

# Chapitre 8

## LES LIAISONS CHIMIQUES

- 1- Liaison covalente pure
- 2- Liaison covalente polarisée
- 3- Liaison ionique
- 4- Liaison de coordinence
- 5- Liaison dans la molécule polyatomique
- 6- Moment dipolaire
- 7- Forme des molécules – règle de Gillespie
- 8- Autres types de liaisons

Gilbert Newton Lewis

Linus Carl Pauling

Debye, Petrus Josephus Wilhelmus

Johannes Diderik Van der Waals

Mulliken, Robert Sanderson

R.J Gillespie

**R.J Gillespie** chercheur canadien né le 21 août 1924

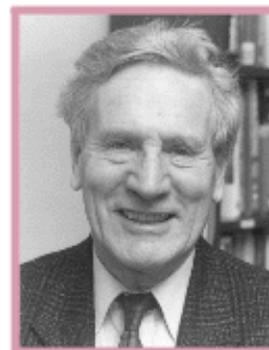
**Gilbert Newton Lewis** (1875- 1946) physicien et chimiste américain

**Johannes Diderik Van der Waals** (1837-1923), physicien hollandais, prix Nobel pour l'effet des forces intermoléculaires (1910)

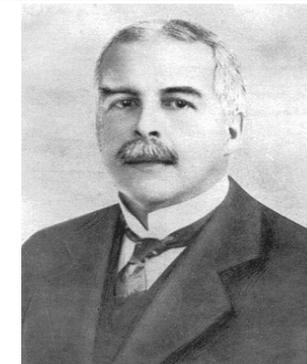
**Linus Carl Pauling**, prix Nobel de chimie (1954) pour ses travaux concernant la nature de la liaison et la structure de l'hémoglobine, 2<sup>e</sup> prix Nobel de la paix(1962) pour son opposition de l'utilisation de l'arme nucléaire.

**Debye, Petrus Josephus Wilhelmus** (1884-1966), physicien américain d'origine néerlandaise. Prix Nobel de chimie en 1936 pour ses études de polarisation, de structure et d'ionisation des molécules.

**Mulliken, Robert Sanderson** (1896-1986), physicien et chimiste américain, prix Nobel de chimie en 1966 pour ses travaux sur les orbitales atomiques.



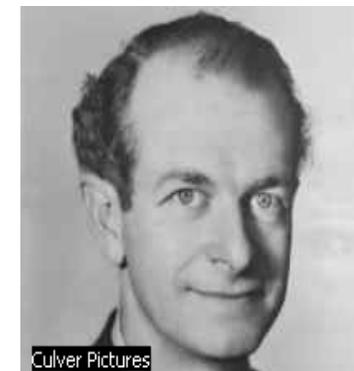
R.J Gillespie



Gilbert Newton Lewis



Johannes Van der Waals



Linus Carl Pauling



Robert Mulliken



Petrus Debye

## 1- LIASON COVALENTE

La définition classique est toujours valable ; la liaison covalente est une mise en commun de 2 électrons appartenant à deux atomes. Lewis a proposé de la schématiser par un tiret.



Cependant ce phénomène a été étudié en détail qu'on le verra dans les prochaines discussions.

La mise en commun des 2 électrons formant un doublet peut produire une liaison forte  $\sigma$  ou faible  $\pi_x$ ,  $\pi_y$ . Comme dans le cas de l'atome les électrons occupent des orbitales atomiques (OA). En fonction de l'énergie, ils peuvent peupler les orbitales s, p, d ou f. Il en est de même pour la molécule. La formation d'une paire d'électrons, en fonction de l'énergie, occupe des orbitales différentes dites orbitales moléculaires (OM) : liantes, non liantes et antiliantes.

- OM liante :  $\sigma$
- OM non liante,  $\pi^*$
- OM antiliante,  $\sigma^*$

La liaison est stable si les électrons des différents atomes sont placés dans l'OM liante, instable s'ils sont dans la non liante, et impossible s'ils sont enfin dans l'antiliante. La liaison covalente est caractérisée par sa longueur et son énergie de liaison.

Molécule	Longueur (Å)	Energie [Kj/mole]
N <sub>2</sub>	1,10	940,5
O <sub>2</sub>	1,21	493,2
F <sub>2</sub>	1,42	150,5

Tableau n° 16 : caractéristiques d'une liaison

La liaison est en fait un recouvrement des OA, d'énergie voisine ou égale entre elles. La surface qui apparaît lors du recouvrement représente la surface de présence des électrons. L'ensemble forme une orbitale moléculaire caractérisée par la fonction d'onde  $\theta$ .

### 1.1 Fonction d'onde appliquée aux OM – molécule de type A-A

Considérons une molécule formée à partir de deux atomes d'un même élément ayant un électron périphérique (exemple :  $H_2^+$ ).

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} e^2 \left( \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$H\Phi = E\Phi \quad \text{c.à.d.}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\Phi + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} e^2 \left( \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) = E\Phi$$

$$\Phi = a(1S_A) + b(1S_B)$$

L'édifice étant symétrique, a et b sont égaux (molécule homonucléaire diatomique, a = b), on a donc deux possibilités.

$$\Phi_2 = a(1S_A + 1S_B)$$

$$\Phi_1 = a(1S_A - 1S_B)$$

En utilisant les conditions normales, le calcul nous mène aux fonctions suivantes :

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(1S_A + 1S_B) \quad \Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(1S_A - 1S_B)$$

La représentation graphique de la partie radiale donnée par la figure 37, montre que la fonction  $E_1$  décrit un minimum, ce qui correspond à l'état chimique stable.  $E_2$  par contre, est toujours supérieur à l'énergie formée par le système. Elle représente l'état éloigné des deux atomes. Ces deux fonctions représentent respectivement l'orbitale moléculaire liante et antiliante. Sur un diagramme d'énergie on représente  $E\Phi_2 > E\Phi_1$ . Un grand nombre de liaisons sont expliquées à partir de la distribution électronique à travers les orbitales moléculaires.

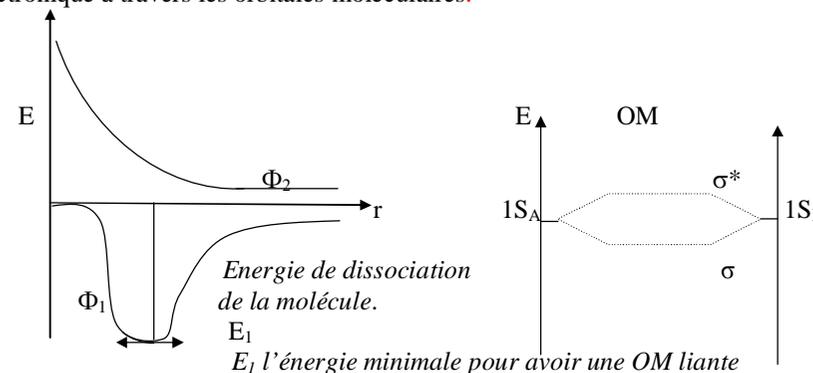


Fig.57: Représentation énergétique de la fonction des OM liantes et antiliantes.

La représentation graphique dans l'espace, explique encore une fois, le processus qui mène à telle ou telle OM, en se servant toujours du recouvrement linéaire des OA (figure 37).

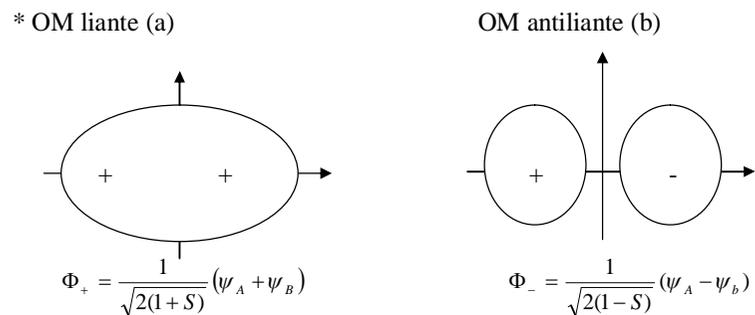


Figure 58 : Formation de l'OM à partir des OA

## 1.2 Structure électronique et diagramme d'énergie des OM.

Les électrons se répartissent suivant l'état d'énergie des orbitales moléculaires. Dans la couche  $n = 1$ , l'orbitale antiliante est dans un état énergétique plus élevée. Par contre, dans la couche  $n = 2$  la  $2\pi$  est plus énergétique que la  $\sigma 2p$ , l'ordre de grandeur va dans le sens  $\sigma p$ ,  $(\pi p_x, \pi p_y)$ ,  $\sigma^*$ . Dans le cas général, l'état énergétique des OM est le suivant :

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \left(\frac{\pi 2p}{\pi 2p}\right) < 2\sigma p < \left(\frac{\pi^* 2p}{\pi^* 2p}\right) < \sigma^* 2p$$

Sauf pour  $O_2$ ,  $F_2$ ,  $Cl_2$  où l'exception se présente dans la  $\sigma 2p$ .

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p < \left(\frac{\pi 2p}{\pi 2p}\right) < \left(\frac{\pi^* 2p}{\pi^* 2p}\right) < \sigma^* 2p$$

Ces molécules possèdent un nombre d'électrons supérieur ou égal à 16. Quand ce nombre devient trop élevé ( $Z \geq 16$ ) une interaction entre OM peut se produire qui se traduit par le déplacement de la  $\sigma 2p$ .

La contenance de l'OM peut aller jusqu'à deux électrons au maximum.

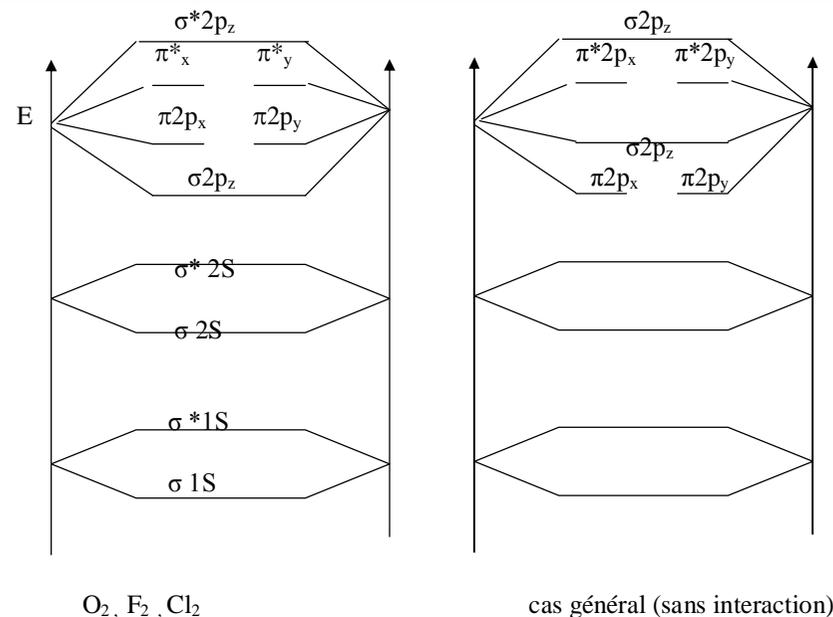
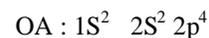
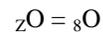


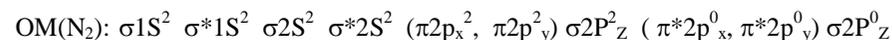
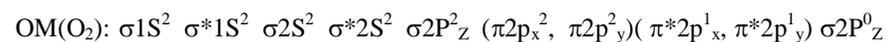
Figure 59 : Diagramme d'énergie d'une molécule diatomique

Exemple : l'oxygène et  $N_2$ :



$$O_2 = (8+8) = 16$$

$$N_2 = (7+7) = 14$$



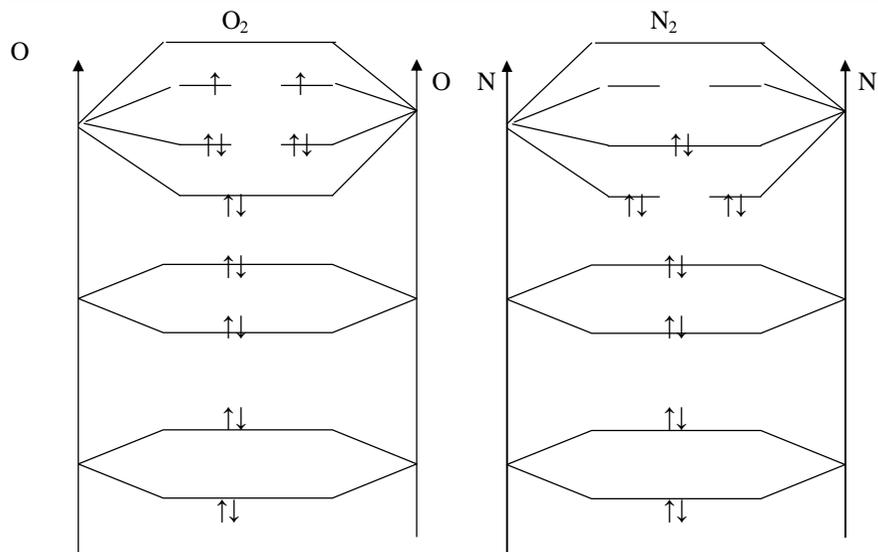
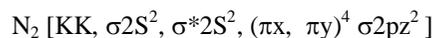


Figure 60: Diagramme d'énergie de O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>

Parfois on représente l'orbitale moléculaire  $\sigma_{1s}$  par KK correspondante à la couche K ( $n = 1$ ) de l'atome 1 avec l'homologue de l'atome 2. Ainsi on écrit la structure électronique de la molécule de N<sub>2</sub> de la manière suivante :



La liaison dans la molécule d'après Lewis se fait suivant le diagramme suivant :

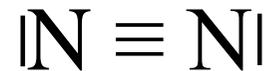
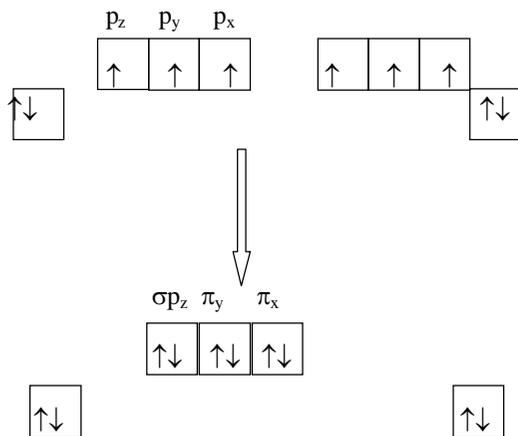


Figure 61 : Liaisons dans la molécule selon Lewis.

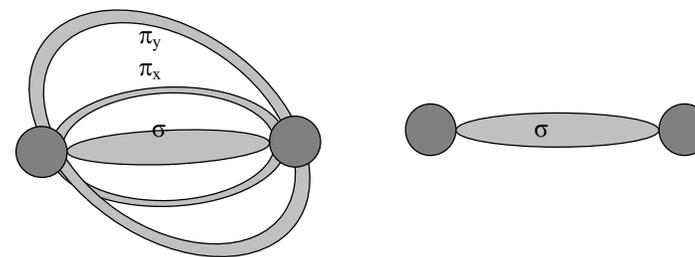
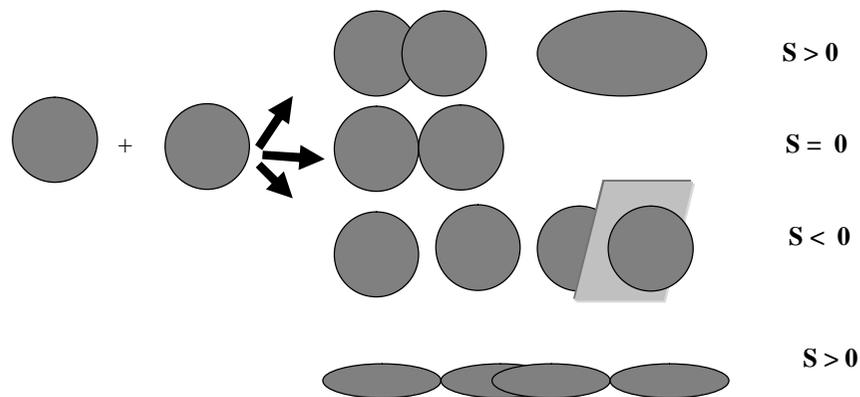


Figure 62 : Orbitales moléculaires liantes dans N<sub>2</sub> selon LCAO

Le diagramme de Lewis suppose que les électrons de valence vont par pair, alors qu'en réalité la molécule de l'O<sub>2</sub> présente deux électrons célibataires. De ce fait la théorie de Lewis s'avère insuffisante pour schématiser toutes les molécules.

### 1.3 L'intégrale de recouvrement des OA.

La formation des OM dépend du type de recouvrement et précisement de l'intégrale de recouvrement. L'intégrale (S) de recouvrement positif conduit aux OM liantes, nul aux OM non liantes et négative aux OM antiliantes.



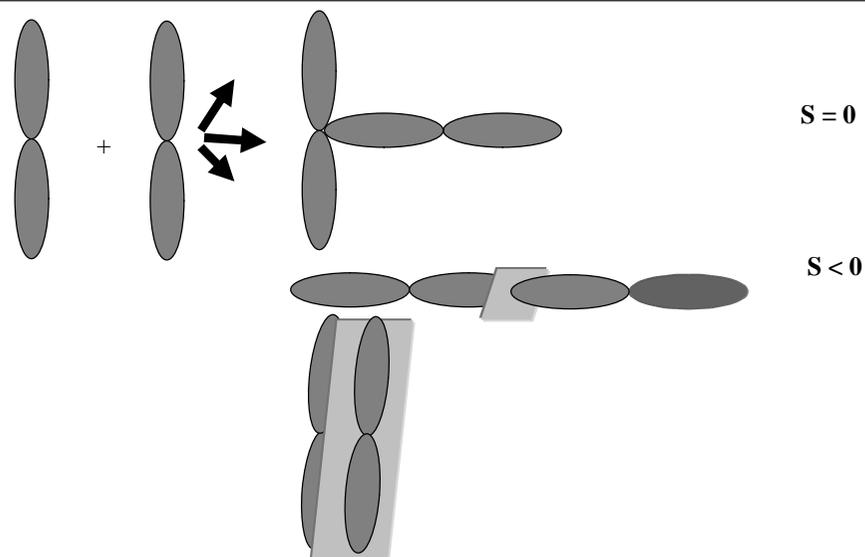
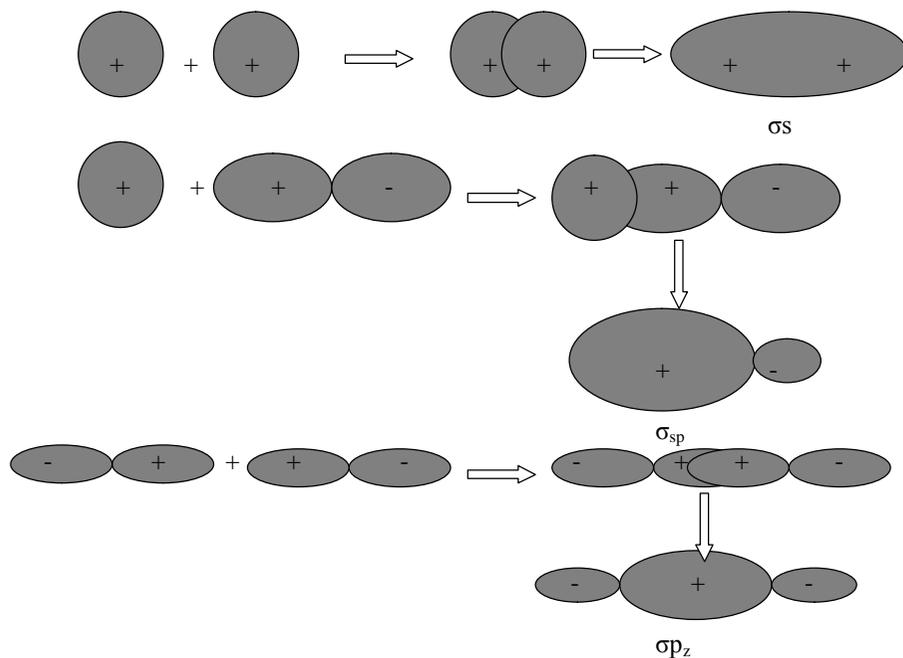


Figure 63 : Formation de l'OM par recouvrement des OA

#### 1.4 Recouvrement liant (s-s, s-p et p-p)

##### a) Recouvrement axial



##### b) Recouvrement latéral

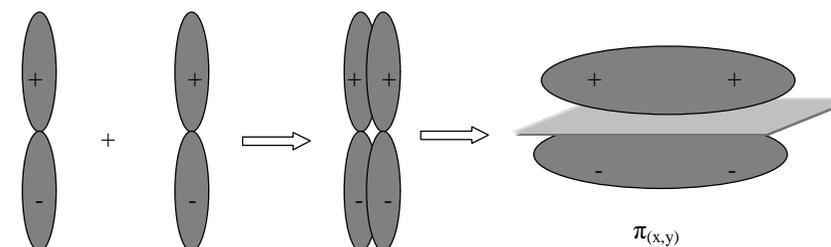


Figure 64 : Type de recouvrement des OA dans une molécule A-A

## 2 – LIAISON COVALENTE POLARISEE - MOLECULE DE TYPE A-B

La liaison entre deux atomes différents A et B soient-ils, de charge différente, se base sur les considérations suivantes :

- L'élément le plus électronégatif possède des orbitales atomiques les plus stables (l'atome B).
- Si l'écart entre les OA est très grand, leur interaction est trop faible (négligeable).
- Lorsqu'on combine une orbitale  $\phi_B$  d'un atome B, plus stable pour former deux OM. L'orbitale moléculaire liante  $\sigma$ , d'énergie plus basse que  $\phi_B$ , présente un caractère  $\phi_B$  plus marqué. L'orbitale antiliante  $\sigma^*$ , d'énergie plus grande que  $\phi_A$ , présente un caractère  $\phi_A$  plus marqué. Par conséquent un électron décrit par une OM liante donne densité de probabilité de présence plus grande de côté B (par rapport au plan médiateur) que du côté A. Ce phénomène est inversé pour le cas de l'orbitale antiliante. Il y a lieu à une dissymétrie dans la répartition électronique qui se traduit par l'existence d'un moment dipolaire partiel.

La présence de l'électron dans l'orbitale moléculaire est décrite par la méthode de L C A O (linéar combinaisons of atomic orbitals). L'onde que décrit l'orbitale est donnée par la relation.

$$\Phi = a(1S_A) + b(1S_B)$$

$$\Phi = C_A \phi_A + C_B \phi_B \quad (a = C_A, b = C_B)$$

Où  $\phi_A$  et  $\phi_B$  sont les fonctions d'ondes relatives OA des atomes A et B  
 $C_A$  et  $C_B$  sont des coefficients de contribution à la formation de l'OM.

Pour l'élément le plus électronégatif on a  $C_B > C_A$ . Le rapport  $\frac{C_A}{C_B}$  est dit rapport théorique de contribution, représenté par  $\lambda$ , mesure la polarité de la liaison. Dans le

cas général, la liaison moléculaire se fait avec la contribution des orbitales atomiques internes, principalement la liante et l'antiliante. Ce phénomène est plus compliqué et nous nous limitons qu'au recouvrement d'orbitales de valence. Le facteur théorique de polarité  $\lambda$  est lié au moment dipolaire partiel par la relation :

$$\mu = \frac{(\lambda^2 - 1)ed}{1 + \lambda^2}$$

où  $e$  - est la charge de l'électron  
 $d$  - est la distance internucléaire

En effet, la fonction d'onde de l'OM  $\sigma$  liante est donnée en fonction de  $\lambda$ .

$$\Phi_1(\sigma) = \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda^2}} (nOA_B + \lambda(n'OA_A))$$

Soit par exemple la molécule de HCl, où A représente l'atome d'hydrogène et B l'atome de chlore.

A- structure électronique 1s (l'OA externe de l'atome A)

B- structure électronique 3p<sub>z</sub> (l'OA externe de l'atome B)

$$\theta_1(\sigma) = \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda^2}} (3pz + \lambda(1s))$$

Tandis que l'orbitale antiliante  $\sigma^*$  est donnée par l'équation,

$$\theta_2(\sigma^*) = \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda^2}} [\lambda(nOA_B) - n'OA_A] \quad \text{Où } \lambda \text{ varie entre 0 et 1 (} 0 < \lambda < 1 \text{)}$$

$$\Phi_2(\sigma^* HCl) = \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda^2}} [\lambda(3pz) - 1s]$$

## 2.1 Diagramme énergétique et structure électronique de la molécule.

Comme nous l'avons dit précédemment, l'élément le plus électronégatif possède des OA plus stables que celles de l'autre élément. Par conséquent, leurs énergies sont inférieures à celles de A. En considérant toujours une molécule de type AB, les orbitales atomiques sont classées suivant l'ordre croissant des énergies correspondantes,

$$1S_B < 1S_A < 2S_B < 2S_A < 2P_B < 2P_A$$

En terme d'orbitales moléculaires, l'ordre croissant des OM suit le cas général de la molécule diatomique.

$$\sigma 1S < \sigma^* 1S < \sigma 2S < \sigma^* 2S < \pi 2p(x,y) < \sigma 2pz < \pi^* 2p(x,y) < \sigma^* 2pz.$$

Exemple : soient les molécules NO (monoxyde) d'azote et CO (le monoxyde de carbone).

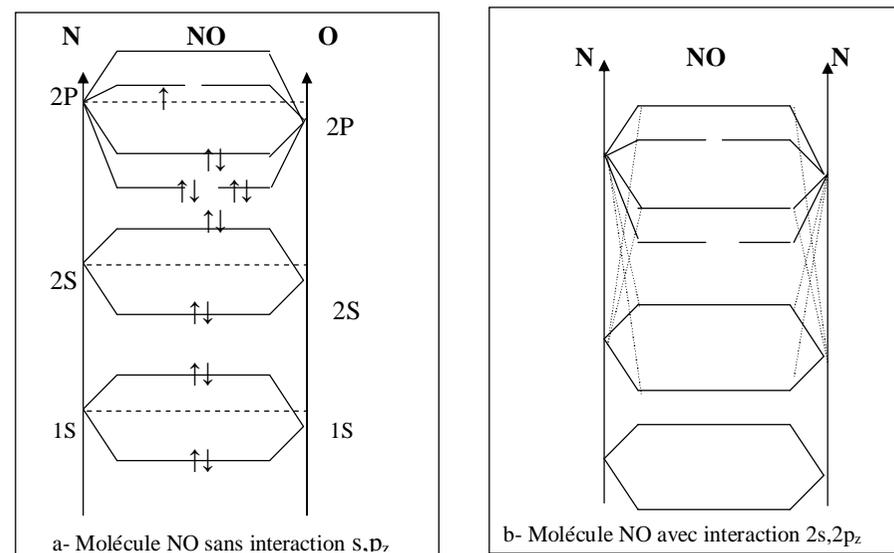
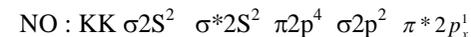


Figure 65: Diagramme d'énergie de NO

La liaison qui s'établit entre deux atomes différents par recouvrement linéaire de leurs orbitales atomiques entraîne une dissymétrie de charges autour des deux atomes. C'est une liaison covalente polarisée qui représente une étape intermédiaire entre la liaison covalente pure et la liaison ionique (fig.69).



Figure 66 : Comparaison des liaisons covalentes et ioniques

## 2.2 Ordre de liaison

Si on considère qu'une liaison est constituée par la mise en commun des 2 électrons conformément au modèle de Lewis, on pourra donc déterminer le nombre de liaisons dans une molécule par la relation suivante :

$$n = \frac{1}{2}(n_l - n^*)$$

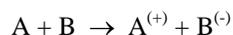
Où  $n$  est le nombre de liaisons  
 $n_l$  est le nombre d'électrons dans les OM liantes  
 $n^*$  est le nombre d'électrons dans les OM antiliantes.

Exemple :  $\text{H}_2$   $n = 1$  (1 seule liaison)  
 $\text{He}_2$   $n = 0$  (pas de liaison, la molécule n'existe pas)

### 3- LA LIAISON IONIQUE

La liaison ionique s'établit entre deux éléments d'électronégativité différente. Elle représente la force d'attraction qui lie l'ion A à l'ion B. Ces ions sont formés sur la base d'un transfert d'un ou plusieurs électrons de A à B.

En général celle-ci a lieu entre les éléments les plus électropositifs, A et ceux les plus électronégatifs, B on les appelle à ce moment là cations  $A^{(+)}$  et anions  $B^{(-)}$ .

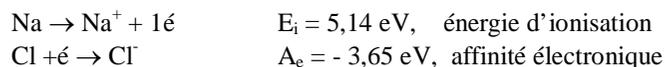


Les deux atomes cherchent à acquérir l'état énergétique le plus stable, c'est-à-dire l'état énergétique du gaz rare, ou encore à avoir la couche externe saturée (complète).

#### 3.1 Etat énergétique de la liaison

Dans un premier temps on prend les ions en une forme sphérique et dans un deuxième, le passage de l'électron de l'atome A à l'atome B, est considéré comme un apport d'énergie et non un recouvrement. L'électron occupe tout simplement une orbitale vacante en B.

Considérons la molécule de NaCl.



L'énergie de liaison sera :  $E_l + A_e = (5,14 - 3,65)\text{eV} = 1,49 \text{ eV}$

Cette énergie représente l'énergie de la formation des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ . Quand à l'énergie potentielle, donnée par les ions  $A^+$  et  $B^-$  distants de  $r$  est,

$$E_p = -(e^2/r) + E_\infty$$

Quand  $r = \infty$ ,  $E_\infty = 1,49 \text{ eV}$

Les ions restent libres, rapprochés sans aucune cohésion ; ce qui explique aussi l'existence d'une énergie potentielle de position (de répulsion) en fonction de  $r$ ,

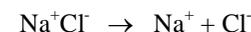
$$E_r = be^{-ar}$$

$b$  et  $a$  sont des coefficients qui se déterminent soit par l'expérience, soit à partir de la fonction d'onde. En effet, l'énergie potentielle totale est :

$$E_p = -(e^2/r) + E_{(\infty)} + be^{-ar}$$

$$D_e - E = 3,87 \text{ eV}$$

$D_e$ , représente l'énergie de dissociation de la molécule en ions.



La liaison ionique peut être considéré comme un cas limite de la liaison covalente. Une molécule est à 100 % ionique c'est-à-dire que la liaison est purement ionique. Dans ce cas, la molécule se présente comme un système d'ions  $A^+B^-$ . En revanche quand elle est à 0% ionique, la nature de la liaison est purement covalente, celle-ci est assurée par le recouvrement des orbitales atomiques.

Le moment dipolaire est un bon renseignement à propos de la nature de la liaison.

### 4 - MOMENT DIPOLAIRE

#### 4.1 Moment dipolaire partiel

La dissymétrie de la densité électronique au niveau de la liaison crée un moment dipolaire partiel. La molécule se présente avec deux pôles  $+\sigma e$ , et  $-\sigma e$ , comme si une charge  $-\sigma e$  est concentrée sur l'élément B.

Soit par exemple, la molécule HF.

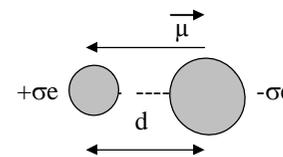


figure 67 : polarité de liaison

Par définition, le moment dipolaire  $\vec{\mu}$  est le vecteur qui résulte entre deux charges de signes opposés et distantes de  $r$ . Pour les liaisons covalentes polarisées l'effet de la dissymétrie de charges provoque l'apparition d'un dipôle partiel. L'orientation du dipôle est dirigée vers l'atome de l'élément le moins électronégatif c'est-à-dire du pôle négatif vers le pôle positif (fig.45).

**Remarque :** la convention répandue encore en chimie est l'orientation inverse, bien qu'elle ne doit plus être utilisée.

$$\vec{\mu} = \delta e d \quad \text{ou dans le CGS, } \mu = 4,8 \cdot \delta$$

Où  $\delta$  représente ici le caractère ionique (degré de polarité) de la liaison ou l'ionicité de la liaison. Pour une valeur de  $\delta$  égale à :

- $\delta = 0$ , la liaison est purement covalente car on note une absence de polarité
- $\delta = 1$ , la liaison est totalement polaire, la charge ponctuelle atteint au moins la valeur de la charge élémentaire (e).
- $0 < \delta < 1$ , la liaison est dotée de la dualité de caractère ( $\delta\%$  ionique et  $100 - \delta\%$  covalent)

Les liaisons covalente et ionique ne sont que des cas limites à la liaison covalente polarisée. Dans les liaisons polarisées on définit le caractère ionique partiel comme un pourcentage ionique qui relève du moment dipolaire expérimental ( $\mu_{\text{exp}}$ ) et du moment dipolaire théorique ( $\mu_{\text{th}}$ ).

L'unité de  $\mu$  dans le système internationale est le coulomb-mètre [C.m]. En pratique, on utilise le Debye [D], tel que un Debye vaut  $3,3356 \cdot 10^{-30}$  (MKSA).

Soit par exemple, la molécule de HCl dans laquelle le moment dipolaire est dirigé du chlore vers l'hydrogène ayant pour valeur 1,07D. La distance qui sépare les deux noyaux est égale à 1,28 Å.

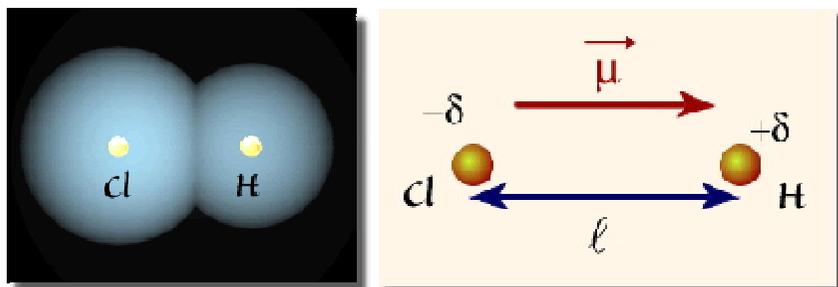


Figure 68: Orientation de  $\vec{\mu}$  dans une molécule linéaire

Le caractère ionique est déterminé par le rapport du moment dipolaire mesuré sur le moment dipolaire théorique ( $\mu_{\text{th}} = e d$ , le moment dipolaire théorique considère que la molécule est totalement polarisée).

$$\frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_{\text{th}}} \cdot 100 = \frac{\delta e d}{e d} \cdot 100 = \delta \cdot 100$$

Si la molécule n'est pas linéaire il faut rechercher le moment dipolaire résultant en tenant compte de l'angle valentiel. La présence du doublet libre influe par défaut sur le moment dipolaire de la molécule à raison de 0,6D par doublet.

$$\delta = \frac{\mu_{\text{exp}}}{e d} = \frac{1,07 \cdot 1,3 \cdot 10^{-30}}{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 1,28 \cdot 10^{-10}} = 0,17$$

La molécule de HCl est à 17% ionique uniquement, contrairement à ce qu'on pourrait croire que cette molécule est ionique. Puisque on a l'habitude de représenter sa dissociation complète ( $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ).

D'autres méthodes théoriques et empiriques arrivent à donner le pourcentage d'ionicité de la liaison en tenant compte de l'écart d'électronégativité ( $\Delta X$ ) entre les 2 éléments qui forme la liaison.

**Formule théorique de Pauling :  $\%I_{\text{AB}} = 100 [1 - \exp(-(\Delta X)^2/4)]$**

**Formule empirique de Hanay- Smith:  $\%I_{\text{AB}} = 16 \Delta X + 3,5 (\Delta X)^2$**

Les résultats a formule empirique donne des résultats en assez bon accord avec les valeurs obtenues à partir des moments dipolaires et des longueurs de liaisons.

Liaison	$d_{\text{AB}}$ (Å)	$\mu$ (D)	$\Delta X$	$\%I_{\text{AB}}$ ( $\mu$ et $\mu_{\text{th}}$ )	$\%I_{\text{AB}}$ (Empirique)	$\%I_{\text{AB}}$ (Pauling)
H - I	1,61	0,38	0,4	5	7	4
H - Br	1,41	0,79	0,7	12	13	12
H - N	1,01	1,31	0,9	27	17	18
H - Cl	1,27	1,07	0,9	18	17	18
H - O	0,96	1,51	1,4	33	29	39
H - F	0,92	1,82	1,9	41	43	59

Tableau 17 : ionicité des liaisons calculée et expérimentales

Dans le tableau 19, nous donnons quelques exemples de moments dipolaires pour certaines molécules.

Molécule diatomique	Moment dipolaire [Debyes]	Molécule polyatomique	Moment dipolaire [Debyes]
HCl	1,07	SO <sub>2</sub>	1,62
HF	1,91	NH <sub>3</sub>	1,49
HBr	0,79	BCl <sub>3</sub>	0
HI	0,38	CH <sub>3</sub> Cl	1,90
F <sub>2</sub>	0	CHCl <sub>3</sub>	1,86
CO	0,12	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	3,10
ICl	0,65	H <sub>2</sub> S	1,1
FCI	0,88	N <sub>2</sub> O	0,14
KF	8,60	NO <sub>2</sub>	0,3

Tableau n°18 : moment dipolaire des molécules

#### 4.2 Cas des molécules polyatomiques

Le moment dipolaire est calculé à partir de la somme vectorielle des moments dipolaires partiels. Il peut être nul par compensation des moments dipolaires partiels dans les molécules symétriques.

$$\vec{\mu} = \sum \vec{\mu}_i$$

Exemple 1 : CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>, p-dichlobenzène.

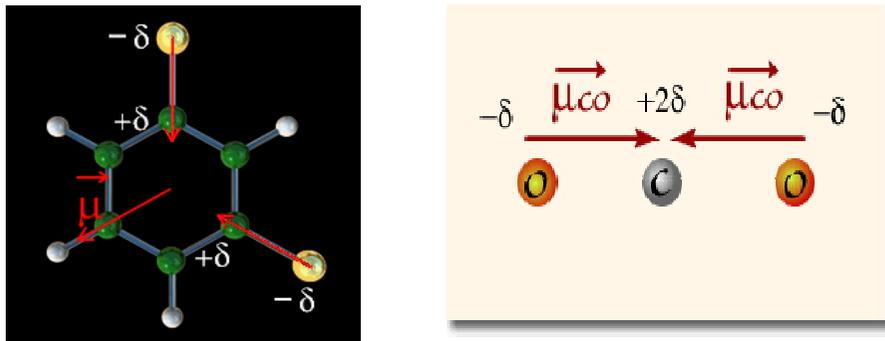
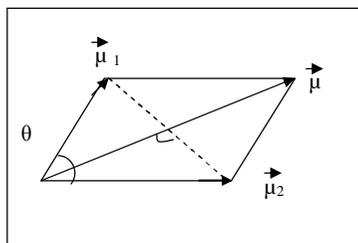


Figure 69 : moment dipolaire résultant

Le moment dipolaire global se calcule à partir de la valeur du moment dipolaire résultant qui est donné soit, par la valeur de son module soit, par les relations trigonométriques entre les moments partiels.

$$\mu = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos \theta}$$

$$\mu = 2 \mu_1 \cos \frac{\mu_1 \mu_2}{2}$$



L'orientation du moment dipolaire s'effectue vers les atomes les moins électro-négatifs.

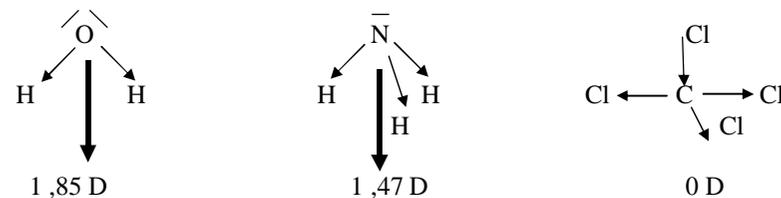


Figure 70 : Orientation du moment dipolaire.

La nature de la liaison entre mêmes atomes modifie la polarité de la molécule et par conséquent influe sur la valeur son moment dipolaire. Une attention particulière doit être prêtée aux différentes liaisons qui forment cette molécule. Le tableau ci-dessous montre que le moment dipolaire de C - O est bien différent de celui de C = O.

	Longueur liaison [Å]	de	Moment dipolaire [Debyes]
C - H	1,1		0,4
C - Cl			1,5
O - H	0,96		
C - C	1,54		
C = C	1,34		
N - H	1,01		
C - CH <sub>3</sub>			
C - Cl			1,86
C - NO <sub>2</sub>			3,06
S - O	1,45		1,63
>C = O			
C - O			

Tableau 19 : moment dipolaire de liaison

Exemple 2 : H<sub>2</sub>S, θ ≈ 90°

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu_{S-H} \quad \mu_{S-H} = \delta e \cdot d_{S-H}$$

$$\mu = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2} = \mu_{S-H} \sqrt{2}$$

H<sub>2</sub>O, θ > 90° (θ = 104°)

$$\mu_{H_2O} = 2 \mu_{OH} \cos \frac{HOH}{2}$$

### 4.3 Moment dipolaire permanent, $\mu$

Le moment dipolaire permanent existe en l'absence du champ électrique quand la molécule est naturellement polarisée. Cette polarisation donne effet à un dipôle + et -. Le moment crée par ce dipôle, ayant pour unité le Debye, est donné par l'expression.

$$\vec{\mu} = q d_{A^+B^-} \quad 1D = 3,3356 \cdot 10^{-30} \text{ c.m (c.m = coulomb - mètre)}$$

Quand  $q = e$ , la molécule est totalement polarisée et linéaire  
 $q = \delta e$ ,  $\delta < 1$ , la molécule est partiellement polarisée et linéaire.

Si la molécule n'est pas linéaire il faut chercher le moment dipolaire résultant en tenant compte de l'angle valentiel. La présence du doublet libre influe par défaut sur le moment dipolaire de la molécule à raison de 0,6D par doublet (figure 73).

### 4.4 Moment dipolaire induit, $\mu$ ind

Quelque soit la nature de la molécule, sous l'action d'un champ extérieur, la molécule subie une déformation de charges et d'autant plus si celle-ci est polarisable, cette déformation fait apparaître un moment dipolaire induit. La facilité de déformation dite polarisabilité  $\alpha$  pour unité [(longueur)<sup>3</sup>]. Quelques exemples sont données dans le tableau 21.

$$\mu \text{ ind} = \alpha E \text{ ext.} \quad (E \text{ ext : intensité du champ électrique extérieur})$$

### 3.5 Moment dipolaire apparent, $\vec{\mu}$

Sous l'action d'un champ électrique, un moment dipolaire apparaît dans la direction du champ.

$$\vec{\mu} = \frac{\mu^2}{3KT} E_{\text{ext}} + \alpha \cdot E_{\text{ext}}$$

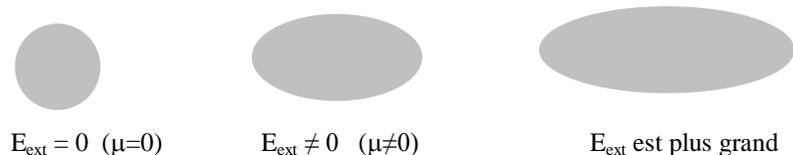


Figure 71 : déformation dans le champ extérieur

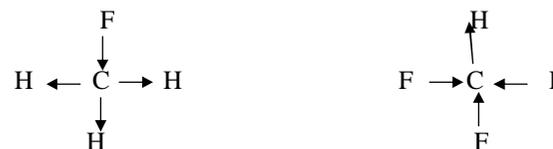
Cations	$\alpha$ ( $\text{\AA}^3$ )	Anions	$\alpha$ ( $\text{\AA}^3$ )
Li <sup>+</sup>	0,03	F <sup>-</sup>	0,38
Na <sup>+</sup>	0,24	Cl <sup>-</sup>	2,98
K <sup>+</sup>	1,00	Br <sup>-</sup>	4,24
Rb <sup>+</sup>	1,50	I <sup>-</sup>	6,45
Cs <sup>+</sup>	2,40	O <sup>2-</sup>	3,88
NH <sup>+</sup>	1,65	S <sup>2-</sup>	10,2
Be <sup>2+</sup>	0,01	Se <sup>2-</sup>	10,2
Mg <sup>2+</sup>	0,10	Te <sup>2-</sup>	14,0
Al <sup>3+</sup>	0,05	H <sup>-</sup>	10

Tableau 20: Polarisabilité en fonction de l'ion.

### Exercice

le moment dipolaire de la molécule de CH<sub>3</sub>Cl est de 1,8D. En supposant les molécules rigoureusement tétraédriques, quel serait le moment dipolaire de la molécule CHCl<sub>3</sub>. on prend 0,4D le moment dipolaire de la liaison C-H.

Solution:



$$\mu_{\text{CH}_3\text{F}} = \mu_{\text{C-F}} + \mu_{\text{C-H}}$$

$$\mu_{\text{CHF}_3} = \mu_{\text{C-F}} + \mu_{\text{C-H}}$$

Les moments dipolaires sont identiques.

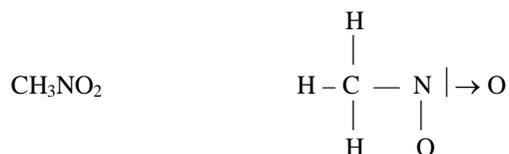
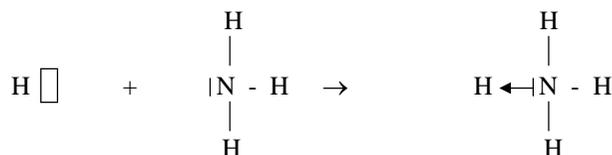
### 5- LIAISON SEMI POLAIRE (COORDINENCE)

Cette liaison a un caractère covalent, on l'appelle aussi liaison dative. A la différence, le doublet assurant la liaison est issue d'un seul atome et mis à la disposition du 2<sup>e</sup> atome. La liaison est schématisée par un tiret et une flèche «  $\rightarrow$  » indiquant la provenance du doublet et la destination vers l'atome récepteur. Dans le diagramme de Lewis cette liaison est représentée par un tiret au même titre que a liaison covalente. L'atome central dans une molécule polyatomique respecte toujours le principe de l'octet.

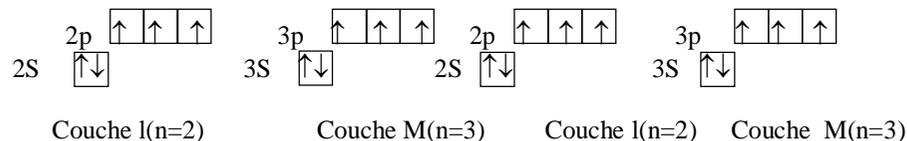
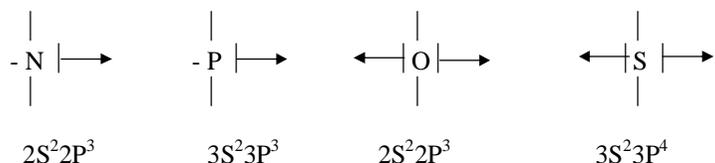
Exemple :  $\text{NCl}_3$ 

L'azote est un  $p^3$   $\uparrow \uparrow \uparrow$  à l'état fondamental. Pour avoir la dernière couche saturée, il a besoin de trois électrons, ainsi il acquiert la structure du gaz rare ( $1s^2 2s^2 2p^6 = [\text{Ne}]$ ). On dit que la valence est égale à trois, cependant dans certains composés on voit qu'il peut former quatre liaisons et il s'avère que celles-ci sont identiques. Donc la liaison de coordinence peut dans certains cas être identique à la liaison covalente (en énergie et en longueur). La liaison de coordinence permet d'expliquer la présence de liaison qui n'apparaît pas au préalable c'est-à-dire quand il n'y a pas suffisamment d'électrons célibataires. Deux conditions sont nécessaires, la disponibilité d'un doublet libre au niveau du premier atome et une case vide ou une lacune électronique au niveau du deuxième atome.

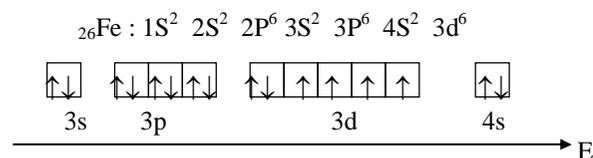
Exemple :



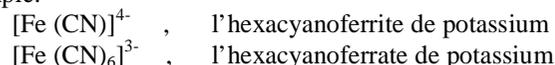
Dans cet exemple, l'azote est donneur du doublet libre et l'oxygène est l'accepteur de ce doublet. Dans le 1<sup>er</sup> exemple la lacune électronique est sur H, le doublet également de N. Les éléments qui possèdent des doublets libres sont habilités à former des liaisons covalentes datives. L'atome d'azote et le phosphore sont disposés à construire une seule liaison dative, l'oxygène et le soufre peuvent en former deux.



C'est ainsi que les métaux de transition arrivent à former des complexes. Un complexe est un composé formé d'un ion central et des ions de coordinence. On les appelle coordinats ou ligands. Dans le complexe  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , l'exacyanoferrate de potassium insère le fer ( $\text{Fe}^{2+}$ ) comme ion central et les cyanures ( $\text{CN}^-$ ) comme ligands. Le fer est lié donc à six ligands, il est hexacoordonné. Le fer à l'état fondamental a pour structure électronique :



Nous constatons que celui-ci contient 6 doublets libres [ $3s^2$ ,  $3(p^2, p_y^2, p_x^2)$ ,  $4s^2$  et  $4d$  ( $d^2$ )] et 4 électrons célibataires contenus dans l'orbitale 3d. Afin de saturer la couche correspondante à ( $n = 3$ ), il lui faut 4 électrons. Ainsi cette couche sera saturée par 18 électrons. Les électrons au nombre de 4 qui proviennent de l'extérieur appartiennent aux 4 atomes de potassium. Les électrons célibataires appartenant à l'atome central non rien à voir avec sa valence. Celle-ci est calculée d'une autre manière. Soit par exemple.



On pose que la valence de l'ion centrale est x.

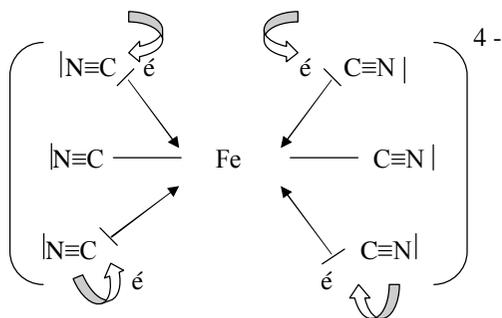
$$\text{Pour } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \quad x + 6(-1) = -4, \quad x = 2$$

$$\text{Et pour } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \quad x + 6(-1) = -3, \quad x = 3$$

La valence de l'ion cyanure  $[\text{CN}]$  est stable et égale à -1 ; les métaux alcalins, +1 ; les halogénures, -1 ; l'oxygène, -2 et l'hydrogène, +1.

Dans le premier ion le fer est bivalent et dans le 2<sup>ème</sup> il est trivalent, mais pas tétravalent comme le montre la charge globale.

Le Fer à l'état fondamental forme 6 liaisons de coordinence dans ce complexe. Dans le diagramme de Lewis on ne fait pas de distinction entre une liaison covalente et une coordinence. L'ion complexe est montré dans le schéma ci-dessous dans lequel on peut faire abstraction au détail des liaisons et les considérer comme identiques.



Les complexes possédant un seul centre positif des complexes homonucléaires et polynucléaires s'ils en possèdent plusieurs.

## 6- LIAISON DANS LA MOLECULE POLYATOMIQUE- HYBRIDATION

La liaison chimique dans une molécule polyatomique est interprétée sur les hypothèses suivantes :

- Recouvrement des orbitales par combinaisons linéaires
- La forme de la molécule étant connue

La liaison hybride est une liaison qui est formée à partir d'autres orbitales atomiques différentes. Elle n'est due ni au recouvrement d'orbitales s-s ni p-p et ni s-p-d... L'hybridation d'orbitales atomiques donne des orbitales moléculaires hybrides identiques. La forme de la molécule est caractérisée par le type d'hybridation et donc par sa géométrie (les angles de l'atome central, et l'égalité des liaisons).

### 6.1- Hybridation $sp^3$

La molécule a une forme tétraédrique ou tétragonale, l'hybridation correspondante s'appelle également la tétragonale qui est représentée par T. La molécule du méthane possède une géométrie tétraédrique dont l'atome de carbone est placé au centre et les atomes d'hydrogène sur les sommets du tétraèdre.

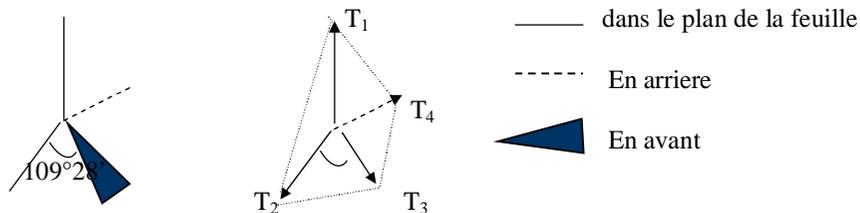


Figure 72 : Forme géométrique



Figure 73 : Présentation des tétragonales dans l'espace

L'atome de carbone à l'état fondamental a la structure  $1s^2 2s^2 2p^2$ , c'est-à-dire que le carbone à l'état fondamental possède 2 électrons célibataires et donc il forme deux liaisons. Or, dans la molécule de méthane il se forme 4 liaisons identiques C-H. Ce processus ne peut s'effectuer que par quatre orbitales identiques. L'orbitale S de la 2<sup>ème</sup> couche s'hybride avec les trois orbitales (px, py, pz) donnant suite à des orbitales identiques  $SP_1$   $SP_2$   $SP_3$  et  $SP_4$ , qu'on appelle  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_4$ .

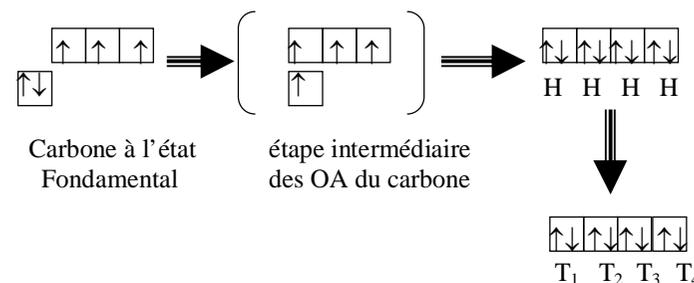


Figure 74 : Formation des tétragonales dans  $CH_4$

Dans ce cas on dit que dans chaque orbitale sp on a  $\frac{1}{4}$  du caractère s et  $\frac{3}{4}$  du caractère p. Les orbitales hybridées en  $sp^3$  (cas du méthane) peuvent être représentées dans l'espace de la manière suivante :

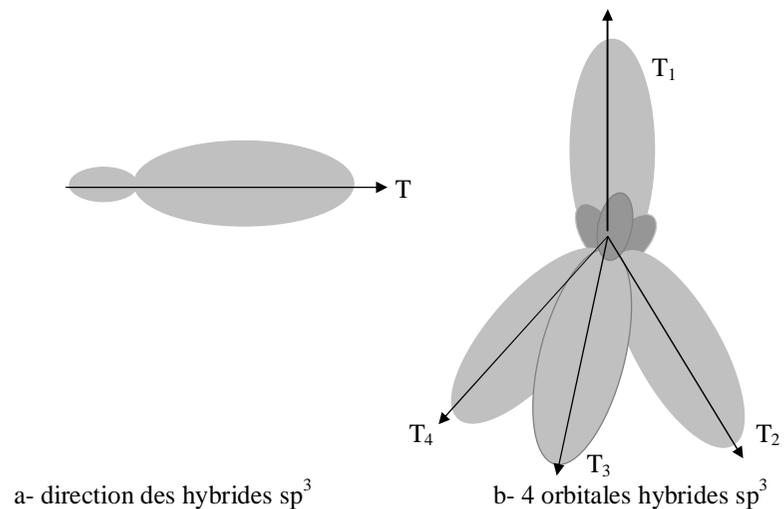


Figure 75 : Orientation des tétraédrales

Comme dans le cas des molécules diatomiques on peut représenter le diagramme d'énergie des OM des orbitales. Soit par exemple la molécule de CH<sub>4</sub>.

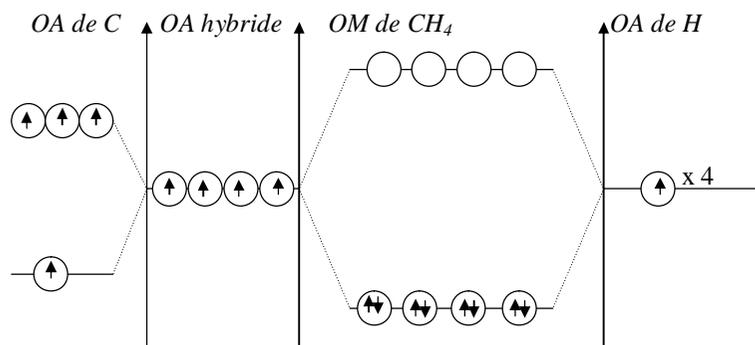


Figure 76 : Diagramme d'énergie de CH<sub>4</sub>

De la même manière on représente la molécule d'éthane. Pour simplifier, on considère qu'elle est constituée à partir de deux radicaux méthyles de forme tétraédrique.



Dans cette molécule on a un recouvrement axial de la T<sub>1</sub> et T<sub>1</sub> entre carbone - carbone. Celui-ci donne lieu à une OM liante  $\sigma_{\text{C-C}}$  et une OM antiliante  $\sigma^*_{\text{C-C}}$ . Les autres hybrides T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub> et T<sub>4</sub> se recouvrent avec 6 orbitales s (1SH<sub>1</sub>, 1SH<sub>2</sub>, 1SH<sub>3</sub>, 1SH<sub>4</sub>, 1SH<sub>5</sub> et 1SH<sub>6</sub>) aboutissant à 6 OM liantes ( $\sigma_{\text{C-H}}$ ) et 6 OM antiliantes ( $\sigma^*_{\text{C-H}}$ ). Le diagramme d'énergie de cette molécule est donné par la figure 50.

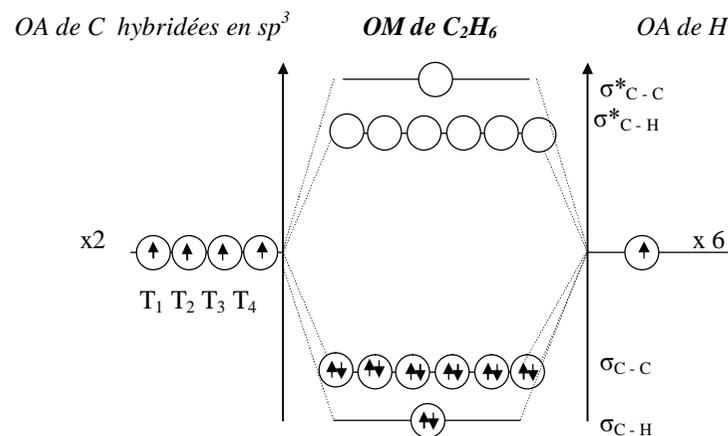


Figure 77 : Diagramme d'énergie de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>

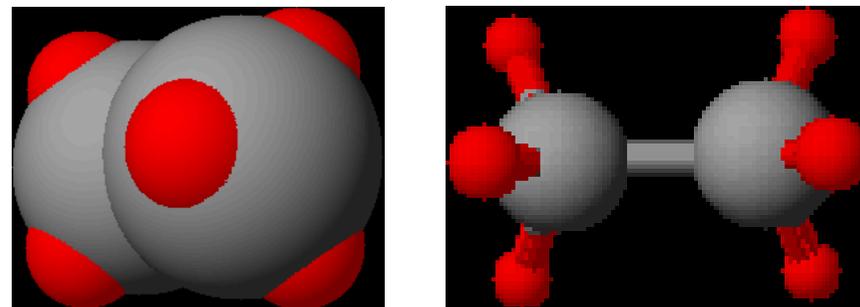


Figure 78 : Représentation spatiale des OM de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>

D'autres molécules sont hybridées en  $sp^3$ , on peut citer encore  $H_3N$  dont la  $T_4$  reste non liante à cause du doublet libre de N.  $H_2O$  en a deux orbitales non liantes  $T_3$  et  $T_4$ ,  $H_2O$  n'est pas une molécule linéaire comme celle de  $CO_2$  suite à la différence d'angle de valence  $HOH = 105^\circ$ ,  $OCO = 180^\circ$ ,  $HSH = 90^\circ$ . L'ammoniac présente un angle égal à  $107^\circ$ ; Les angles qui donnent un tétraèdre sont proches de  $109^\circ$ . Cette petite différence est due à la répulsion entre orbitale liante et orbitale non liante. Ces dernières ne participent pas à la formation de la molécule à cause de leurs doublets non liants et donc on n'y tient pas compte dans le diagramme d'énergie (fig.53 et 54).



Figure 79 : représentation spatiales des OM  $sp^3$  et  $sp^3s$

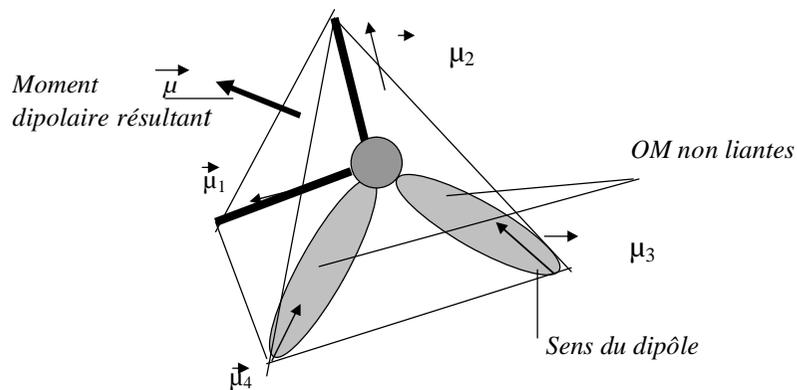


Figure 80 : Représentation spatiale des doublets liants et non liants dans  $H_2O$

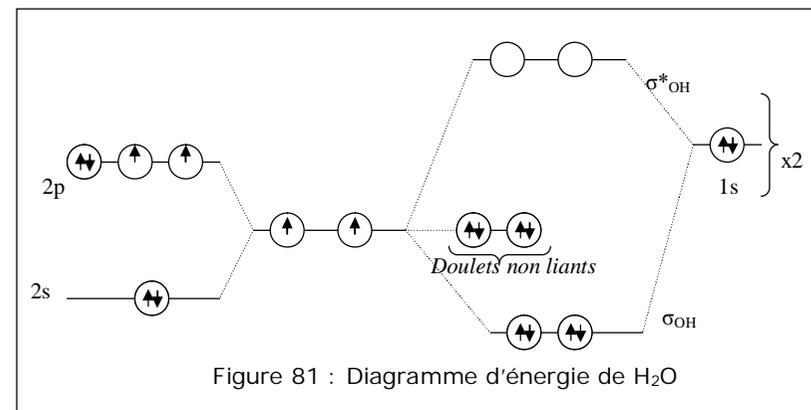


Figure 81 : Diagramme d'énergie de  $H_2O$

## 6.2- Hybridation $sp^2$

Cette hybridation est un recouvrement entre trois orbitales donnant lieu à des orbitales identiques. Dans ce type d'hybridation, le recouvrement se fait entre l'orbitale S et P de telle sorte que celui-ci prend  $f$  du caractère S et  $\frac{2}{3}$  du caractère

P. La molécule hybridée en  $SP^2$  a une configuration plane formant un angle de  $120^\circ$ . Considérons l'exemple de la molécule  $C_2H_4$ . Les angles entre HCH et HCC sont égaux à  $120^\circ$ . L'orbitale hybride est dite la trigonale « t ». L'orbitale  $t_1$  et  $t_1'$  forment la  $\sigma_{C-C}$ , la  $p_z$  forment la liaison  $\pi_{C-C}$  et donc  $\sigma^*_{C-C}$  et  $\pi^*_{C-C}$  respectivement. Quant à  $t_2$ ,  $t_3$ ,  $t_2'$ , et  $t_3'$  forment 4 OM liantes et 4 OM ntiliantes par recouvrement avec les orbitales 1S des atomes de l'hydrogène.

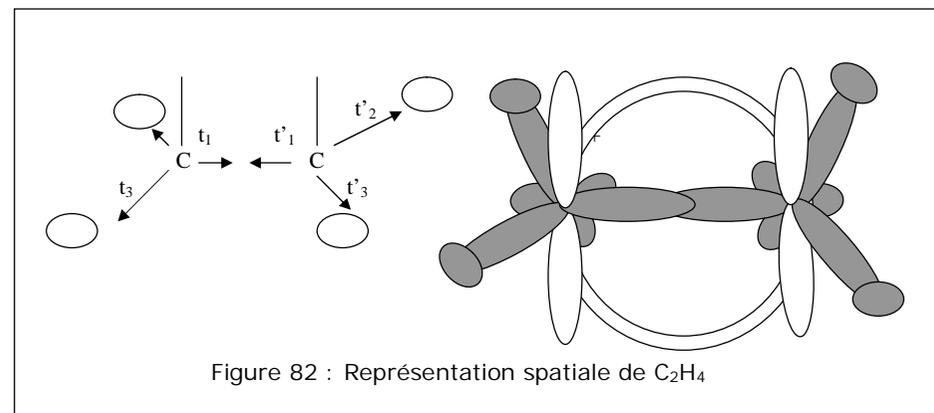
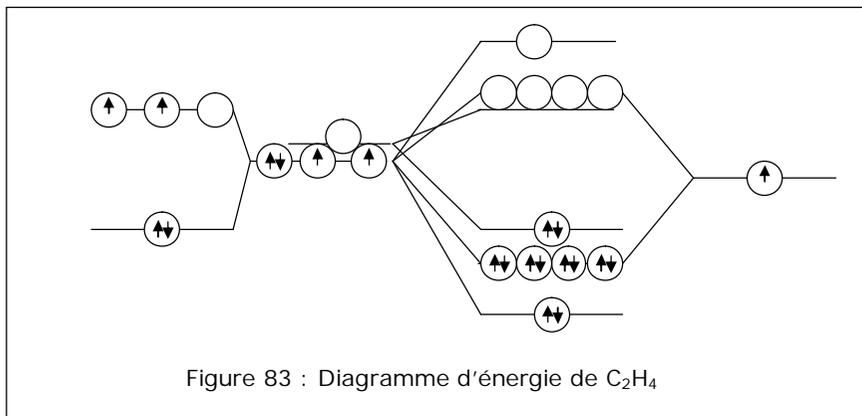


Figure 82 : Représentation spatiale de  $C_2H_4$

A l'aide du diagramme d'énergie on montre la formation de l'OM C-H et la participation de l'OM C-C dans la constitution de la molécule. La liaison  $\pi$  ( $p_z, p_z'$ ) est une liaison qui s'effectue entre C-C.



Cette molécule est représentée schématiquement par,

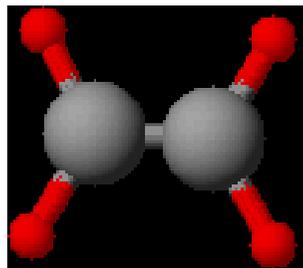
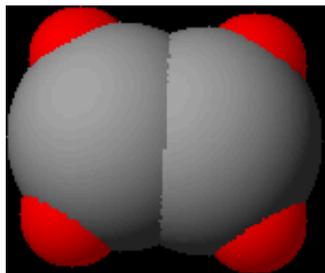
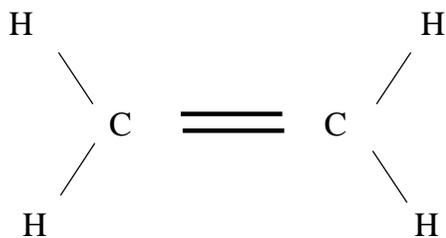


Figure 84 : structure de  $C_2H_4$

### 6.3- Hybridation $sp$

L'hybridation  $sp$  ou les diagonales (D) sont dues au recouvrement axial entre C – C et C- H donnant lieu à deux liaisons liantes  $\sigma$  C-C et  $\sigma$  C-H et deux liaisons antiliantes  $\sigma^*$  C-C et  $\sigma^*$  C-H. L'angle qui est formé H C C est de  $180^\circ$ . La molécule est linéaire.

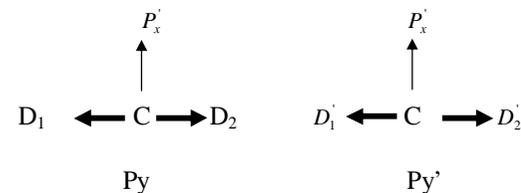
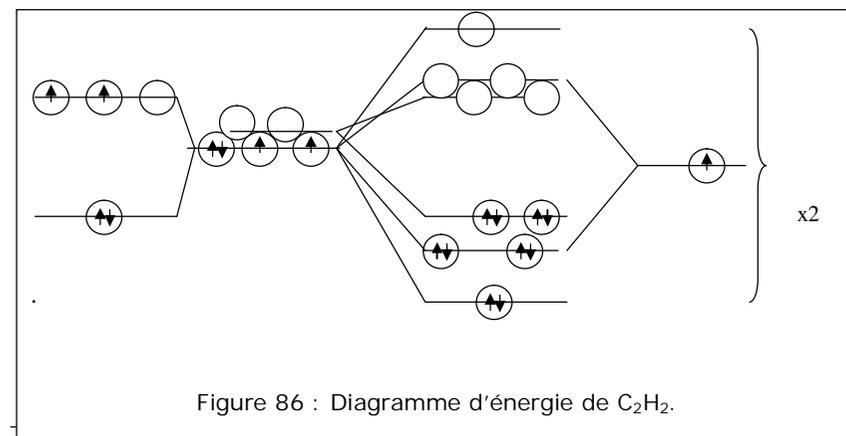
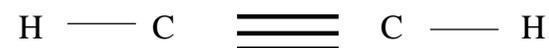
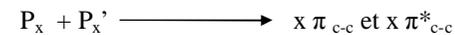
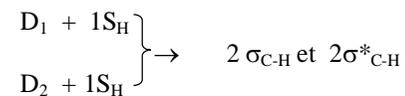
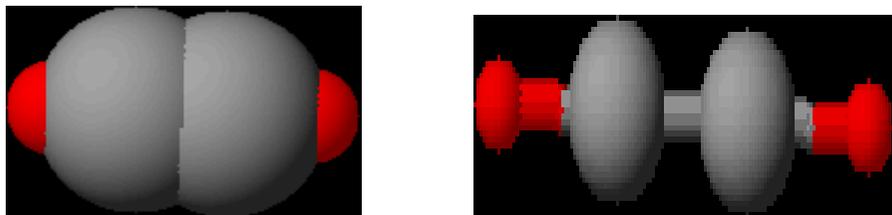


Figure 85 : Représentation des diagonales de  $C_2H_2$



Figure 87 : structure spatiale C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

#### 6.4- Hybridation spd

D'autres orbitales hybrides peuvent avoir lieu en faisant participer l'orbitale d.

Exemple :

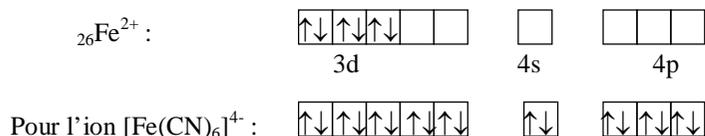
$dsp^2$  : forme carrée ([PtCl<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>)

$d^2sp^3$  : forme octaédrique ([Fe(CN)<sub>6</sub>)<sup>4+</sup>)

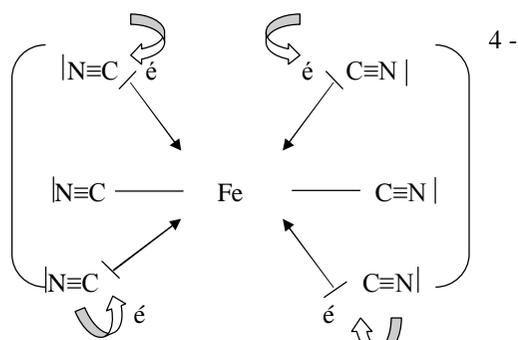
$sp^3d$  : bipyramidale (PCl<sub>5</sub>), triangulaire

$sp^3d$  : bipyramidale pentagonale (IF<sub>5</sub>)

Ce type d'hybridation est connu surtout chez les d-éléments, les orbitales d s'hybrident avec celles de s et p pour donner des orbitales hybrides identiques. Ces dernières sont à la base de la formation des complexes. Tel est le cas par exemple de l'ion [Fe(CN)<sub>6</sub>)<sup>4+</sup>.



Six orbitales hybrides  $d^2sp^3$

Figure 88 : Structure du complexe K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]

## 7- DETERMINATION DE LA FORME DE LA MOLECULE – REGLE DE GILLESPIE

### 7.1 Règle de Gillespie

Cette méthode se base sur EPR (Electronique pair répulsion ; ou répulsion des paires électroniques RPE), ou encore VSEPR (valence Shell électron pair répulsion) qui tient compte de l'effet de la répulsion des doublets non liants sur la forme de la molécule (annexe 7). Les concepts de base sont :

- Le recouvrement linéaire des OA
- Les doublets liants et les doublets libres sont pris de la même importance
- Les liaisons multiples sont considérées comme un seul doublet liant.

La molécule de CH<sub>4</sub> n'ayant pas de doublets libres présente un angle HCH égal à 109° 28', NH<sub>3</sub> avec un doublet libre donne HNH = 107°, la molécule de H<sub>2</sub>O possède 2 doublets libres, l'angle formé par H O H est égal à 105°.

En considérant le nombre de doublets libres et liants, R.J.Gillespie a pu établir en 1957 une relation entre le nombre de ces doublets la forme géométrique de la molécule.

**A X<sub>n</sub> E<sub>m</sub>**

A, est l'atome central

X, l'autre atome d'électronégativité différente

E, paire électronique libre

n,m, indiquent les nombres doublets

n, nombre de doublets liants ou liaisons σ

m, nombre de doublets non liants ou libres

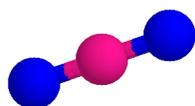
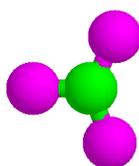
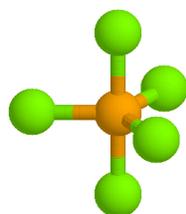
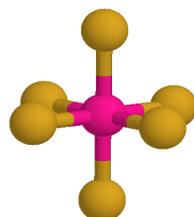
Type de molécule	n	m	.n + m	Arrangement	Géométrie	Exemple
AX <sub>2</sub>	2	0	2	Linéaire		BeH <sub>2</sub>
AX <sub>3</sub> AX <sub>2</sub> E	3 2	0 1	3 3	Triangulaire	Triangle équilatéral Angulaire (θ < 120°)	
AX <sub>4</sub> AX <sub>3</sub> E AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	4 3 2	0 1 2	4 4 4	Tétraèdre	Tétraèdre Pyramide trigonale (θ < 109° 28') Angulaire ou en V (θ < 109°28')	CH <sub>4</sub> NH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O
AX <sub>5</sub>	5	0	5	Bipyramide	Bipyramide à base triangulaire	PCl <sub>5</sub>
AX <sub>4</sub> E	4	1	5	pyramideTrigonale	pyramide à base triang.	SF <sub>4</sub>

$AX_3E_2$	3	2	5		Molécule en T	$ClF_3$
$AX_2E_3$	2	3	5		Linéaire	$XeF_2$
$AX_6$	6	0	6	Octaèdre	Octaèdre	$SF_6$
$AX_5E$	5	1	6		Pyramide à base carrée	$IF_5$
$AX_4E_2$	4	2	6		Plan carré	$XeF_4$

Tableau 21 : formule de Gillespie

## 7.2 Forme et géométrie selon RPECV (VSEPR)

### a) Molécules dépourvues de doublets libres

 $AX_2$  (linéaire) $AX_3$  (triangulaire) $AX_4$  (tétraédrique) $AX_5$  (bipyramide à base triangulaire)

(bipyramide à base carrée)

 $AX_2E$ 

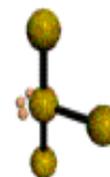
Molécule en V

 $AX_3E$ 

molécule en pyramide

 $AX_2E_2$ 

molécule en V

 $AX_3E_2$ 

Molécule en T

 $AX_2E_3$ 

molécule linéaire

 $AX_5E$ 

Molécule en pyramide carrée

 $AX_4E_2$ 

molécule en plan carré

### b) Molécules détenant de doublets libres

Figure 89 : forme des molécules

## c) Exemples :

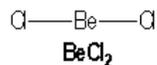
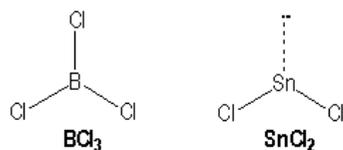
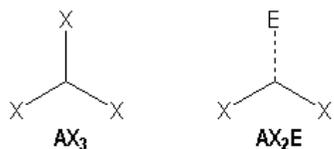
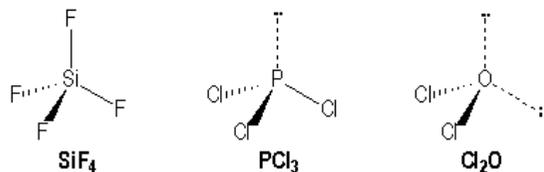
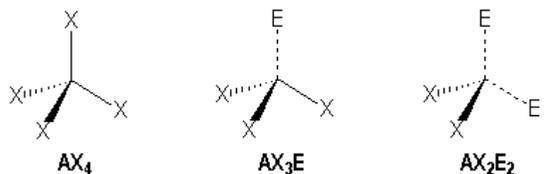
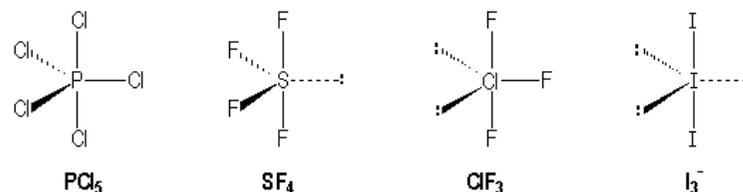
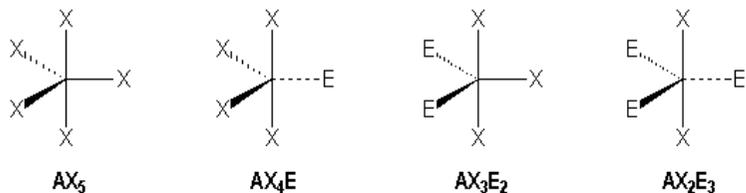
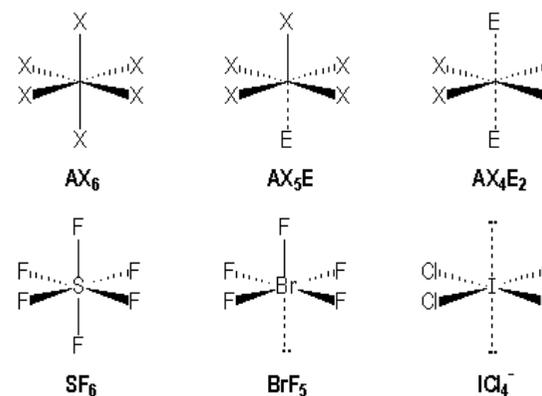
Molécule de type  $n+m=2$  (arrangement linéaire) :  $X-A-X$ Molécule de type  $n+m=3$  (arrangement triangulaire) :Molécule de type  $n+m=4$  (arrangement tétraédrique) :Molécule de type  $n+m=5$  (arrangement pyramidale) :Molécule de type  $n+m=6$  (arrangement octaédrique) :

Figure 90 : Arrangement des atomes

## 7.3 Facteurs influençant l'angle de valence

- Influence de la nature du doublet

Il est logique d'admettre que les doublets libres occupent un volume moyen plus élevé que les doublets liants. La diminution progressive de l'angle entre les liaisons quand on passe de  $\text{CH}_4$  à  $\text{NH}_3$  puis  $\text{H}_2\text{O}$  est due à l'influence des doublets non liants sur les doublets liants par répulsion électrostatique.

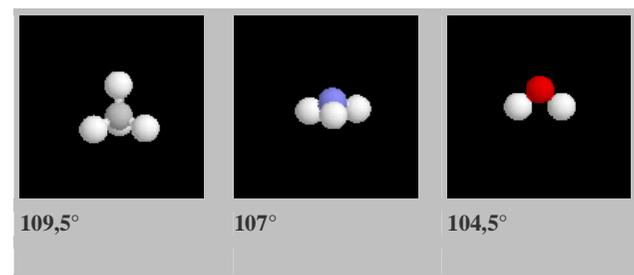
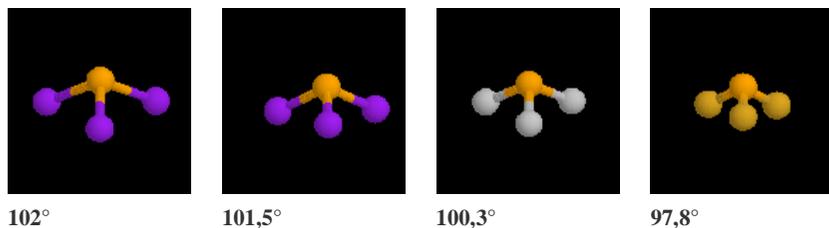


Figure 91 : rétrécissement de l'angle sous l'effet du doublet libre

- Influence de la différence d'électronégativité entre les atomes  
Le volume occupé par les doublets liants décroît lorsque la différence d'électronégativité des atomes liés augmente. Attirés vers l'atome le plus électro-négatif, les électrons de liaison se repoussent moins. Pour un même atome central on observe une diminution de l'angle entre les liaisons avec l'accroissement de l'électronégativité de l'atome périphérique. L'évolution des angles dans la série  $\text{PI}_3$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PF}_3$  en témoigne.

Figure 92 : effet de  $\chi$  de l'atome périphérique

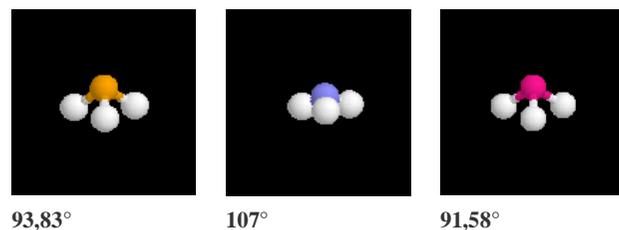
Les molécules  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$  ont chacune trois atomes d'hydrogène et des atomes centraux de moins en moins électro-négatifs.

Les molécules  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$  ont chacune trois atomes d'hydrogène et des atomes centraux de moins en moins électro-négatifs.

Élément	N	P	As
$\chi$ (Pauling)	3,04	2,19	2,17

Tableau 22 : électro-négativité  $\chi$  de l'atome central

En passant de  $\text{NH}_3$  à  $\text{PH}_3$  puis  $\text{AsH}_3$ , la mise en commun des électrons de liaison est de plus en plus importante et les doublets de liaisons occupent de moins en moins de place dans l'espace. On observe une diminution de l'angle au sommet de la pyramide.

Figure 93 : effet de  $\chi$  de l'atome central

## 8- AUTRES TYPES DE LIAISONS

### 7.1 Liaison métallique

Parmi les métaux on distingue les conducteurs, les semi - conducteurs et les isolant. Ce phénomène de conduction ou de conductibilité électrique était lié à la nature de la liaison métallique.

Dans les autres liaisons, le processus se présente comme un recouvrement des OA. Dans la liaison métallique, il s'agit d'un recouvrement de bandes. Une bande d'énergie peut contenir  $2N$  électrons. Quand l'énergie des bandes augmente, l'écart entre celles-ci diminue. Ainsi on arrive à un recouvrement des bandes.

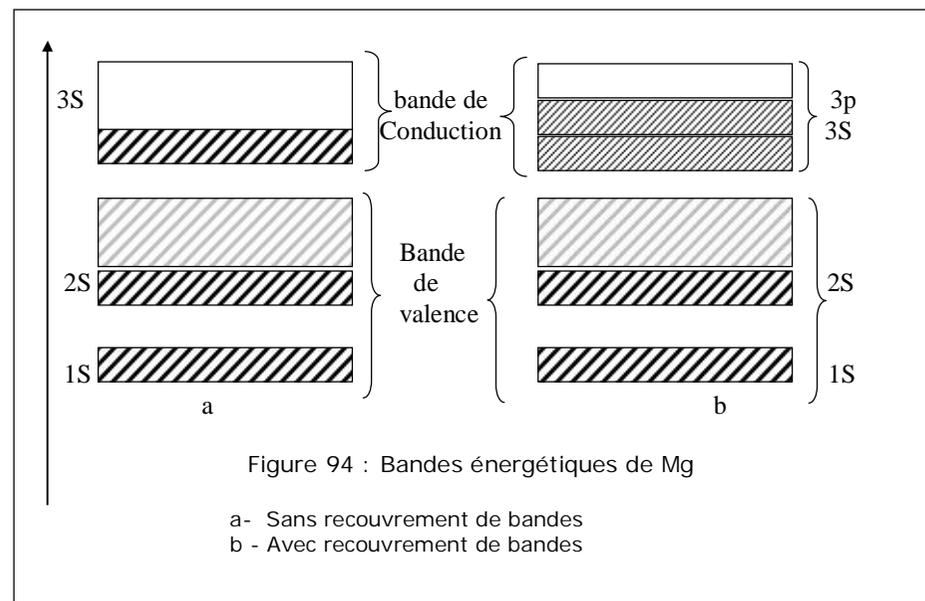
Parmi ces bandes on a la bande de valence et la bande de conduction. Les électrons de valence ne participent pas à la conduction, les seuls promoteurs sont les électrons de la bande de conduction. Cette dernière est également vide ou à moitié remplie et plus énergétique que la première.

Exemple : Na,  $1S^2 2S^2 2P^6 3S^1$

La bande de valence est constituée par 1S, 2S et 2P

La bande de conduction est constituée par  $3S^1$

La bande de conduction du sodium est à moitié remplie, c'est pourquoi il est conducteur. Le magnésium, ayant la bande de valence saturée ( $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2$ ), théoriquement ne devrait pas conduire de l'électricité. Mais comme il n'est pas le cas, la conduction est interprétée par le recouvrement de la 3S et 3P qui étant vide pour donner une nouvelle bande non saturée, dite bande de conduction (figure.57).





Effet de la liaison hydrogène et des liaisons intermoléculaire interviennent dans l'association de petites molécules.

### 8.3 Liaison délocalisée

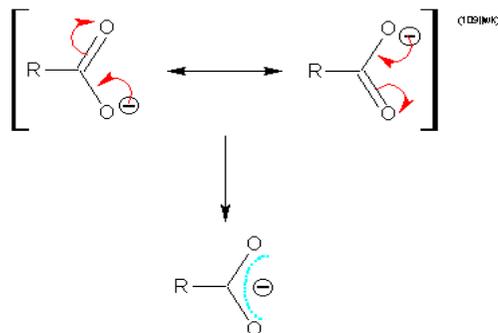


Figure 98 : Déplacement de la liaison

### 8.4 - Liaison de Vander WALLEES

La théorie des gaz parfaits suppose que les molécules n'exercent aucune action entre elles et qu'elles sont libres. L'existence des forces intermoléculaires montre un comportement différent par rapport à celui des gaz parfaits. Ces forces sont connues comme forces de Keeson, de London et de Debye.

#### a) Forces de Keeson :

Ces forces se manifestent entre molécules polaires en créant un moment dipolaire permanent  $\mu$  responsable de l'orientation des molécules. L'énergie d'orientation mise en jeu s'appelle énergie de Keeson.

$$U_o = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{r^6} \frac{1}{KT} \frac{1}{(\mu \pi \epsilon_o)}$$

#### b) Forces de Debye :

En l'absence de la polarité des molécules et sous l'effet d'un champ électrique extérieur, celles-ci finissent par se polariser donnant suite à un moment dipolaire induit qui sera responsable de leur orientation.

$$\vec{\mu} = \alpha E \quad (\alpha \text{ est la polarisabilité})$$

L'énergie d'interaction est :

$$U_i = -\frac{\alpha, \mu^2}{(4\pi\epsilon_o)^2} \frac{1}{r^6}$$

L'énergie d'interaction dans un couple AB (cas des gaz rares exclu) présente un effet d'induction exprimé par,

$$U_i = -\frac{\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2}{(4\pi\epsilon_o)^2 r^6}$$

S'il s'agit de la même molécule, l'énergie d'induction développée par le couple AA est,

$$U_i = -\frac{\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2}{(4\pi\epsilon_o)^2 r^6} = -\frac{2\alpha\mu^2}{16\pi^2 \epsilon_o^2 r^6} = -\frac{\alpha\mu^2}{8\pi^2 \epsilon_o^2 r^6}$$

Dans le cas général, les molécules sont polaires et polarisables. Dans ce cas, l'énergie d'induction s'ajoute à celle de Keeson. L'énergie potentielle entre deux molécules identiques et polaires au hasard a pour expression :

$$U_i = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_o)^2} \left( \frac{3}{3} \frac{\mu^4}{KT} + 2\alpha\epsilon^2 \right) \frac{1}{r^6}$$

#### c) Forces de London effet de dispersion

Dans le cas des gaz rares, l'interaction entre les molécules n'est pas de type Keeson ou Debye. L'écart par rapport aux gaz parfaits ne peut pas s'expliquer par l'action de ces types d'interactions. Un autre effet d'origine quantique dit effet de dispersion. En se basant sur le mouvement continu des électrons dans une molécule, on aura à chaque instant un moment dipolaire non nul. Dans le cas où la moyenne de ces moments est nulle on dit que la molécule est apolaire. Dans le cas contraire l'énergie de dispersion entre deux molécules identiques est évaluée par :

$$U_D = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_o)^2} \frac{3h\nu_o \alpha^2}{4r^6}$$

$\nu_o$  est la fréquence liée à une oscillation électronique

**d) Ordre de Grandeur :**

Ces trois types d'interactions sont l'effet de l'attraction de Van der Walls entre deux particules.

$$U = U_o + U_I + U_D = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_o)^2} \left( \frac{2}{3} \frac{\mu^4}{KT} + 2\alpha\mu^2 + \frac{3h\nu\alpha^2}{4} \right) \frac{1}{r^6}$$

L'énergie ou le potentiel d'une molécule varie en fonction de  $r^{-6}$ . Dans le tableau ci-dessous nous donnons quelques exemples de molécules.

Particule	$\mu$ [D]	$\alpha/\epsilon_o$ $10^{-30}$ [m <sup>3</sup> ]	$h\nu_o$ [eV]	$U_o$	$U_I$	$U_D$
He	0	0,2	24,50	0	0	0,20
Ar	0	1,60	15,70	0	0	8,50
HCl	1,03	2,60	13,70	3,30	1,00	16,30
H <sub>2</sub> O	1,84	1,50	18,00	36,30	1,90	9,00

Tableau 24: Potentiel d'attraction entre molécules

**e) Forces de Répulsion**

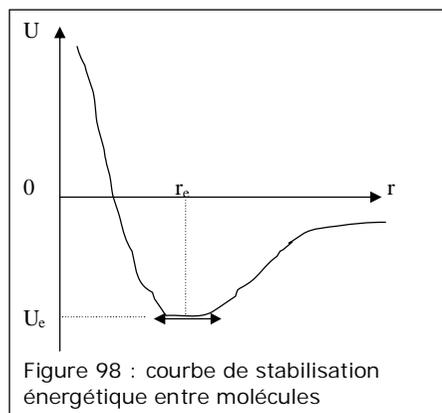
Les forces répulsives sont développées entre les électrons quand les molécules sont très proches.

$$U_R = \frac{K}{r^n} \text{ (n est de l'ordre de 10 à 15)}$$

Le potentiel d'interaction dans ces conditions, entre deux molécules se présente comme la somme des forces de VDW et celles répulsives.

$$U_I = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^n}$$

$U_e$  est l'énergie minimale pour la stabilisation des forces intermoléculaires qui est de l'ordre de 10 KJ/mole.

**EXERCICES CORRIGES****Exercice 8-1** (échelle de Pauling)

1- dans l'échelle de Pauling, on donne la différence d'électronégativité entre deux atomes par :

$$|\Delta\chi^p| = |\chi_A^p - \chi_B^p| \text{ et } \Delta\chi^p = \sqrt{E_{A-B} - (E_{A-A}E_{B-B})^{1/2}}$$

Où  $E_{A-A}$  est l'énergie de liaison A-A en eV

$E_{B-B}$  est l'énergie de liaison B-B en eV

$E_{A-B}$  est l'énergie de liaison A-B en eV

Connaissant l'électronégativité de H (2,1) calculer celle de Br et de Cl.

2- à partir de ces valeurs calculer l'énergie de la liaison Br-Cl ( $E_{Br-Cl}=218 \text{ kJmol}^{-1}$ )

3- calculer la longueur de l'onde du photon capable de rompre cette liaison.

4- donner le signe de l'énergie d'attachement électronique du chlore et l'expliquer.

5- calculer le moment dipolaire de la molécule de chlorure d'hydrogène sachant que le caractère ionique de la liaison est 18%.

6- Calculer le pourcentage d'ionité des liaisons H-Br et H-Cl et évaluer les moments dipolaires correspondants en tenant compte de la relation de Hanay-Smith :  $\%I_{AB} = 16 \Delta X + 3,5 (\Delta X)^2$

On donne

	$E_{A-A} \text{ kJmol}^{-1}$	$E_{H-A} \text{ kJmol}^{-1}$
F	158	570
Cl	243	432
Br	274	366
I	151	299
H	436	

$I_{H-Cl}=127 \text{ pm}$  ;  $I_{H-Br}=141 \text{ pm}$  ;  $1D=3,3 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$  ;  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  ,  $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$  ;  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

**Exercice 8-2** (diagramme de Lewis)

Donner la structure de Lewis des molécules et ions suivants : **H<sub>2</sub>**, **H<sub>2</sub>O**, **H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>**, **CO<sub>2</sub>**, **CO**, **OH<sup>-</sup>**, **O<sub>3</sub>**, **PCl<sub>3</sub>**, **HCN**, **PCl<sub>5</sub>**. Quels sont, parmi ces composés, ceux qui n'obéissent pas à la règle de l'octet?

**Exercice 8-3** (structure électronique)

Décrire la structure électronique des molécules diatomiques homonucléaires suivantes en se servant de la théorie des orbitales moléculaires (LCAO-MO) : **H<sub>2</sub>**, **He<sub>2</sub><sup>+</sup>**, **He<sub>2</sub>**, **N<sub>2</sub><sup>+</sup>**, **N<sub>2</sub>**, **O<sub>2</sub>**, **C<sub>2</sub>**, **F<sub>2</sub>**, **S<sub>2</sub>**, **Ne<sub>2</sub>**. Lesquelles sont isoélectroniques ? Indiquer leur ordre de liaison et leur stabilité respective en fonction de leurs énergies de liaisons. Quelles sont les molécules qui n'existent pas ?

**Exercice 8-4** (diagramme d'énergie)

- 1) Donner les diagrammes d'énergies des molécules hétéronucléaires suivantes:  $\text{CO}^+$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}^-$
- 2) En déduire leurs configurations électroniques et leurs ordres de liaison;
- 3) Laquelle, parmi ces espèces, doit avoir la plus courte liaison ?
- 4) Indiquer, si possible, leurs propriétés magnétiques.

**Exercice 8-5** (géométrie des molécules):

- 1) Parmi les molécules suivantes :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{NSF}$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{SO}_3$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  trouver celles qui ont la forme linéaire, angulaire, et tétraédrique.
- 2) Représenter dans l'espace les molécules suivantes :  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{COCl}_2$

**Exercice 8-6** (géométrie et hybridation)

- 1) Prédire la géométrie des molécules et des ions suivants en précisant aussi les schémas de Lewis pour chacun (l'atome central est souligné) :  $\text{H}_2\text{CO}$  ;  $\text{PCl}_5$  ;  $\text{ClF}_3$  ;  $\text{IO}_3^-$  ;  $\text{CO}_2$
- 2) Indiquer pour ces 5 exemples l'hybridation de l'orbitale de l'atome central.
- 3) Justifier leurs principales propriétés (angles, symétries, moments dipolaires, configurations moléculaires, ...)

**Exercice 8-7**

Comment expliquer, par la théorie de l'hybridation, la formation du complexe  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  à partir d'un ion  $\text{Fe}(\text{II})$  et de six molécules d'eau, considérées chacune comme donneuse d'un doublet électronique ? Préciser la géométrie du complexe formé.

**Exercice 8-8** (Moment dipolaire)

Parmi les molécules suivantes, lesquels présentent un moment dipolaire nul ?

- 1) dérivés chlorés du méthane
- 2) dérivés chlorés de l'éthane
- 3) dérivés chlorés du benzène

**Exercice 8-9 :** le moment dipolaire est un indice révélateur de la structure d'une molécule, de sa forme géométrique et même de distinction de ses formes isomères.

Le dichloroéthylène est une molécule qui se présente en deux isomères. Une possède un moment dipolaire nul tandis que l'autre a un moment dipolaire de 1 D. Représenter leur structure moléculaires et identifier les.

La molécule de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{BF}_3$  ont toutes les deux le moment dipolaire nul. par contre  $\text{PF}_3$  a un moment dipolaire non nul.

Parmi les formes possibles déduire la structure la plus plausibles de chaque molécule. Présenter sur les atomes les charges partielles.

**Exercice 8-10** (hybridation)

Le carbone et l'hydrogène peuvent former deux molécules différentes  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_4$  en tant que petite molécule. Une des deux molécules est instable et ne peut pas exister à l'état naturel.

- 1) présenter les électrons de valence des 2 atomes.
- 2) Représenter par le diagramme de Lewis de la formation de ces molécules et déduire laquelle des 2 molécules est instable.
- 3) Expliquer en tenant compte de la méthode LCAO la formation de la molécule stable (on utilisera la méthode la plus rapide).
- 4) Proposer à partir de la méthode ci-dessus une géométrie de cette molécule. Quelle est sa géométrie réelle.
- 5) Donner les types de liaison qui forme la molécule en question et expliquer le processus de leur formation.

Extrait de l'examen d'atomistique, juin 2004, **HIERRY BRIERE**, [www2.univ-reunion.fr/~briere](http://www2.univ-reunion.fr/~briere)

**Exercice 8-11**

- 1) En se basant sur la règle de Gillespie trouver la forme géométrique et donner l'angle de valence qui se forme au niveau de l'atome central dans les molécules suivantes :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{HDN}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NSF}$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$
- 2) Discuter, au sein d'une même forme, la longueur des liaisons.
- 3) Argumenter, pour ces molécules, les facteurs qui peuvent agir sur l'angle et sur la longueur de liaison.
- 4) Les molécules  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{SNCl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{COCl}_2$  sont hybridées en  $\text{sp}^3$ . Proposer un structure spatiale de ces molécules. Ces molécules possèdent-elles la même valeur de l'angle formé par l'atome central ?