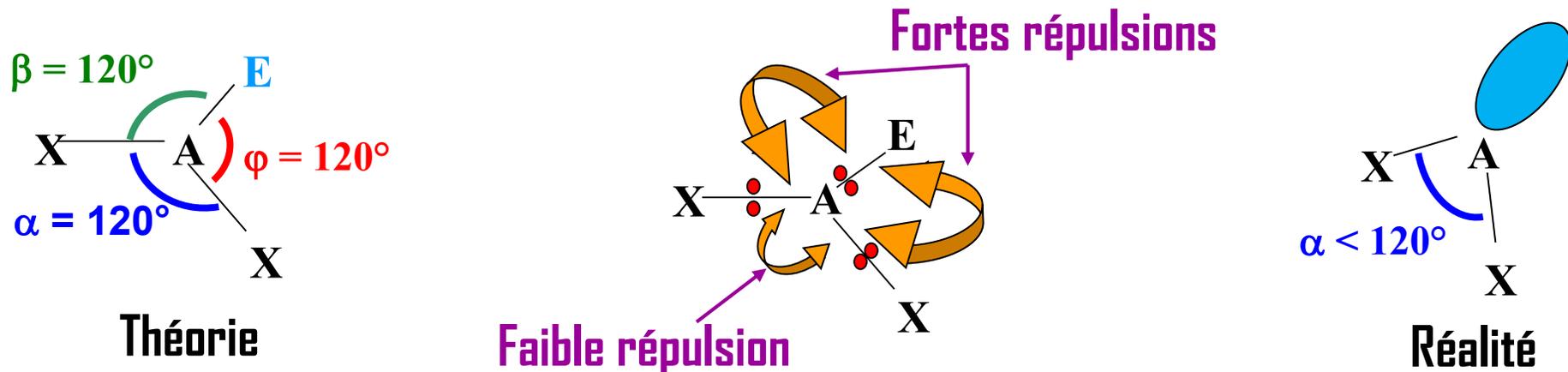
Doublets non liants
Liaisons multiples
Electronégativité



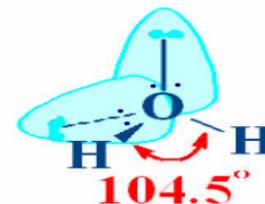
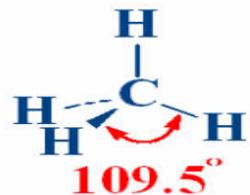
Réalité

5.1. Influence de la nature des doublets

Un doublet non liant (E) est toujours plus proche de A et plus volumineux qu'un doublet liant (X). Les interactions répulsives seront alors plus importantes entre deux doublets non liants qu'entre deux doublets liants. Elles se classent par l'ordre suivant : **non liant - non liant** > **non liant - liant** > **liant - liant**
=> Un doublet non liant provoque l'ouverture des angles E-A-X et la fermeture des angles de liaison X-A-X (modification des angles)

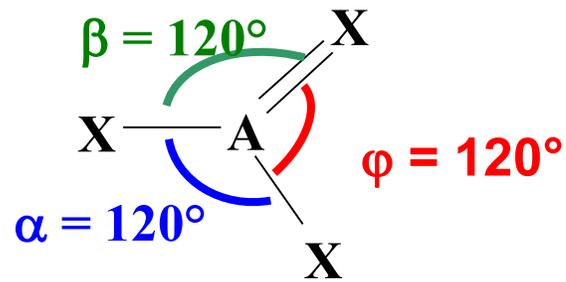


Exemple:

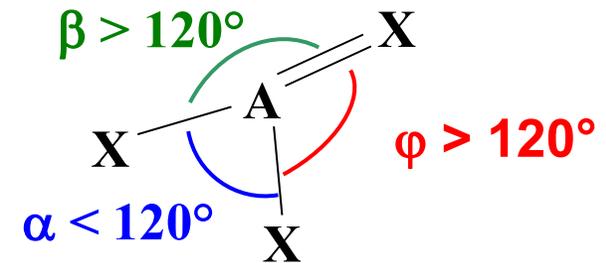
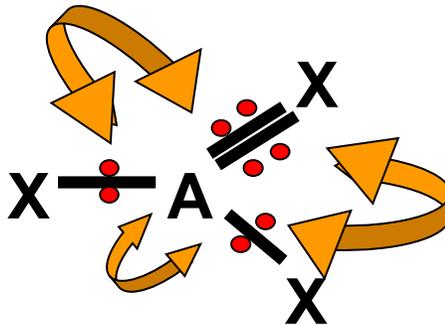


5.2. Influence des liaisons multiples

Si une direction électronique AX correspond à une liaison multiple localisée (pas de formules limites résonantes), la densité électronique γ est 2 ou 3 fois plus importante que sur une liaison simple. La répulsion **doublet liant multiple – doublet liant** est supérieure à la répulsion **doublet liant - doublet liant**. Les angles entre liaisons simples donc se referment.

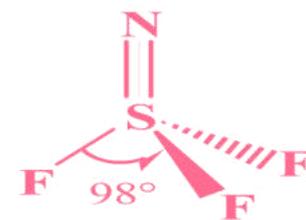


Théorie



Réalité

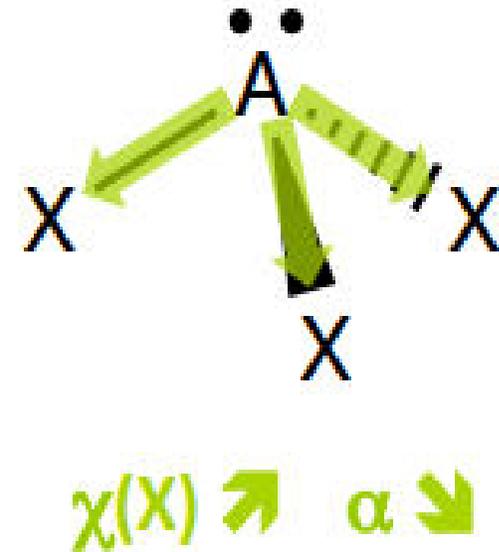
Exemple:



5.3. Influence de la nature des atomes latéraux (X)

Plus l'atome périphérique **X est électronégatif**, plus il attire les doublets liants A-X vers lui. Ces paires liantes deviennent plus distantes les unes des autres et se repoussent alors moins. L'angle de valence est donc d'autant plus faible que l'électronégative de des atomes X est grande,

Molécule	Type VSEPR	$\chi(X)$	Angle X-P-X
PCl_3	AX_3E	3,0	$100,3^\circ$
PBr_3	AX_3E	2,8	$101,5^\circ$
PI_3	AX_3E	2,5	102°

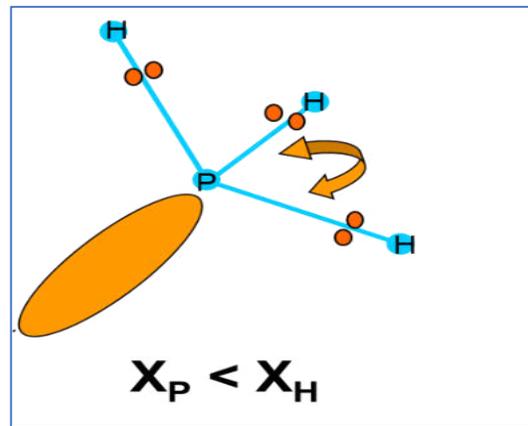
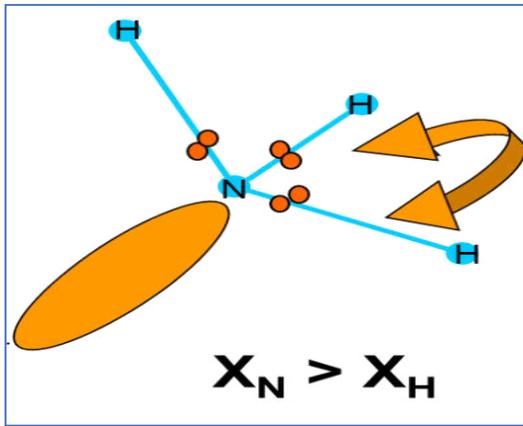


5.4. Influence de l'atome central (A)

Plus l'atome central A est électronégatif, plus il attire les paires liantes A-X vers lui. Ces paires liantes deviennent moins distantes les unes des autres et se repoussent alors plus. **L'angle de valence est donc d'autant plus grand que l'électronégativité de l'atome central est grande.**

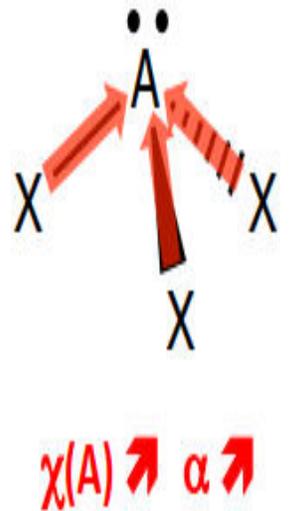
Exemples :

- Comparons NH_3 et PH_3



Angle HNH > Angle HPH

Molécule	Type VSEPR	$\chi(A)$	Angle H-A-H
NH_3	AX_3E	3,0	$107,3^\circ$
PH_3	AX_3E	2,1	$93,3^\circ$
AsH_3	AX_3E	2,0	$91,8^\circ$
SbH_3	AX_3E	1,9	$91,3^\circ$



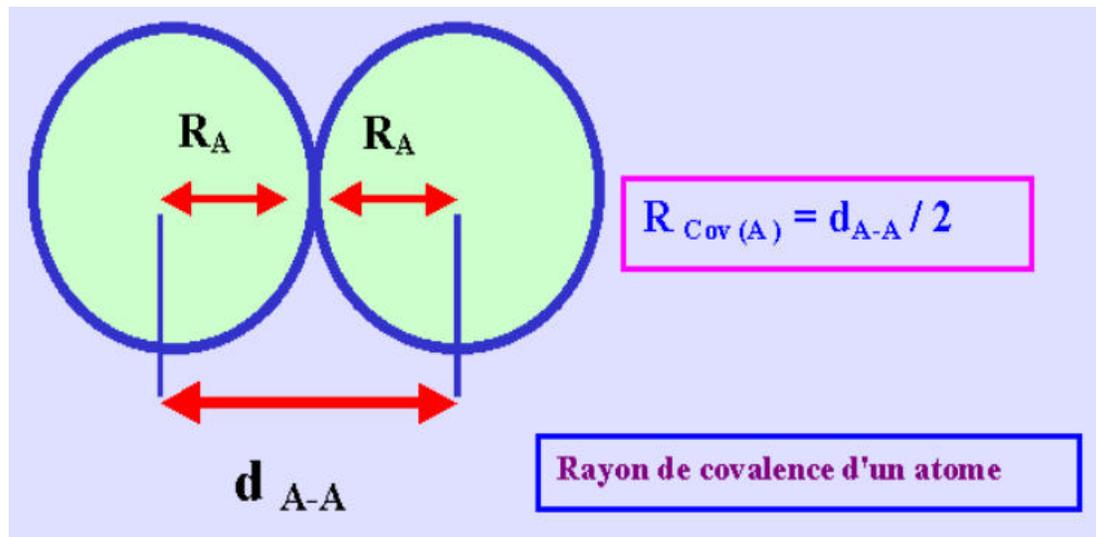
6. Limites du modèle de Gillespie ou VSEPR

La méthode VSEPR permet de déterminer d'une façon simple et rapide la forme ou la géométrie spatiale des molécules, Cependant, elle ne permet pas par exemple:

- de préciser les valeurs exactes des angles de liaisons, lesquelles sont fournies par détermination expérimentale.
- de représenter la géométrie globale dans le cas d'une molécule possédant plusieurs atomes centraux.

7. Longueur des liaisons

7.1. Rayon de covalence: d'un atome A est par définition la moitié de la longueur de la simple liaison A-A. Cette grandeur caractérise l'atome et on peut supposer qu'elle reste sensiblement constante quelque soit la molécule. Les rayons de covalence des atomes ont ainsi été déterminés et tabulés à partir des longueurs de liaison simple des molécules de type A-A.



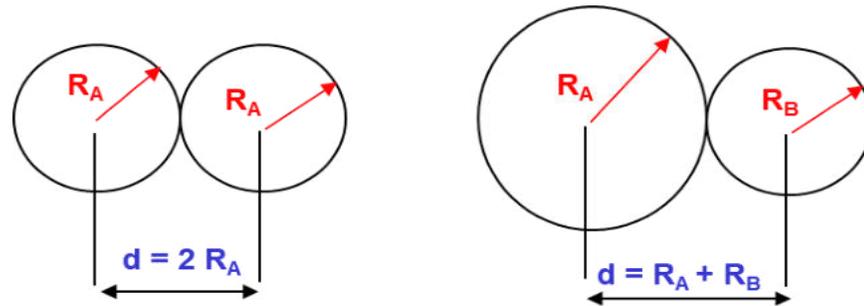
Le rayon de covalence est exprimé en picomètre (pm) ou en ångström (Å) avec $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$ et $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$

▲ Z	◆ Symbole	◆ Nom	◆ Rayon covalent
1	H	Hydrogène	38 pm
2	He	Hélium	32 pm
3	Li	Lithium	134 pm
4	Be	Béryllium	90 pm
5	B	Bore	82 pm
6	C	Carbone	77 pm
7	N	Azote	75 pm
8	O	Oxygène	73 pm
9	F	Fluor	71 pm
10	Ne	Néon	69 pm

7.2. Calcul de longueur d'une liaison

7.2.1. Cas des liaisons simples

La connaissance des rayons de covalence des atomes permet le calcul approximatif des longueurs de liaisons par addition des rayons de covalence: $d = L_{\text{calc}} = R_A + R_B$



On peut améliorer sensiblement le résultat obtenu en utilisant la formule suivante :

$$L = 1.1 L_{\text{calc}} - 0.203$$

La longueur de la liaison A-B en Å

Liaison	L Exp	L	Ecart(%)
H-Cl	1,28	1,28	0,00
H-Br	1,42	1,42	0,30
C-Cl	1,77	1,78	0,62
I-I	2,66	2,64	0,74
Cl-Cl	1,99	2,00	0,75
H-N	1,01	1,00	0,75
C-S	1,81	1,82	0,76
H-O	0,96	0,97	0,95
Br-Br	2,29	2,31	1,05
C-C	1,54	1,56	1,11

7.2.2. Cas des liaisons multiples

Le calcul des longueurs de liaisons multiples est possible car il existe un rapport pratiquement constant entre la longueur des liaisons simples et multiples.

- La longueur de la liaison double est de 86 % de celle de la simple $\Rightarrow (L_{\text{double}} = L_{\text{simple}} \times 0.86)$
- La longueur de la liaison triple est de 78 % de celle de la simple $\Rightarrow (L_{\text{triple}} = L_{\text{simple}} \times 0.78)$

Application :

Liaison	L Exp	L	Ecart(%)
CC(simple)	1,54	1,56	1,30
CC(double)	1,34	1,34	0,12
CC(triple)	1,20	1,22	1,40
CO(simple)	1,43	1,47	2,80
CO(double)	1,23	1,26	2,78
CO(triple)	1,13	1,15	1,47
CN(simple)	1,48	1,51	2,03
CN(double)	1,3	1,30	0,11
CN(triple)	1,16	1,18	1,53

Remarque

La multiplicité de la liaison influe fortement sur sa longueur. En effet, la liaison raccourcit sensiblement quand sa multiplicité augmente.

$$\Rightarrow L_{\text{simple}} > L_{\text{double}} > L_{\text{triple}}$$

Chapitre 2:

Théories des Orbitales Moléculaires:

Approximation **LCAO**

"**L**inear **C**ombination of **A**tomic **O**rbitals"

Introduction

Dans le cas d'un atome, les électrons sont décrits par des orbitales atomiques (OA) ; dans celui des molécules, ils le sont par des orbitales moléculaires (OM) que l'on note généralement (φ). Dans le cas des OA, la référence aux solutions exactes obtenues avec l'atome d'hydrogène simplifie considérablement leur détermination. Cela n'est plus possible dans le cas des OM et une autre stratégie a été adoptée afin de les construire.

Atome	----->	OA	----->	Résolution directe de l'équation de Schrödinger
Molécule	----->	OM	----->	Théorie LCAO

1. La théorie LCAO : Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques

Les DM (φ) sont exprimées comme combinaisons linéaires des OA (ψ) portées par les atomes qui constituent la molécule.

=> Cela signifie simplement que, pour trouver la fonction d'onde d'une DM, on combine linéairement (addition ou soustraction) la fonction d'onde d'une OA d'un atome avec la fonction d'onde d'une OA de l'autre atome. En général, et pour i atomes, on a la relation suivante:

$$\varphi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + \dots + C_i\psi_i$$

C_i est un coefficient de pondération de ψ (ou coefficient de normalisation), avec $|C_1 + C_2 + \dots + C_i|^2 = 1$

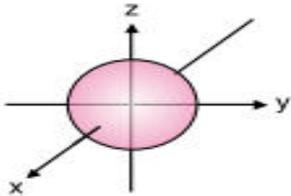
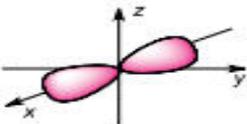
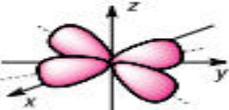
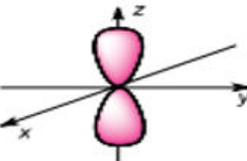
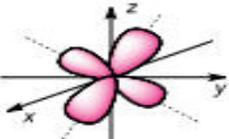
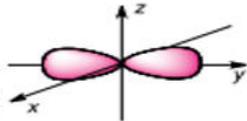
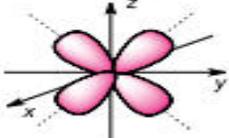
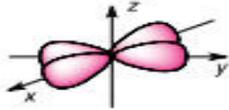
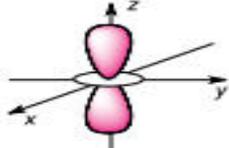


N.B: Seules les orbitales atomiques de la couche de valence des atomes seront concernées par la formation des liaisons et donc la formation des orbitales moléculaires.

2. Règles générales

- 1) Les orbitales moléculaires sont obtenues par combinaison linéaire d'orbitales atomiques (OA) :
 - d'énergies voisines ($\Delta E < 12 \text{ eV}$)
 - de symétries compatibles (recouvrement non nul)
- 2) Le nombre des orbitales moléculaires (OM) est égal au nombre des orbitales atomiques (OA) utilisées dans la combinaison linéaire $\Rightarrow n(\text{OM}) = n(\text{OA})$
- 3) Types d' OM :
 - OM liantes (son occupation par les e- stabilise la molécule)
 - OM antiliantes (son occupation par les e- déstabilise la molécule)
 - OM non liantes (son occupation par les e- ne stabilise ni ne déstabilise la molécule)
- 4) Le nombre des électrons dans les OM est égal au nombre des électrons dans les OA

3. Types des OA

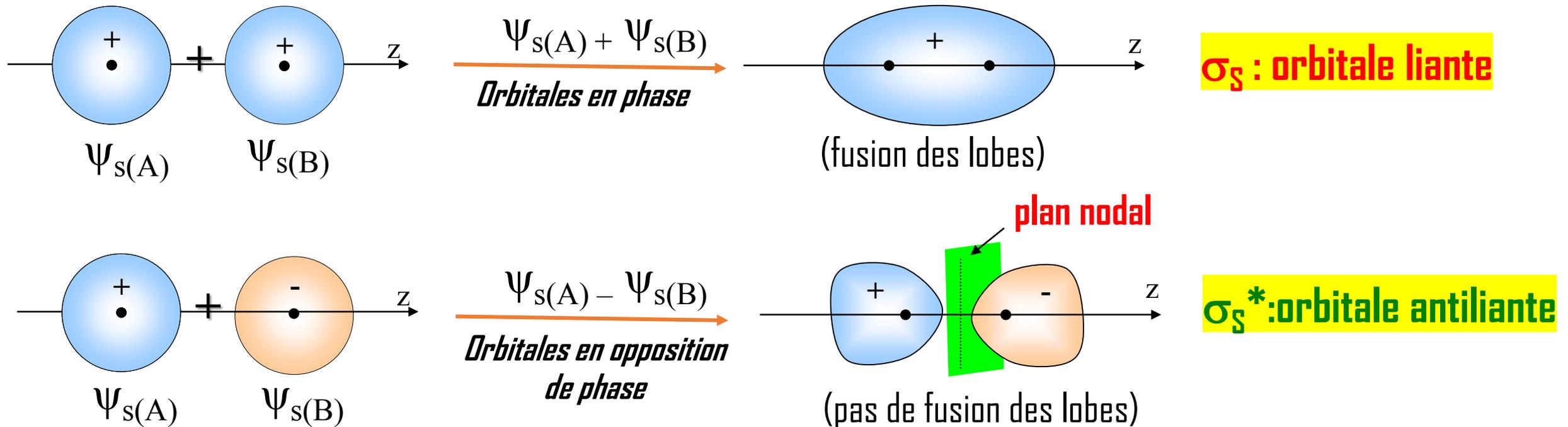
Type de l'orbitale	type « s »		type « p »		type « d »	
Symétrie de l'orbitale	Sphérique centrée sur le noyau		cylindrique (en forme de nœud papillon) autour de chaque axe de coordonnées		« Double » symétrie cylindrique	
Nbre formes orbitales possibles	1		3		5	
Représentation schématique des orbitales	s	$n = 1 ; \ell = 0 ; m = 0$ Schéma des orbitales 	p_x $n = 2 ; \ell = 1 ; m = -1$ Schéma des orbitales Selon axe (Ox) 	d_{xy} $n = 3 ; \ell = 2 ; m = -2$ Schéma des orbitales 		
			p_y $n = 2 ; \ell = 1 ; m = 0$ Schéma des orbitales Selon axe (Oz) 	d_{xz} $n = 3 ; \ell = 2 ; m = -1$ Schéma des orbitales 		
			p_z $n = 2 ; \ell = 1 ; m = +1$ Schéma des orbitales Selon axe (Oy) 	d_{yz} $n = 3 ; \ell = 2 ; m = 0$ Schéma des orbitales 		
				$d_{x^2-y^2}$ $n = 3 ; \ell = 2 ; m = +1$ Schéma des orbitales 		
				d_{z^2} $n = 3 ; \ell = 2 ; m = +2$ Schéma des orbitales 		
Case quantique	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	

4. Les différents types de recouvrement

4.1. Les OM de type σ

Les orbitales moléculaires σ peuvent être formées à partir d'interactions d'orbitales atomiques s ou aussi entre interactions entre orbitales atomiques s et p à condition que le recouvrement se fasse selon une symétrie axiale.

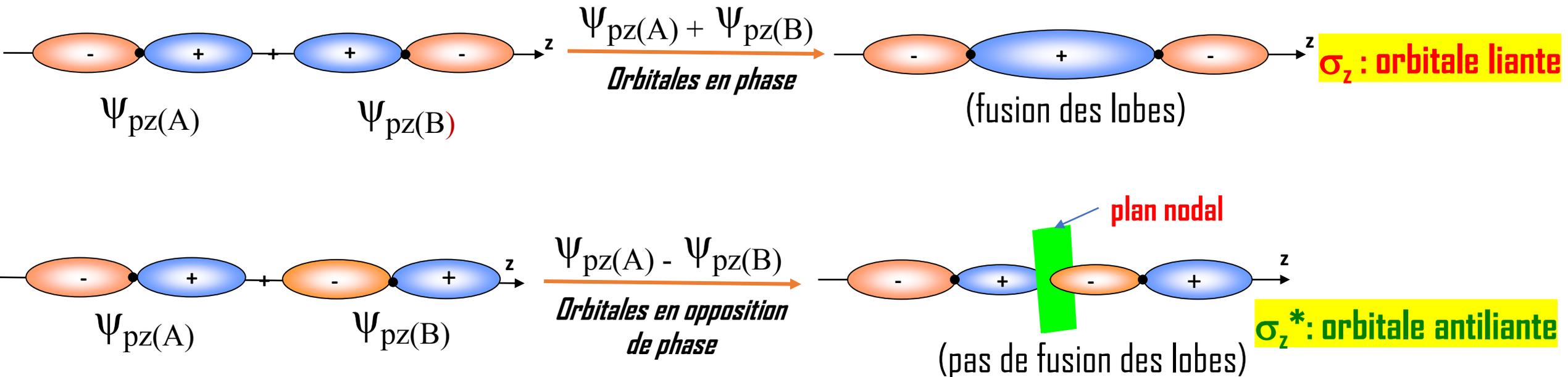
4.1.1. Recouvrement axial s-s



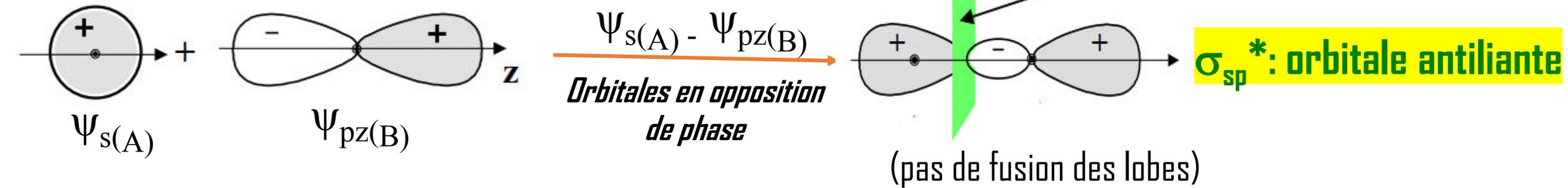
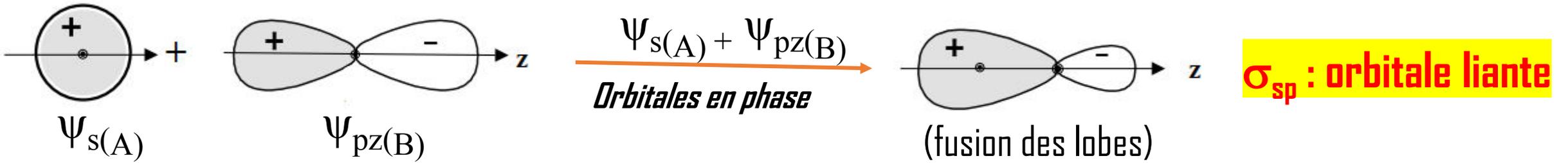
N.B:

- L'**OM** est appelée **liante** car elle correspond à un **renforcement** de la probabilité de présence de l'électron entre les atomes A et B ce qui correspond à la **création de la liaison**.
- Inversement, l'**OM** est appelée **antiliante** car elle correspond à une **diminution** de la probabilité de présence de l'électron entre les atomes A et B ce qui correspond à la **destruction de la liaison**.

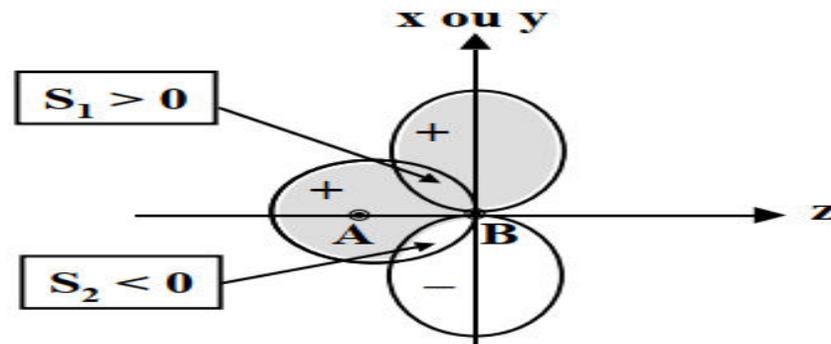
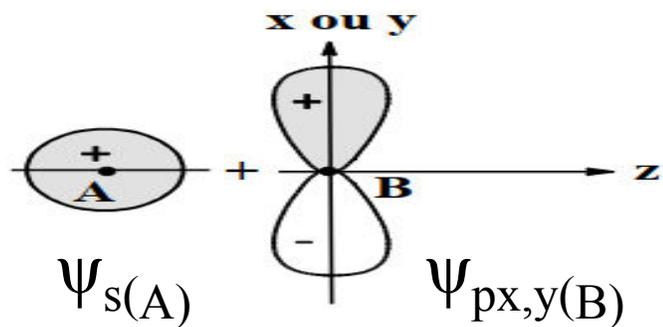
4.1.2. Recouvrement axial p-p



4.1.3. Recouvrement axial s-p



N.B.:



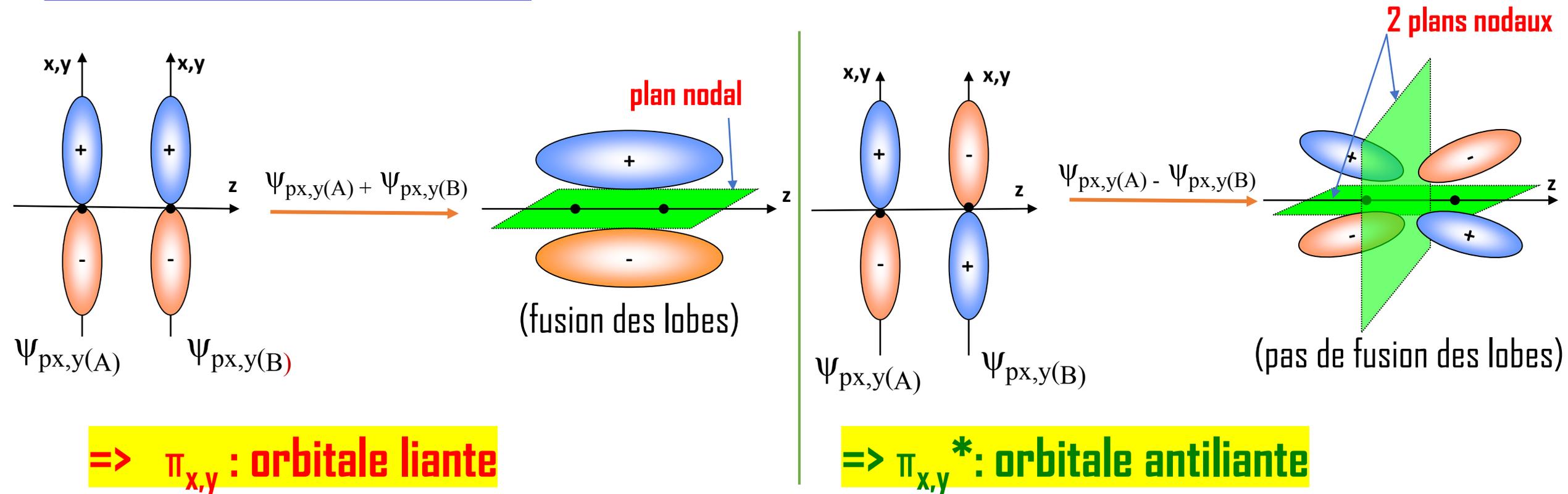
L'intégrale de recouvrement :
 $S = S_1 + S_2 = 0$

Orbitale non liante

4.2. Les OM de type π :

Obtenues lors d'interactions d'OA p et d à condition que le recouvrement se fasse latéralement, alors on parle de **liaison π** .

4.2.1. Recouvrement latéral p-p



5. Construction du diagramme énergétique d'une molécule simple

Chaque diagramme énergétique donne la répartition des électrons de la molécule dans les orbitales moléculaires. Sa construction peut être accompli en procédant comme suit :

- Placer les niveaux énergétiques des OA des atomes impliqués sur une échelle d'énergie, tout en indiquant les électrons de valence,
- représenter les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires et montrer les OA combinées,
- répartir les électrons de valence des atomes sur les orbitales moléculaires en respectant :
 - le principe de stabilité : remplissage prioritaire des niveaux d'énergie les plus bas (remplissage par énergie croissante).
 - le principe d'exclusion Pauli: chaque OM ne contient pas plus de 2 électrons.
 - la règle de Hund: sur un même niveau : remplissage du plus grand nombre possible d'orbitales avec des spins parallèles.

6. Diagramme énergétique et propriétés de la molécule

Le diagramme énergétique d'une molécule constitue une base pour la détermination de l'indice de liaison (ou nombre de liaison) et les propriétés magnétiques.

6.1. Ordre de liaison (O.L)

L'ordre (ou indice, ou encore nombre) de liaison renseigne sur la force de la liaison entre les atomes. Plus O.L est grand plus la liaison est forte et sa longueur est courte.

Si O.L est nul, aucune liaison ne peut être assurée et la molécule ne peut pas exister.

L'ordre de liaison (O.L) est défini par:

$$\text{O.L} = \frac{N - N^*}{2}$$

Avec

N : nombre d'électrons dans les OM liants

N* : nombre d'électrons dans les OM antiliants)

6.2. Propriétés magnétiques

Les électrons se comportent comme de petits aimants et selon leur arrangement vont conférer des propriétés magnétiques différentes à la matière.

=> Les propriétés magnétiques de la molécule sont liées à son moment magnétique global.

- Si les électrons de la molécule sont appariés (**absence d'électrons célibataires**) le moment magnétique global est nul et la **molécule est dite diamagnétique**. En présence d'un champs magnétique extérieur ce type de molécule est repoussé par les pôles de l'aimant.
- Dans le cas où il y a **présence d'électrons célibataires**, le moment magnétique global est non nul et par conséquent la **molécule est paramagnétique**. En présence d'un champs magnétique extérieur elle seront attirées par les pôles de l'aimant.

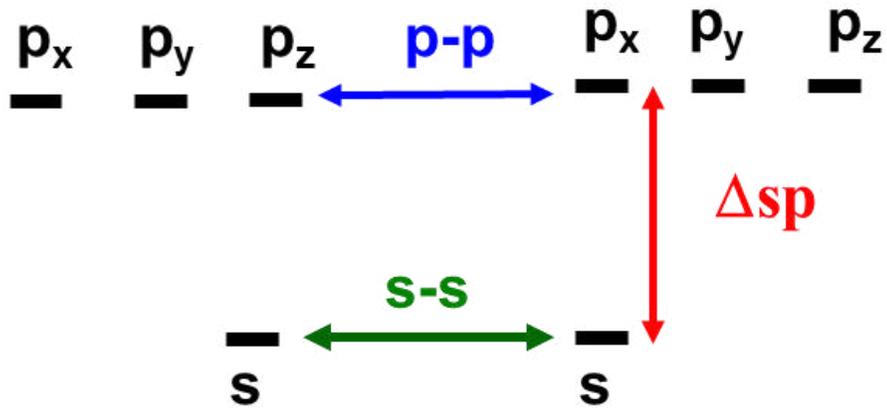
On peut estimer le moment magnétique (en magnétons de Bohr (μ_B) d'une molécule paramagnétique par la formule :

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

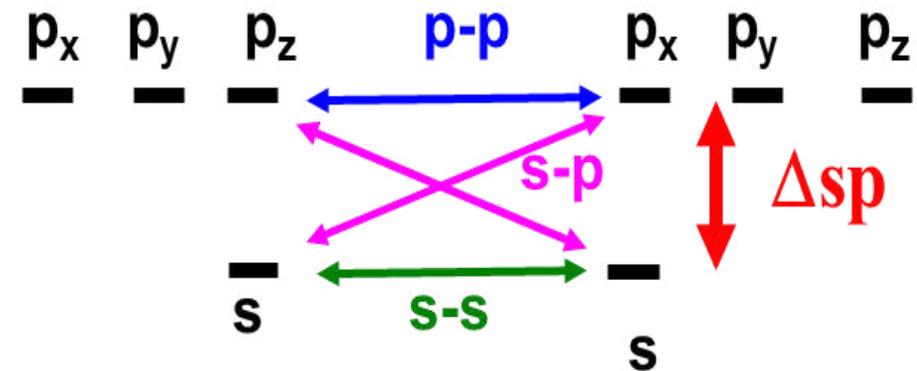
n : nombre d'électrons célibataires

6.3. Diagramme énergétique "sans" et "avec" interactions s-p

Les interactions mixtes "s-p" n'interviendront que si l'écart énergétique Δsp entre les niveaux **s** et **p** est suffisamment petit,



Sans interactions s-p



Avec interactions s-p

=> L'ordre énergétique des orbitales OM n'est plus le même,

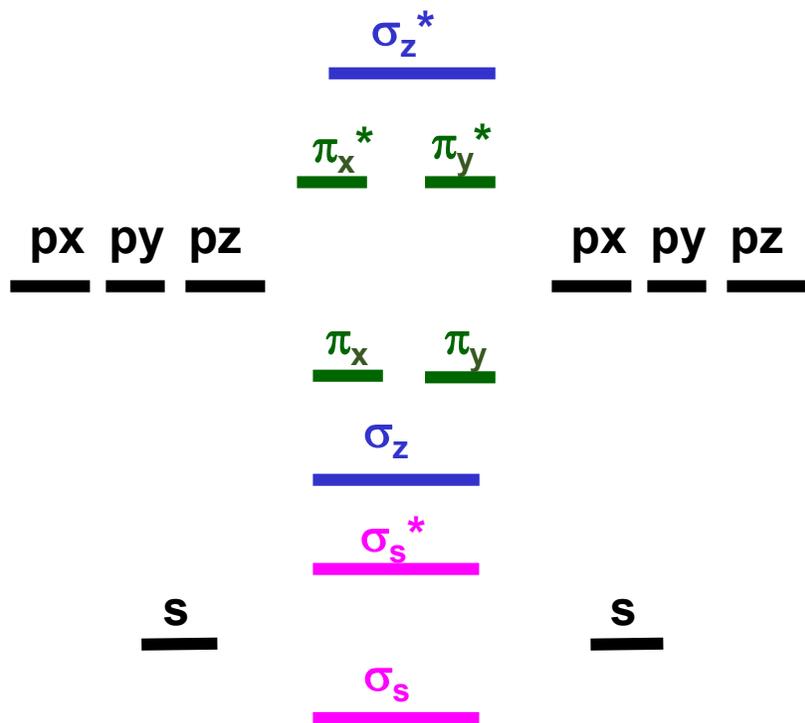


Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires sans interactions s-p O_2 et F_2 ($Z > 7$)

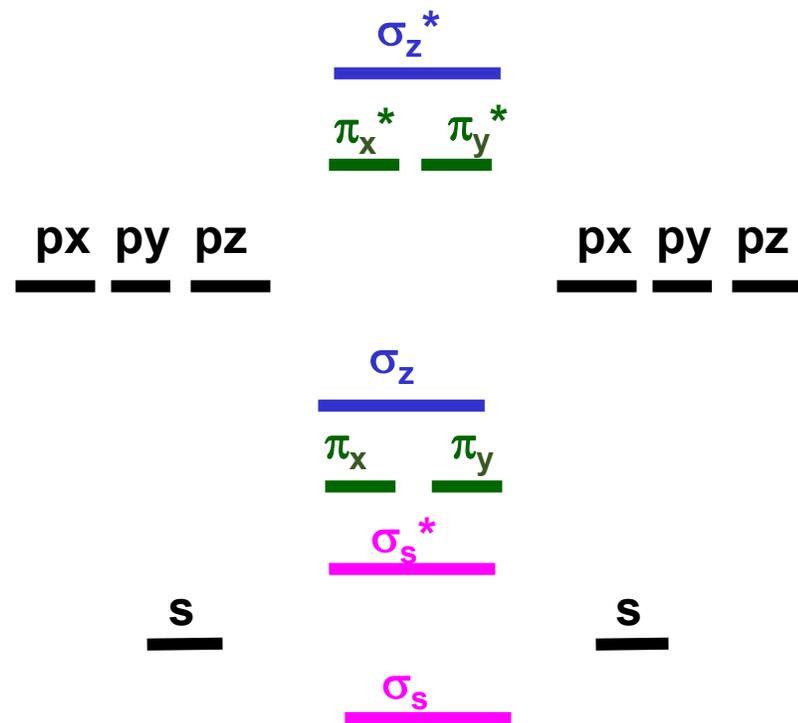


Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires avec interactions s-p B_2 , C_2 et N_2 ($Z \leq 7$)

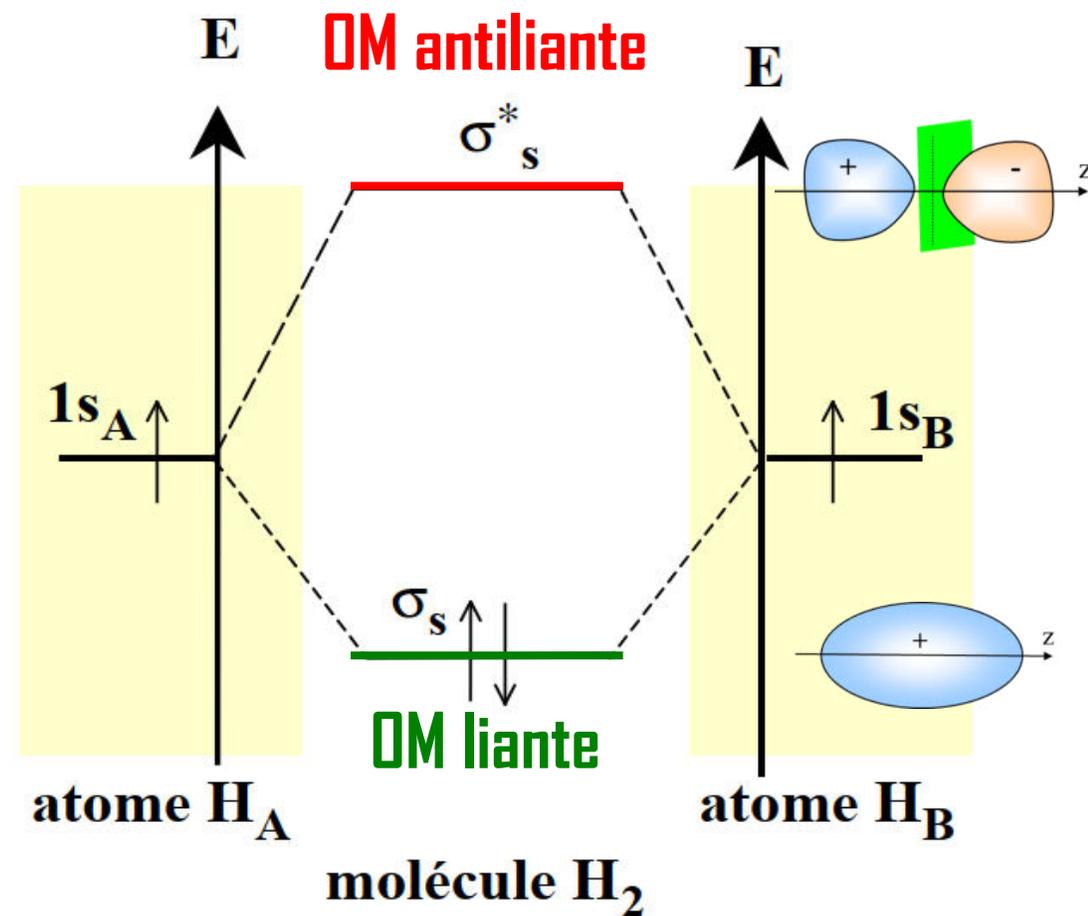
Inversion de l'ordre : $\sigma_z ; (\pi, \pi) \longrightarrow (\pi, \pi) ; \sigma_z$

7. Applications aux molécules diatomiques de type X_2

7.1. Molécules homonucléaires

7.1.1. Cas de H_2

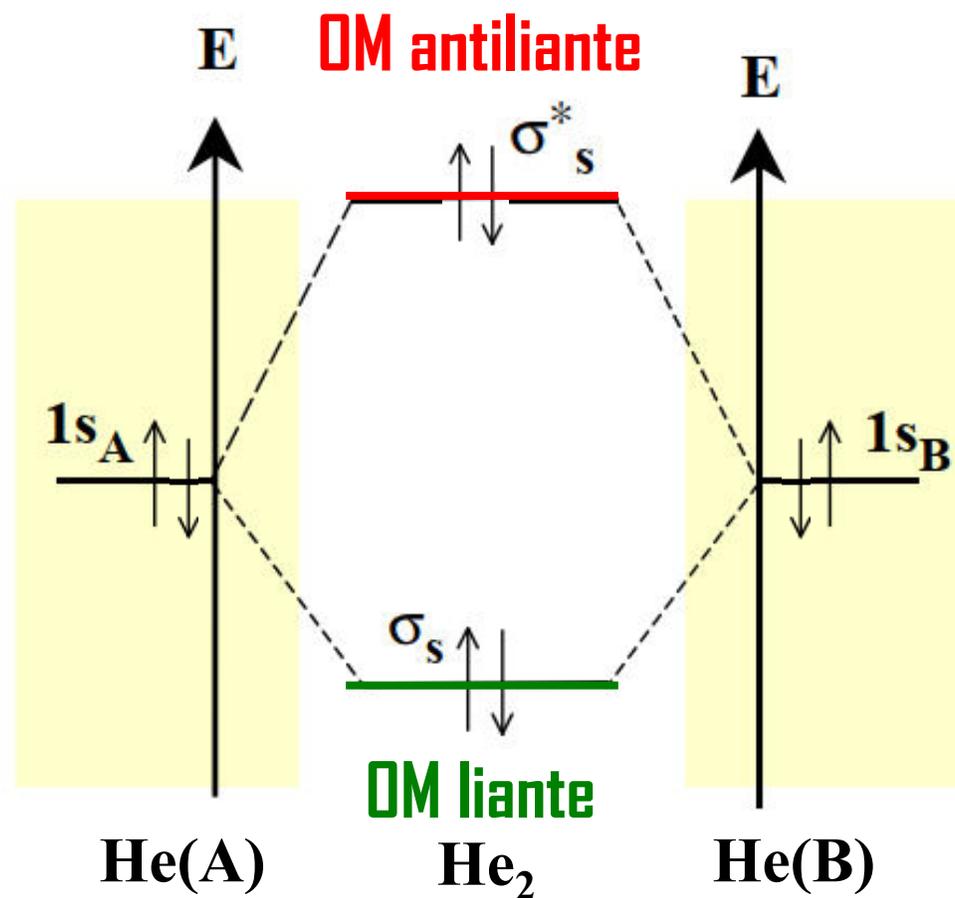
- Structure électronique de $H : 1s^1$
- Configuration électronique de $H_2 : \sigma_s^2$
- $O.L = (2-0)/2 = 1$; Type de liaison : σ
- Représentation de Lewis : H-H
- La molécule est diamagnétique (tous les électrons sont appariés)
- Expression mathématique:
$$\sigma_s = C_1(1s_A) + C_2(1s_B)$$
$$\sigma_s^* = C_1(1s_A) - C_2(1s_B)$$



7.1.2. Cas de He₂

- Structure électronique de H : $1s^2$
- Configuration électronique de H₂ : $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2}$
- $O.L = (2-2)/2 = 0 \Rightarrow$ pas de liaison

Alors la molécule He₂ moins stable que He
 \Rightarrow N'existe donc pas



7.1.3. Cas de O₂

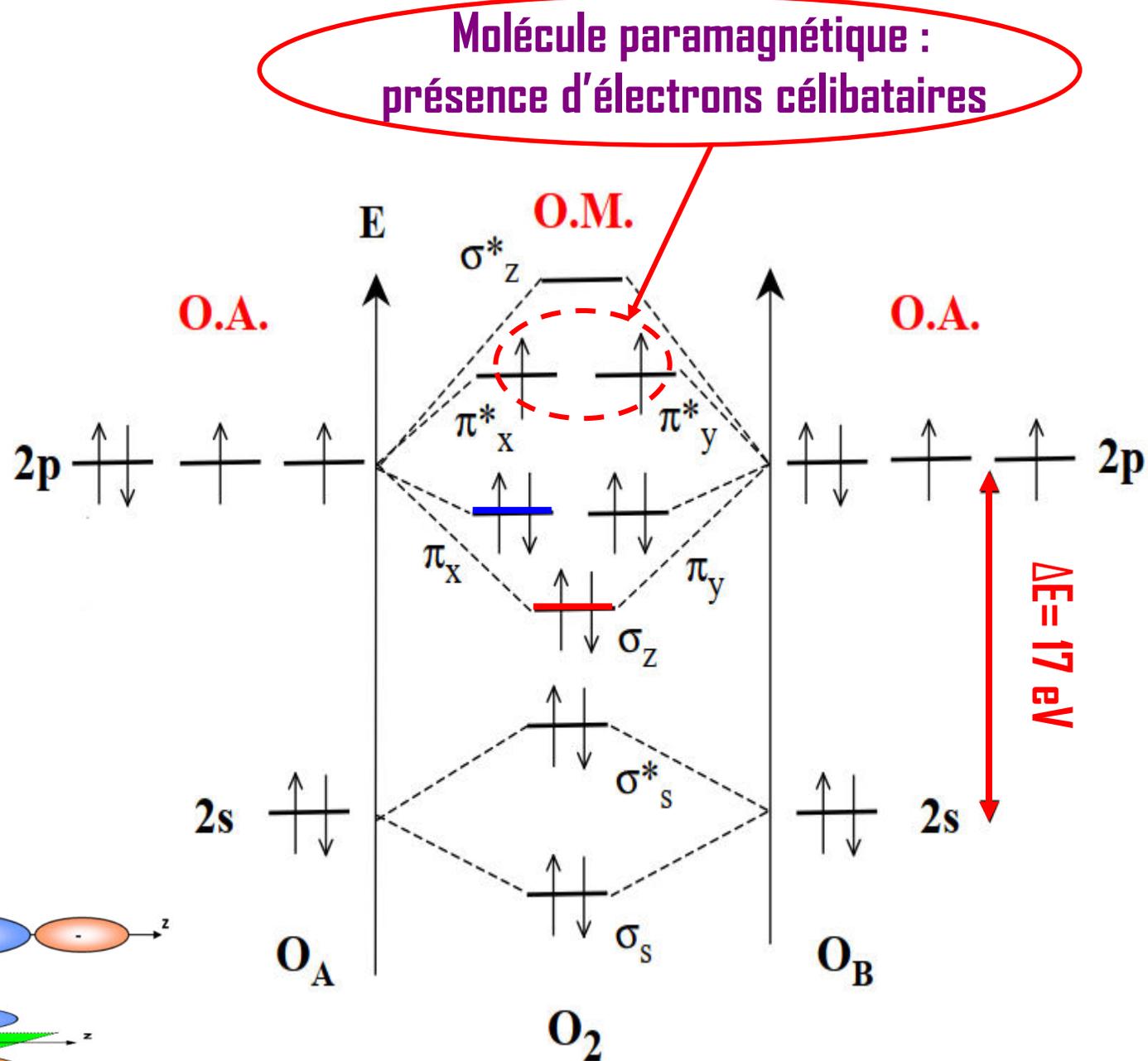
- Structure électronique de ${}_8\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$
- Configuration électronique de O₂ :



- O.L = $(8-4)/2 = 2$; Type de liaisons : $\sigma + \pi$

- Représentation de Lewis : $\langle \text{O} = \text{O} \rangle$

- Expression mathématique:



7.1.4. Cas de N_2

- Structure électronique de 7N : $1s^2 2s^2 2p^3$

- Configuration électronique de N_2 :



- O.L. = $(8-2)/2 = 3$; Type de liaisons : $\sigma + 2\pi$

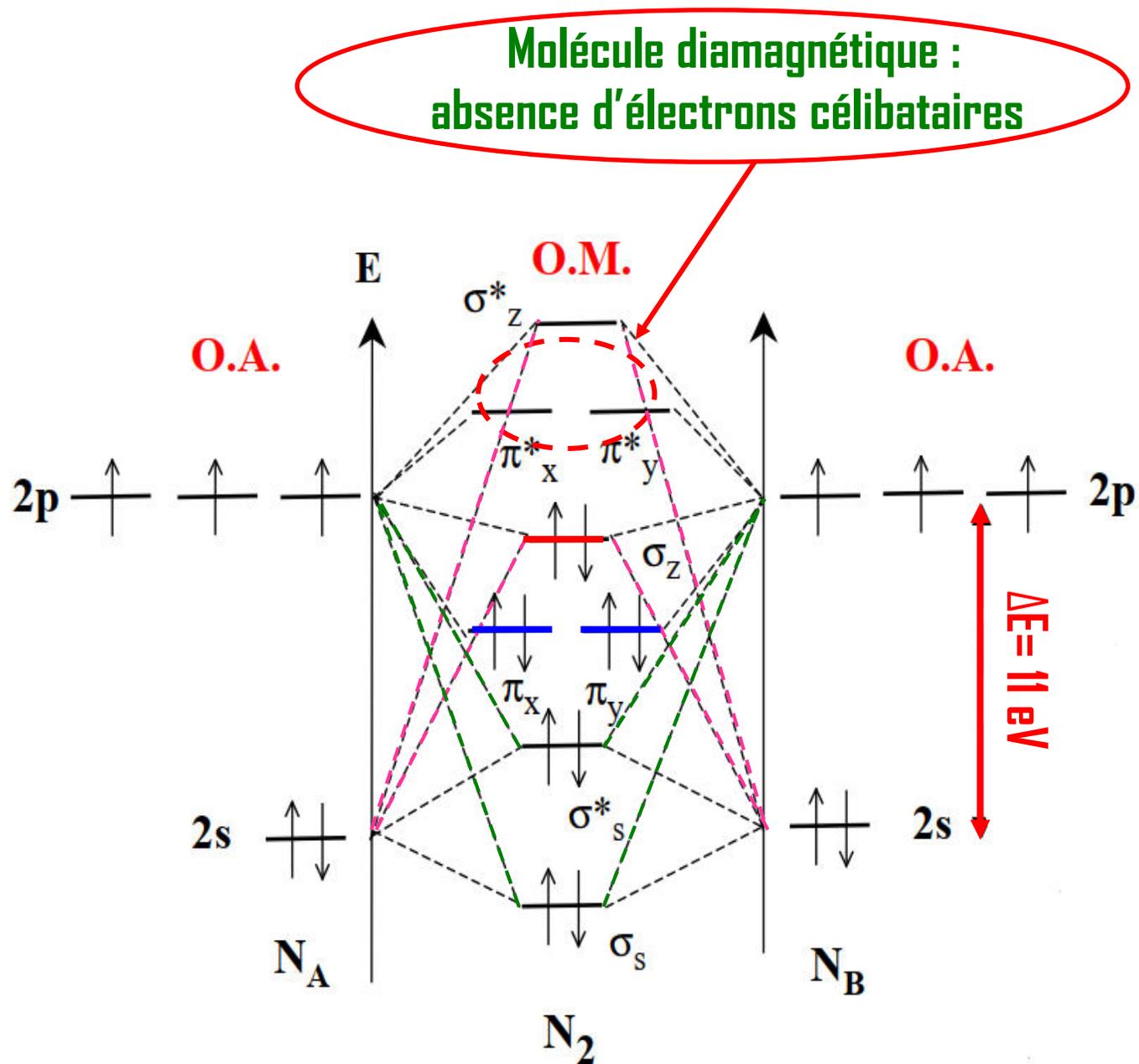
- Représentation de Lewis : $|N \equiv N|$

- Expression mathématique:

$$\pi_x = C_1(2p_{x(A)}) + C_2(2p_{x(B)})$$

$$\pi_y = C_3(2p_{y(A)}) + C_4(2p_{y(B)})$$

$$\sigma_z = C_5(2p_{z(A)}) + C_6(2p_{z(B)})$$



7.2. Molécules hétéronucléaires

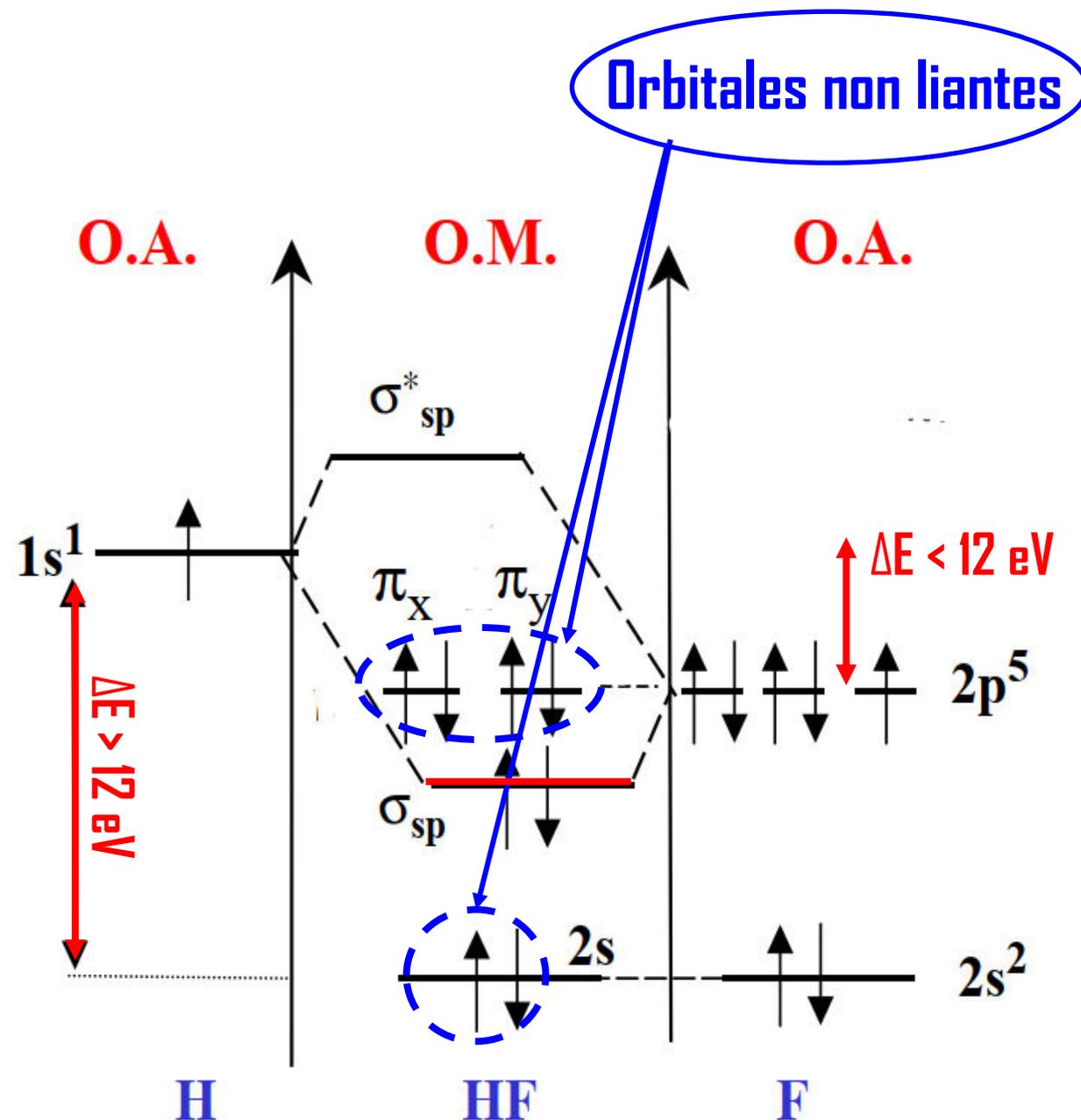
7.2.1. Cas de HF

$$E_{1s}(\text{H}) = -13,6 \text{ eV}; E_{2s}(\text{F}) = -43 \text{ eV}; E_{2p}(\text{F}) = -20 \text{ eV}$$

- Structure électronique de $^{\text{g}}\text{F}$: $1s^2 2s^2 2p^5$
- Configuration électronique de F_2 :



- $\text{O.L} = (2-0)/2 = 1$; Type de liaison: σ
- Représentation de Lewis: $\text{H} - \overline{\text{F}} |$
- Expression mathématique:



8. Applications aux molécules poly-atomiques: Notion d'hybridation

Le cas des molécules à plus de deux atomes est bien entendu plus complexe que celui des molécules diatomiques.

La principale difficulté supplémentaire consiste à faire intervenir la géométrie moléculaire

L'utilisation des orbitales atomiques normales ne permet pas d'expliquer les formes géométriques différentes de molécules faisant intervenir des orbitales atomiques identiques. A priori les recouvrements d'OA **s** et **p** devraient conduire à des angles de liaison de 90° ou 180° , Or les angles de liaisons sont souvent différents de ces 2 valeurs.

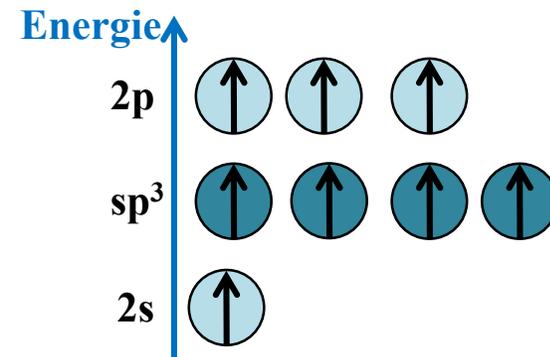
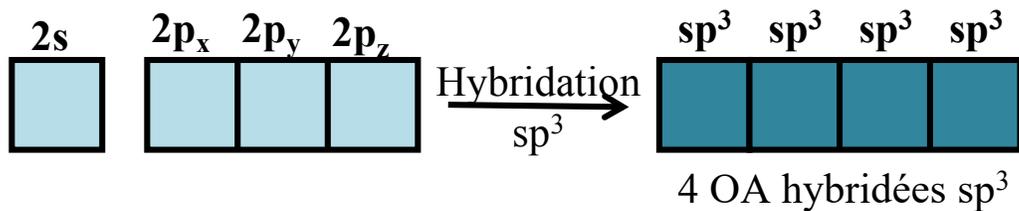
Pour tourner cette difficulté on fait appel à la notion **d'hybridation des orbitales atomiques**.

=> Il existe 3 principaux types d'hybridation : sp^3 , sp^2 et sp .

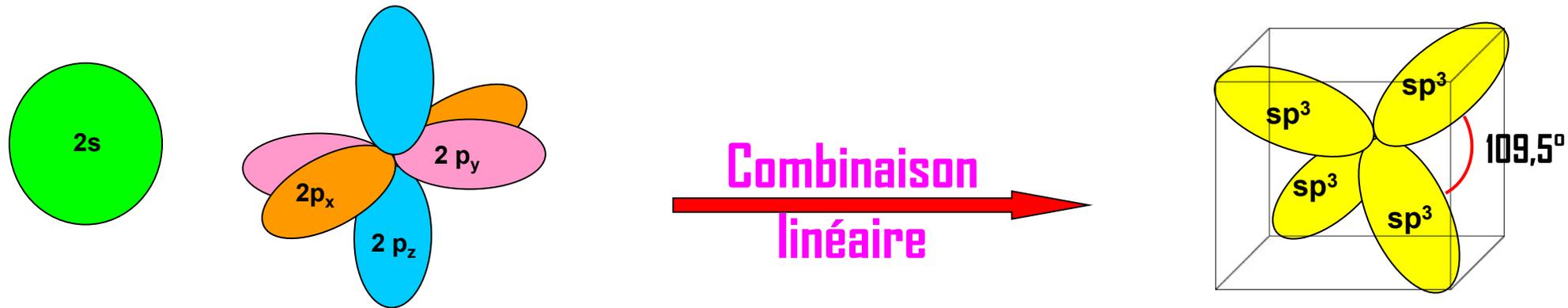
8.1. Hybridation sp^3

■ Molécule de méthane CH_4

- Les orbitales atomiques intervenant dans la formation de la molécule CH_4 sont les orbitales $2s$ et $2p$ de l'atome de carbone qui vont se recouvrir avec les orbitales $1s$ de l'Hydrogène.
- Les orbitales s étant **sphériques** et les orbitales p pointant selon les **trois axes cartésiens** on ne peut simplement expliquer l'obtention d'une **molécule tétraédrique**.
- Donc, On va faire appel à des **orbitales atomiques hybrides** de l'atome de carbone possédant une géométrie tétraédrique, il en faudra quatre identiques.



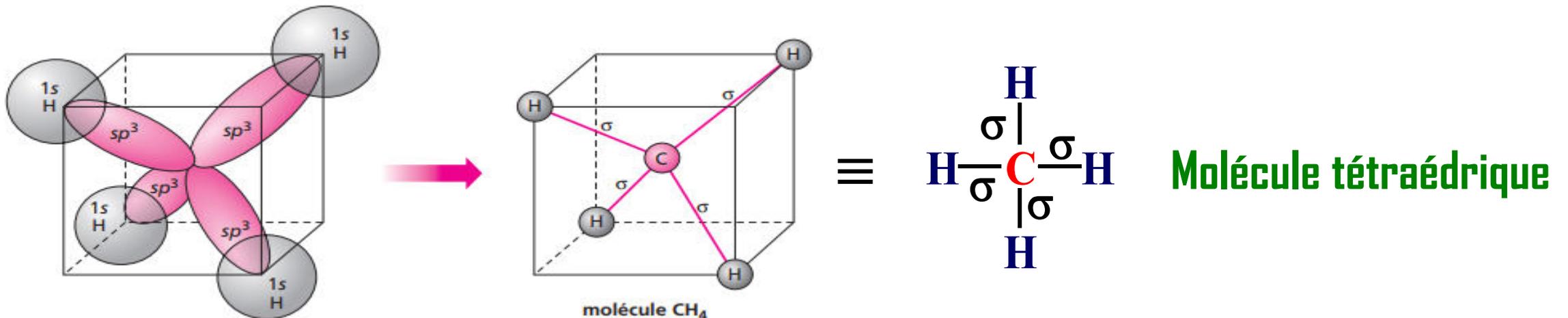
Chaque OA hybridée sp^3 présente 25% du caractère s et 75% du caractère p



4 Orbitales atomiques "normales"

4 orbitales atomiques hybrides sp^3

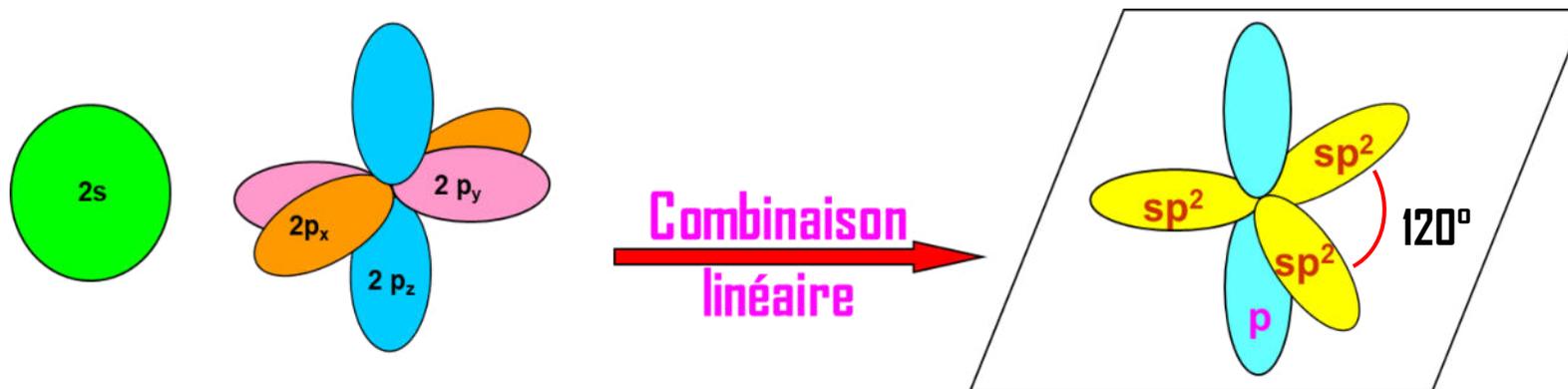
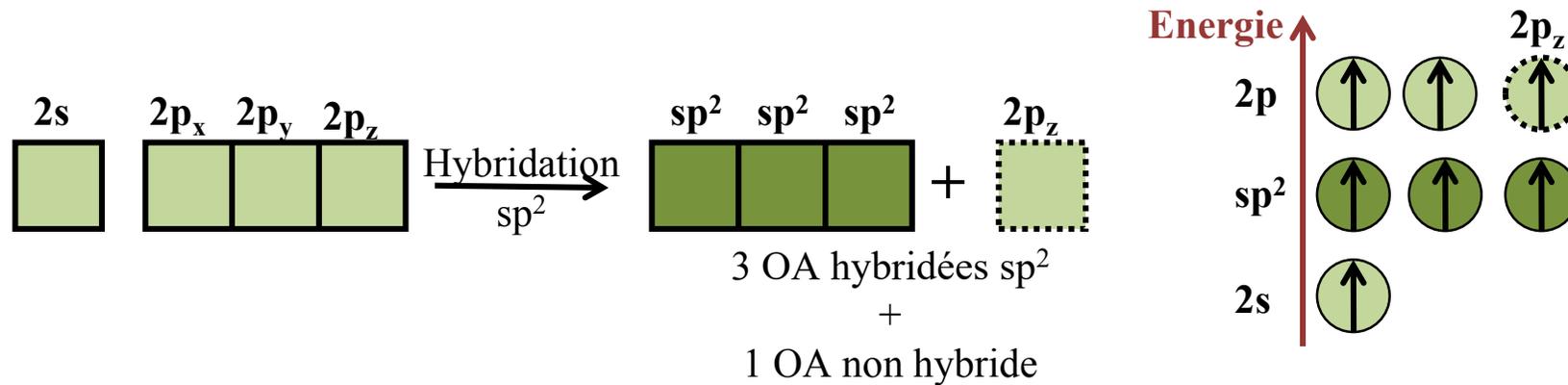
Une fois les orbitales atomiques hybrides obtenues on construira les orbitales moléculaires par recouvrement avec les 4 orbitales atomiques $1s$ des 4 atomes d'Hydrogène.



Ces quatre liaisons pointeront évidemment dans les directions d'un tétraèdre centré sur l'atome de carbone.

8.2. Hybridation sp^2

Cette hybridation est un recouvrement entre **une OA s** et **2 OA p** donnant lieu à trois orbitales identiques **hybridées sp^2** , **la 3^{ème} OA reste non hybridée**. Chaque OA hybridée sp^2 présente **1/3** du caractère **s** et **2/3** du caractère **p**.

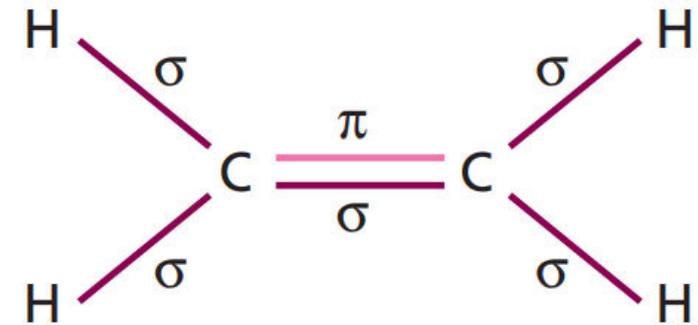
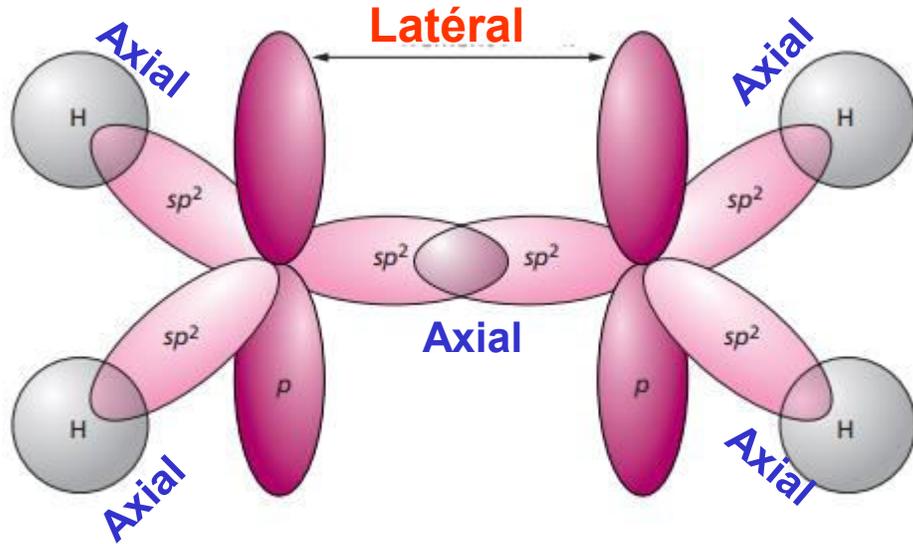


Les trois OA hybridées sp^2 sont encore appelées **OA trigonales** ont une configuration plane (triangle équilatéral) formant un angle de 120° .

■ Molécule d'éthylène C_2H_4

Une fois les orbitales hybrides sp^2 obtenues on obtient la molécule par recouvrement des OA qui vont donner des OM.

A cause de l'orbitale p inutilisée il va y avoir création d'une liaison π en plus des liaisons σ .

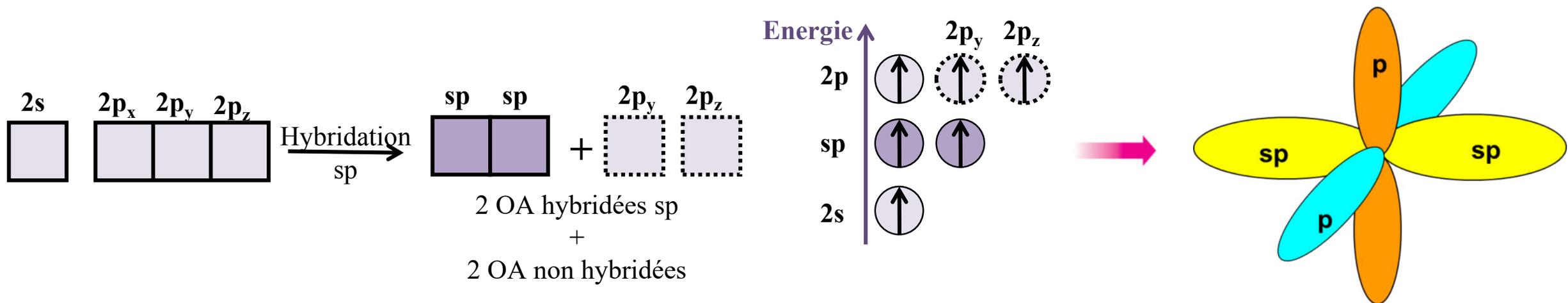


Molécule plane

8.3. Hybridation sp

Cette hybridation est un recouvrement entre **une OA s** et **une OA p** donnant lieu à deux orbitales identiques **hybridées sp** .

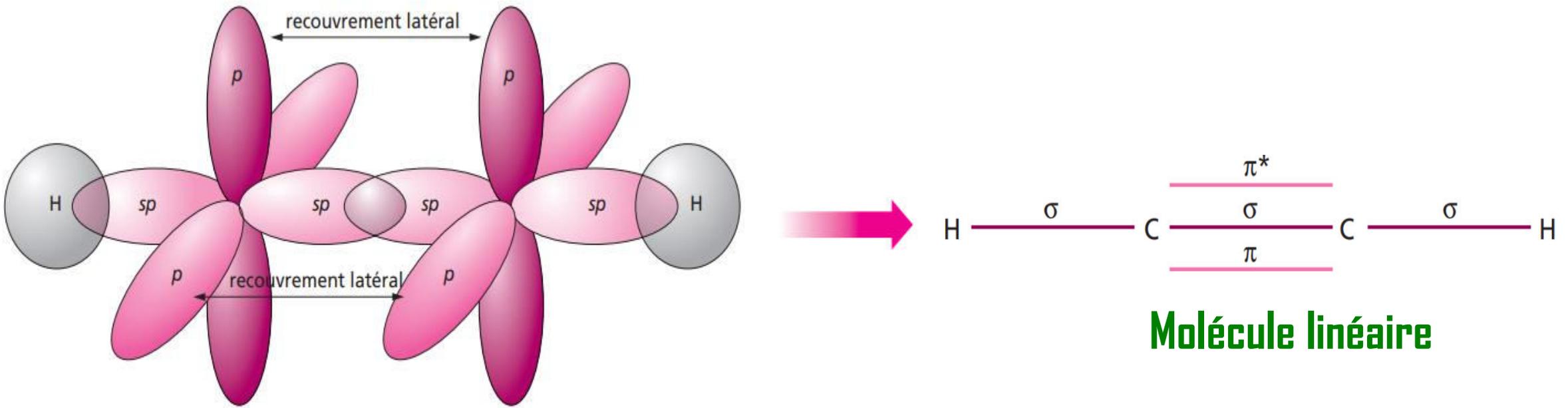
Les **OA hybridées sp** sont encore appelées **OA diagonales**. Chaque OA hybridée sp présente **50% de caractère s** et **50% de caractère p** et l'angle entre les orbitales hybridées est de 180° .



■ Molécule d'acétylène C_2H_2

Comme précédemment la molécule sera obtenu par recouvrement des orbitales **atomiques hybrides** entre elles et avec les orbitales **1s** de l'Hydrogène.

Ici deux recouvrement latéraux conduiront à la formation de **deux liaisons π** .



8.4. Autre types d'hybridations

Pour obtenir les autres types de géométrie moléculaire AX_5 et AX_6 nous ferons appel à des **orbitales hybrides** faisant intervenir des **OA de type d**.

8.4.1. Hybridation sp^3d : pour les molécules de géométrie moléculaire AX_5

■ Molécule PH_5

P [isolé] : $3s^2 3p^3$

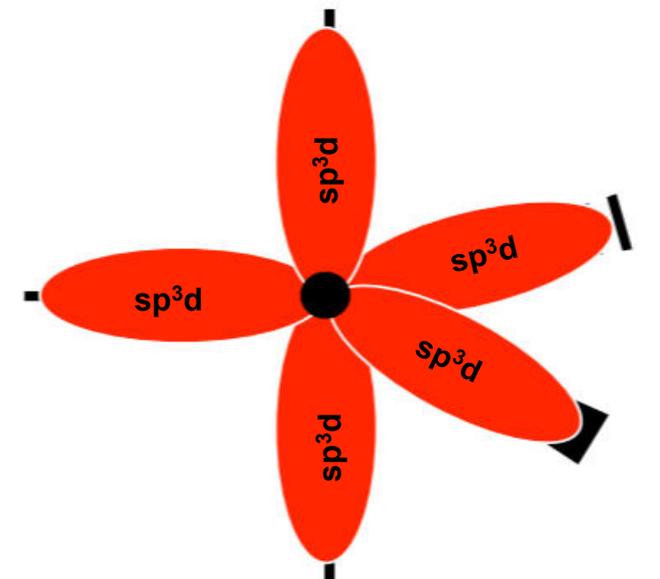
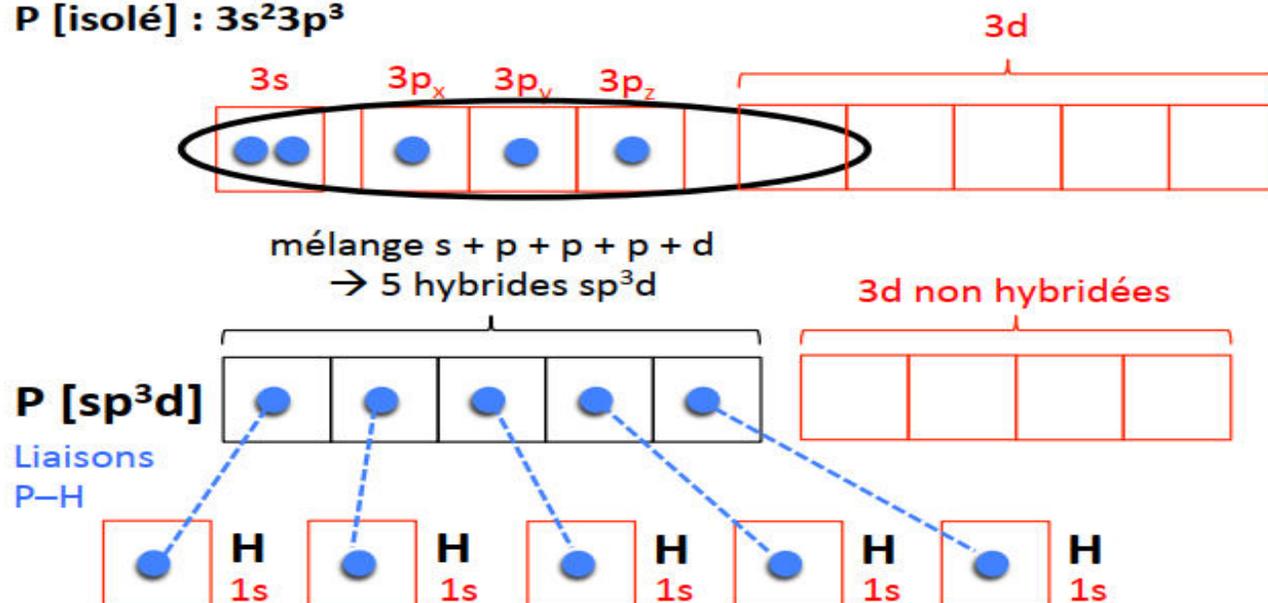
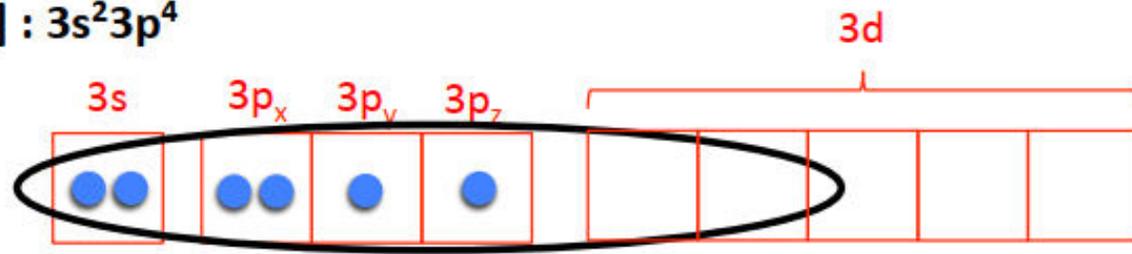


Schéma de l'hybridation

8.4.2. Hybridation sp^3d^2 ou d^2sp^3 : pour les molécules de géométrie moléculaire AX_6

■ Molécule SH_6

S [isolé] : $3s^2 3p^4$



mélange $s + p + p + p + d + d$
→ 6 hybrides sp^3d^2

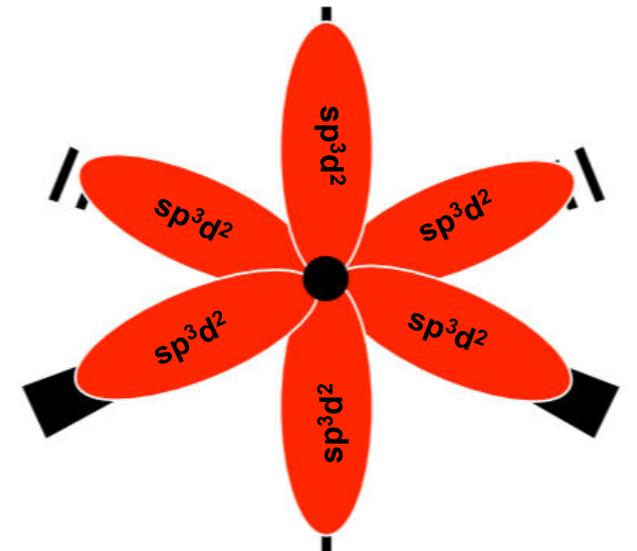
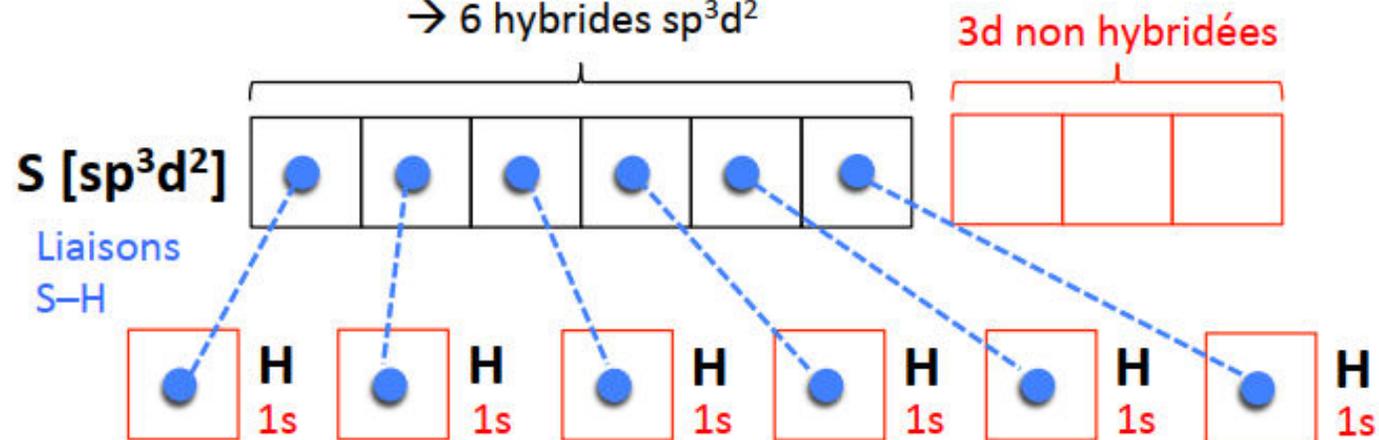


Schéma de l'hybridation

■ Résumé: Hybridation et Géométrie des molécules

Type moléculaire	Figure de répulsion	Hybridation de l'atome central
AX_2	Droite	sp
AX_3	Triangle équilatéral	sp^2
AX_4	Tétraèdre	sp^3
AX_5	Bi-pyramide triangle	sp^3d
AX_6	Octaèdre	sp^3d^2 ou d^2sp^3

Exemples:

Molécule	Structure De Lewis	Hybridation de l'atome central	VSEPR AX _n E _m	Géométrie
HCN		sp	AX ₂	Linéaire 180°
SO ₂		sp ²	AX ₂ E ₁	Coudée 120°
CO ₂		sp	AX ₂	Linéaire 180°
SCN ⁻		sp	AX ₂	Linéaire 180°
H ₂ CO		sp ²	AX ₃	Triangle plan 120°
NO ₂ ⁺		sp	AX ₂	Linéaire 180°
NO ₃ ⁻		sp ²	AX ₃	Triangle plan 120°
ClF ₃		sp ³ d	AX ₃ E ₂	Molécule en T

ICl ₂ ⁻		sp ³ d	AX ₂ E ₃	Linéaire 180°
XeO ₂ F ₂		sp ³ d	AX ₄ E ₁	Tétraèdre irrégulier
IF ₅		sp ³ d ²	AX ₅ E ₁	Pyramide à base carrée
XeF ₄		sp ³ d ²	AX ₄ E ₂	Carrée
BF ₃		sp ²	AX ₃	Triangle plan 120°

Chapitre 3:

Liaison ionique

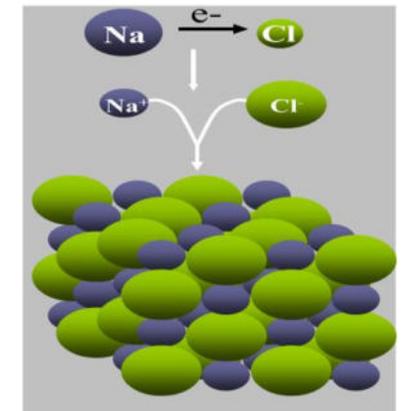
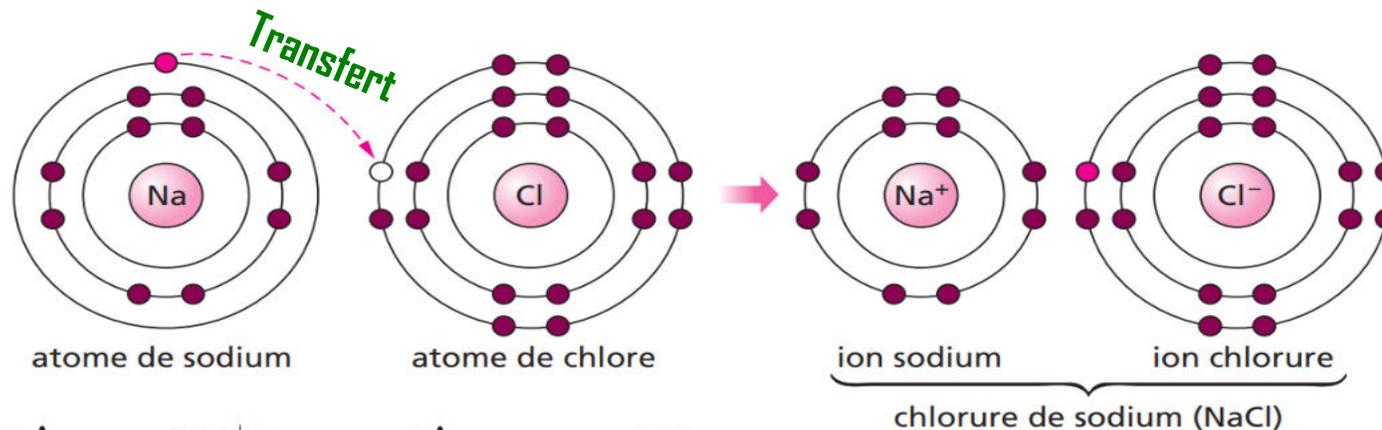
1. Définition :

La **liaison ionique** implique **un transfert d'électrons** de valence d'un atome à un autre. Ce type de liaison apparaît principalement lors de la combinaison d'un **élément (ou éléments) très électropositifs** (métaux alcalins I_A ou métaux alcalino-terreux II_A) avec **un élément (ou éléments) très électronégatifs** (halogènes VII_A ou chalcogène VI_A). Le **premier** (métal) donne un ou plusieurs électrons pour former un ion chargé positivement (**cation**) et prend la structure du gaz rare qui le précède ; le **second** (non-métal) capte ces électrons pour former un ion chargé négativement (**anion**) et prend la structure du gaz rare qui le suit.

Exemple: NaCl

$$\chi(\text{Cl}) = 3,1$$

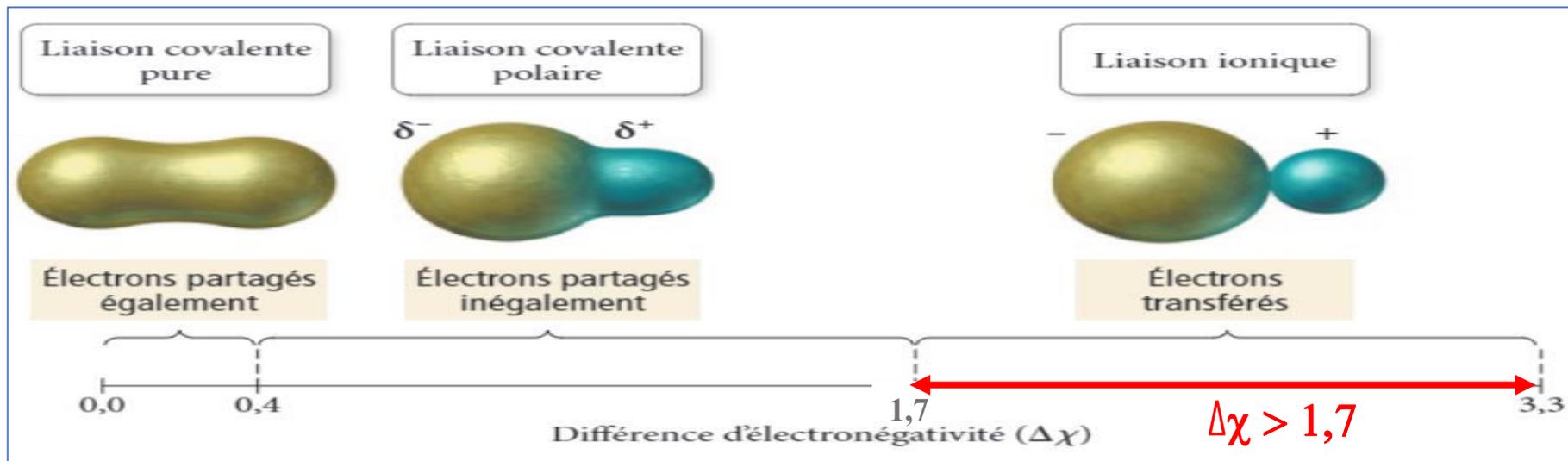
$$\chi(\text{Na}) = 0,9$$



NaCl(s)

■ Remarques

- ✓ Le modèle ionique permet d'étudier avec une bonne approximation les solides ou les cristaux qui peuvent être considérés comme des assemblages réguliers d'ions positifs et d'ions négatifs.
- ✓ La liaison ionique est un assemblage d'atomes possédant une grande différence d'électronégativité ($\Delta\chi (= \chi_B - \chi_A) > 1,7$)



- ✓ Une substance formée par une liaison ionique peut former des ions lorsqu'elle est mise en solution aqueuse. Les ions ainsi libérés permettent le passage du courant électrique; alors on parle de substance électrolytique.

2. Notion de Rayon ionique :

Le concept de **rayon ionique** est utilisé pour exprimer la taille des **ions**. Il est déterminé à partir de la distance entre **cations** et **anions** voisins dans un **crystal ionique**, en supposant que la distance internucléaire est égale à la somme des rayons de ces ions : $d_i = r_C + r_A$. Cette distance peut être mesurée expérimentalement par la méthode de diffraction des rayons X.

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour déterminer le rayon ionique des ions à savoir:

- La méthode de Landé
- **La méthode de Pauling**
- La méthode directe (technique expérimentale)

Dans notre cas, on va s'intéresser uniquement à la détermination de rayon ionique par la **méthode de Pauling**

2.1. Méthode de Pauling:

Pauling a admis que le rayon d'un atome ou d'un ion est la distance entre le noyau et les électrons les plus externes. il a supposé que le rayon ionique pouvait s'exprimer comme pour les atomes neutres par une simple proportionnalité entre r et n^2 / Z^* soit:

$$r = k \cdot \frac{n^2}{Z^*}$$

Avec

- La constante de proportionnalité k est supposée la même quel que soit le type d'ion

- n : niveau énergétique de valence

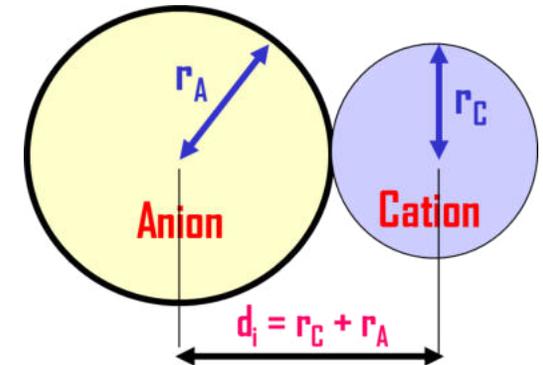
- Z^* : la charge effective $Z^* = Z - \sum \sigma$, σ = constante d'écran

$$r_A = k \cdot n_A^2 / Z_A^*$$

$$r_C = k \cdot n_C^2 / Z_C^*$$

$$r_A / r_C = (n_A^2 / n_C^2) \cdot (Z_C^* / Z_A^*) = K$$

Dans un solide ionique, Pauling fait l'hypothèse de deux ions sphériques en contact, la distance internucléaire dans le cristal est alors simplement la somme des deux rayons ioniques : $d_i = r_C + r_A$



A partir des expressions de r et d obtenues en fonction de r_C et r_A , on trouve:

$$r_A = K \cdot r_C$$

$$d_i = r_C + r_A = r_C + K \cdot r_C = r_C (1+K)$$

$$r_A = K \cdot d_i / (1+K)$$

$$r_C = d_i / (1+K)$$

■ Application :

Détermination des rayons ioniques dans le Chlorure de Potassium **KCl** ($d_i = d_{K-Cl} = 3,14 \text{ \AA}$).

1. Détermination de Z^* pour un électron de valence de chaque ion.

$$\text{K}^+ (Z = 19) : 1s^2; 2s^2 2p^6; 3s^2 3p^6 \Rightarrow Z^*_{K^+} = 19 - (7 * 0,35) - (8 * 0,85) - (2 * 1) = 7,75$$

$$\text{Cl}^- (Z = 17) : 1s^2; 2s^2 2p^6; 3s^2 3p^6 \Rightarrow Z^*_{Cl^-} = 17 - (7 * 0,35) - (8 * 0,85) - (2 * 1) = 5,75$$

2. Application numérique

$$K = (n_{Cl^-}^2 / n_{K^+}^2) \cdot (Z^*_{K^+} / Z^*_{Cl^-}) = (3^2 / 3^2) * (7,75 / 5,75) = 1,348$$

Donc

$$r_C = r_{K^+} = d_i / (1+K) = 3,14 / 2,348 = 1,337 \text{ \AA} \text{ (valeur des tables : } 1,33 \text{ \AA)}$$

$$r_A = r_{Cl^-} = K \cdot r_C = K \cdot d_i / (1+K) = 1,348 * 1,337 = 1,802 \text{ \AA} \text{ (valeur des tables : } 1,81 \text{ \AA)}$$

■ Valeurs de quelques rayons ioniques (en Å°)

Ag ⁺	Al ³⁺	As ⁵⁺	Au ⁺	Ba ²⁺	Be ²⁺	Bi ³⁺	Bi ⁵⁺
1,26	0,50	0,47	1,37	1,35	0,31	1,20	0,74
C ⁴⁺	Ca ²⁺	Cd ²⁺	Co ³⁺	Co ²⁺	Cs ⁺	Cu ⁺	Cu ²⁺
0,15	0,99	0,97	0,63	0,72	1,69	0,96	0,69
Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ga ⁺	Ga ³⁺	Ge ⁴⁺	Hg ²⁺	K ⁺	Li ⁺
0,76	0,64	1,13	0,62	0,53	1,10	1,33	0,60
Mg ²⁺	Na ⁺	N ³⁺	Ni ²⁺	Ni ³⁺	P ⁵⁺	Pb ⁴⁺	Pb ²⁺
0,65	0,95	0,11	0,72	0,62	0,34	0,84	1,20
Pd ²⁺	Pt ²⁺	Rb ⁺	Rh ²⁺	Sb ⁵⁺	Si ⁴⁺	Sn ⁴⁺	Sn ²⁺
0,86	0,96	1,48	0,86	0,62	0,41	0,71	1,12
Sr ²⁺	Ti ²⁺	Ti ⁴⁺	V ³⁺	V ⁵⁺	W ⁴⁺	Y ³⁺	Zn ²⁺
1,13	0,90	0,68	0,74	0,59	0,64	0,93	0,74

As ³⁻	Br ⁻	C ⁴⁻	Cl ⁻	F ⁻	H ⁻	I ⁻	N ³⁻
2,22	1,95	2,60	1,81	1,36	2,08	2,16	1,71
O ²⁻	P ³⁻	S ²⁻	Se ²⁻	Sb ³⁻	Si ⁴⁻	Te ²⁻	
1,40	2,12	1,84	1,98	2,45	2,71	2,21	

■ Remarques :

- ✓ L'ajout d'un ou plusieurs électrons augmente l'effet d'écran et diminue donc Z^* ce qui fait augmenter le rayon. Les anions sont donc toujours plus gros que leurs atomes neutres d'origine
- ✓ Inversement, si on enlève des électrons l'effet d'écran diminue donc Z^* augmente ce qui fait diminuer le rayon. Les cations sont donc toujours plus petits que leurs atomes neutres d'origine.

Exemples

$$\text{Li} : r_{\text{Li}} = 1,23 \text{ \AA}$$

$$\text{Al} : r_{\text{Al}} = 1,25 \text{ \AA}$$

$$\text{F} : r_{\text{F}} = 0,64 \text{ \AA}$$

$$\text{Li}^+ : r_{\text{Li}^+} = 0,60 \text{ \AA}$$

$$\text{Al}^{3+} : r_{\text{Al}^{3+}} = 0,50 \text{ \AA}$$

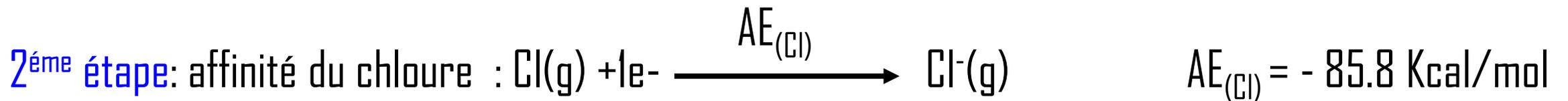
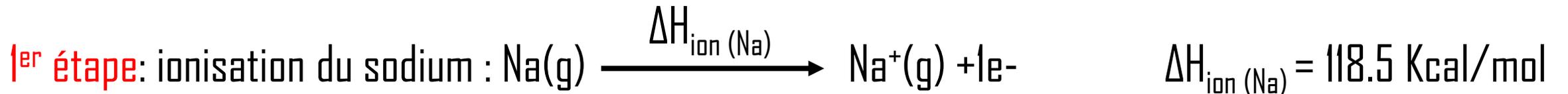
$$\text{F}^- : r_{\text{F}^-} = 1,36 \text{ \AA}$$

3. Energie de la liaison ionique :

l'énergie de la liaison ionique est l'énergie de formation d'une molécule électrovalence à partir d'atomes à l'état gazeux initialement sans interaction selon la réaction :



Prenons l'exemple de chlorure de sodium NaCl. Le processus de sa formations peut être devisé en plusieurs étapes:



Le bilan énergétique des deux premières étapes ($118,5 - 85,8 = 32,2 \text{ Kcal/mol}$) montre que la formation des ions Na^+ et Cl^- à l'état gazeux nécessite un apport d'énergie. Les ions $\text{Na}^+(\text{g})$ et $\text{Cl}^-(\text{g})$ sont moins stables que les atomes gazeux correspondants. A cette étape du raisonnement, il n'y a pas de raison de former ce type de liaison. Mais il faut maintenant tenir compte du fait que l'on a deux espèces chargées: **DONC ELLE S'ATTIRENT!**



Cette réaction libère une énergie considérable qui compense l'énergie nécessaire aux deux premières étapes et favorise la formation d'un solide ionique, $E_{\text{rét}}$ est appelée **énergie réticulaire** ou **énergie cristalline**. Elle est toujours négative ($E_{\text{rét}} \ll 0$).

4. Calcul de l'énergie réticulaire d'un cristal ionique :

L'énergie réticulaire ($E_{\text{rét}}$) est d'origine électrostatique. Elle est due à l'interaction entre ions. Son expression comprend deux termes :

- l'énergie d'interaction coulombienne E_{coul} entre les ions chargés
- l'énergie de répulsion $E_{\text{rép}}$ entre cortèges électroniques par suite du rapprochement des ions dans le cristal.

$$E_{\text{rét}} = E_{\text{coul}} + E_{\text{rép}}$$

A l'aide des lois classiques de l'électrostatique on peut calculer : $E_{\text{coul}} = -\frac{z^+ z^- e^2}{d_i}$ (en C.G.S)

Et selon **Born-Landé** on peut déterminer : $E_{\text{rép}} = \frac{B}{d_i^n}$ **B** et **n** sont des constantes caractéristiques de la nature des ions du cristal

Finalement, l'expression de l'énergie réticulaire d'après Born-Landé est de la forme:

$$E_{rét} = - \frac{z^+ z^- e^2 MN}{d_i} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Avec

z^+ et z^- : Nombre de charges de cation et de l'anion

d_i : La distance internucléaire ($r_C + r_A$)

M : Constante de Madelung, elle dépend de la structure du cristal

n : Constante caractéristique de la nature des ions du cristal

e : Charge d'un électron = 4.8×10^{-10} (en C.G.S) ou $-1,602 \times 10^{-19}$ C en (SI)

N : Nombre d'Avogadro = $6,022 \times 10^{23}$ mol⁻¹

5. Détermination expérimentale de l'énergie réticulaire par le cycle de Born-Haber:

La détermination expérimentale de l'énergie réticulaire revient à la mesure de l'enthalpie de la réaction qui fait passer les ions gazeux $C^+(g)$ et $A^-(g)$ à l'état solide $CA(s)$



Techniquement, une telle mesure demeure impossible, mais on peut accéder à $E_{\text{rét}}$ d'une manière indirecte, d'après la **loi de Heiss**, l'énergie échangée au cours d'un ensemble de transformation est indépendante de l'ordre suivi, elle n'est fonction que de l'état final et l'état initial. Lorsque ces deux états sont identiques, on a un cycle dont le bilan énergétique est nul. Dans ces conditions il suffit d'imaginer un cycle contenant la réaction (1) dont l'énergie ($E_{\text{rét}}$) serait la seule inconnue.

5.1. Application :

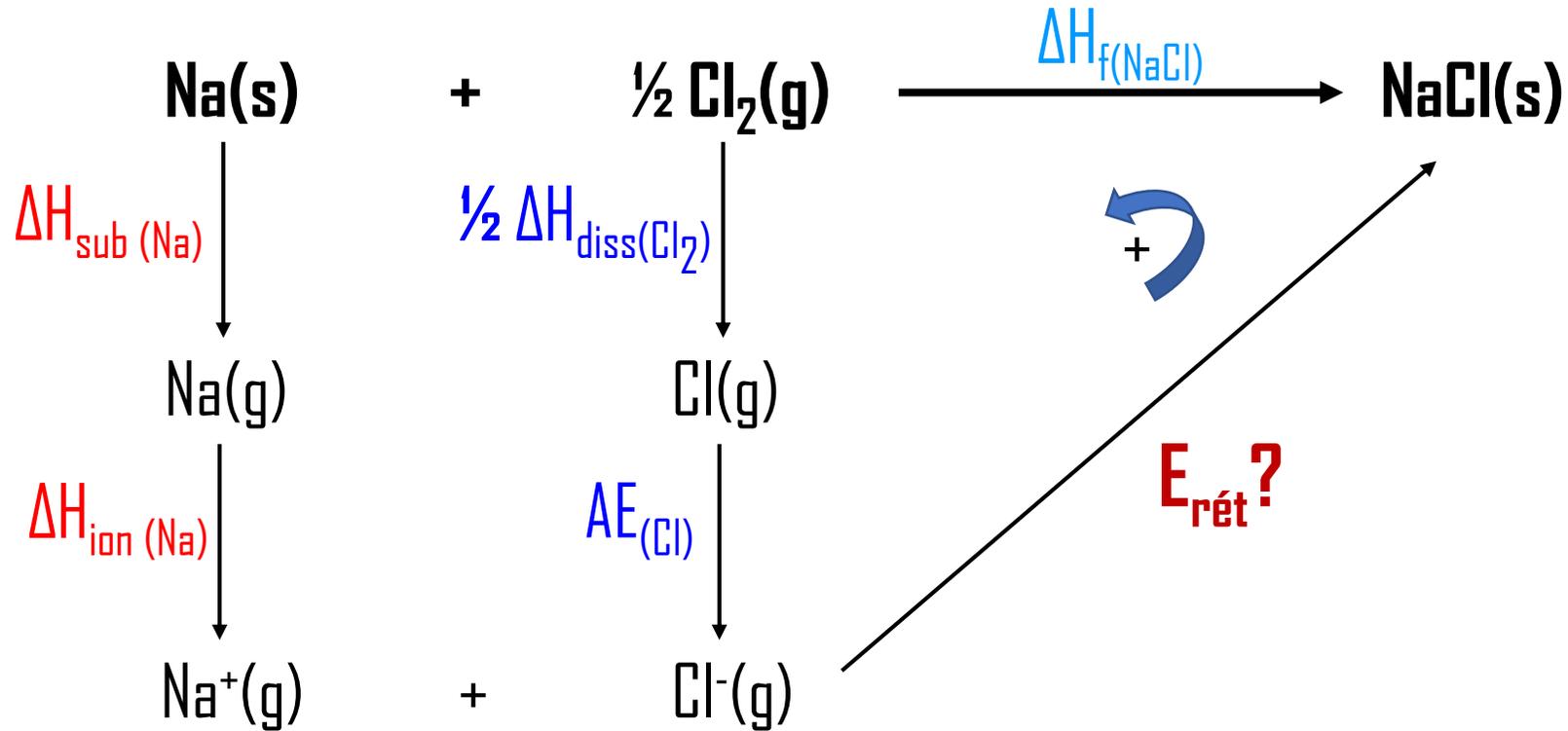
Considérons le chlorure de sodium NaCl. Il cristallise à partir du sodium qui est solide à l'état naturel et du chlore gazeux.



L'énergie libérée par la réaction est l'enthalpie de formation du solide (ΔH_{f}). Elle est facile à mesurer et peut être calculée à partir des tables thermodynamiques. On peut décomposer cette transformation en plusieurs étapes : sublimation et ionisation du sodium, dissociation de la molécule de chlore et formation de l'ion $\text{Cl}^-(\text{g})$. A chacune de ces réactions correspond une énergie spécifique.

- **Sublimation** : $\text{Na(s)} \longrightarrow \text{Na(g)}$ $\Delta H_{\text{sub}}(\text{Na}) = -26 \text{ Kcal/mol}$
- **Ionisation** : $\text{Na(g)} \longrightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{e}^-$ $\Delta H_{\text{ion}}(\text{Na}) = 118.5 \text{ Kcal/mol}$
- **Dissociation** : $\frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Cl(g)}$ $\Delta H_{\text{diss}}(\text{Cl}_2) = 58 \text{ Kcal/mol}$
- **Affinité** : $\text{Cl(g)} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$ $AE_{(\text{Cl})} = -85.8 \text{ Kcal/mol}$

Alors, on peut rassembler ces transformations dans un cycle appelé **cycle de Born-Haber**



En fixant un sens arbitraire à ces transformations, on obtient:

$$\sum E = 0 \Rightarrow \Delta H_{\text{sub}}(\text{Na}) + \Delta H_{\text{ion}}(\text{Na}) + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{diss}}(\text{Cl}_2) + AE_{(\text{Cl})} + E_{\text{rét}} - \Delta H_{\text{f}}(\text{NaCl}) = 0$$

D'où on peut tirer la valeur de l'énergie réticulaire : **$E_{\text{rét}} = -186 \text{ Kcal/mol}$**

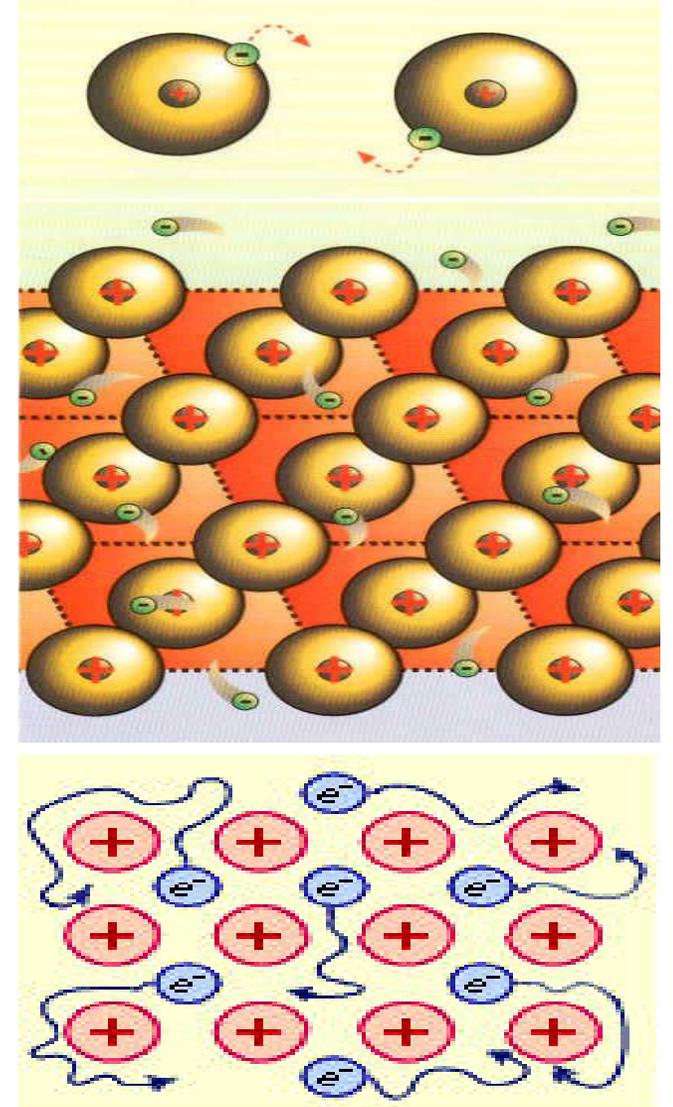
Chapitre 4:

Liaison métallique

1. Définition :

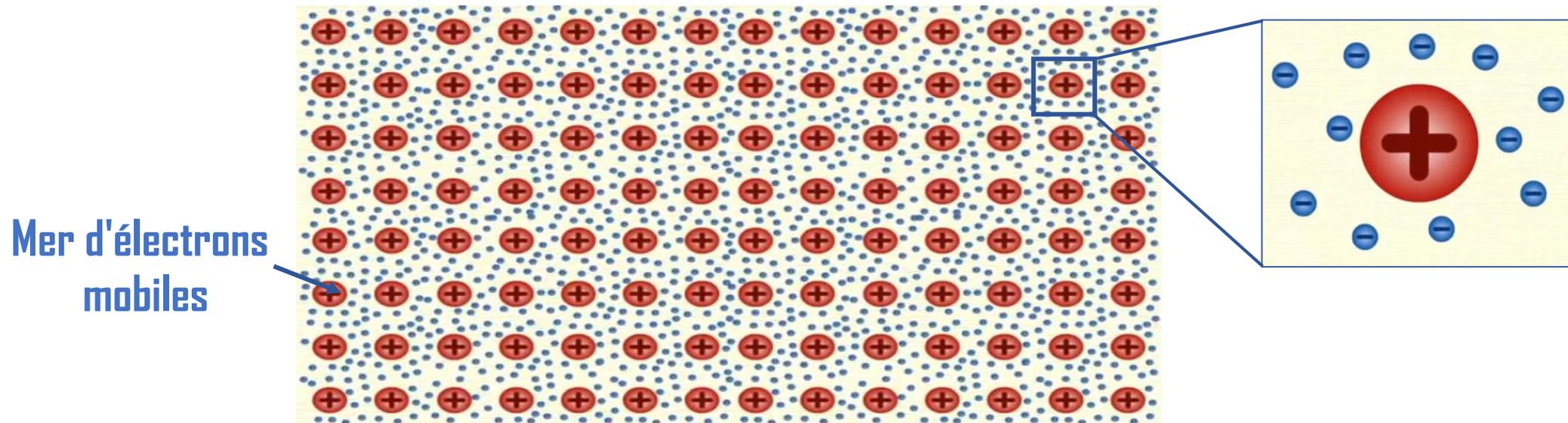
Comme son nom l'indique, la liaison métallique est **une mise en commun des électrons** externes entre atomes métalliques (un nombre illimités) d'électronégativités faibles possédant peu d'électrons de valence. Les atomes atteignent la configuration d'un gaz rare en cédant des électrons. On obtient alors des ions métalliques positifs (réseau métallique). Les électrons cédés se déplacent librement à travers le réseau métallique (électrons délocalisés). Leur charge négative maintient la cohésion entre les ions positifs.

Le fait de présence des **électrons libres** confère aux composés métalliques la qualité particulière de **conduire l'électricité, la chaleur et d'être éclat.**

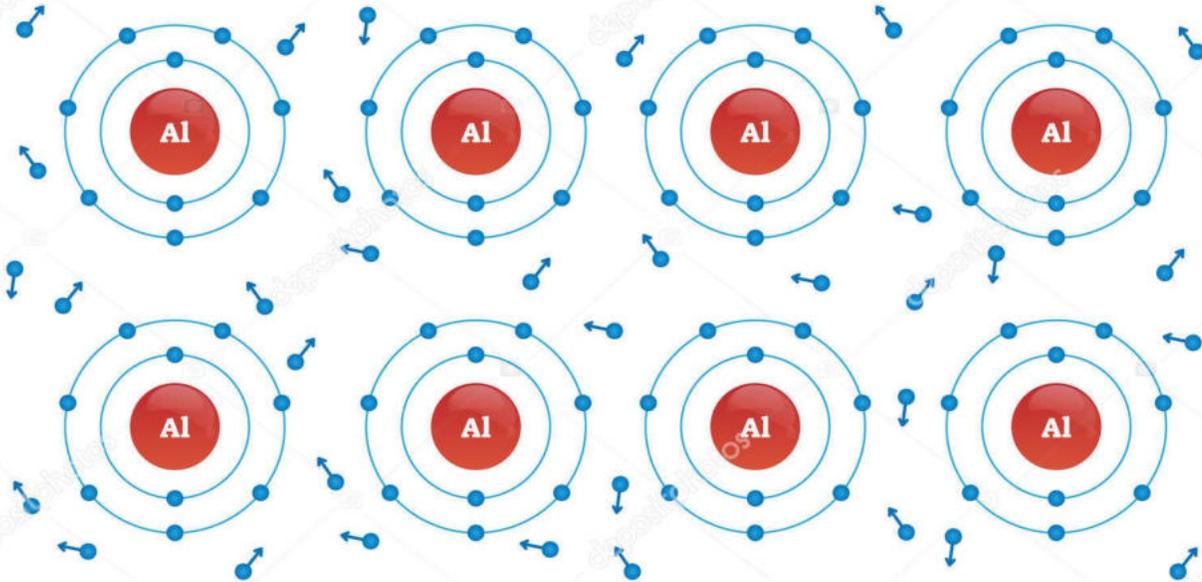
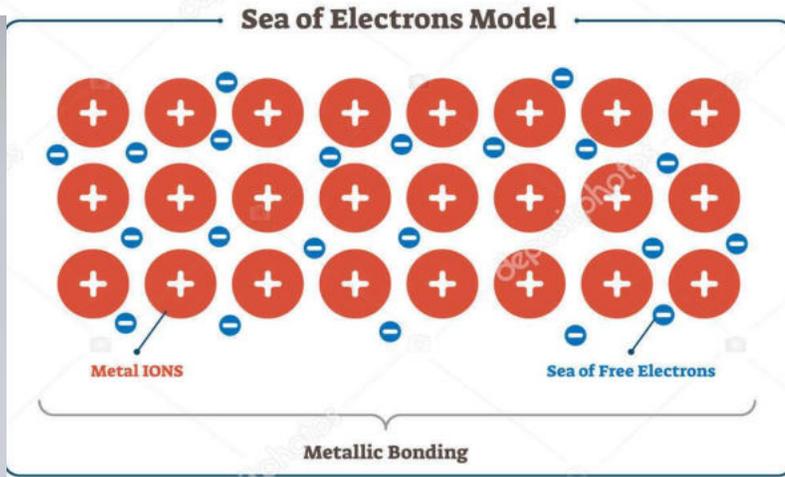


2. Modèle de la liaison métallique :

Le modèle actuel de la liaison métallique considère que les électrons externes des atomes métalliques sont "**délocalisés**" c'est-à-dire qu'ils sont mis en commun pour former un nuage dans lequel ils passeraient aisément d'un atome à l'autre. Le métal apparaît donc comme constitué d'**ions positifs** (l'atome sans ses électrons externes) **qui sont disposés en réseau et qui baignent dans une mer d'électrons de valence mobiles** qui constitue la liaison métallique . L'union entre les atomes dans les métaux est très forte, au point qu'il n'est pas aisé de les séparer.



Exemples



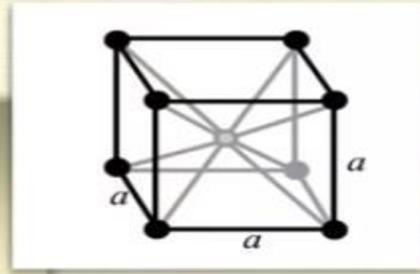
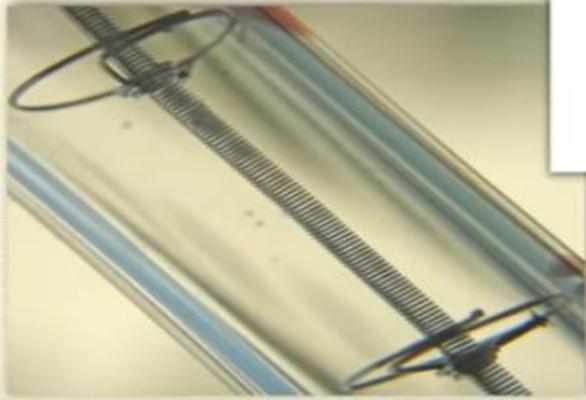
Aluminium(Al)



Or (Au)

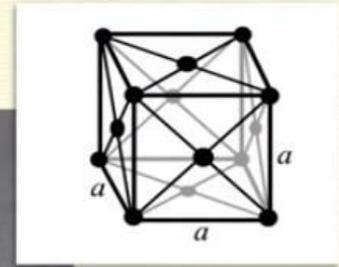
3. Principales structures cristallines métalliques

tungstène



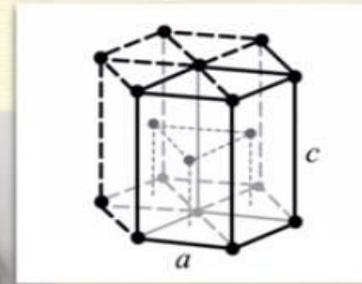
cubique centré

argent



cubique à face centrée

titane



hexagonal compact

4. Propriétés

- ✓ La force d'une liaison métallique dépend notamment du nombre d'électrons libres par atome métallique, et atteint un maximum au sein des métaux de transition.
- ✓ La grande force de cohésion qui résulte de la délocalisation des électrons libres est responsable de la "ténacité" (résistance à la rupture) du métal.
- ✓ La mobilité des électrons libres rend les métaux bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité.
- ✓ Ce sont les électrons libres qui produisent, à la surface du cristal, "l'éclat métallique" qu'on trouve dans les métaux (argenture, dorure, étamage ...).
- ✓ La température de fusion d'un métal augmente avec le nombre d'électrons de valence (le sodium qui n'a qu'un électron de valence fond vers $98\text{ }^{\circ}\text{C}$, alors que l'aluminium qui en a 3, fond vers $660\text{ }^{\circ}\text{C}$)
- ✓ Certains métaux peuvent adopter des structures cristallines différentes selon la température et la pression auxquels ils sont soumis.
- ✓ Presque tous les métaux sont solides à température ambiante sauf le Mercure (Hg) qui est un liquide

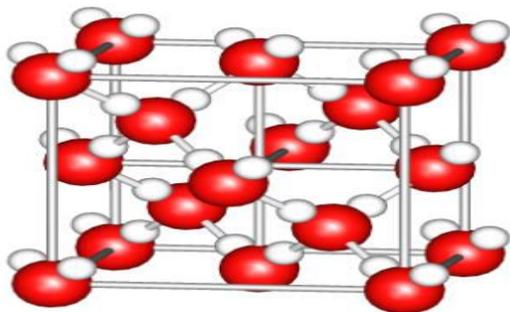
Chapitre 5:

Liaisons intermoléculaires (liaisons physiques)

Introduction

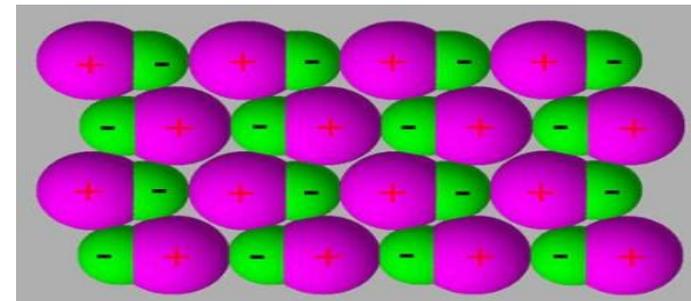
Dans des domaines de température et de pression bien définis les molécules covalentes homo et hétéronucléaires ($F_2, Cl_2, I_2, CO, \dots$) forment des cristaux et des macromolécules par suite de la liaison qui s'établit entre elles: **la liaison moléculaire (ou intermoléculaire)**. Ce type de liaison, d'origine purement électrostatique, est caractérisé par la nature de son énergie relativement faible en comparaison avec les liaisons étudiées précédemment. Selon la nature des interactions mises en joue, on peut distinguer deux types de liaisons:

✓ **Liaisons hydrogène**



Etat de l'eau solide

✓ **Liaisons de Van Der Waals**

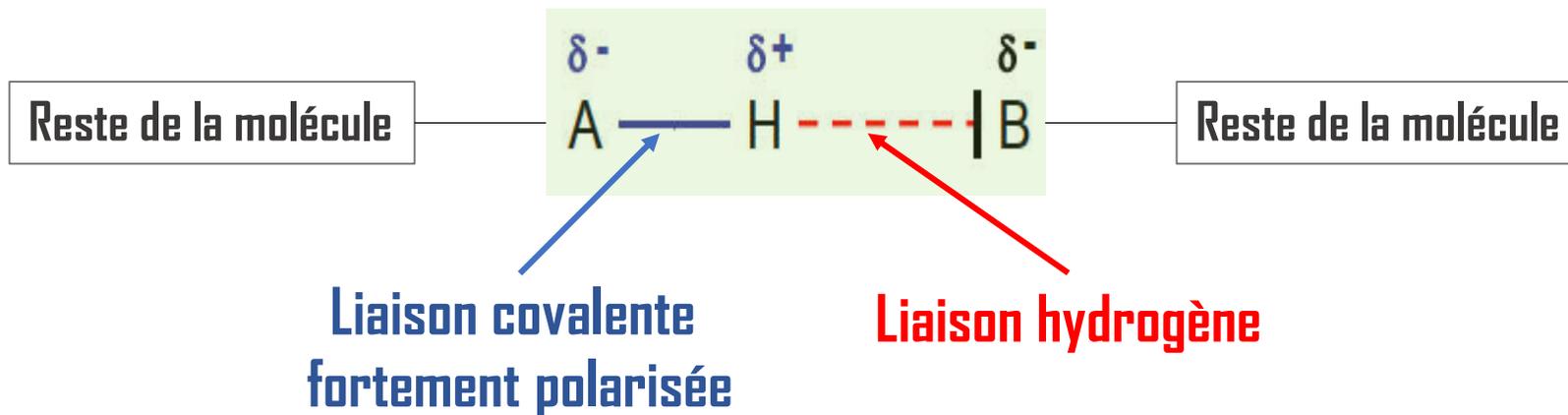


Cristal de chlorure d'iode ICl

I. Liaisons hydrogène

1. Définition :

Une liaison hydrogène se forme lorsqu'un **atome d'hydrogène déjà lié**, par covalence, à un **atome électronégatif A** interagit avec un **atome B**, fortement électronégatif et porteur d'un doublet libre (halogènes ; O ; N ; etc...).

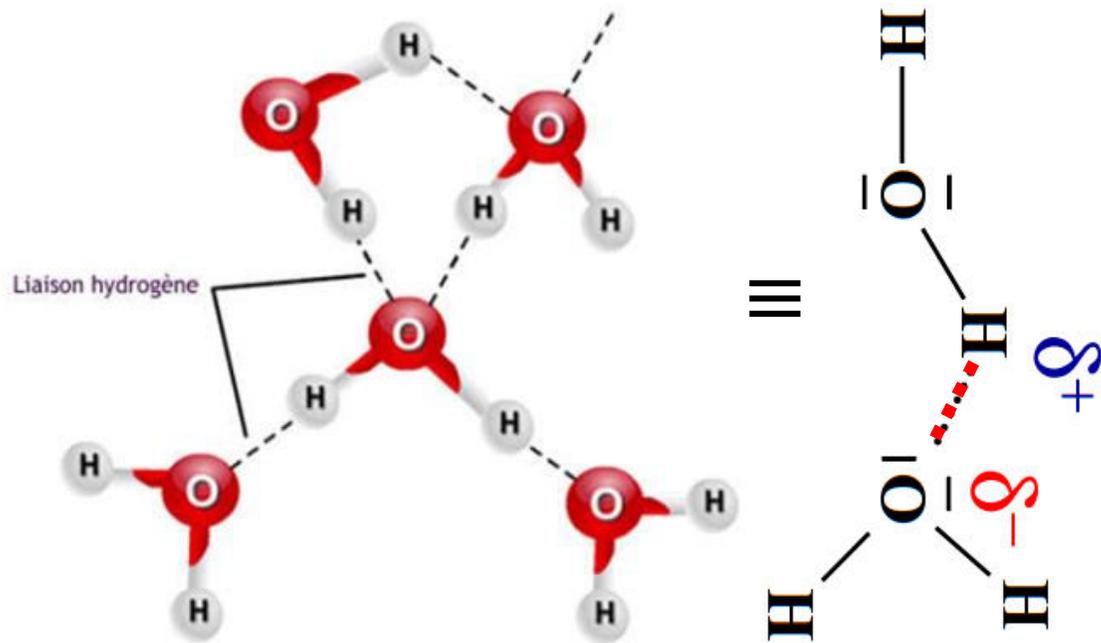


L'énergie d'une liaison hydrogène est de l'ordre de quelques dizaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**$\sim 10-40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$**), soit **10 fois moins** qu'une liaison covalente. Une liaison hydrogène est environ **deux fois plus longue** qu'une liaison covalente.

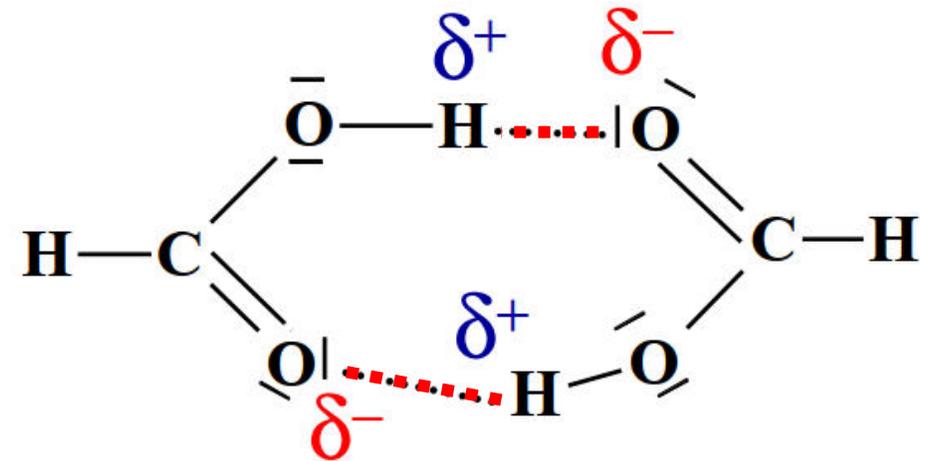
2. Types de Liaisons hydrogène :

2.1. Liaisons hydrogène **inter**moléculaires :

Exemples



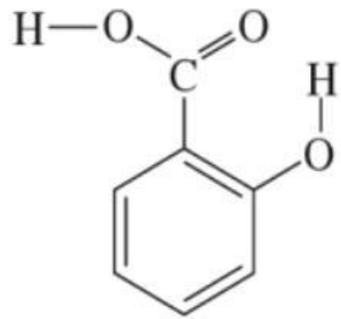
Liaisons hydrogène entre les molécules
d'eau (H₂O)



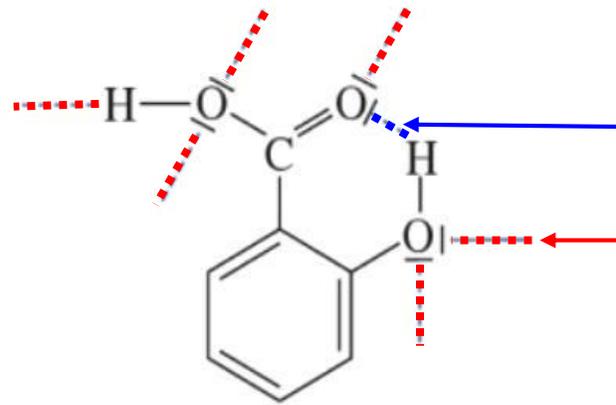
Liaisons hydrogène entre les molécules
de l'acide méthanoïque (HCOOH)

2.2. Liaisons hydrogène intramoléculaires :

Exemple

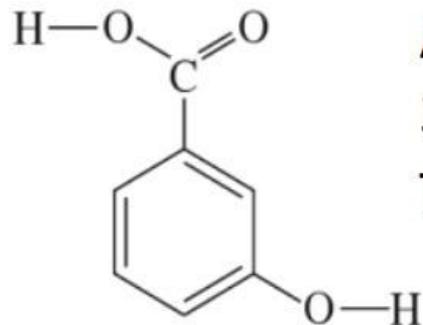


Acide
2-hydroxybenzoïque
(acide salicylique)
 $T_f = 159\text{ °C}$

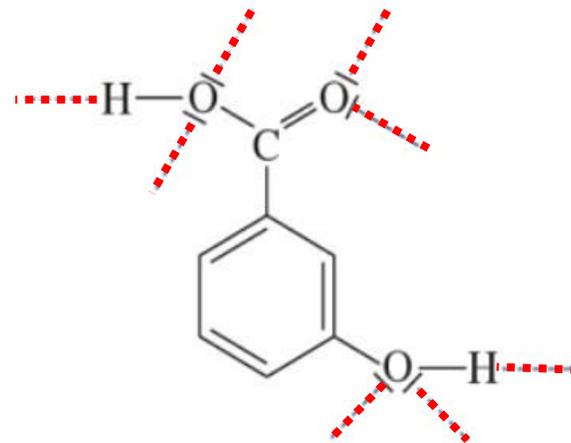


Liaison hydrogène intramoléculaire

Liaison hydrogène intermoléculaire



Acide
3-hydroxybenzoïque
 $T_f = 203\text{ °C}$



Plus de possibilités de liaisons hydrogène intermoléculaires

=> Les molécules sont plus liées entre elles

3. Influence de la liaison hydrogène sur les propriétés physico-chimiques

- La présence des liaisons hydrogène joue un rôle très important dans la modification ou la variation de quelques propriétés physico-chimiques des molécules comme :

- **Augmentation de la température d'ébullition**

	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
T° d'ébullition (°C)	100	- 61	- 41	- 4

- **Augmentation de la viscosité**

- Les liaisons hydrogène jouent aussi un rôle central en chimie organique et en biologie. Elles assurent à la fois la stabilité des édifices de grande taille et interviennent dans la réactivité à tous les niveaux.

II. Interactions (ou liaisons) de Van Der Waals

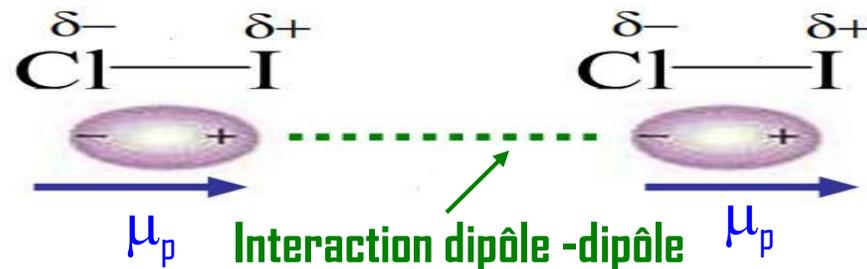
1. Définition :

Une liaison de Van Der Waals (physicien hollandais) est une interaction électrostatique de faible intensité entre molécules (ou entre atomes de gaz rares). Elle repose essentiellement sur les interactions entre les dipôles constitués par les molécules.

La liaison de Van Der Waals est la résultante de trois types de forces ou d'interactions qui sont distingués selon la nature des molécules mises en contact:

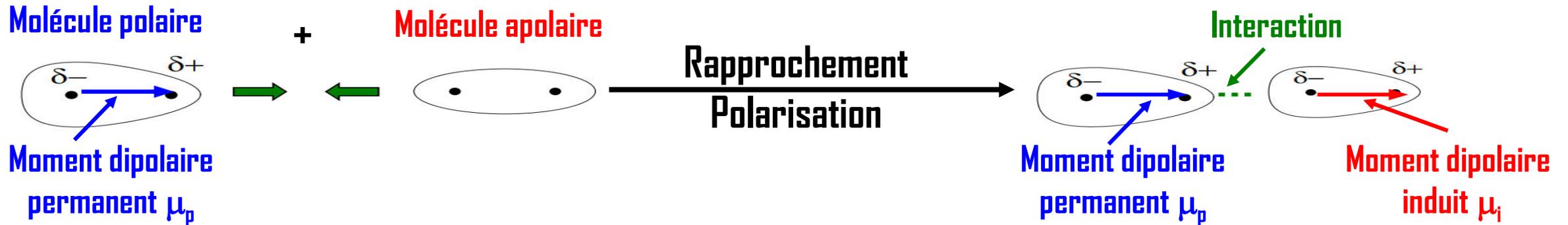
1. Forces d'orientation ou interactions de Keesom (dipôle permanent-dipôle permanent)

Interactions entre molécules polaires (atomes d'électronégativité différente) qui présentent des moments dipolaires permanents μ_p . Ces dipôles s'orientent de telle manière que l'extrémité positive de l'un soit dirigée vers l'extrémité négative de l'autre.



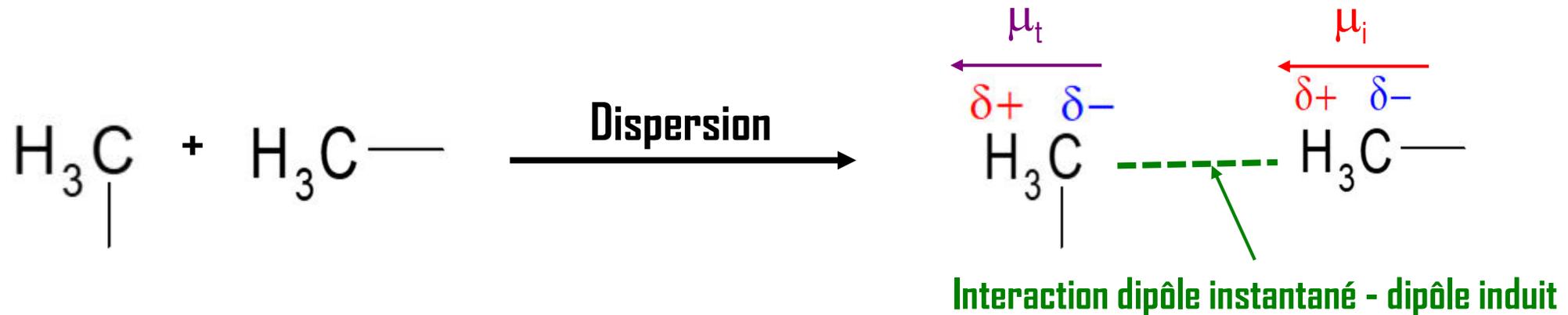
2. Forces d'induction ou interactions de Debye (dipôle permanent- dipôle induit)

Interactions entre molécules polaires et apolaires, En effet, le moment dipolaire permanent μ_p de la molécule polaire crée un champ électrique dont l'action engendre une polarisation des molécules avoisinantes, ces dernières acquièrent un moment dipolaire induit μ_i



3. Forces de dispersion ou interactions de London (dipôle instantané - dipôle induit)

Interaction entre molécules apolaires, En réalité ,même si la molécule est apolaire ($\mu=0$) , à un instant t donné le nuage électronique moléculaire peut se déformer, ce qui donne naissance à l'apparition d'un moment dipolaire instantané μ_t pendant un laps de temps très court. Ce moment dipolaire est à l'origine de la création d'un moment dipolaire instantané induit μ_i dans les molécules voisines.



2. Conséquences des forces (ou interactions) de Van der Waals

- Plus les molécules d'un soluté peuvent donner d'interactions avec celles d'un solvant et plus grande sera la solubilité dans ce solvant - il en est de même pour la miscibilité entre deux liquides.
- Plus les interactions augmentent plus les températures d'ébullition et de fusion augmentent

ANNEXE

Liaisons fortes

Liaison covalente

Liaison réalisée par un doublet d'électron entre A et B.
Electronégativités de A et B voisines

Ordre de grandeur : énergie de **200 à 500 kJ.mol⁻¹**

Liaison ionique

Liaison réalisée entre ions A⁺ et B⁻ (donc de signes contraires).
Electronégativités de A et B très différentes

Ordre de grandeur : énergie de **200 à 500 kJ.mol⁻¹**

Liaison métallique

Liaison réalisée entre atomes A et B d'électronégativités faibles possédant peu d'électrons de valence.

Se forme si grand nombre d'atomes A et B

Ordre de grandeur : **quelques centaines de kJ.mol⁻¹**

Concernent les métaux de la classification périodique

Liaisons faibles

Liaison hydrogène

Liaison réalisée par un atome d'hydrogène déjà lié à un atome électronégatif A, et un autre atome très électronégatif d'une autre molécule.

Ordre de grandeur :
énergie de **10 à 40 kJ.mol⁻¹**

Liaison de Van der Waals

Liaison réalisée par l'attraction entre dipôles permanents ou induits d'atomes ou molécules.

Ordre de grandeur :
énergie de **1 à 10 kJ.mol⁻¹**

