

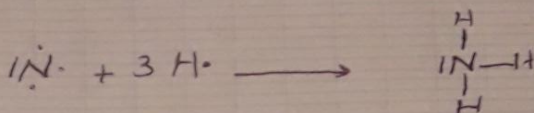
CHAPITRE I

Liaison chimique

I. Théorie Lewis Langmuir:

Le doublet électronique de la liaison est obtenu par la mise en commun de 2 électrons.

Exemple:



La représentation de cette molécule est appelée: **diagramme de Lewis.**

1. Liaison covalente:

La liaison covalente résulte de la mise en commun d'un doublet électronique; chaque atome participe à la liaison en fournissant un électron.

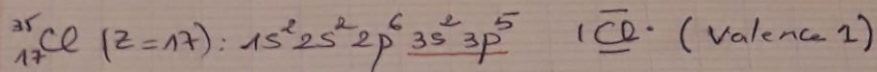
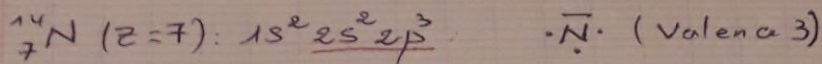
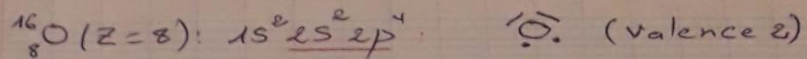
• Si deux atomes ont des électronégativités (EN) comparables, les é sont équitablement répartis entre les 2 noyaux. Exemple: $\text{H}-\text{H}$

• La participation avec 2 paires d'é donne la liaison double. Exemple: $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ (éthène) et avec

trois paires d'électrons la liaison triple. Exemple: $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ (éthyne).

• Si l'un des 2 atomes est plus électronégatif, les é de la liaison sont attirés par l'élément le plus électronégatif.

Exemple: liaisons carbone-hétéroatome:



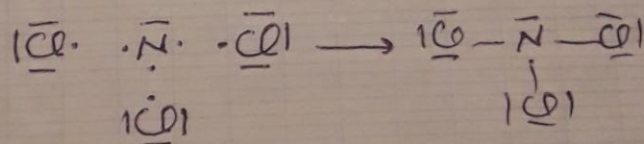
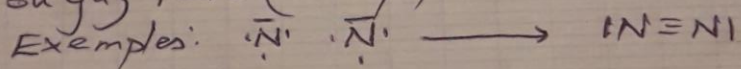
On distingue:

- Liaisons simples: $\text{CH}_3-\underline{\underline{\text{Cl}}}$, $\text{CH}_3-\underline{\underline{\text{O}}}-\text{H}$, $\text{CH}_3-\underline{\underline{\text{N}}}-\text{H}$
- = doubles: $\text{H}_2\text{C}=\underline{\underline{\text{O}}}$, $\text{H}_2\text{C}=\underline{\underline{\text{N}}}-\text{H}$
- = triples: $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\underline{\underline{\text{N}}}$

Remarque: Cette dissymétrie se traduit par un moment dipolaire: la liaison covalente est polarisée (liaison polaire).

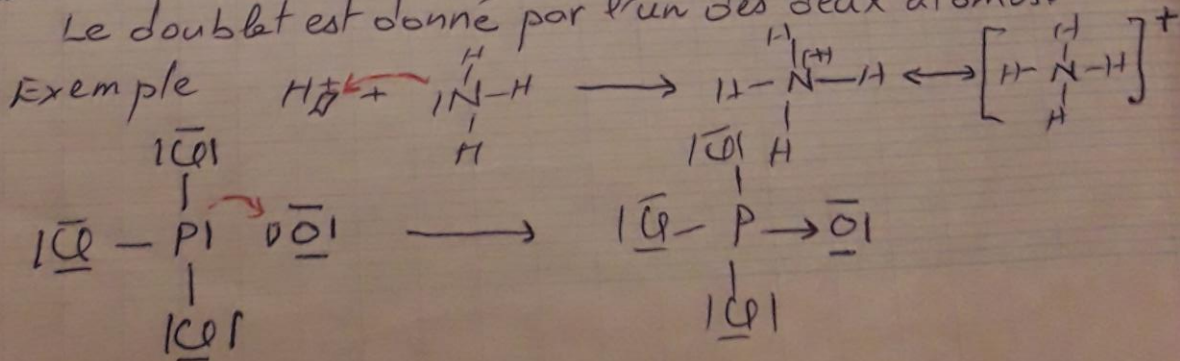
Règle de l'octet:

Pour former des molécules stables, les atomes s'échangent des e^- de façon à acquérir la configuration électronique du gaz rare ($ns^2 np^6$) 8 électrons.



2- Liaison dative:

Le doublet est donné par l'un des deux atomes:



3 - Liaison ionique:

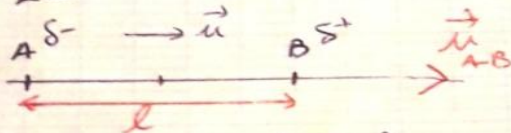
La différence d'électronégativité entre les 2 éléments est importante. Les e^- partagés ont tendance à être situés plus près de l'atome X le plus électronégatif et créent une polarisation de la molécule donc 2 charges opposées. On dit que « la molécule est polaire ».

Exemple: $\text{NaCl} \longrightarrow \text{Na}^+\text{Cl}^-$

Moment dipolaire électrique:

Dans une molécule hétéronucléaire AB, polarisée ou partiellement polarisée, on assiste à un transfert d'une charge de l'élément le moins électronégatif vers l'élément le plus électronégatif.

La molécule est assimilable à un dipôle électrique.



l : Longueur de la liaison A-B.

$\vec{\mu}_{A-B}$ est relié à la distance internucléaire l par:

$$\mu_{A-B}(\text{exp}) = (S)e \cdot l \quad e: \text{charge élémentaire}$$

S : charge partielle ; l : longueur de la liaison.

Pourcentage de caractère ionique d'une liaison:

Pour les liaisons ioniques et les liaisons covalentes polarisées,

$$\% \text{ ionique}(A-B) = \frac{\mu_{A-B}(\text{exp})}{\mu_{A-B}(\text{théo})} \times 100 = \frac{S e l}{e \cdot l} \times 100$$

$$\mu_{\text{théorique}} = e \cdot l$$

μ s'exprime en C.m ou D ($1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$)

II. Hybridation des orbitales atomiques

La notion des orbitales atomiques (O.A) prit naissance lorsqu'on tenta d'expliquer les propriétés des composés du carbone, tel le méthane : CH_4 .

En effet, d'après Lewis CH_4 correspond à un atome C avec 4 liaisons : $\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{H}$

Or $\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$ ne pourrait établir que 2 liaisons : $\overset{\uparrow\downarrow}{\text{C}} : \overset{\uparrow\uparrow}{\text{C}}$, donc pour faire CH_4 le carbone doit posséder 4 orbitales. Pour cela le carbone doit passer à l'état excité $2s^1 2p^3$ ce qui donne 4 orbitales, les 4 orbitales : $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ sont toutes différentes en énergie et configuration.

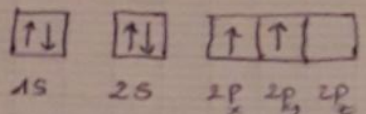
Or l'expérience montre que les 4 liaisons dans CH_4 sont toutes équivalentes; pour expliquer cette équivalence, les 4 orbitales $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ doivent s'hybrider (se mélanger) pour produire 4 orbitales hybridées sp^3 (1 orbitale de s et 3 orbitales de p) équivalentes; on dit alors **hybridation sp^3** .

Ce type de réarrangement n'est pas spécifique seulement pour le carbone, il existe d'autres atomes; O, S, P, N, ... à subir des hybridations.

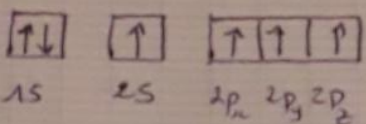
1. Hybridation sp^3 :

Soit la molécule CH_4 . Celle-ci comporte 4 liaisons identiques C-H et les angles de valence sont de $109,5^\circ$.

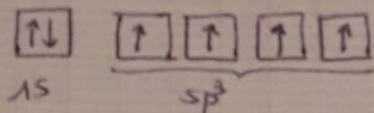
Le réarrangement suivant des orbitales atomiques a lieu pour l'atome de carbone :



état fondamental

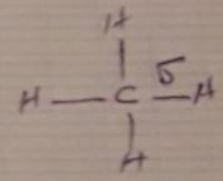
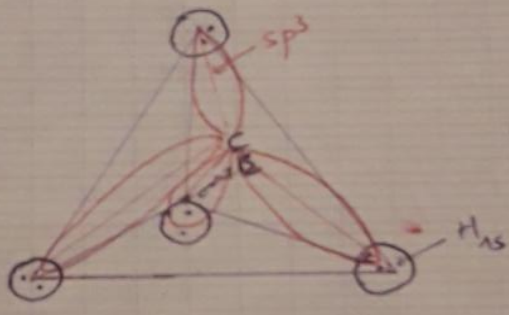


état excité



état hybridé

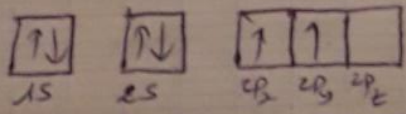
L'atome de carbone est entouré de 4 orbitales hybridées sp³ à 109,5 l'une à l'autre. Elles sont dirigées vers les sommets d'un tétraèdre régulier où le centre est occupé par l'atome de carbone.



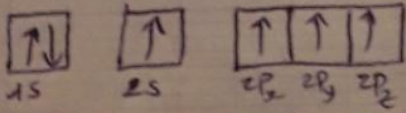
2- Hybridation sp²:

Exemple: éthène H₂C=CH₂

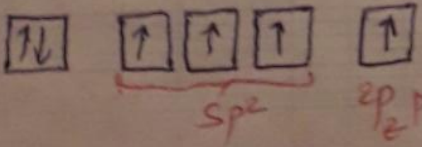
Les 2 C doublement liés sont hybridés sp².



état fondamental de C

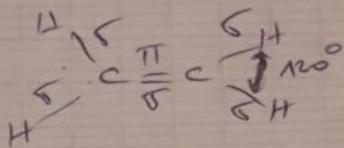
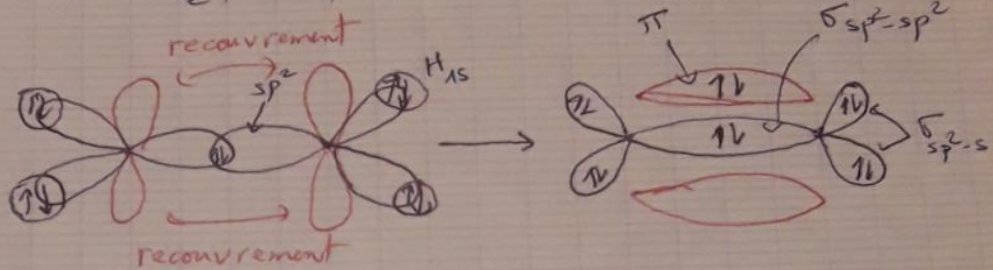


état excité



état hybridé

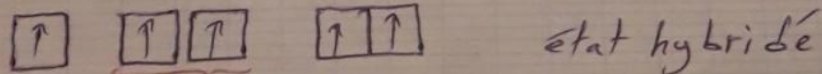
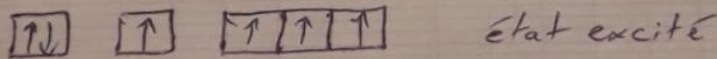
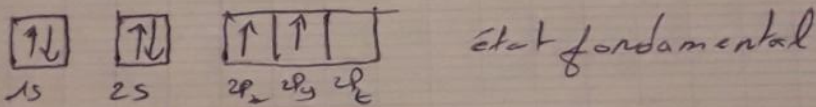
Après hybridation, chaque atome de C comporte trois orbitales hybridées sp^2 à 120° l'une de l'autre et 1 orbitale p_z pure perpendiculaire au plan des 3 autres



3- Hybridation sp :

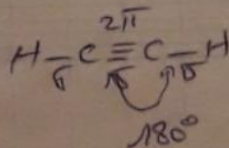
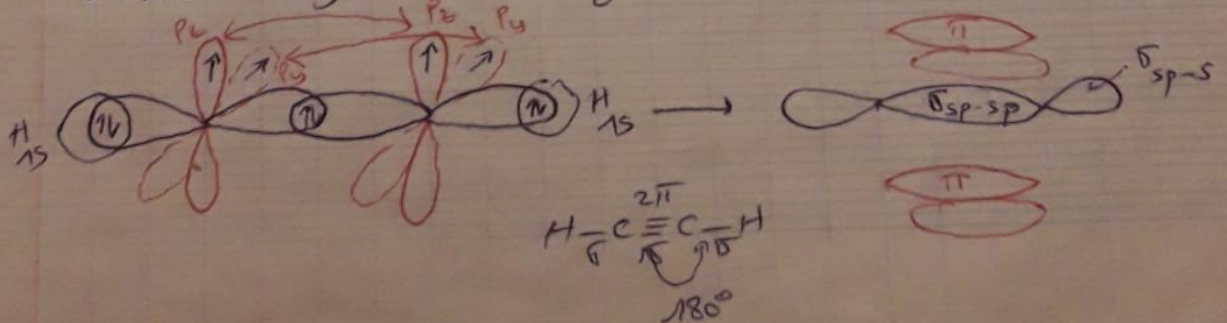
Exemple: Ethyne $H \equiv C - H$

Les 2 C triplement liés sont hybridés sp .



1s sp 2p pures

Chaque atome de C possède alors 2 orbitales hybridées sp à axes de symétrie confondus



III. Prédiction de la géométrie des molécules et des ions par la méthode VSEPR

VSEPR: Valence Shell Electron Pair Repulsion.

- Principe de la méthode VSEPR

La géométrie d'une molécule ou d'un atome n'est pas imposée par le n^{bre} de liaisons échangées par un atome A, que nous appelons atome central, mais essentiellement par la structure électronique de sa couche de valence.

La géométrie de la molécule est telle qu'elle minimise les répulsions électrostatiques entre paires libres et paires électroniques liées à A, leur disposition spatiale est telle que l'énergie de l'ensemble est minimale.

Règles de Gillespie:

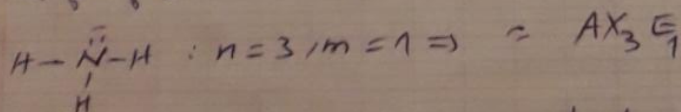
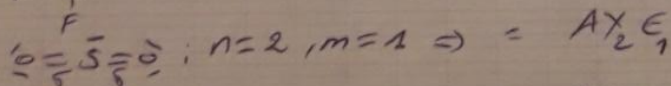
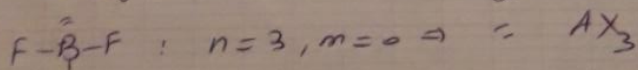
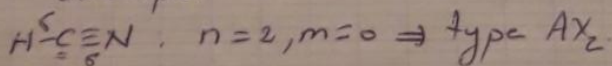
Da une molécule AX_nE_m , l'hybridation concerne les O.A de l'atome central A.

A: atome central

n: Nombre d'atomes X ou de liaisons entourant l'atome A.

m: " de doublets libres entourant A.

Exemple:



Remarque: Pour s'assurer du type d'hybridation d'un atome, on compte le nombre de liaisons σ entourant cet atome.

Si la somme est égale à :
 4 \Rightarrow l'hybridation en sp^3 ;
 3 \Rightarrow " " " " sp^2 ;
 ou 2 \Rightarrow " " " " sp .

Le doublet électronique est ajouté à cette somme
 tandis que la liaison π n'est pas comptée pour déterminer
 le type d'hybridation

Exemple: $\overset{6}{\text{C}} = \overset{5}{\text{N}} - \overset{1}{\text{H}}$
 C: 3 liaisons $\sigma \Rightarrow$ hybridation C: sp^2

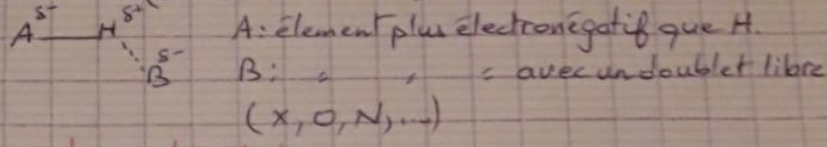
N: 2 " " " " + 1 doublet électronique \Rightarrow somme = 3 \Rightarrow
 hybridation de N: sp^2

Hybridation	n	m	type	géométrie	Schéma
sp	2	0	AX_2	Linéaire	
sp^2	3	0	AX_3	triangulaire trigone plan	
	2	1	AX_2E_1	Forme ∇ en V	
sp^3	4	0	AX_4	Tétraèdre	
	3	1	AX_3E_1	Pyramide triangulaire	
	2	2	AX_2E_2	Forme en V	

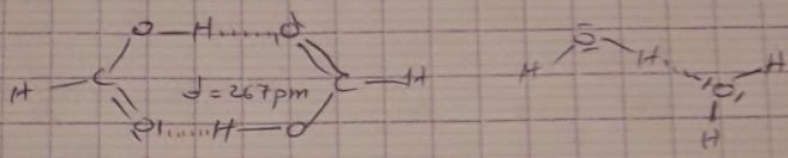
B

IV
~~IV.1~~ Interactions faibles:

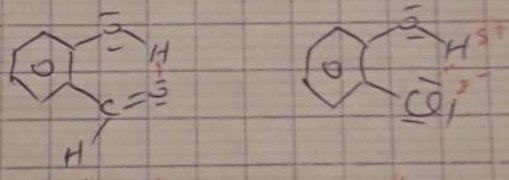
Liaison hydrogène: Intervient entre un atome d'H₂ lié à un atome électronégatif et un atome porteur d'un doublet libre (E ~ 10 kJ.mol⁻¹)



Liaison intermoléculaire:



Liaison intramoléculaire:



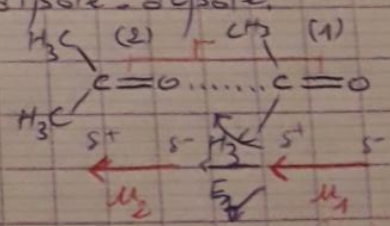
Influence de la liaison H sur les propriétés physico-chim

- Augmentation de la température d'ébullition
- = = = viscosité

IV.2
~~IV.2~~ Interactions de Van der Waals: E ~ 0 à 20 kJ.mol⁻¹

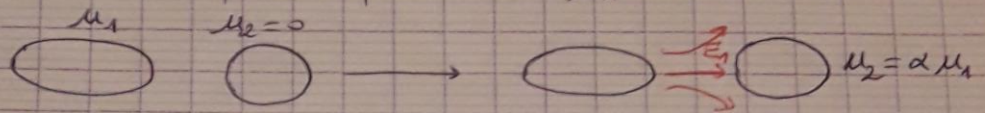
a- Interactions de Keesom: dipôle-dipôle.

Deux molécules polaires (1) et (2) de moments dipolaires permanents μ_1 et μ_2 . La molécule (2) est ds le champ électrique E_1 créé par la molécule (1)



Energie potentielle d'interaction $V_K = K \frac{1}{T} \frac{\mu^2}{r^6}$
 dépend de la T°.

b) Interaction de Debye: dipôle - dipôle induit
 Une molécule polaire (1) et une molécule apolaire (2)
 de moments dipolaires permanents μ_1 et 0.

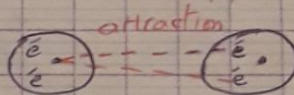


La molécule (2) est ds le champ électrique E_1 créée par la molécule (1).

La molécule polarisable acquiert un moment dipolaire induit sous l'effet du champ électrique créée par l'autre molécule. $\mu_2 = \alpha \mu_1$ α : polarisabilité

E.P.I: $V_D = \Delta \cdot \alpha \frac{\mu^2}{r^6}$

c) Interaction de London: dipôle induit - dipôle induit



Deux molécules apolaires peuvent se polariser mutuellement et s'attirer selon une loi de type: $V_L = k_L E.I. \frac{\mu^2}{r^6}$

\Rightarrow E.P.I de Van der Waals: $V_W = V_K + V_D + V_L$

IV.3. Liaison métallique:

Un métal est un empilement d'atomes formant des réseaux entre lesquels existent des électrons libres, capables de se déplacer ds le réseau cristallin sous l'action de champs électriques. Les e^- libres jouent le rôle d' e^- de valence et assurent les liaisons chimiques entre les atomes.

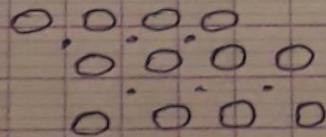
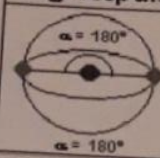
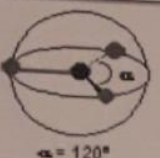





Fig. Répulsion	AX_nE_m	$n+m$	n	Géométrie	Exemples
	AX_2	2	2	Linéaire	$BeCl_2$, CO_2 , HCN
	AX_3	3	3	Trigone plan	BF_3 , $AlCl_3$, NO_3^- , CO_3^{2-} , $COCl_2$
	AX_2E_1		2	en V	SO_2 , $SnCl_2$, NO_2^-
	AX_4	4	4	Tétraèdre	CH_4 , $SiCl_4$, NH_4^+ , PO_4^{3-}
	AX_3E_1		3	Pyramide	NH_3 , H_3O^+ , PCl_3
	AX_2E_2		2	en V	H_2O , H_2S , TeF_2
	AX_5	5	5	Bipyramide	PCl_5
	AX_4E_1		4	Bipyramide	$TeCl_4$, SF_4 , TeF_4
	AX_3E_2		3	en T	ICl_3 , ClF_3
	AX_2E_3		2	Linéaire	XeF_2
	AX_6	6	6	Octaèdre	SF_6 , SeF_6 , TeF_6
	AX_5E_1		5	Pyramide	BrF_5 , IF_5
	AX_4E_2		4	Carré	XeF_4 , ICl_4^-

Type moléculaire	Hybridation
AX_2 ; AXE	sp
AX_3 ; AX_2E ; AXE_2	sp^2
AX_4 ; AX_3E ; AX_2E_2 ; AXE_3	sp^3
AX_5 ; AX_4E ; AX_3E_2 ; AX_2E_3 ; AXE_4	sp^3d
AX_6 ; AX_5E ; AX_4E_2 ; AX_3E_3 ; AX_2E_4 ; AXE_5	sp^3d^2 ou d^2sp^3