

UE CHM 131:

Chimie Générale pour les Sciences de la Vie et de la Nature

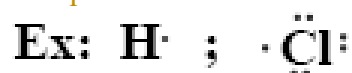
Chapitre 2: LIAISONS CHIMIQUES

1. Liaisons chimiques.

1.1. Schéma de Lewis.

- Schéma de Lewis d'un atome.

Chaque atome est entouré d'un nombre de points égal au nombre d'électrons de valence.



- Schéma de Lewis d'une molécule.

Les atomes s'unissent en mettant chacun en commun un ou plusieurs électrons appartenant à leur couche de valence.



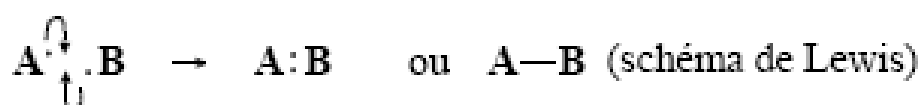
1.2. Règle de l'octet.

- Gaz rares $\rightarrow$ Configuration stable $\rightarrow$ Huit électrons sur la couche externe (sauf pour He : 2 électrons) $\rightarrow$ OCTET
- Chaque atome engagé dans une liaison cherche à acquérir la configuration électronique du gaz rare qui le suit dans la classification périodique : $\rightarrow$ OCTET

1.3. TYPE DE LIAISON

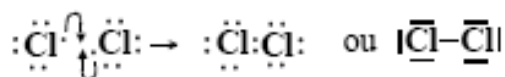
1) Liaison covalente : $\Delta \text{EN faible} < 2$ (EN = électronégativité).

C'est une mise en commun d'un ou de plusieurs doublets d'électrons entre deux atomes identiques ou ayant des électronégativités voisines. Chacun des deux atomes fournit un ou plusieurs électrons de sa couche externe.

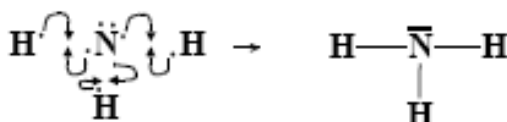


Exemples.

- Formation de la molécule de dichlore Cl_2 : $_{17}\text{Cl} : \dots / 3s^2 3p^5 \Rightarrow 7 \text{ électrons de valence}$



- Formation de la molécule d'ammoniac NH_3 : $_{7}\text{N} : \dots / 2s^2 2p^3 \Rightarrow 5 \text{ électrons de valence}$



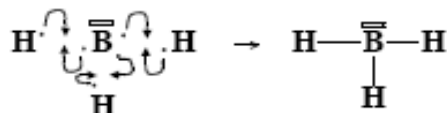
3

Les doublets assurant des liaisons $\rightarrow$ doublets liants.

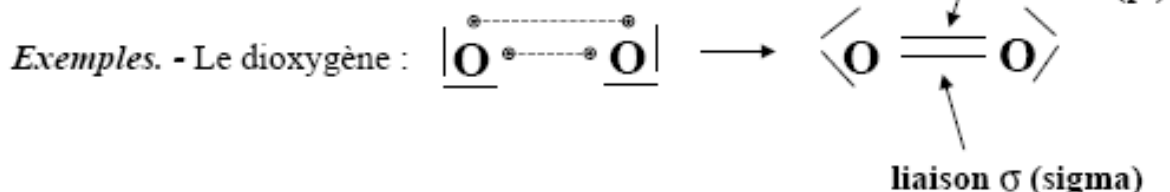
Les doublets n'assurant pas de liaison $\rightarrow$ doublets non liants ou doublets libres.

- La formation de liaisons ne conduit pas nécessairement à la saturation de la couche externe par huit électrons (configuration de gaz rare).
- Il peut subsister dans la molécule des cases vides (orbitales) sur certains atomes.

Exemple. Dans l'hydrure de bore BH_3 , le bore possède une orbitale restée vide : c'est une lacune électronique.

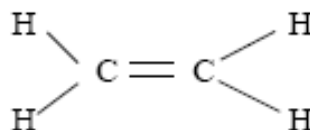
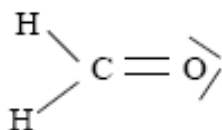
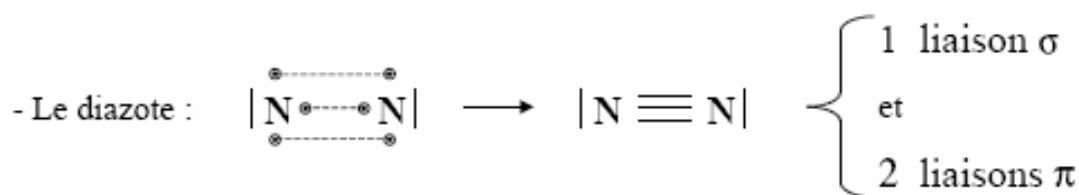


• Liaisons covalentes multiples



Les deux liaisons σ et π ne sont pas de même nature.

Elles ont des énergies différentes.



2) Liaison covalente dative.

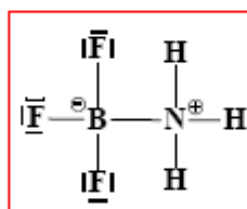
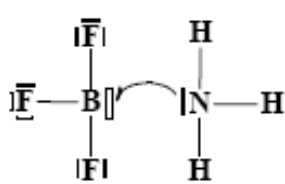
C'est une mise en commun d'électrons entre un atome B qui possède un doublet libre (non liant) et un autre atome A qui comporte une lacune électronique :



Symbole : Flèche du donneur vers l'accepteur OU tiret avec des charges formelles. L'usage actuel est d'utiliser le symbolisme :

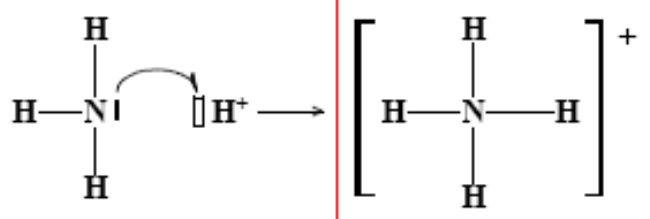
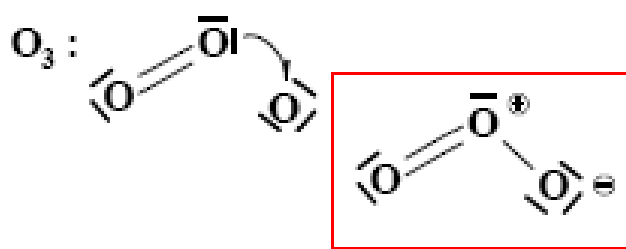
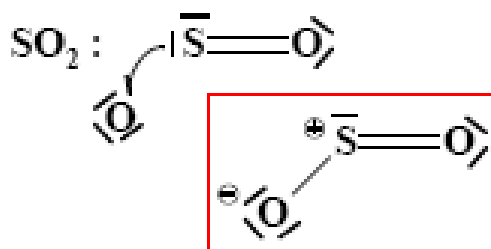


Exemples : le trifluorure de bore BF_3 et l'ammoniac NH_3 forment un composé d'addition.



Pas de flèche dans le schéma (ou diagramme) de Lewis

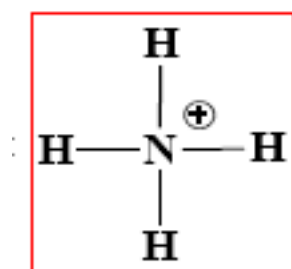
$_{16}\text{S} : \dots / 3s^2 3p^4 \Rightarrow 6 \text{ électrons de valence}$



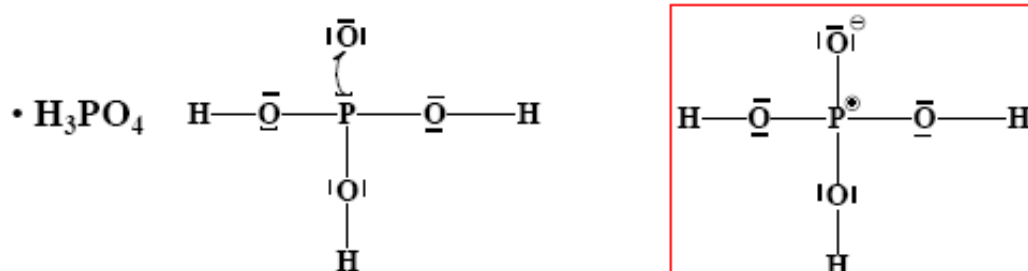
*Pas de flèche dans le schéma
(ou diagramme) de Lewis*

Les quatre liaisons N-H sont identiques

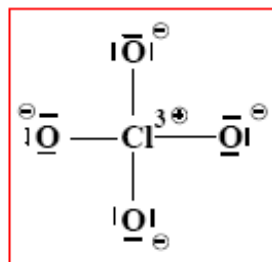
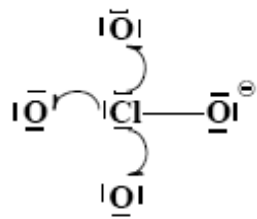
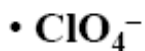
Autre représentation



L'azote a en effet fonctionné comme donneur et a perdu un électron.

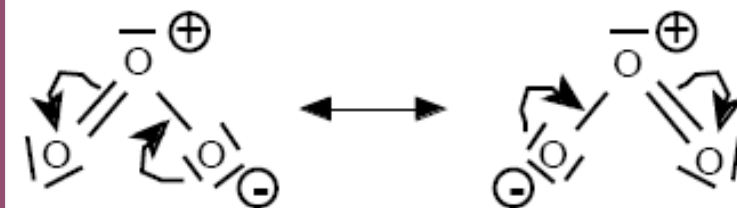


$_{15}\text{P} : \dots / 3s^2 3p^3 \Rightarrow 5 \text{ électrons de valence}$

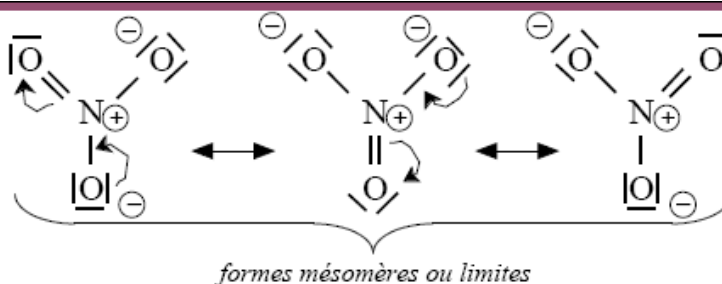


$_{17}\text{Cl} : \dots / 3s^2 3p^5 \Rightarrow 7 \text{ électrons de valence}$

• Mésonérie



Les liaisons O-O ne sont ni simples, ni doubles & longueur et énergie sont intermédiaires



formes mésomères ou limites

• Octet étendu et hypervalence : non respect de la règle de l'octet.

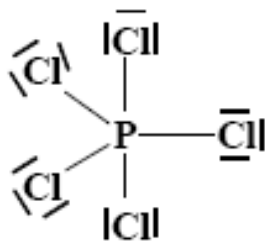
- Pour les éléments de la deuxième période $\rightarrow$ la règle de l'octet est respectée.

Exceptions : le béryllium Be dans BeCl_2 ou le bore B dans BF_3 .

- Pour les autres éléments de la classification périodique : la règle de l'octet n'est pas toujours respectée :

extension de l'octet $\rightarrow$ Hypervalence.

Exemple : PCl_5

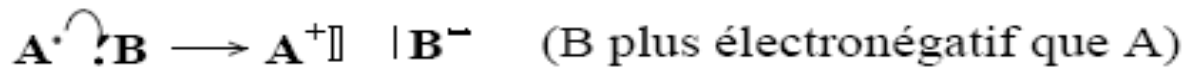


(10 e^- autour de P : hypervalence)

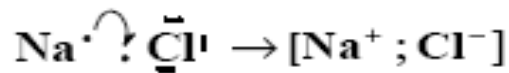
3) Liaison ionique : $\Delta \text{EN grand} > 2$ (EN = électronégativité).

Condition : une très forte différence d'électronégativité entre les deux atomes.

Il y a un transfert total d'un ou de plusieurs électrons de l'élément le moins électronégatif vers l'élément le plus électronégatif $\rightarrow$ formation de deux ions :



Exemple



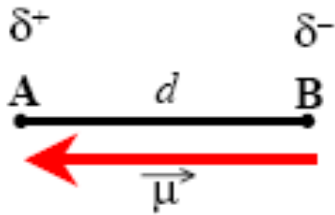
EN (Cl) = 3,1 ; EN (Na) =

4) Liaison covalente polaire dans un composé A-B.

A et B ont des électronégativités différentes :

⇒ déplacement du nuage électronique vers l'élément le plus électronégatif (par exemple B);

⇒ apparition de charges partielles δ^+ sur A et δ^- sur B.



Par convention, le vecteur $\vec{\mu}$ est orienté de la charge **négative vers la charge positive.**

⇒ apparition de moment dipolaire réel : $\|\vec{\mu}\| = | \text{charge} | \cdot \text{distance}$

$$\|\vec{\mu}\| = |e \cdot \delta| \cdot d$$

dans une liaison covalente polaire

Si la liaison est purement IONIQUE : $\delta = 1 ; [A^+ ; B^-] \Rightarrow \mu_i = |e| \cdot d$ (en C.m)

$$\Rightarrow \mu_{\text{ionique}} \text{ (en C.m)} = \mu_i = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot d_{\text{(m)}} = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot d_{\text{(Å)}} \cdot 10^{-10} = 1,6 \cdot 10^{-29} \cdot d_{\text{(Å)}}$$

$$\text{or } 1 \text{ Debye} = \frac{1}{3} \cdot 10^{-29} \text{ C.m} \Rightarrow \mu_i \text{ (en Debye)} = 1,6 \times 3 \cdot d_{\text{(Å)}} = 4,8 \cdot d_{\text{(Å)}}$$

• Détermination du pourcentage de caractère ionique (% i) d'une liaison covalente A-B polaire (A et B sont des éléments monovalents).

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

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

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

$$\text{Comme : } \mu_{\text{réel}} = | \delta \cdot e | d \quad \text{on en déduit : } \delta = \frac{\mu_{\text{réel}}}{|e| d} = \frac{\mu_{\text{réel}}}{\mu_i}$$

$$(\% i) = 100 \delta = \frac{\mu_{\text{réel}}}{\mu_i} \times 100$$

$$\text{avec : } \mu_{\text{réel}} = \frac{(\% i)}{100} \cdot \mu_i$$

Exemple : H-F

$$\mu_{\text{réel}} = 1,98 \text{ D} = 6,60 \cdot 10^{-30} \text{ C.m} \quad \mu_i = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot d_{(\text{m})} = 14,72 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$$

$$d = 0,92 \text{ \AA} = 0,92 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad \mu_i = 4,8 \cdot d_{(\text{\AA})} = 4,42 \text{ D}$$

$$(\% i) = \frac{\mu_{\text{réel}}}{\mu_i} \times 100 = \frac{1,98}{4,42} \times 100 = 45 \%$$

$$\delta = 0,45 \Rightarrow +0,45 \text{ H} - 0,45 \text{ F}$$

1.4. Limites et insuffisances du modèle de Lewis.

Le modèle de Lewis :

- permet d'interpréter d'une façon satisfaisante les mécanismes fondamentaux de formation et de rupture des liaisons.
- n'explique pas les propriétés magnétiques des molécules ou des ions moléculaires.
- n'apporte pas d'éléments sur l'orientation géométrique des liaisons, la différence de comportement entre les liaisons s et les liaisons p.

2. Géométrie des édifices covalents. Règles de GILLESPIE.

Ce n'est pas une nouvelle théorie de la liaison, mais un procédé de raisonnement (simple et efficace) qui permet de prévoir de façon qualitative la géométrie des petites molécules covalentes. Ce modèle est basé sur la répulsion des paires électroniques de la couche de valence.

V. S. E. P. R. (Valence Shell Electron Pair Repulsion)



A : atome central

X : atome lié à A

m : nombre d'atomes X liés à A

E : doublet libre autour de A

n : nombre de doublets libres autour de A

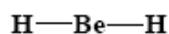
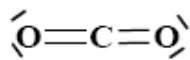
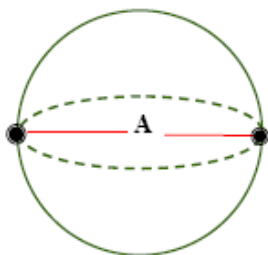
Règles de Gillespie



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

AX₂

Géométrie de base linéaire



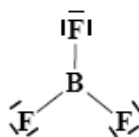
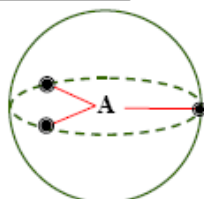
La géométrie adoptée est celle qui éloigne au maximum les deux doublets

$$\Rightarrow \alpha = 180^\circ$$

Molécule linéaire

AX₃

Géométrie de base triangulaire plane



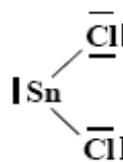
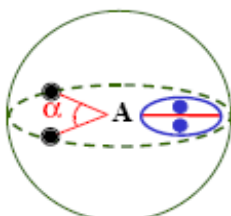
$$\alpha = 120^\circ$$

Molécule triangulaire plane

Exemple : BF_3

AX₂E

$$\alpha < 120^\circ$$



Molécule coudée ou angulaire

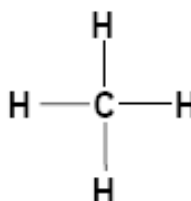
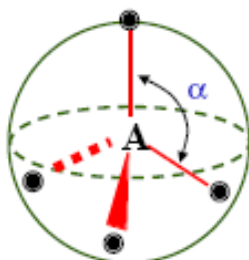
Exemple : SnCl_2

Un doublet libre E occupe un volume supérieur à celui d'un doublet liant au voisinage de l'atome central

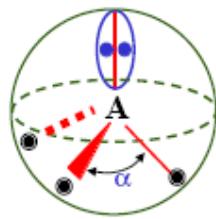
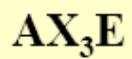
$$\alpha \searrow ; \alpha < 120^\circ$$

AX₄

Géométrie de base tétraédrique

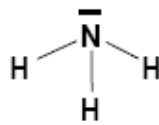


Exemple : CH_4
 $\alpha = 109^\circ 28'$

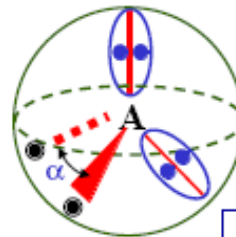
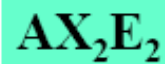


$$\alpha < 109^{\circ}28'$$

Exemple : **NH₃**
 $\alpha = 107^{\circ}$

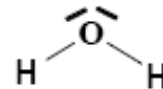


Pyramide
trigonale

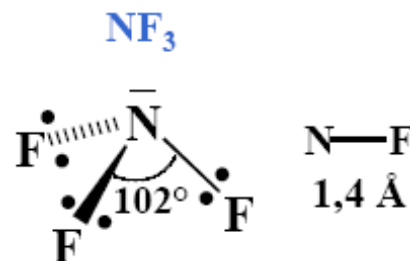
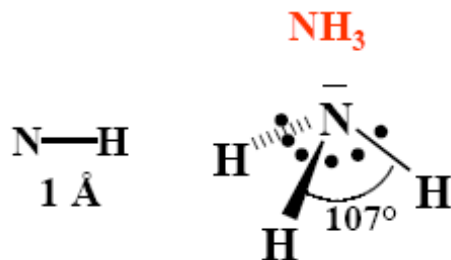


$$\alpha \ll 109^{\circ}28'$$

Exemple : **H₂O**
 $\alpha = 104^{\circ}$



Molécule
coudée en forme de V
ou angulaire



$$\alpha_{\text{NH}_3} > \alpha_{\text{NF}_3}$$

$\text{EN}(\text{F}) > \text{EN}(\text{H}) \Rightarrow$ les doublets liants dans **NH₃** sont localisés au voisinage de N
 $\Rightarrow$ répulsion entre les doublets liants $\nearrow \Rightarrow \alpha \nearrow$



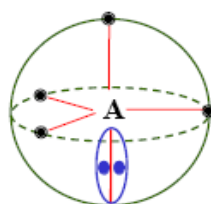
$$\alpha = 120^{\circ}$$

$$\beta = 90^{\circ}$$

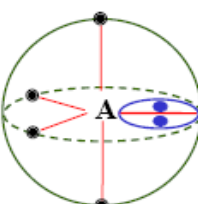
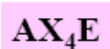


Géométrie de base :
Bipyramide trigonale

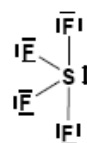
(a) : axial
(e) : équatorial



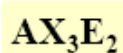
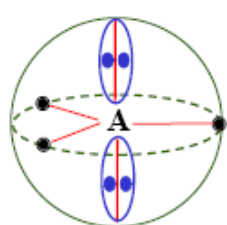
Exemple : **SF₄**



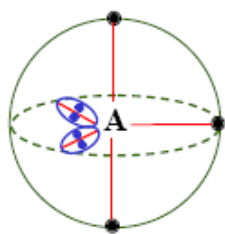
énergétiquement
plus favorable



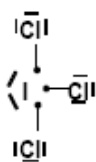
Forme **SF₄**



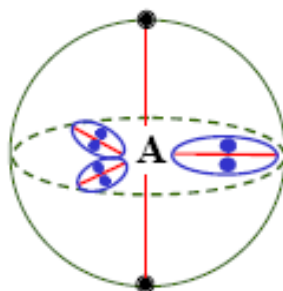
Exemple : ICl_3



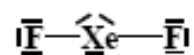
énergétiquement
plus favorable



Forme en T



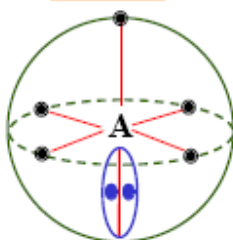
Exemple : XeF_2



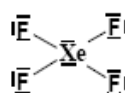
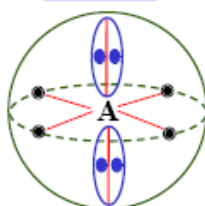
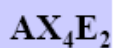
Molécule linéaire



Géométrie de base octaédrique (ex : SF_6)



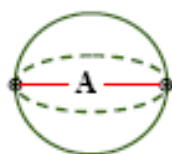
Pyramide à base carrée



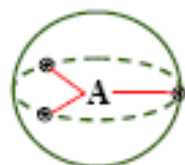
Molécule plane carrée

Exemple : BrF_5

Exemple : XeF_4



2 doublets AX_2
linéaire : $\alpha = 180^\circ$



3 doublets AX_3
triangle plan : $\alpha = 120^\circ$, mais aussi AX_2E_1
 $\Rightarrow \alpha < 120^\circ$



4 doublets AX_4
tétraèdre : $\alpha = 109^\circ 28'$, mais aussi AX_3E_1 et
 $AX_2E_2 \Rightarrow \alpha < 109^\circ 28'$



5 doublets AX_5

$\alpha = 120^\circ$, $\beta = 90^\circ$

bipyramide à base triangulaire, mais aussi :
 AX_4E_1 , AX_3E_2 et AX_2E_3



6 doublets AX_6

octaèdre : $\alpha = 90^\circ$,

mais aussi : AX_5E_1 , AX_4E_2 , AX_3E_3 et
 AX_2E_4

3. Théorie des orbitales moléculaires.

Méthode : C.L.O.A. : Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques.

3.1. Règles générales.

Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires.

La répartition des électrons de la molécule dans les orbitales moléculaires suit les règles données pour les orbitales atomiques :

- remplissage prioritaire des niveaux d'énergie les plus bas (remplissage par énergie croissante);
- sur un même niveau : remplissage du plus grand nombre possible d'orbitales avec des spins parallèles (Règle de Hund).

1) Les orbitales moléculaires sont obtenues par combinaison linéaire d'orbitales atomiques :

- d'énergies voisines ($\Delta E < 12 \text{ eV}$)
- de symétries compatibles (recouvrement non nul)

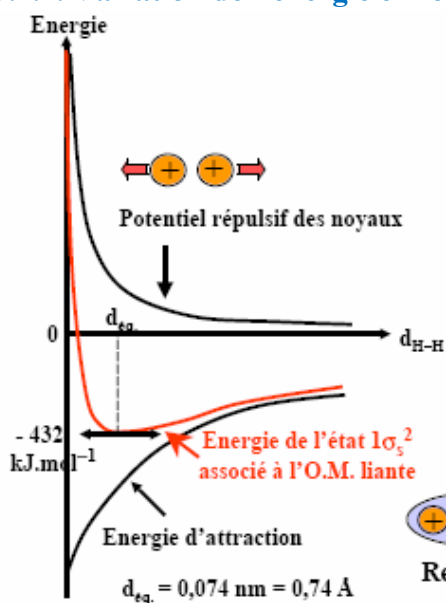
2) Le nombre des orbitales moléculaires (O.M.) est égal au nombre des orbitales atomiques (O.A.) utilisées dans la combinaison linéaire.

3) Types d'O.M. : O.M. liantes
O.M. antiliantes
O.M. non liantes

4) Le nombre des électrons dans les O.M. est égal au nombre des électrons dans les O.A.

3.2. Cas de la molécule du dihydrogène H_2 .

3.2.1. Variation de l'énergie en fonction de la distance H-H.



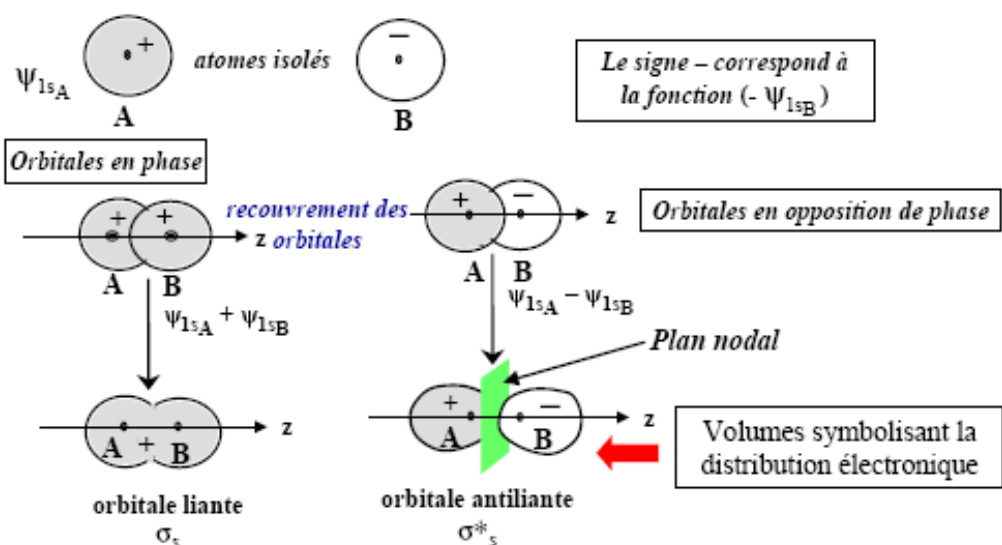
- L'énergie potentielle du système formé par les deux atomes varie en fonction de leur distance.
- Elle est minimale pour la distance d'équilibre d_{eq} .
- Pour écarter ou rapprocher les deux atomes à partir de leur distance d'équilibre, il faut fournir un travail. Ce travail augmente l'énergie potentielle du système.



Recouvrement des deux O.A.

3.2.2. Combinaison des orbitales 1s dans H₂.

L'orbitale s est de symétrie sphérique car sa valeur en un point ne dépend que de la distance de ce point au noyau.



$1s(H_A) + 1s(H_B) \rightarrow \sigma_s$: recouvrement axial (σ) LIANT (fusion des lobes)
 $1s(H_A) - 1s(H_B) \rightarrow \sigma_s^*$: recouvrement axial (σ^*) ANTILIANT (pas de fusion des lobes)

3.2.3. Diagramme des orbitales moléculaires de H₂.

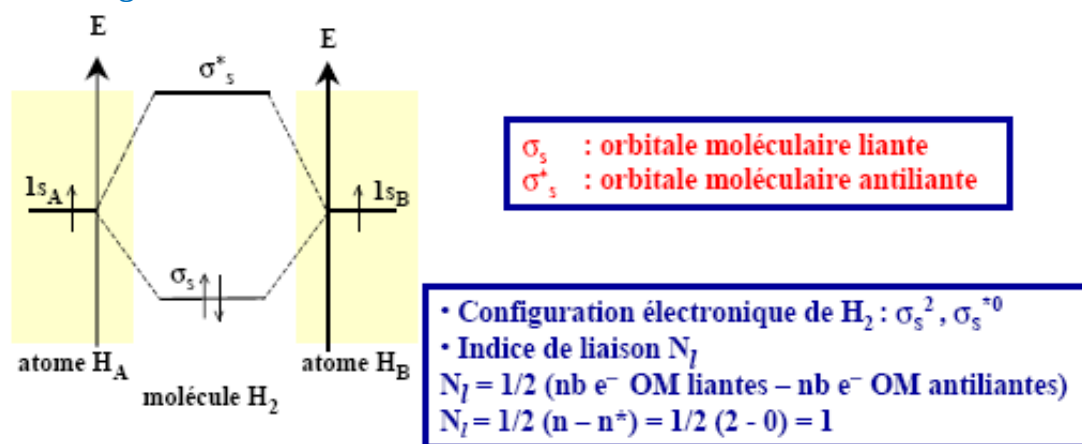


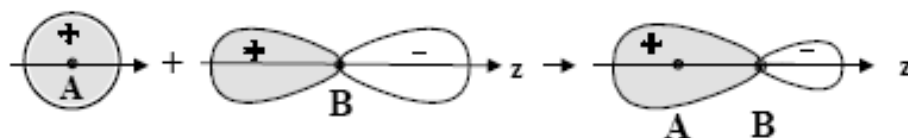
Diagramme d'énergie des O.M.

- 2 O.A. $\Rightarrow$ 2 O.M.
- Nombre des e^- dans les O.M. = nombre des e^- dans les O.A. = 2
- Les règles de Klechkowski, Hund et Pauli s'appliquent.

3.3. Combinaison des orbitales s et p.

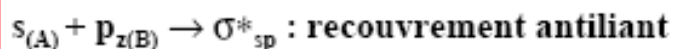
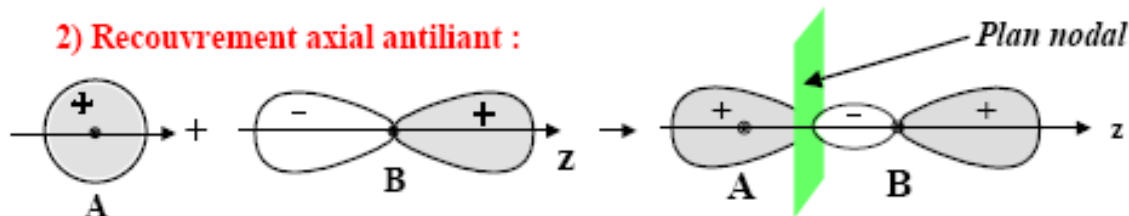
3.3.1. Recouvrement axial d'une orbitale s d'un atome A et d'une orbitale pz d'un atome B.

1) Recouvrement axial liant :

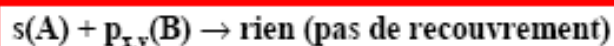


$s_{(A)} - p_{z(B)} \rightarrow \sigma_{sp}$: recouvrement liant (fusion des 2 lobes)

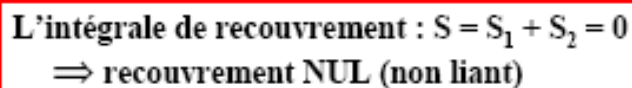
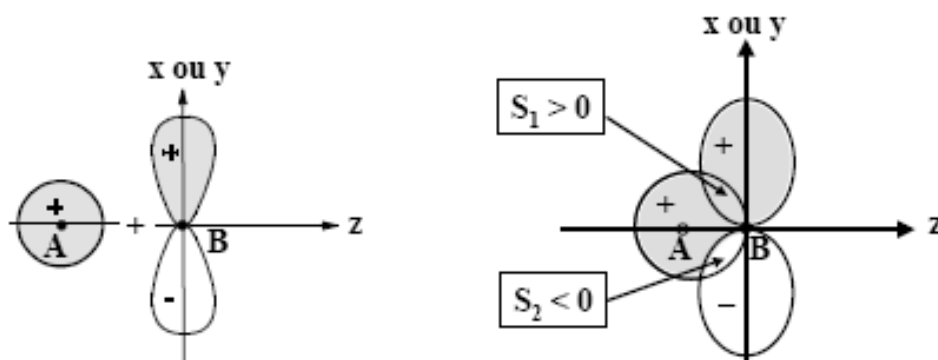
2) Recouvrement axial antiliant :



3.3.2. Recouvrement entre une orbitale s et une orbitale p_x ou p_y .



(les symétries des O.A. ne sont pas compatibles)



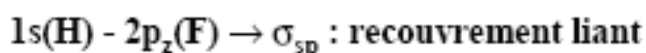
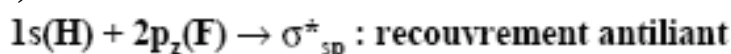
3.3.3. Application : cas du fluorure d'hydrogène HF.

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

2) Combinaisons linéaires des O.A. :

- pas de combinaison linéaire entre $1s(\text{H})$ et $2s(\text{F})$, car $\Delta E > 12 \text{ eV}$
- pas de combinaison entre $1s(\text{H})$ et $2p_x$ ou $2p_y(\text{F})$, car le recouvrement est nul ($S = 0$)
- combinaison linéaire entre $1s(\text{H})$ et $2p_z(\text{F})$
- $\Delta E = 6,4 \text{ eV}$
- recouvrement axial non nul (recouvrement possible)

3) Le nombre des O.M. = le nombre des O.A. = 2



4) Forme des O.M.

σ_{sp} et σ_{sp}^* (voir 3.3.1.)

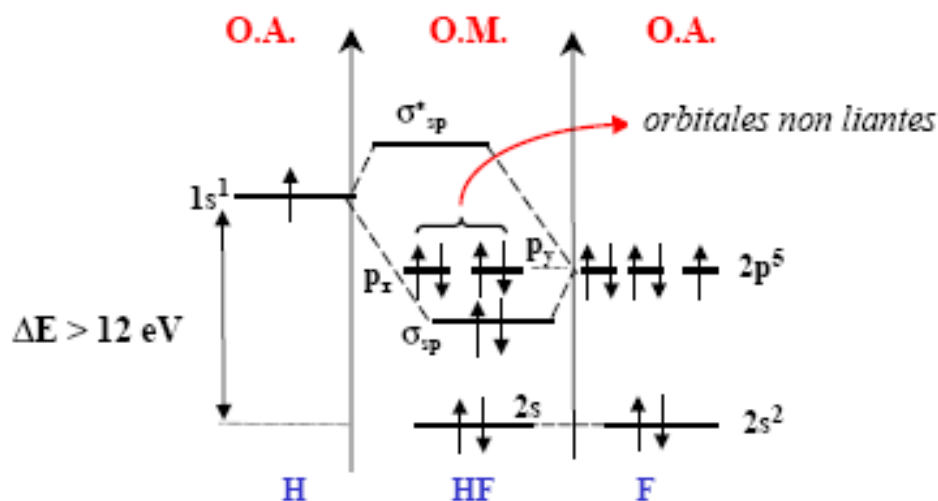
5) Diagramme d'énergie des O.M. de HF.

Données en eV :

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

$\Rightarrow$

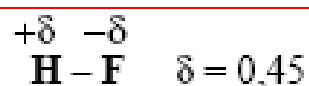
Pas de combinaison linéaire entre $1s(\text{H})$ et $2s(\text{F})$, car $\Delta E > 12 \text{ eV}$



Configuration électronique : ... / $2s^2, \sigma_{sp}^2, (p_x^2, p_y^2), \sigma_{sp}^{*0}$

$$\text{Indice de liaison } N_l = \frac{2-0}{2} = 1$$

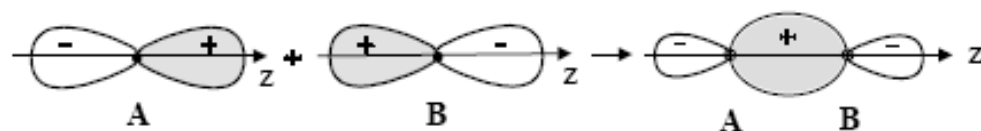
La liaison H-F est polarisée : les électrons liants sont plus proches de F que de H → liaison covalente polaire.



3.4. Combinaison des orbitales p_x, p_y, p_z .

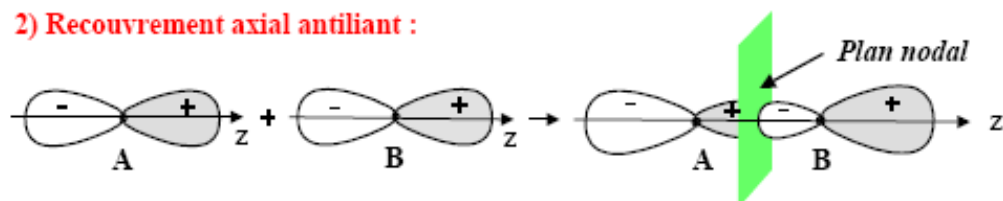
3.4.1. Recouvrement axial de deux orbitales p_z appartenant à 2 atomes A et B.

1) Recouvrement axial liant :



$p_z(A) - p_z(B) \rightarrow \sigma_z$: recouvrement axial LIANT (fusion de 2 lobes)

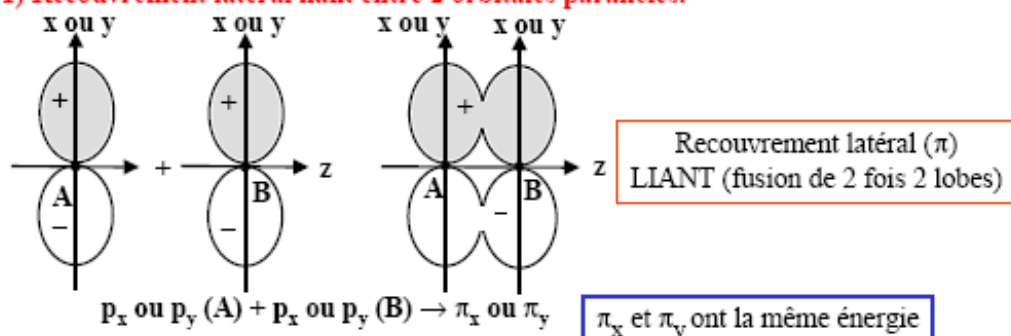
2) Recouvrement axial antiliant :



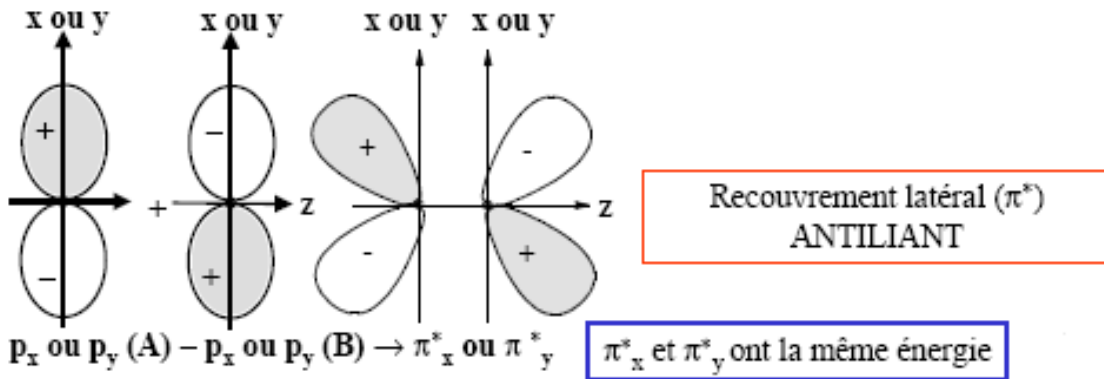
$p_z(A) + p_z(B) \rightarrow \sigma_z^*$: recouvrement axial ANTILIENT (pas de fusion de lobes)

3.4.2. Recouvrement latéral de deux orbitales p_x ou p_y appartenant à 2 atomes A et B.

1) Recouvrement latéral liant entre 2 orbitales parallèles.



2) Recouvrement latéral antiliant entre 2 orbitales parallèles.



3.5. Applications.

3.5.1. Dioxygène : O_2

- 1) On s'intéresse uniquement aux O.A. de valence des deux atomes OA et OB (ici 2s et 2p).
- 2) Données : $E_{2s}(O) = -34$ eV ; $E_{2p}(O) = -17$ eV (voir tableau en fin de paragraphe 3)
- 3) Pas de combinaison linéaire entre 2s(OA) et $2p_z$ (OB), car $E > 12$ eV
- 4) Le nombre des O.M. = le nombre des O.A. = 8

- $2s(O_A) \pm 2s(O_B) \rightarrow \sigma_s$ et σ_s^*
- $2p_x(O_A) \pm 2p_x(O_B) \rightarrow \pi_x$ et π_x^*
- $2p_y(O_A) \pm 2p_y(O_B) \rightarrow \pi_y$ et π_y^*
- $2p_z(O_A) \pm 2p_z(O_B) \rightarrow \sigma_z$ et σ_z^*

5) Forme des orbitales moléculaires :

σ_s et $\sigma_s^* \Rightarrow$ comme dans H_2 (voir 3.2.2.)

$(\pi_x$ et $\pi_y)$ et $(\pi_x^*$ et $\pi_y^*) \Rightarrow$ Recouvrement latéral liant et antiliant (voir 3.4.2.)

σ_z et $\sigma_z^* \Rightarrow$ Recouvrement axial liant et antiliant (voir 3.4.1.)

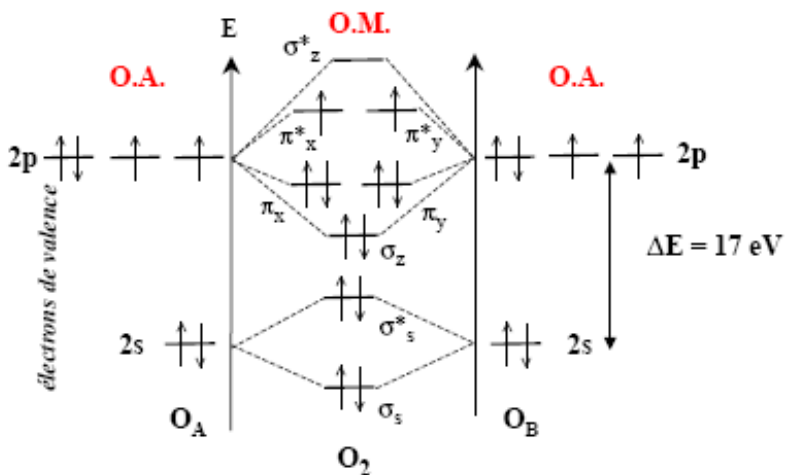
6) Ordre énergétique : $\sigma_s < \sigma_s^* < \sigma_z < \pi_x = \pi_y < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^*$

7) Diagramme d'énergie des O.M. de O_2 : Cas $\Delta E_{(2s/2p)} > 12$ eV

${}_8O : 1s^2 / 2s^2 2p^4$

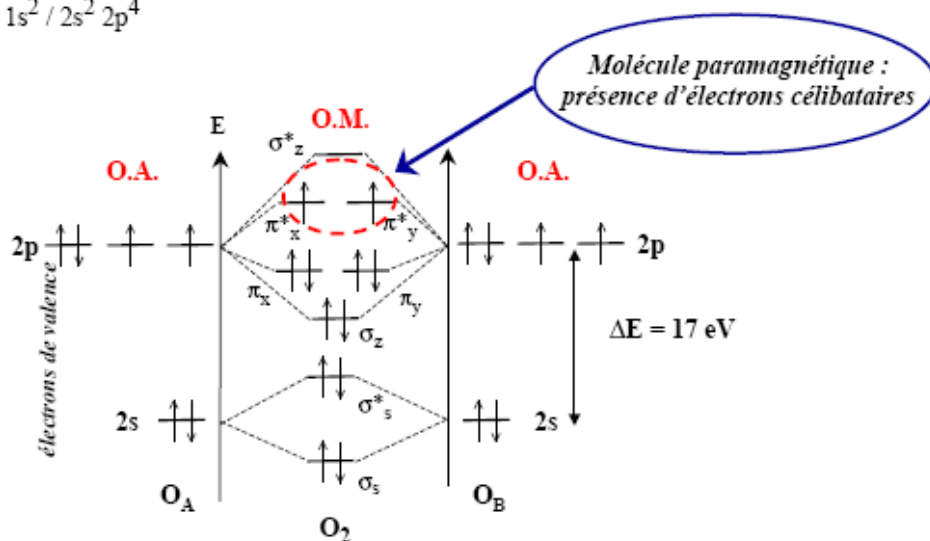
$\Delta E_{(2s/2p)} > 12$ eV : pas de recouvrement entre 2s et $2p_z$

$E(\sigma_z) < E(\pi_x, \pi_y)$



Exemple : O_2

$gO: 1s^2 / 2s^2 2p^4$



Configuration électronique de la molécule O_2 :
 $\sigma_s^2, \sigma_s^{*2}, \sigma_z^2, (\pi_x^2, \pi_y^2), (\pi_x^{*1}, \pi_y^{*1}), \sigma_z^{*0}$

Indice (ou ordre) de liaison :

$$N_l = \frac{(\text{nb électrons O.M. liantes} - \text{nb électrons O.M. antiliantes})}{2}$$

Dans O_2 l'indice de liaison est : $N_l = \frac{8 - 4}{2} = 2$

Lorsque l'indice de liaison N_l augmente :

- 1 - l'énergie de dissociation E_{diss} de la liaison augmente
- 2 - la distance interatomique (longueur de liaison) diminue

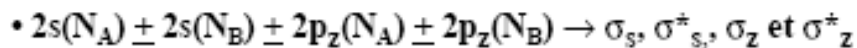
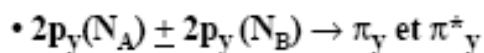
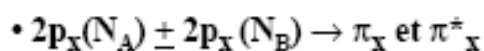
Molécule	N_l	E_{diss} (kJ.mol ⁻¹)	Longueur de liaison (Å)
F ₂	1	153	1,41
O ₂	2	494	1,21
O ₂ ⁺	2,5	652	1,12
N ₂ ⁺	2,5	853	1,12
N ₂	3	945	1,10

3.5.2. Diazote : N_2

1) On s'intéresse uniquement aux O.A. de valence (2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z) de 2 atomes d'azote.

2) Données : $E_{2s}(N) = -26 \text{ eV}$; $E_{2p}(N) = -15 \text{ eV}$. Comme la différence d'énergie ΔE entre E_{2s} et E_{2p_z} est inférieure à 12 eV , on doit aussi envisager les C.L.O.A. entre les orbitales $2s$ et $2p_z$.

3) Le nombre des O.M. = le nombre des O.A. = 8



4) L'expérience montre que l'énergie des O.M. suit l'ordre :

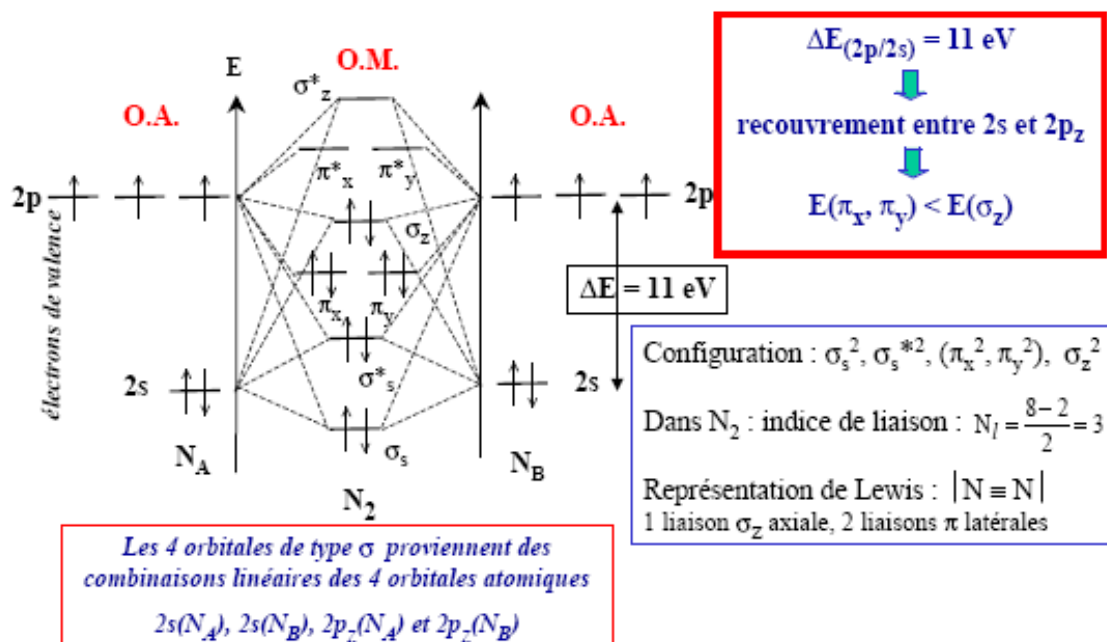
$$\sigma_s < \sigma_s^* < \pi_x = \pi_y < \sigma_z < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^*$$

5) Diagramme d'énergie des O.M. de N_2 .

Azote : $Z = 7 : 1s^2 / 2s^2 2p^3$

Données :

$$E_{2s}(N) = -26 \text{ eV} ; E_{2p}(N) = -15 \text{ eV}$$



Energie (eV) des orbitales atomiques de valence de quelques éléments

	2s	2p	3s	3p
N	-26	-15	-	-
O	-34	-17	-	-
F	-43	-20	-	-
P	-	-	-19	-11
S	-	-	-24	-12
Cl	-	-	-29	-14

Insuffisance a la théorie LCAO

La méthode LCAO ne peut pas expliquer le fait que la molécule de méthane (CH_4) a quatre liaisons CH équivalentes...

Dans cette molécule les orbitales s et p du carbone sont équivalentes, ce qui peut s'expliquer en créant des combinaisons linéaires des orbitales atomiques s et p, impliquant la promotion d'un électron 2s dans une orbitale 2p d'énergie plus élevée.

Cette dépense énergétique est compensée par un recouvrement des orbitales 'hybrides' créées avec les orbitales d'autres atomes (1s de H).

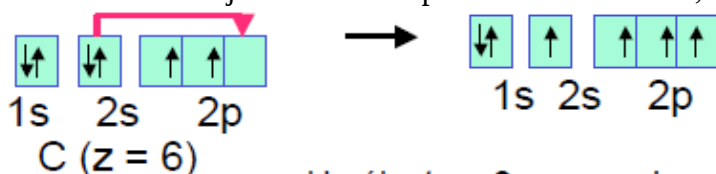
Théorie de l'hybridation des orbitales atomiques

Trois types d'OA hybrides: sp^3 (4), sp^2 (3), sp (2)

Les OA hybrides sont normalisées et orthogonales

Cas de la molécule de méthane CH_4 (tétraédrique):

le carbone met en jeu 4 électrons pour former des liens, mais.

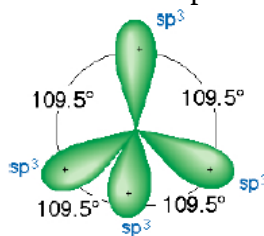


Un électron 2s passe dans OA $2p_x$ vacante.
Le carbone alors possède 4 OA avec des électrons non appariés (mais les 4 OA ne sont pas identiques (contraire à l'expérience)

Pour le carbone: chacune des 4 OA du carbone intervenant dans la formation de la molécule de CH_4 est une combinaison linéaire (ou hybridation) des OA pures 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$; notées sp^3

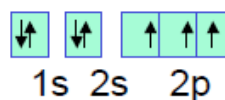
Elles sont équivalentes, possèdent $\frac{1}{4}$ de caractère s et $\frac{3}{4}$ de caractère p

Les orbitales sp^3 dans la molécule de méthane



L'azote de la molécule d'ammoniac NH_3 est aussi hybridé sp^3 :

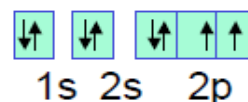
Angle H-N-H: $107,3^\circ$; une des 4 OA sp^3 est occupée par un doublet électronique non-liant



N (Z = 7)

Molécule d'eau H_2O : hybridation sp^3 de l'oxygène (angle H-O-H $104,5^\circ$);

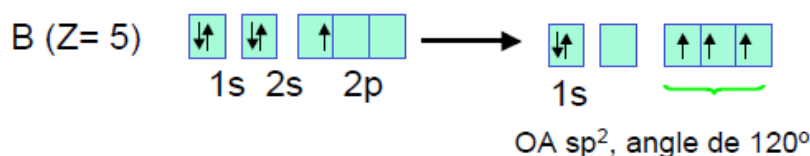
Deux OA sp^3 occupées par des doublets électroniques non liants



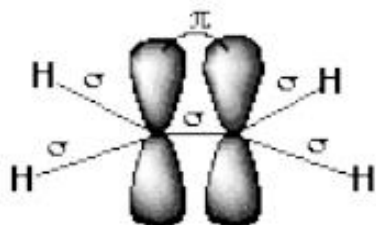
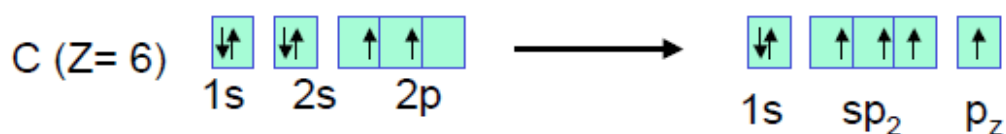
O (Z = 8)

Hybridation trigonale sp^2

Ex: BH_3

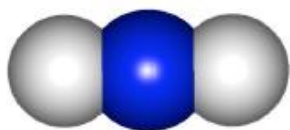
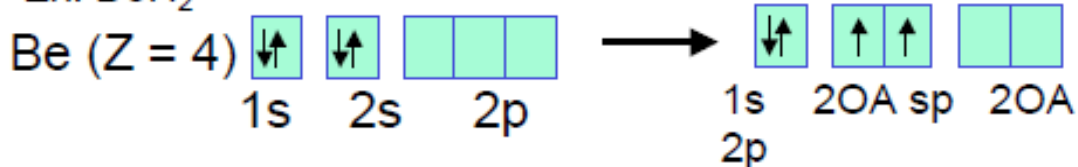


Cas de liaisons multiples: éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$



Hybridation digonale sp

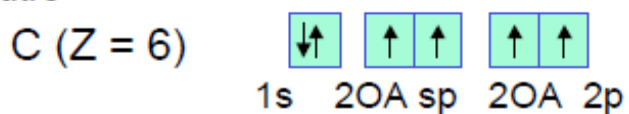
Ex: BeH_2



Formation de la molécule d'acétylène

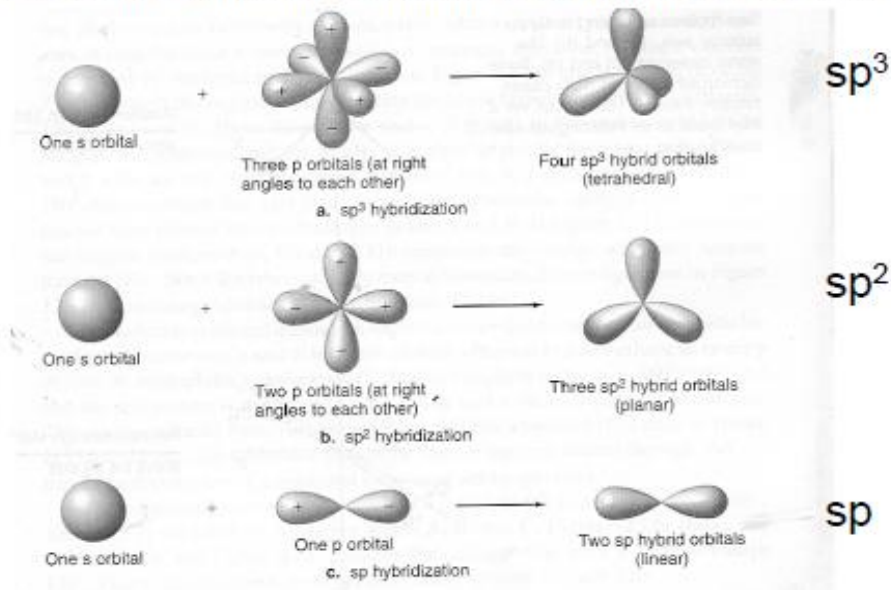
Comporte une triple liaison, linéaire

C hybride sp + 2OA p avec 1 électron non-apparié, pointant à 90° l'une de l'autre



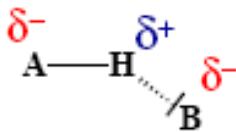
Orbitales atomiques hybrides

Les 4 OA sp^3 ont la même forme, mais des orientations différentes dans l'espace.



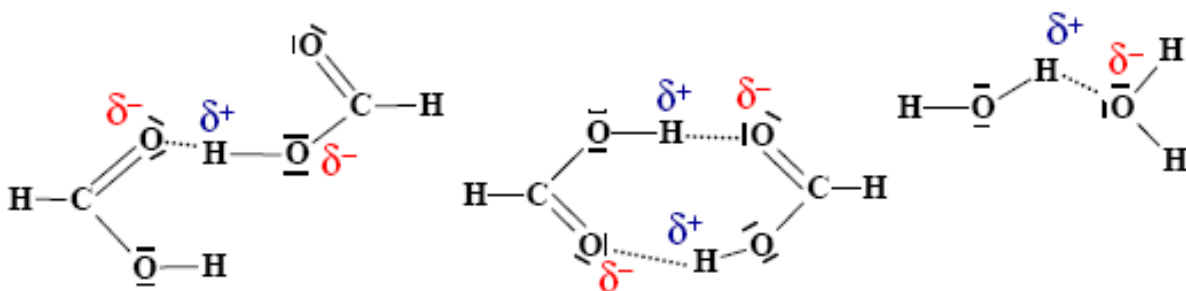
4. Interactions faibles.

4.1. Liaison Hydrogène : $E \sim 10$ à 30 kJ.mol^{-1}

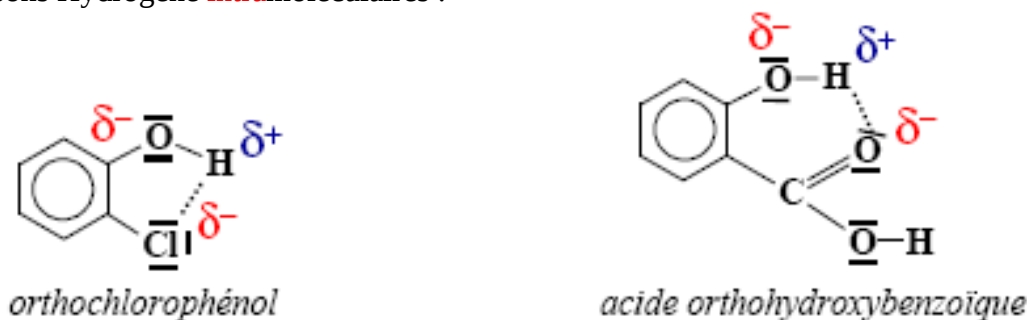


A : élément plus électronégatif que H
 B : élément électronégatif avec un doublet libre
 (halogènes ; O ; N ; etc...)

- Liaisons Hydrogène **inter**moléculaires



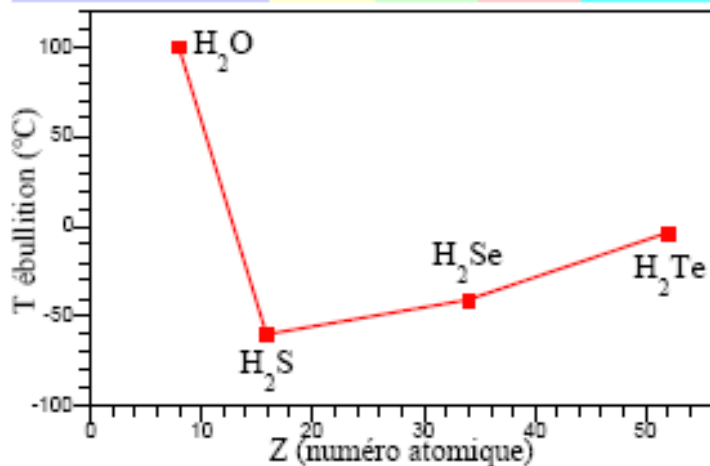
- Liaisons Hydrogène **intra**moléculaires :



Influence de la liaison Hydrogène sur les propriétés physico-chimiques :

- Augmentation de la température d'ébullition

T° d'ébullition (°C)	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
	100	- 61	- 41	- 4

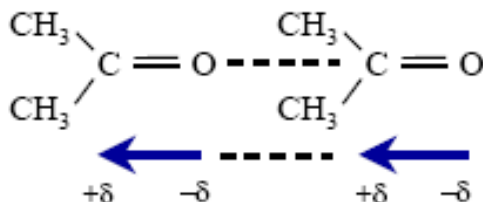
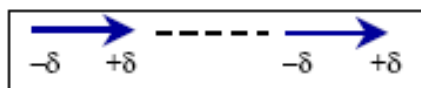


4.2. Interactions de Van der Waals : $E \sim 0$ à 20 kJ.mol^{-1} .

Trois types :

a) Interactions de Keesom (entre dipôles permanents).

- Entre deux molécules ayant un moment dipolaire permanent.



T° ébullition acétone = 56°C
 T° C₄H₁₀ (butane) = $-0,5^\circ\text{C}$
 (le butane et la propanone ont des masses molaires voisines)

b) Interactions de Debye (entre un dipôle permanent et un dipôle induit).

- Entre une molécule A qui a un moment dipolaire et une autre B, qui n'en a pas.
- La molécule B sera déformée par A → apparition d'un moment dipolaire induit



c) Interactions de London (entre un dipôle instantané et un dipôle induit).

- Ces interactions sont aussi appelées énergie de dispersion.
- Elles interviennent dans toutes les espèces polaires ou apolaires.
- Dans les espèces apolaires, bien que le moment dipolaire soit nul, les mouvements des électrons font que le barycentre des charges négatives (électrons) ne coïncide plus avec celui des charges positives (noyaux). Les interactions de London augmentent avec le numéro atomique Z, donc augmentent avec la taille des molécules.
- apparition d'un moment dipolaire instantané qui induit à son tour un dipôle sur une autre molécule (ex: Cl₂ ; Br₂).

Exemple : T° ébullition Cl₂ = -34°C < T° ébullition Br₂ = $+59^\circ\text{C}$ → gaz à T ambiante → liquide à T ambiante.