Université Mohammed V
Faculté des Sciences
Rabat

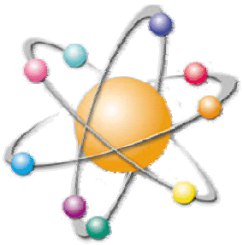
Filière SVT-S1

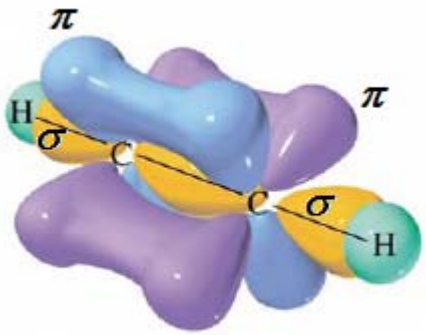
Module 6 « Chimie Générale »

COURS DE LA LIAISON CHIMIQUE ET HYBRIDATION

Dispensé aux étudiants de SVT

Elaboré par : - Sanaâ SAOIABI
- Ahmed SAOIABI





Année universitaire 2019-2020

CHAPITRE I

LA LIAISON CHIMIQUE

Introduction :

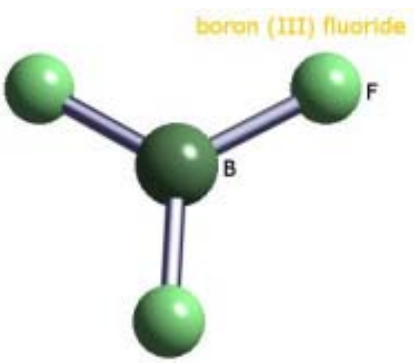
Jusqu'à présent nous avons étudié l'atome à l'état isolé. Or dans la nature, on rencontre les atomes sous forme d'assemblages, appelés **"molécules"** dans lesquelles les atomes sont liés par des liaisons chimiques.

L'existence des éléments sous forme moléculaire implique donc conformément à la loi générale de la thermodynamique, que la molécule soit un système beaucoup plus stable que les atomes qui la composent.

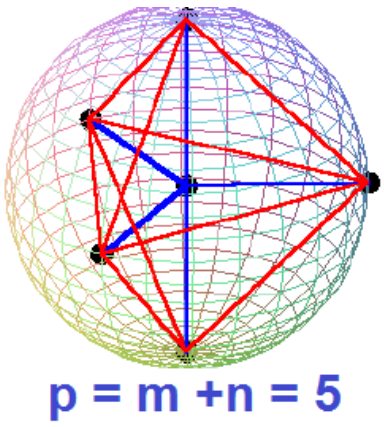
Lors de la formation des liaisons, chaque atome constituant cherchera à stabiliser énergétiquement sa couche externe en totalisant **8** électrons : ***Règle de l'Octet*** (à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium).

Règle de l'Octet : Les atomes dont le numéro atomique **Z** est supérieur à **4** ont tendance à se combiner avec d'autres atomes de façon à avoir **8 électrons** dans leur couche de valence, ce qui leur donne la même configuration électronique qu'un **gaz rare**. La règle est applicable aux éléments du groupe principal (***Blocs s et p du tableau périodique***). Elle est utile en particulier pour les **non métaux** tels que le carbone, l'azote, l'oxygène et les halogènes ainsi que les métaux alcalins et alcalino-terreux.

Dans certains cas, cette règle de l'Octet n'est pas vérifiée (Ex. BF_3, PCl_5).



BF_3 : Molécule plane.



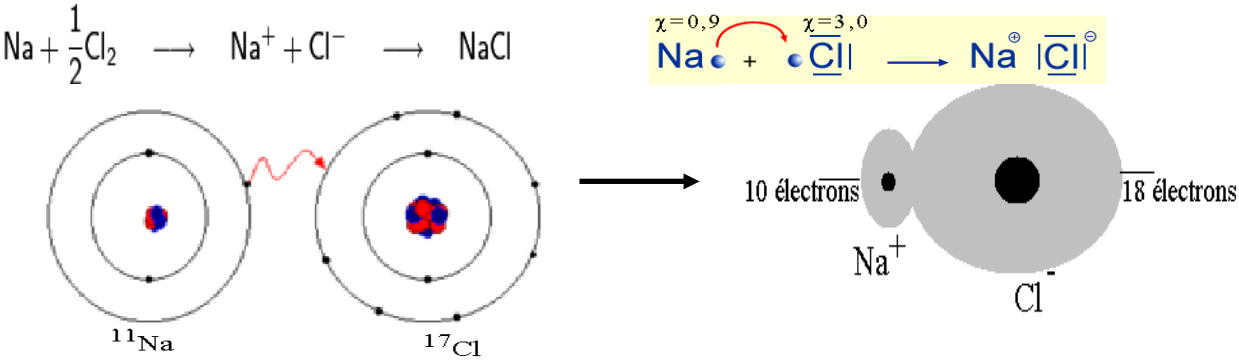
PCl_5 : Pyramide à base triangulaire

Les différents types de liaisons chimiques sont :

- **Liaison covalente** (si $\chi_A = \chi_B$ => A-B est une liaison covalente pure, Ex. F_2).
- **Liaison ionique** (si $\chi_A >> \chi_B$ => A-B est une liaison ionique pure, Ex. NaCl).

Exemple de NaCl :

Le chlore, étant plus électronégatif que le sodium, attire l'électron de valence du **Na** et devient **Cl^-**. Par conséquent, **Na** perd un électron et devient ainsi l'ion **Na^+** afin de réaliser également l'octet périphérique. Les ions Na^+ et Cl^-, ainsi formés, étant de signes contraires, ***s'attirent mutuellement par attraction électrostatique et forment une liaison ionique.***



I-1- La liaison covalente :

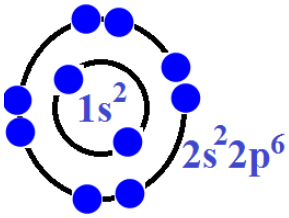
En 1916, **Lewis** explique la formation de la molécule **H_2** par l'établissement d'une liaison covalente consécutive ***à la mise en commun d'un doublet électronique entre les deux atomes d'Hydrogène***. Ce doublet électronique est partagé équitablement entre les deux atomes. Ainsi, chacun d'eux se stabilisera par acquisition de la structure électronique de l'hélium.

H. + .H → H..H ou H-H

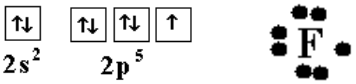
I-1-1- Liaison covalente simple :

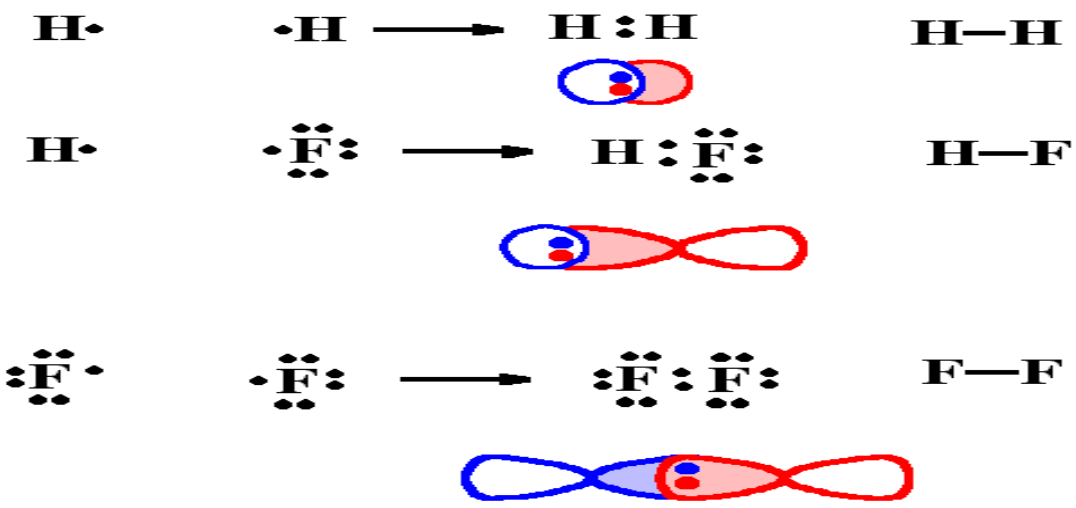
Les éléments électronégatifs comme les halogènes, qui sont dans l'impossibilité de céder un électron, atteindront la configuration du gaz rare qui les suit dans le tableau

périodique par mise en commun d'un électron de valence.

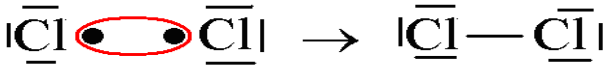


F(Z=9) : $2s^2 2p^5$



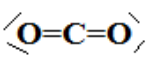


Cl + Cl → Cl–Cl ou Cl_2



I-1-2- Liaison covalente multiple

Dans certains cas, les atomes mettent entre eux plus d'un doublet électronique et peuvent ainsi former **une double** ou **une triple liaison** :

Ex : **O_2 :** **O + O →** 

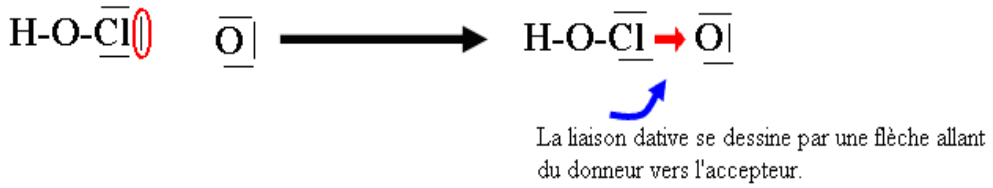
N_2 : **N + N → N≡N**

I-1-3- Liaison covalente dative ou de coordinence

Dans ce cas le doublet de la liaison est fourni par l'un des atomes (Ex. A) appelé donneur **A→B**. La liaison de coordinence a toutes les caractéristiques d'une liaison covalente et elle est représentée par une flèche partant du donneur vers l'accepteur.

L'atome qui joue le rôle de donneur de doublet électronique se comporte comme une base de LEWIS, tandis que celui qui se comporte comme accepteur s'appelle acide de LEWIS.

Ex : Les molécules **$HClO_2$**, **H_2SO_4** et **NH_4^+**.



Aussi pour donner une explication théorique à la formation d'une liaison covalente, il faut faire appel au ***modèle probabilistique*** de l'atome résultant du comportement ondulatoire de l'électron.

En effet l'établissement d'une liaison covalente entre deux atomes est consécutif à une diminution de l'énergie totale des deux atomes.

L'énergie d'un atome étant une valeur propre de l'équation de Schrödinger, nous pouvons penser que celle-ci peut décrire le mouvement ondulatoire des électrons appartenant à une molécule.

I-2- Orbitales moléculaires

Nous avons vu que dans l'atome, chaque électron est décrit par une orbitale atomique. Dans la molécule, chaque électron sera décrit par une fonction d'onde qui est une orbitale moléculaire et qui a la même signification physique que l'orbitale atomique.

Définition : ***Une orbitale moléculaire est une surface pour laquelle la probabilité de présence d'un électron appartenant à la molécule est constante.***

Il existe plusieurs méthodes d'approximation qui conduisent aux orbitales moléculaires. Parmi ces méthodes, nous choisirons la ***méthode générale LCAO*** (initiales de Linear Combinaisons of Atomic Orbitals ou Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques).

Pour que l'illustration de cette méthode soit parfaite, nous utiliserons la plus simple des molécules : ***l'ion moléculaire H_2^+*.**

I-3- Traitement de l'ion moléculaire H_2^+ par la LCAO

Description de la méthode :

On considère dans un premier temps le système H_2^+, dans lequel les deux noyaux H_A et H_B sont éloignés à une distance « r » infinie. Cela ne correspond pas à la réalité mais on connaît la description exacte dans cet état limite.

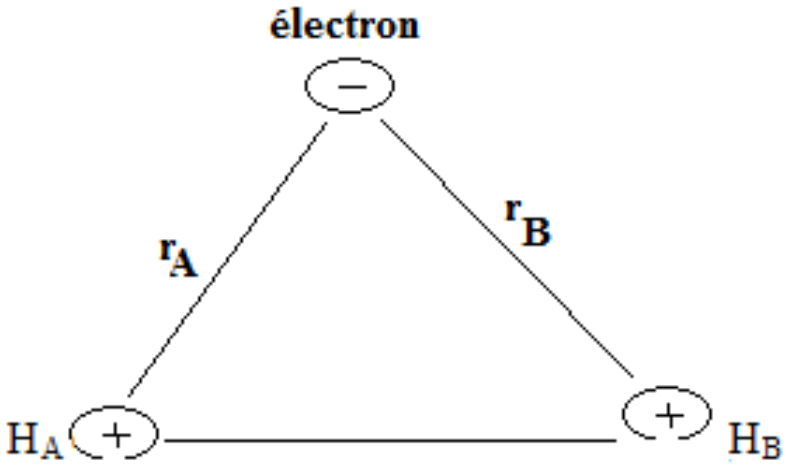
Le système peut être décrit par un atome d'hydrogène H et un proton H^+ sans interaction.

H_A (e-) ——∞—— H_B ou H_A ——∞—— H_B (e-)

Atome Ψ_A **Proton B** **Proton A** **Atome Ψ_B**

ψ_A ou $1s_A$ ψ_B ou $1s_B$

Soit $\psi_A = N.e^{-\frac{r_A}{a_0}}$ ou $\psi_B = N.e^{-\frac{r_B}{a_0}}$



Système mono-électronique : ion moléculaire H_2^+

- Lorsque l'électron se trouve au ***voisinage du noyau*** H_A, l'influence de l'autre noyau H_B est négligeable et l'électron est décrit sensiblement par **l'OA ψ_A** c'est à dire que **l'O.M** qui décrit l'électron dans H_2^+ sera approximativement **l'O.A ψ_A**.

- Lorsque l'électron se trouve au ***voisinage du noyau*** H_B, l'influence de l'autre noyau H_A est négligeable et l'électron est décrit sensiblement par **l'OA** ψ_B, c'est à dire que **l'O.M** qui décrit l'électron dans H_2^+ sera approximativement **l'O.A** ψ_B.

=>Nous avons donc ***deux solutions approchées*** ψ_A et ψ_B susceptibles de décrire le mouvement de l'unique électron de H_2^+. Ces orbitales atomiques de l'hydrogène pourront servir de base pour la construction des orbitales moléculaires.

=>En effet la ***combinaison linéaire de ces deux solutions approchées*** constitue ***une solution approchée plus générale*** dont la forme est:

$$\Phi = a_1 \psi_A + a_2 \psi_B$$

Avec ψ_A et ψ_B les orbitales atomiques des atomes **A** et **B**.

Φ est une orbitale moléculaire qui est la combinaison linéaire des OA ψ_A et ψ_B.

a_1 et a_2 sont des coefficients qui n'ont pas de signification physique et qu'il faudrait ajuster de manière à obtenir l'énergie la plus proche de l'expérimentale.

Par contre a_1^2 et a_2^2 indiquent la probabilité pour que l'électron de l'ion H_2^+ soit décrit par ψ_A et ψ_B.

Les deux noyaux étant identiques, on en déduit : $a_1^2 = a_2^2$ soit $a_1 = \pm a_2$

Ainsi la combinaison linéaire $\Phi = a_1 \psi_A + a_2 \psi_B$ nous montre qu'il y aura deux types de solutions:

On note Φ_1 et Φ_2 les deux solutions :

$$\Phi_1 = \Phi_+ = a_1(\psi_A + \psi_B) = a_1(1s_A + 1s_B) \quad \textbf{(équation 1)}$$

$$\Phi_2 = \Phi_- = a_1(\psi_A - \psi_B) = a_1(1s_A - 1s_B) \quad \textbf{(équation 2)}$$

Φ_1 et Φ_2 sont les fonctions d'onde moléculaires obtenues par combinaison linéaire d'orbitales atomiques $1s_A$ et $1s_B$.

Si nous permutons les atomes A et B :

=> Φ_1 ne change pas de signe, elle est dite symétrique et est notée Φ_S.

=> Φ_2 change de signe, elle est dite antisymétrique et notée Φ_A.

I-3-1- Calcul du coefficient a_1 dans l'équation 1

On sait que les O.A ψ_A et ψ_B sont ***normées***, de même les O.M Φ_1 et Φ_2 sont aussi ***normées*** :

$$\int_{v=\infty} \Phi_1^2 dv = 1 = \int_{\infty} a_1^2(\psi_A + \psi_B)dv = a_1^2\left[\int \psi_A^2 dv + \int \psi_B^2 dv + 2\int (\psi_A.\psi_B)dv\right] = 1$$

On pose : $S = \int (\psi_A.\psi_B)dv$

S : c'est l'intégrale de recouvrement, qui dépend de la distance entre les noyaux.

Avec :

* S = 0 pour r = infini.

* S = 1 pour r = 1.

Le calcul conduit à : $a_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$

De la même manière, la condition de normalisation de Φ_B conduit à : $a_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$

On peut écrire :

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\psi_A + \psi_B) \qquad \Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\psi_A - \psi_B)$$

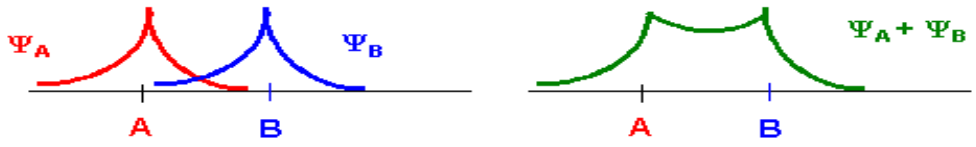
A partir des O.M Φ_1 et Φ_2 et l'équation de Schrödinger $H\Phi = E.\Phi$, on peut calculer l'énergie associée à chacune de ces deux O.M.

$\Phi_S = \Phi_1 \longrightarrow E_1$ et $\Phi_A = \Phi_2 \longrightarrow E_2$

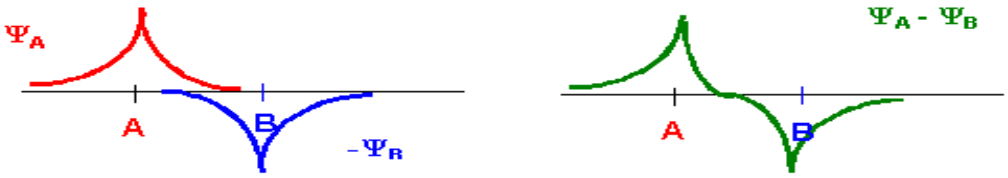
Ces énergies E_1 et E_2 dépendent de la distance internucléaire « **r** ».

On peut alors **représenter Φ_S, Φ_A** et l'évolution de **E_1** et **E_2** en fonction de « **r** ».

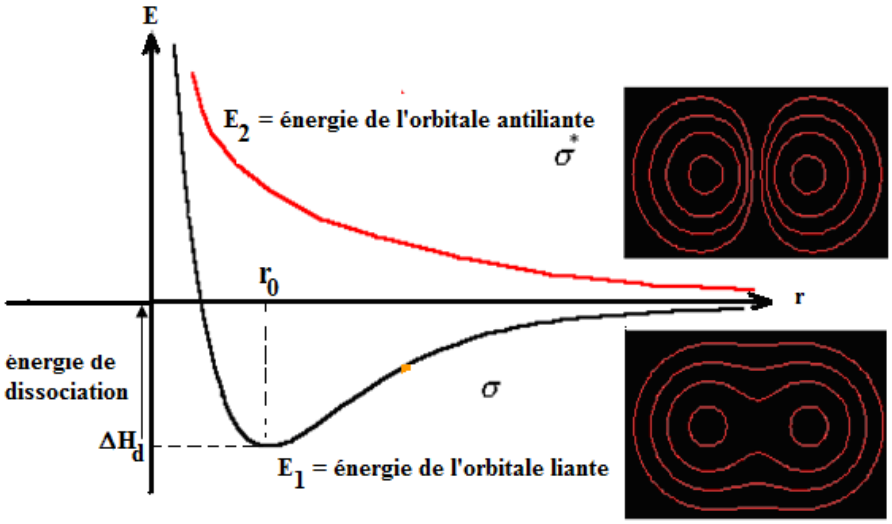
I-3-1- Représentations graphiques de Φ_S et Φ_A



Formation de l'orbitale moléculaire liante



Formation de l'orbitale moléculaire anti-liante



Variation des énergies E_1 et E_2 avec la distances internucléaire « r »

E_1 passe par un minimum pour une certaine distance **r_0** qui correspond à la stabilité de l'ion moléculaire **H_2^+**.

=> **$\Phi_1 = \Phi_S$** correspond à une densité électronique élevée entre les deux noyaux.

=> L'orbitale moléculaire formée est dite **Liante** et correspond à ***un minimum d'énergie et un maximum de stabilité.***

Par contre, **E_2** est toujours supérieure à **E_1** et ne présente pas de minimum.

=> **$\Phi_2 = \Phi_A$** correspond à une densité électronique faible entre les deux noyaux et

même cette ***densité s'annule*** dans une région de l'espace située entre les deux noyaux.

=>La liaison n'est pas assurée par l'électron et l'orbitale moléculaire est dite antitiante.

Notation :

L'orbitale moléculaire Φ_1 est une orbitale **σ liante** : σ^l.

L'orbitale moléculaire Φ_2 est une orbitale **σ antiliante** : σ^*.

L' OM est dite de type **σ** car l'axe des noyaux assure la symétrie de révolution de cette molécule (recouvrement axial).

Ces deux **O.M σ** construites à partir d'**O.A** de type « **s** » sont notées σ^l et σ^*.

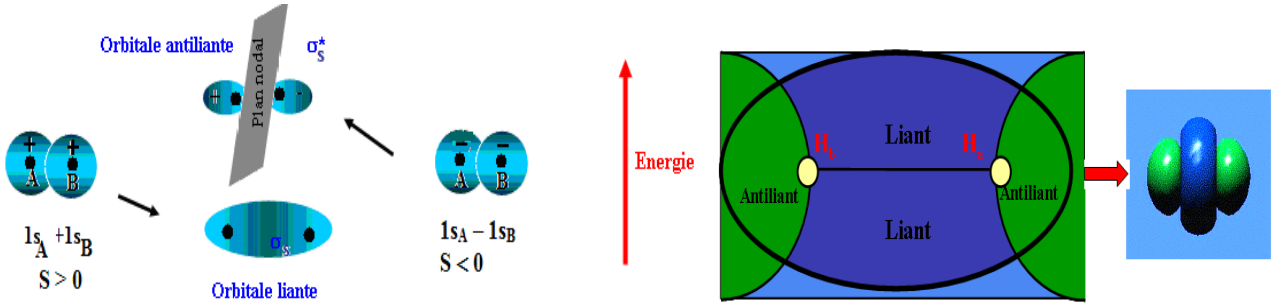
Conclusion : ***les orbitales moléculaires se forment après une nouvelle redistribution des densités électroniques. Leur formation n'implique pas forcément la formation d'une liaison.***

I-4- Méthode approximative de construction d'OM (La LCAO-MO)

Si nous considérons la forme des orbitales moléculaires de H_2^+, nous pouvons obtenir pratiquement le même résultat en rapprochant simplement les deux atomes d'**H** dans leur état fondamental, ce qui revient à fondre leurs orbitales atomiques.

=> L'**OM liante** correspond à une ***interpénétration des nuages électroniques (recouvrement ou chevauchement* des OA**).

=> Par contre pour l'**OM antitiante**, les nuages électroniques semblent s'être repoussés vers l'extérieur, le recouvrement ne se fait pas et la liaison ne s'établit pas.



Conclusion :

Pour que les deux orbitales atomiques ψ_A et ψ_B puissent se recouvrir, il faut que : *La combinaison linéaire de deux O.A de même énergie conduit à la formation de deux O.M : l'une liante σ d'énergie faible et l'autre antiliante σ^* d'énergie supérieure.*

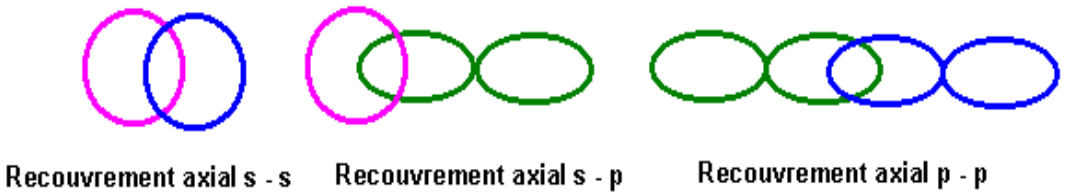
L'O.M σ^* présente un plan nodal qui est le plan médiateur de l'axe joignant les deux noyaux H_A et H_B.

La densité électronique Φ_2^2 est nulle dans ce plan, par contre pour l'O.M σ, la densité électronique Φ_1^2 a une valeur importante dans ce plan :

- leurs énergies soient voisines,
- elles aient même symétrie par rapport à l'axe de la molécule.

N.B : Les orbitales **p** ou **d**, comme les orbitales **s** sont susceptibles former des orbitales moléculaires.

Les orbitales σ s'obtiennent par recouvrement axial de deux orbitales atomiques et présentent la symétrie cylindrique de révolution autour de l'axe de la molécule.

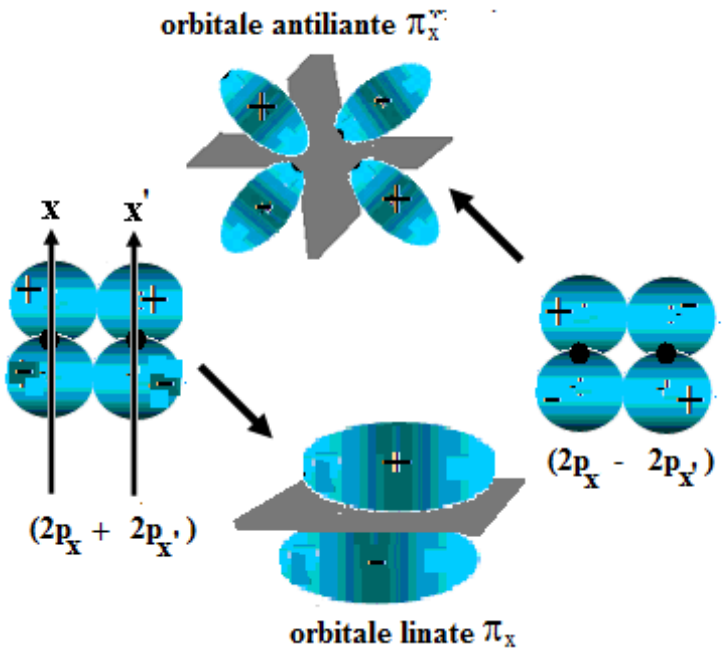


N.B: La liaison est d'autant plus stable que le recouvrement ou l'interpénétration des orbitales atomiques est plus important.

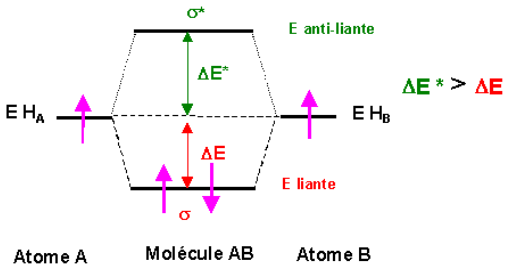
Ainsi, le recouvrement axial de 2 orbitales p donnera une liaison beaucoup plus stable que le recouvrement de 2 orbitales atomiques s.

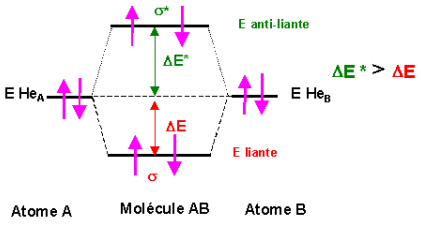
=>L'OM $\sigma_{p\text{-}p}$ est plus stable que $\sigma_{s\text{-}p}$ qui est plus stable que $\sigma_{s\text{-}s}$.

Les orbitales π s'obtiennent par recouvrement latéral de deux orbitales p. Elles ne présentent plus la symétrie cylindrique de révolution mais elles possèdent un ***plan nodal*** qui contient l'axe de la molécule (un plan nodal est un plan où Φ et $|\Phi|^2$ sont nuls)



I-5- Diagramme énergétique





- L'O.M liante est d'énergie inférieure à celles des O.A dont elle dérive, alors que l'O.M Antiliante leur est supérieure en énergie.

-L'O.M non liante garde la même énergie que les O.A de départ.

NB: ***D'une manière générale, le nombre d'orbitales moléculaires qui se forment est égal au nombre initial d'orbitales atomiques se recouvrant.***

I-6- Règles de remplissage des orbitales moléculaires

Les règles de remplissage pour les O.M sont les mêmes que celles des O.A (principe de stabilité, principe de Pauli et règle de Hund).

⇨Le remplissage s'opère selon l'ordre croissant des énergies suivant :

$$\sigma_{1s}^2 - \sigma_{1s}^{*2} - \sigma_{2s}^2 - \sigma_{2s}^{*2} - \sigma_{2pz}^2 - \pi_{2px}^2 = \pi_{2py}^2 - \pi_{2px}^{*2} = \pi_{2py}^{*2} - \sigma_{2pz}^{*2}$$

Remarque :

Dans le cas d'une interaction sp (*l'interaction sp est due au mélange des orbitales 2s et 2p lorsqu'elles sont d'énergies voisines*), les niveaux σ_{2pz} - $\pi_{2px} = \pi_{2py}$ sont inversés ($E\sigma_{2pz}$ **sera inferieure à** $E\pi_{2px} = \pi_{2py}$) et ce pour les molécules A_2 dont l'élément A a un numéro atomique inférieur ou égal à 7 (**ex** : cas de l'azote N dont Z=7).

=>L'ordre de niveaux d'énergie :

$$\sigma_{1s}^2 - \sigma_{1s}^{*2} - \sigma_{2s}^2 - \sigma_{2s}^{*2} - \pi_{2px}^2 = \pi_{2py}^2 - \sigma_{2pz}^2 - \pi_{2px}^{*2} = \pi_{2py}^{*2} - \sigma_{2pz}^{*2}$$

I-7- Caractéristiques de la liaison covalente

On définit pour chaque liaison chimique les grandeurs suivantes :

I-7-1- Nombre ou Indice de liaison (i)

Par analogie avec la représentation de Lewis, une liaison correspond à deux électrons (formée par deux électrons). On définit ainsi le nombre de liaison par la relation :

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

Avec :

n : est le nombre d'électrons situés dans les O.M liantes

n*: est le nombre d'électrons situés dans les O.M antiliantes.

I-7-2- Longueur de liaison (l)

C'est la distance internucléaire d'équilibre. La longueur « **l** » est d'autant plus courte que le nombre de liaison est grand.

I-7-3- Energie de dissociation ΔH_d

C'est l'énergie qu'il faut fournir à la molécule à l'état gazeux pour la dissocier en atomes à l'état gazeux. Plus l'énergie de liaison (ou de formation de la liaison) est grande en valeur absolue plus la liaison est forte, c'est-à-dire que ΔH_d augmente avec le nombre de liaison (**i**).

I-8- Quelques exemples de molécules ou ions moléculaires

On va généraliser l'étude de l'ion moléculaire H_2^+ aux molécules ou ions moléculaires constitués par les éléments de la 1ère période.

a) H_2^+ :

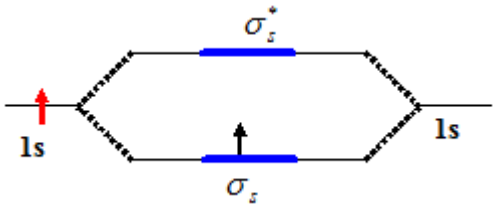
- Structure électronique de H_2^+ est $(\sigma_s)^1$

- Nombre de liaison $i = \frac{1}{2}(n - n^*) = 1 - 0 = \frac{1}{2}$

- Longueur de liaison l = 1,06 Å

Energie de dissociation $-\Delta H_d$=256 kJ/mol

$$H_2^+ \xrightarrow{\Delta H_d = 256\ \text{kJ/mol}} H^+ + H$$



b) H_2

-Structure électronique de H_2 est $(\sigma_s)^2$

-Nombre de liaison :

$$i = \frac{1}{2}(n - n^*) = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1$$

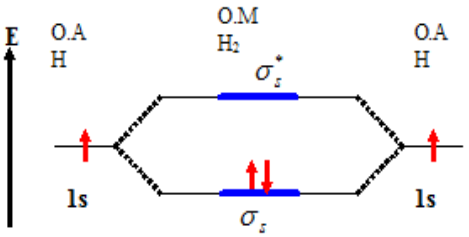
-Longueur de liaison l = 0,74 Å

-Energie de dissociation $-\Delta H_d$=432 kJ/mol

Remarque : l (H_2) <l(H_2^+) par conséquent

ΔH_d (H_2) >ΔH_d (H_2^+)

-Représentation de Lewis : **H-H**



c) He_2^+

–Structure électronique de He_2^+est

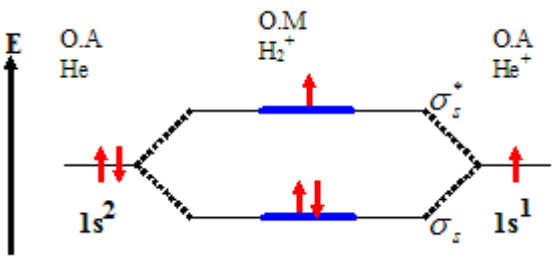
$(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^1$

-Nombre de liaison

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

-Longueur de liaison l = 1,08 Å

-Energie de dissociation ΔH_d=-251 kJ/mol



Remarque : est ce que **He_2** existe ?

Structure électronique de He_2 est $(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2$

Nombre de liaison $i = \frac{1}{2}(n - n^*) = \frac{1}{2}(2 - 2) = 0$ donc cette molécule n'existe pas. Ainsi, l'hélium He, premier gaz non diatomique, mais il est monoatomique.

Conclusion : un édifice est d'autant ***plus stable*** que la différence **(n-n*)** entre le nombre d'électrons liants et antiliants est ***plus grande***.

I-9- Molécules diatomiques homonucléaire type A_2

On va considérer les molécules de type A_2 constituées des éléments de la 2ème période du tableau périodique.

-Les O.A, qui interviennent dans la formation des O.M, sont les O.A de valence.

Atome A : $2s_A$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$

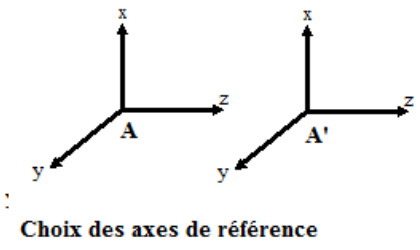
Atome A': $2s_{A'}$, $2p_{x'}$, $2p_{y'}$, $2p_{z'}$

-Les O.A qui peuvent se recouvrir sont celles qui possèdent les mêmes éléments de symétrie et qui ont la même énergie (ou des énergies voisines).

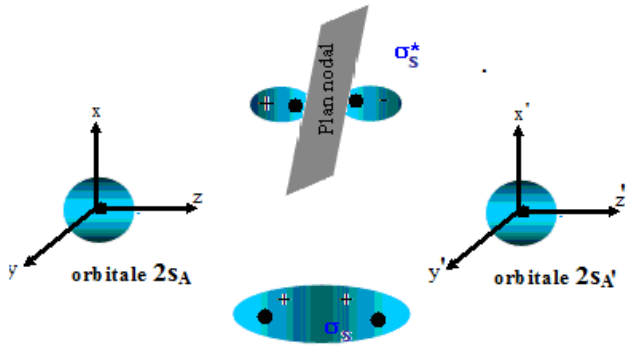
- Les O.M obtenues par recouvrements des O.A sont de deux types :

I-9-1- Les orbitales moléculaires σ

Dans le cas des OM **σ**, le recouvrement des O.A est axial :



Choix des axes de référence

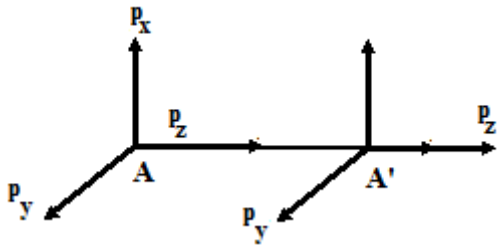


orbitales liante et antiliiante: représentation en coordonnées sphériques de la partie aungulaire

Les deux orbitales atomiques **$2s_A$** et **$2s_{A'}$** admettent l'axe des noyaux **A-A'** comme axe de symétrie. Elles vont se recouvrir axialement, on obtient ainsi une **O.M** liante **σ_s** et une **O.M** antiliante **σ_s^***

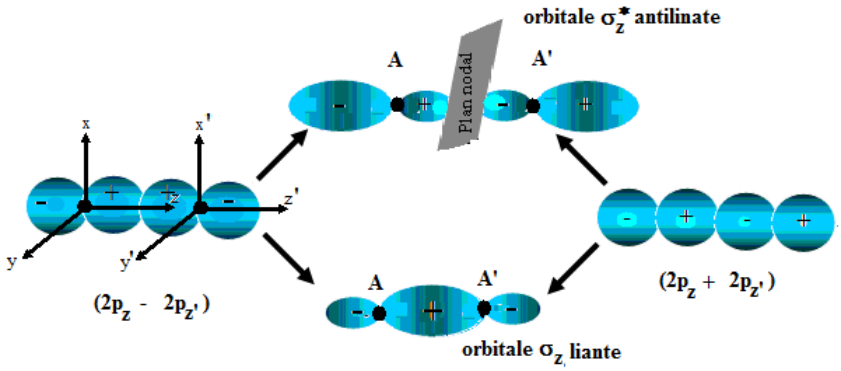
$$\sigma_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(2s_A + 2s_{A'}) \quad \text{et} \quad \sigma_s^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(2s_A - 2s_{A'})$$

Comme dans le cas des orbitales s, le recouvrement des deux **O.A $2p_{zA}$** et **$2p_{zA'}$** doit se faire suivant l'axe des z (en supposant que le rapprochement des noyaux des atomes A et A' se fait selon cet axe des z).



Le recouvrement axial des deux **O.A $2p_{zA}$** et **$2p_{zA'}$** conduit aussi à **deux O.M**, l'une liante **σ_z** et l'autre antiliante σ_z^* (avec $\sigma_{2pz} = \sigma_z$).

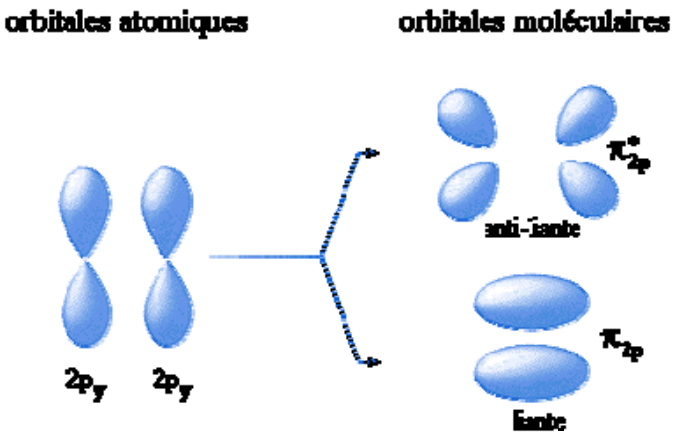
$$\sigma_z = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_z - 2p_{z'}) \qquad \text{et} \qquad \sigma_z^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_z + 2p_{z'})$$

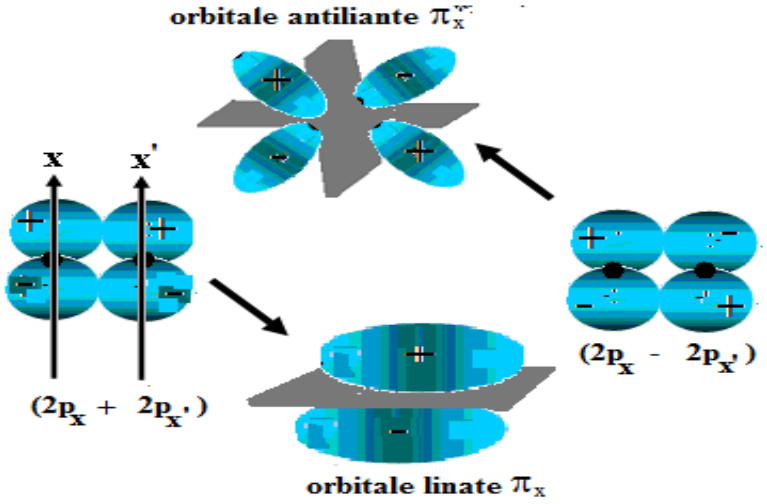


I-9-2- Les orbitales moléculaires π

Les **O.A $2p_{xA}$** et **$2p_{xA'}$**, des deux atomes **A** et **A'** ont leurs axes de symétrie parallèles. Elles peuvent se recouvrir latéralement pour donner naissance à **deux O.M de type π** : l'une liante π_x et l'autre antiliante π_x^*.

Ou

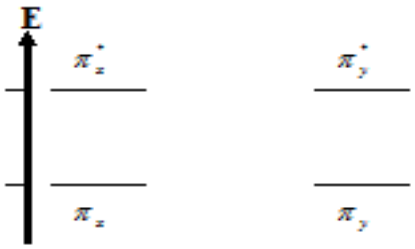




$$\pi_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_x + 2p_{x'}) \qquad \text{et} \qquad \pi_x^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_x - 2p_{x'})$$

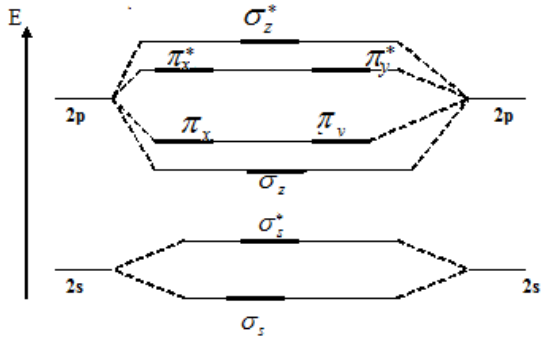
De même, les **O.A $2p_{yA}$** et **$2p_{yA'}$**, des deux atomes A et A' ont leurs axes de symétrie parallèles. Elles se recouvrent donc latéralement pour donner **deux O.M de type π** : l'une liante π_y[l] et l'autre antiliante π_y*.

Remarque : les O.M π_x et π_y ont même niveau d'énergie. Aussi, l'énergie de l'O.M antiliante π_x^* est identique à celle de l'OM antiliante π_y^*.



I-9-3- Diagramme énergétique des O.M

A partir de 8 O.A, on construit 8 O.M : 4 O.M liantes et 4 autres O.M antiliantes.



Diagrammes des O.M

NB : Ce diagramme n'est valable que si la différence entre les énergies des O.A 2s et 2p est importante c'est à dire l'interaction s-p est négligeable.

I-9-4- Exemples de diagrammes énergetiques de quelques molécules

a)Molécule F_2 :

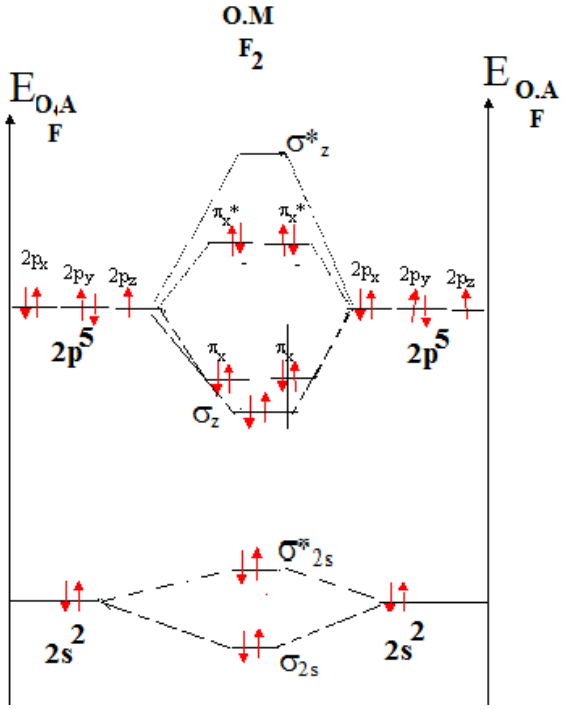
La structure électronique de F(Z=9) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$

Seuls les électrons de valence interviennent dans la formation des liaisons chimiques.

$$2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^2\ 2p_z^1$$

Dans la molécule **F_2**, on a 2x 7 = 14 électrons à placer dans les O.M.

Diagramme énergique de F_2 :



Structure électronique de **F_2** :

$$\sigma_{2s}^2 - \sigma_{2s}^{*2} - \sigma_{2pz}^2 - (\pi_{2px}^2 = \pi_{2py}^2) - (\pi_{2px}^{*2} = \pi_{2py}^{*2})$$

ou $$\sigma_{2s}^2 - \sigma_{2s}^{*2} - \sigma_z^2 - (\pi_x^2 = \pi_y^2) - (\pi_x^{*2} = \pi_y^{*2})$$

Nombre de liaison $$i = \frac{1}{2}(n - n^*) = \frac{1}{2}(8-6) = 1$$

Représentation de Lewis de **F_2** :

F — F
σ

b) Molécule O_2 :

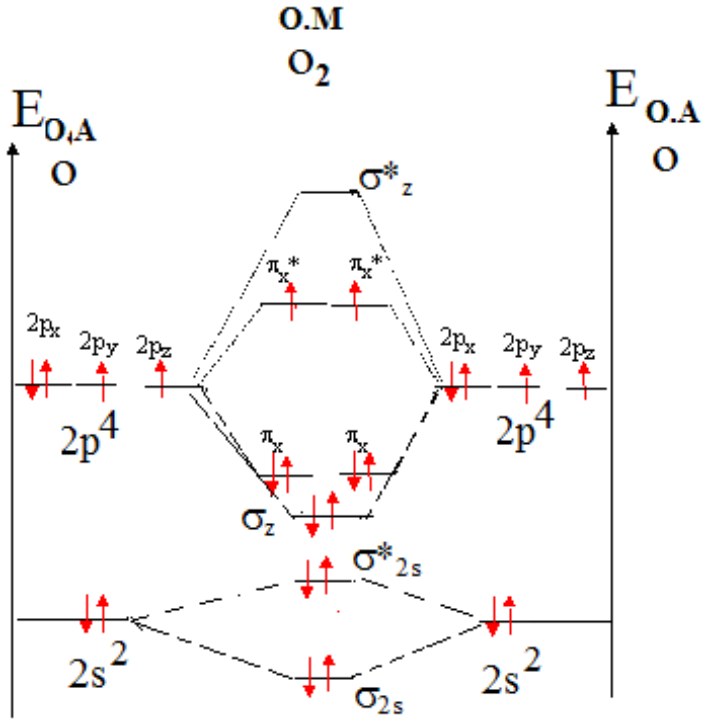
la structure électronique de O(Z=8) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$

Seuls les électrons de valence interviennent dans la formation de la liaison chimique :

$$2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^1\ 2p_z^1$$

Dans la molécule **O_2**, on a **2 x 6 = 12** électrons à placer dans les O.M.

Diagramme énergétique de la molécule O_2 :

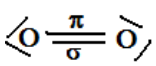


Structure électronique de la molécule **O_2** :

$$(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_x^2=\pi_y^2)(\pi_x^{*1}=\pi_y^{*1})$$

Nombre de liaison : $i=\frac{1}{2}(n-n^*)=\frac{1}{2}(8-4)=2$

Représentation de Lewis de la molécule **O_2** :



c) Molécule N_2 :

la structure électronique de N(Z=7) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$

Les électrons de valence qui interviennent dans la formation de la liaison chimique entre les deux azotes sont :

$$2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1\ 2p_z^1$$

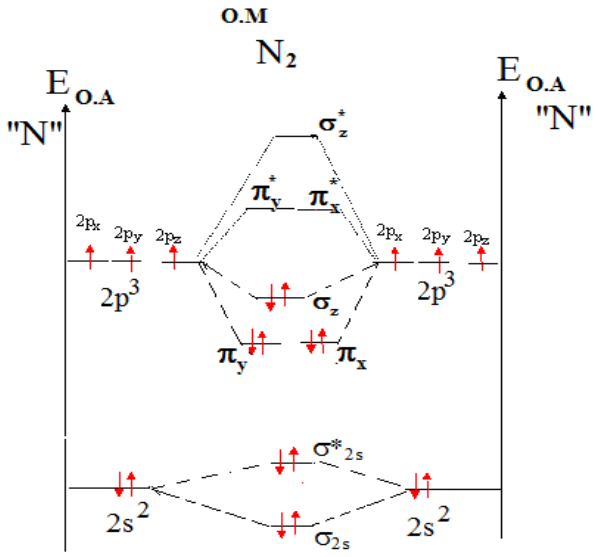
Dans la molécule **N_2**, on a 2 x 5 = 10 électrons à placer dans les O.M.

Remarque : Dans le cas de N_2 le nombre total d'électrons est 7+7=14, nombre inférieur à 16 ce qui indique la présence d'une interaction s-p et l'OM σ_{2pz} sera plus énergétique que $\pi_{2px} = \pi_{2py}$.

=>L'ordre de niveaux d'énergie :

$$\sigma_{2s}^2 - \sigma_{2s}^{*2} - \pi_{2px}^2 = \pi_{2py}^2 - \sigma_{2pz}^2$$

Diagramme énergétique de la molécule N_2



Structure électronique de N_2 : $(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_x^2 = \pi_y^2)(\sigma_z)^2$

Nombre de liaison : $i = \frac{1}{2}(n - n^*) = \frac{1}{2}(8-2) = 3$

Représentation de Lewis de N_2 : $|N \equiv N|$

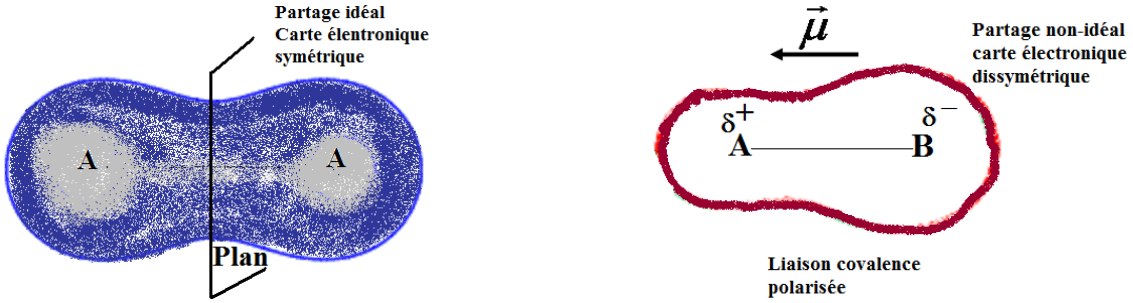
I-10- Molécules diatomiques hétéronucléaire type AB

I-10-1- Généralités

La fonction d'onde moléculaire s'écrit :

$$\Phi = a_1\psi_A + a_2\psi_B \qquad \text{avec} \quad a_1^2 = a_2^2$$

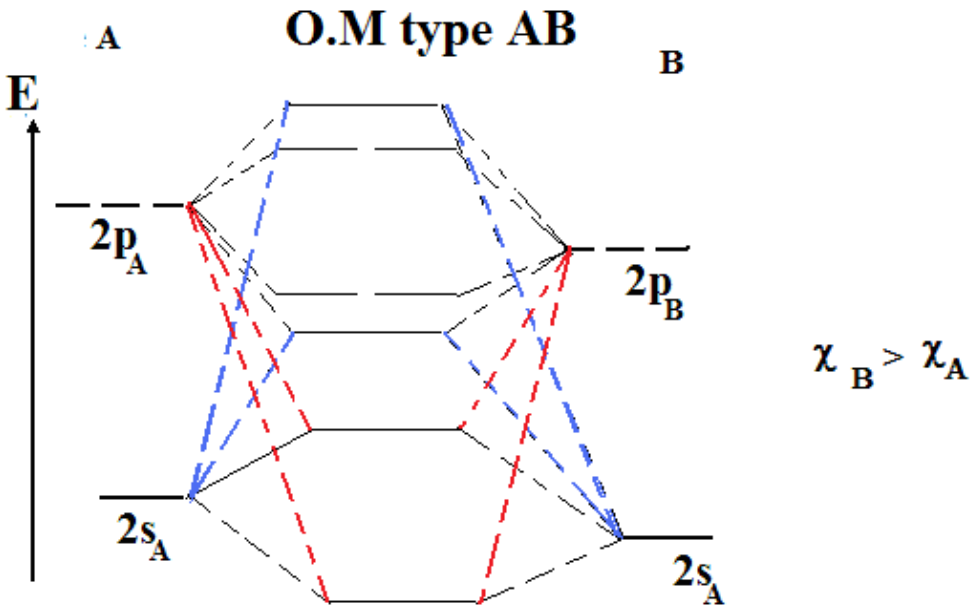
Dans une molécule homonucléaire (**type A_2**), la répartition du nuage électronique des électrons de la liaison est ***symétrique*** par rapport au plan médiateur de l'axe de la ***liaison A-A***. ***La liaison est dite apolaire et elle est purement covalente.***



Par contre dans les molécules de **type AB**, les atomes A et B n'ont pas la même électronégativité. La différence d'E.N entre les deux atomes entraîne une densité électronique plus élevée sur l'atome le plus électronégatif.

La répartition du nuage électronique des électrons de la liaison est ***dissymétrique***, induisant une ***polarisation*** d'un moment dipolaire $\vec{\mu}$. La grande densité électronique fait stabiliser les O.A de l'atome le plus électronégatif, par conséquent l'énergie des O.A de l'atome le plus électronégatif possède une faible énergie par rapport à celles de l'autre atome.

Si l'atome B est plus électronégatif que A ($\chi_B > \chi_A$), les OA de B seront plus stables et auront une énergie inférieure à celles de l'atome A.



I-10-2- Exemple 1 : Cas des molécules AB où la différence d'électronégativité des atomes A et B n'est pas assez importante.

Cas des molécules CO, NO, BO:

a) Diagramme énergétique de la molécule CO :

Atome C :

La structure électronique de C (Z = 6) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$

Les électrons de valence qui interviennent dans la formation des liaisons chimiques sont : $2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1$

Atome O :

La structure électronique de O (Z = 8) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$

Les électrons de valence qui interviennent dans la formation des liaisons chimiques sont : $2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^1\ 2p_z^1$

Dans **la molécule CO**, on a (4 + 6) = 10 électrons à placer dans les O.M. Cette **molécule CO** est isoélectronique de N_2. De plus, l'électronégativité de l'atome O est plus grande que celle de l'atome C ($\chi_O > \chi_C$), par conséquent, les O.A de O sont stables par rapport à celles de C, elles possèdent une faible énergie comparée à celles du carbone. Z(C) + Z(O) =14 donc on une interaction s-p.

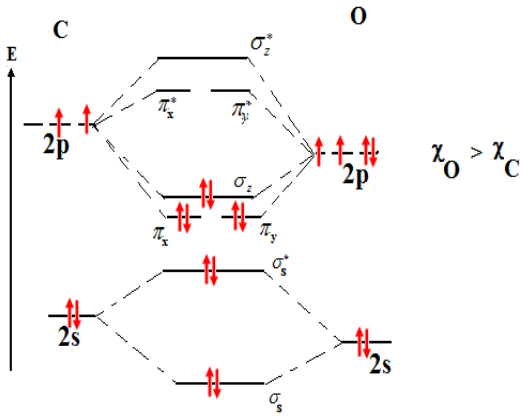
Structure électronique de CO :

$(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_x^2 = \pi_y^2)(\sigma_z)^2$

Nombre de liaison :

$$i = \frac{1}{2}(n - n^*) = \frac{1}{2}(8 - 2) = 3.$$

le nombre de liaison est 3 (une liaison σ et deux liaisons π), l'énergie de liaison est très grande (1069,2 kJ/mol, supérieure à celle de N_2)



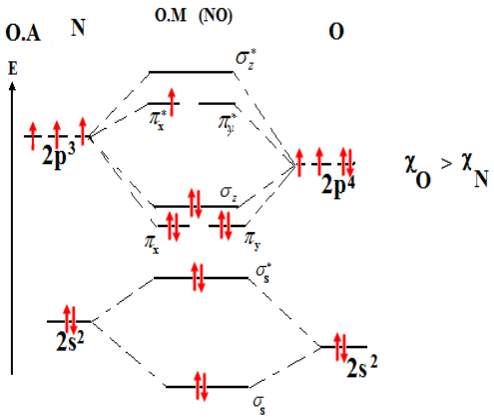
b) Cas de la molécule NO :

Elle possède 11 électrons de valence. Son état fondamental est symbolisé par la **structure électronique :**

$$(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_x^2=\pi_y^2)(\sigma_z)^2(\pi_x^*)^1$$

Le nombre de liaison est 2,5.

L'énergie de liaison de **NO** est plus faible que celle de **CO**.



I-10-3- Exemple 2: Cas des molécules AB où la différence d'électronégativité des atomes A et B est importante.

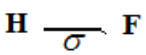
Cas des molécules HF, HCl.

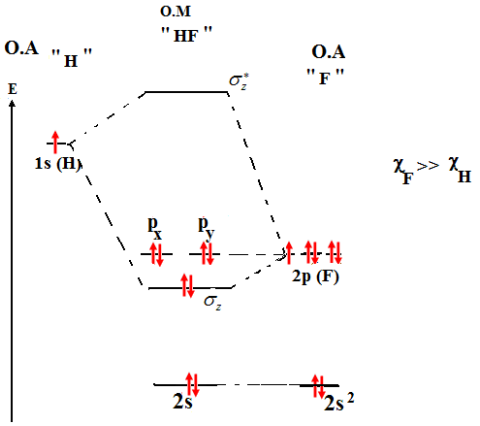
a) Cas de la molécule HF : les O.A de valence à considérer sont la **1s** de **H** et la **$2p_z$** (z étant l'axe nucléaire de HF) de **F**. L'atome F (χ_F = 4) est beaucoup plus électronégatif que H (χ_H = 2,3), les O.A 1s de H et $2p_z$ de F ont des énergies voisines.

Les O.A 2s, $2p_x$ et $2p_y$ de F (non utilisées) donnent des O.M de même énergies que ces O.A, qu'on appelle O.M non liantes qui restent localisées sur F. on les appelle aussi doublets libres.

-Nombre de liaison i = 1

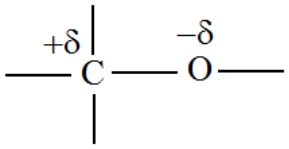
Représentation de Lewis :





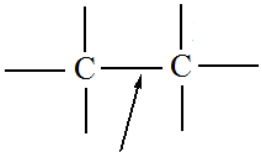
I-11- Polarisation des liaisons covalentes

D'une manière générale, les liaisons entre atomes différents sont intermédiaires entre des liaisons covalentes et des liaisons ioniques pures. On dit dans ce cas que la liaison covalente est polarisée, ou encore qu'elle possède un certain caractère ionique partiel. En effet, dans la mesure où les atomes qui se lient ne possèdent pas la même électronégativité, l'atome le plus électronégatif attire plus fort vers lui les électrons du doublet de liaison l'unissant à l'autre atome, créant ainsi une dissymétrie du nuage électronique autour des noyaux de la molécule. Ainsi, l'atome le plus électronégatif aura un excédant de charge négative noté -δ, tandis que l'autre, moins électronégatif, se retrouve avec un déficit correspondant +δ, l'ensemble restant électriquement neutre.



Polarisation

répartition éléctronique dissymétrique
entre C et O, car O est plus électronégatif que C



Liaison non polarisée

répartition électronique symétrique
entre les 2 atomes de carbone

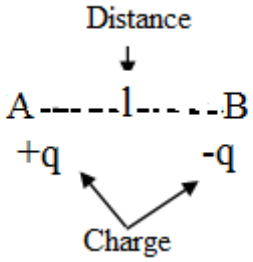
On considère habituellement que lorsque la différence d'électronégativité entre les deux éléments liés dépasse 0,5 unité dans l'échelle de PAULING, la liaison est polarisée, induisant des charges partielles ±δ, qui se traduisent par l'existence d'un dipôle électrique caractérisé par le moment dipolaire $\vec{\mu}$.

I-11-1-Moment dipolaire

Comme nous l'avons signalé, si B est plus électronégatif que A ($\chi_B > \chi_A$), la molécule est dite polaire.

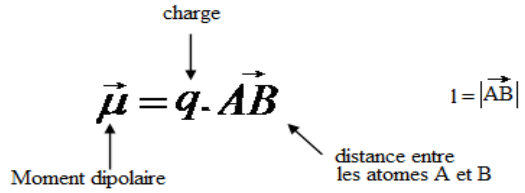
$$^{+\delta}A \text{———} B^{\delta-}$$

Cette polarisation se traduit par l'apparition d'un moment dipolaire $\vec{\mu}$, c'est-à-dire tout se passe comme s'il y a une charge **–q** sur l'atome B et **+q** sur l'atome A.



Avec

q = δ.e ; **0<δ<1**



En module : **μ = q. l**

μ est exprimé en C.m, ou en Debey (D)

$$1\ D\ =\ \frac{1}{3}.10^{-29}\quad C.m\ \text{(Coulomb.mètre)}$$

Si on prend deux charges ±e placées à une distance de 1 Å=10^{-10} m, le moment dipolaire de ce dipôle est : **μ = 4,8 D**

Dans ce cas le moment dipolaire de la molécule AB sera :

μ = 4,8 q. l (en D)

l est exprimé en **Å** et en prenant la charge de l'électron comme unité de charge, c'est-à-dire **q = δ.**

La mesure des moments dipolaires constitue un moyen d'accès à la forme géométrique des molécules.

Dans une molécule polyatomique, chaque liaison peut être polarisée et la molécule n'être pas polaire : le moment dipolaire, comme étant une grandeur vectorielle, est la résultante de tous les vecteurs moments dipolaires associés à chacune des liaisons et peut donc être nul.

Exemple :

On considère la molécule **HF**, on mesure le moment dipolaire expérimental μ_{exp}= 1,83D. La longueur de la liaison l = 0.92 Å.

Calculer la charge portée par chaque atome :

On sait que l'électronégativité de H χ_H = 2,3 et celle de F χ_F = 4. Donc la molécule **HF** est dipolaire : $\overset{+\delta}{H}\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\overset{\delta-}{F}$

$$\delta = \frac{\mu_{exp}}{4{,}8 \times l} = \frac{1{,}83}{4{,}8 \times 0{,}92} = 0{,}41 \qquad \text{or} \qquad q = \delta.e = 0{,}41\,e = 0.41x1.610^{-19}\ C = 6{,}5610^{-20}\ C$$

I-11-2- Caractère ionique partielle d'une liaison

Par définition, le pourcentage de caractère ionique est :

$$i = \frac{\mu_{exp}}{\mu_{ion}} \times 100$$

Exemple :

Calculer le pourcentage du caractère ionique de la molécule **HF** sachant que son moment dipolaire expérimental est **μ_{exp}= 1,83 D** et la longueur de sa liaison est **l = 0,92 Å**.

Si la liaison **H-F** est totalement ionique, on aura H^+ et F^-. L'atome H porte une charge +1 et F une charge -1, par conséquent le moment dipolaire ionique est :

$$\mu_{ion} = 4{,}8.\ q.\ l = 4{,}8 \times 0{,}92 = 4{,}42\ D$$

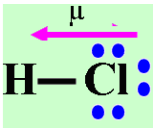
$$\text{Donc} \qquad i = \frac{\mu_{exp}}{\mu_{ion}} \times 100 = \frac{1{,}83}{4{,}42} \times 100 = 41\%$$

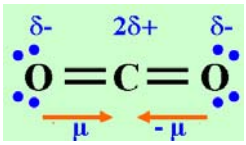
Remarque :

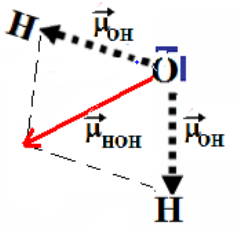
Le pourcentage de caractère ionique « i» augmente avec la différence d'électronégativité $\Delta\chi = \chi_B - \chi_A$.

I-11-3- Moment dipolaire d'une molécule covalente polyatomique

Considérons une molécule covalente polyatomique formée d'atomes d'électronégativités différentes mais dont la forme est symétrique : la molécule est statistiquement non polarisée.







CHAPITRE II

CONCEPT D'HYBRIDATION DES ORBITALES ATOMIQUES : GEOMETRIE DES MOLECULES AX_m ET $AX_m E_n$.

II-1- L'HYBRIDATION

Si on essaie d'appliquer la théorie de la **LCAO** aux molécules polyatomiques, on s'apercevrait facilement que la géométrie théorique de la molécule formée (ainsi que les angles et les énergies des liaisons) serait très différente de la molécule réelle.

En effet, prenons une molécule dont l'atome central est de la 2ème période. Ses orbitales atomiques de valence (2s et 2p) vont conduire nécessairement à 3 liaisons orthogonales entre elles par recouvrement des orbitales 2px, 2py et 2pz avec les orbitales des autres atomes. Les 3 liaisons formées sont différentes de la 4ème liaison qui serait de direction indéterminée puisque l'orbitale 2s est sphérique.

Cela voudrait dire que les molécules ayant, pour atome central, un atome de la 2ème période, devraient présenter des angles de liaison de 90°. Or cela n'est évidemment pas le cas.

Exemple: Prenons les éléments de la 2ème période.

Be, B, C, N, O. On trouve pour les angles de liaison

$BeCl_2$: 180°; **BF_3: 120°**; **CH_4 : 109°28'** ; **NH_3 : 107°** ; **H_2O : 104°**

La conclusion qu'on peut tirer de cette étude théorique est que lorsque plus de deux électrons de valence du même atome sont mis en jeu dans les liaisons, celles-ci ne peuvent plus être décrites en termes de superpositions de simples orbitales atomiques. Cependant, elles peuvent être expliquées en opérant une modification ou une transformation de la symétrie et de l'orientation des orbitales atomiques pures.

Théorie de l'hybridation :

Pour expliquer la géométrie des molécules polyatomiques et respecter les valeurs expérimentales des angles entre les liaisons, on introduit la théorie d'hybridation.

Cette théorie d'hybridation consiste à remplacer les O.A pures d'un atome X par des nouvelles orbitales appelées orbitales atomiques hybrides, qui ont la bonne orientation dans l'espace.

Chaque O.A hybride est une combinaison linéaire des O.A pures. L'hybridation est une opération mathématique qui consiste à transformer des O.A pures en orbitales atomiques hybrides. Cette transformation ou **hybridation** est donc une combinaison entre orbitales atomiques pures de symétries différentes, conduisant à des **orbitales atomiques hybrides** de symétrie et d'orientation bien déterminées.

En se limitant dans un premier temps aux orbitales s et p, on peut distinguer comme type d'hybridation : **sp, sp^2** et **sp^3**.

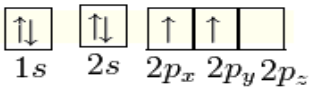
II-2- HYBRIDATION sp^3

II-2-1- Cas de la molécule CH_4

-Explication de la formation de la molécule CH_4 :

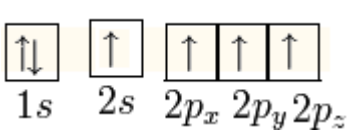
Pour expliquer la géométrie des molécules comme le méthane (CH_4), la difficulté de compréhension de cette dernière a pour cause les raisons suivantes :

-La molécule CH_4 est constituée d'un atome de carbone lié à quatre atomes d'hydrogène. La configuration électronique du carbone dans son état fondamental est :

C (Z = 6) $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1$, ou 

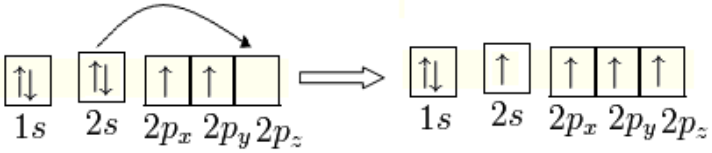
D'après la configuration électronique de C et la présence de deux électrons célibataires, il semblerait que l'atome de carbone ne peut former que deux liaisons covalentes du fait de l'existence de deux orbitales **2p** à moitié remplies. Cependant, **CH_2** n'existe pas en tant que tel mais uniquement comme groupement à l'intérieur de molécules. Ce raisonnement ne permet pas d'expliquer l'existence du méthane.

La présence de deux électrons non appariés dans la sous-couche **2p** de l'atome de carbone ne permet pas de comprendre la tétravalence du carbone dans le méthane. Par conséquent, l'état excité de **C** est sollicité. Si un électron de l'orbitale **2s** est excité et occupe l'orbitale **$2p_z$**, le carbone peut alors être lié à quatre atomes d'hydrogène (4 orbitales du carbone sont à moitié remplies).



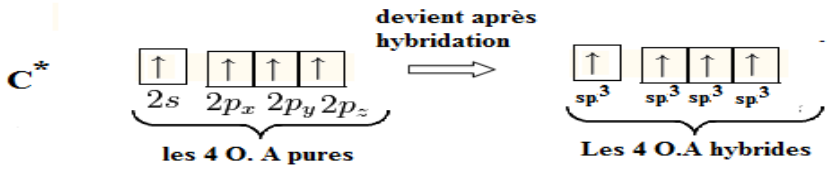
4 électrons célibataires: possibilité de formation de 4 O.A

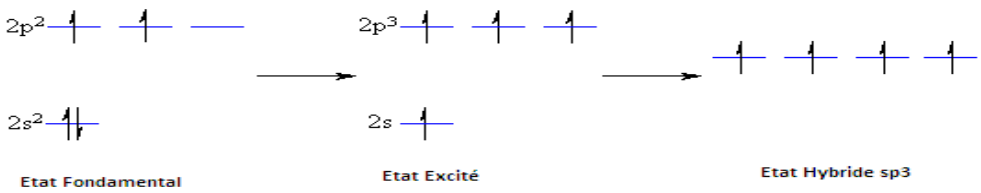
Cependant, la forme des orbitales **2s** et **2p** étant très différentes, le recouvrement avec les orbitales **1s** des différents atomes d'hydrogène sera différent, et les quatre liaisons **C-H** n'auront pas la même énergie ce qui est contraire aux résultats expérimentaux.
Une manière de répondre à ce problème de l'existence et de la géométrie de ce type de molécule est l'hybridation des orbitales atomiques.
La première étape dans la construction des orbitales hybrides est l'excitation d'un (ou plusieurs) électron(s). Le proton constituant le noyau d'un atome d'hydrogène attire l'un des électrons de valence du carbone. Celui-ci occupe alors un état excité, avec un électron **2s** occupant une orbitale **2p**.

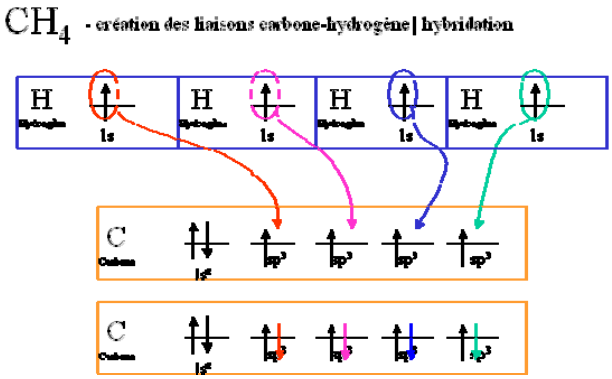


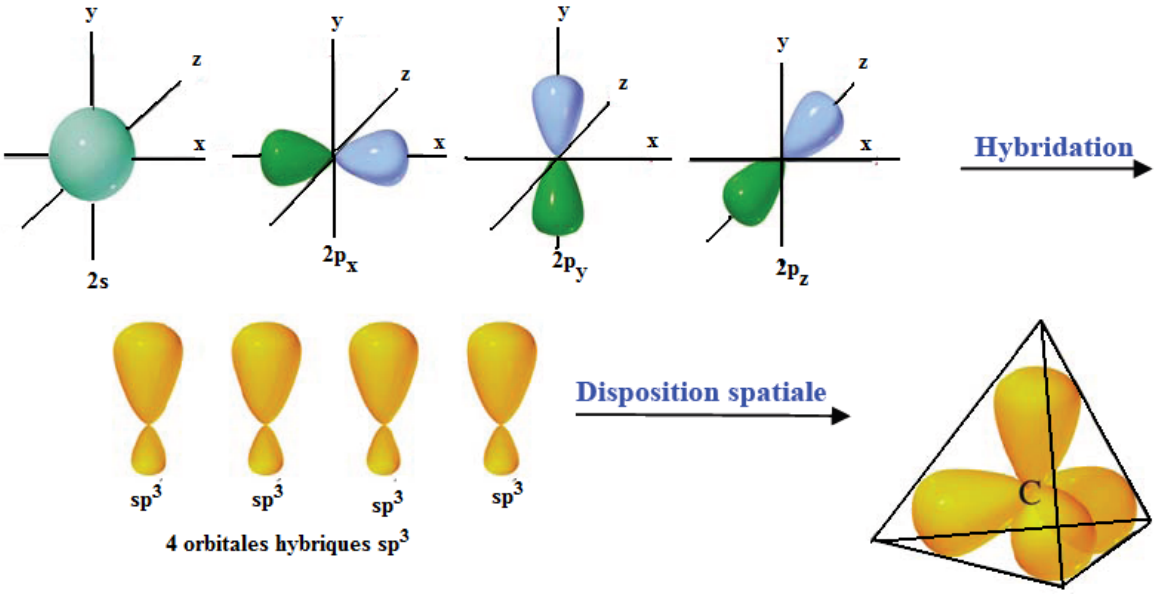
4 électrons célibataires: possibilité de formation de 4 O.A

En conséquence, l'influence du noyau de l'atome de carbone sur les électrons de valence augmente du fait de l'augmentation de la charge effective. La combinaison de ces forces conduit à de nouvelles fonctions mathématiques, les **orbitales hybrides**. Dans le cas de l'atome de carbone lié à quatre atomes d'hydrogène, il ya création de **quatre nouvelles orbitales** : l'orbitale ***2s se mélange avec les trois orbitales 2p*** pour former ***quatre orbitales hybrides sp^3*** :

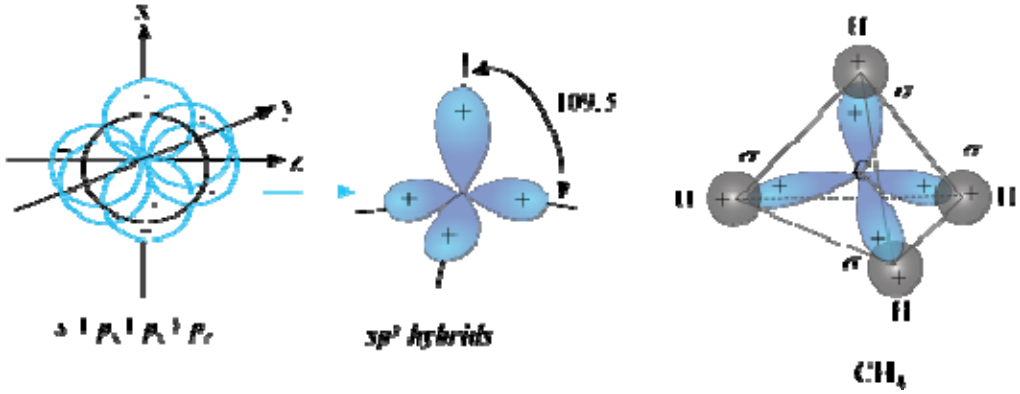

C*
devient après hybridation
2s 2p_x 2p_y 2p_z
les 4 O. A pures
sp3 sp3 sp3 sp3
Les 4 O.A hybrides


2p2
2s2
2p3
2s
Etat Fondamental
Etat Excité
Etat Hybride sp3

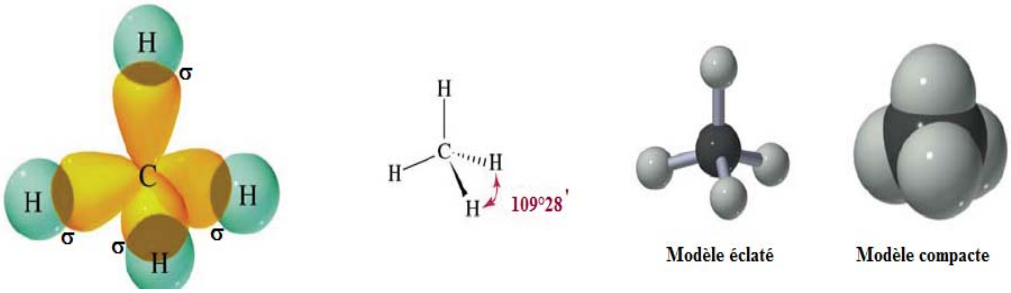

CH4 - création des liaisons carbone-hydrogène | hybridation
H
1s
C


y
z
x
2s
2p_x
2p_y
2p_z
Hybridation
sp3
4 orbitales hybriques sp3
Disposition spatiale
C

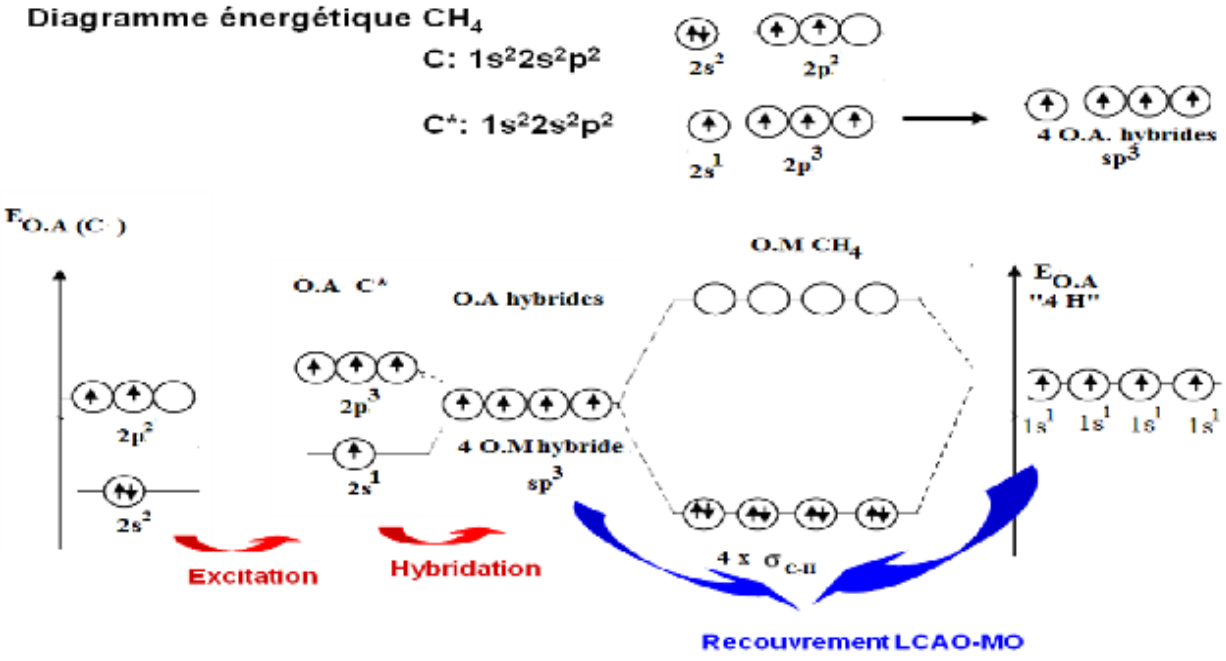
ou



La molécule de méthane **CH_4** est obtenue par le recouvrement des ***4 orbitales hybrides sp^3*** du carbone et ***des quatre orbitales 1s des quatre hydrogènes***. On obtient 4 liaisons σ dans des orbitales à symétrie axiale. Chaque orbitale hybride sp^3 présente ¼ de caractère s et ¾ de caractère p.

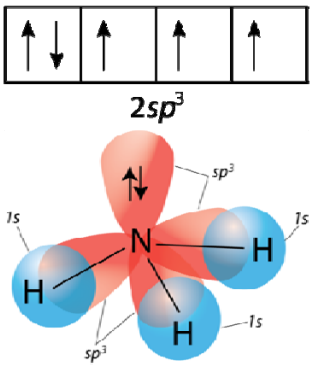


Représentation spatiale de la molécule CH_4.



II-2-2- Cas de la molécule NH_3

La combinaison linéaire des 3 orbitales atomiques 2s, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ de l'atome d'azote contenant les 5 électrons de valence conduit à 4 orbitales hybrides sp^3 dont l'une contient 2 électrons. Les 3 orbitales 1s des 3 hydrogènes vont se combiner avec les 3 O.A hybrides sp^3 contenant chacune 1électron pour former les 3 liaisons N-H. La 4ème O.A hybride contenant les 2 électrons reste inchangée en forme et en énergie (doublet libre). L'interaction de ce doublet libre sur les 3 liaisons N-H entraine la diminution de l'angle HNH de 109° (cas d'un tétraèdre régulier) à 107°.



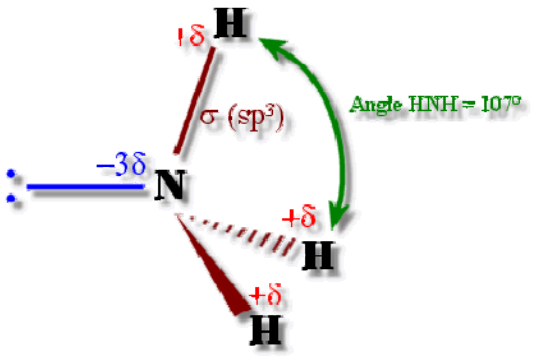
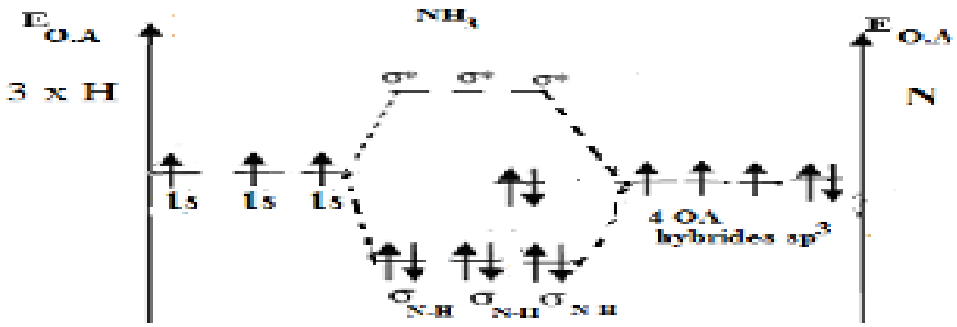


Diagramme énergétique NH_3



II-2-3- Cas de la molécule H_2O

La combinaison linéaire des 3 orbitales atomiques 2s, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ de l'atome d'oxygène contenant les 6 électrons de valence conduit à 4 orbitales hybrides sp^3 dont

deux contiennent 4 électrons (2 électrons par OA hybride). Les 2 orbitales 1s des 2 hydrogènes vont se combiner avec les 2 O.A hybrides sp^3 contenant chacune 1 électron pour former les 2 liaisons O-H. Les 3ème et 4ème O.A hybrides, contenant chacune 2 électrons, restent inchangées en forme et en énergie (2 doublets libres). L'interaction de ces 2 doublets libres sur les 2 liaisons O-H entraine la diminution de l'angle HOH de 109° (cas d'un tétraèdre régulier) à 105°.

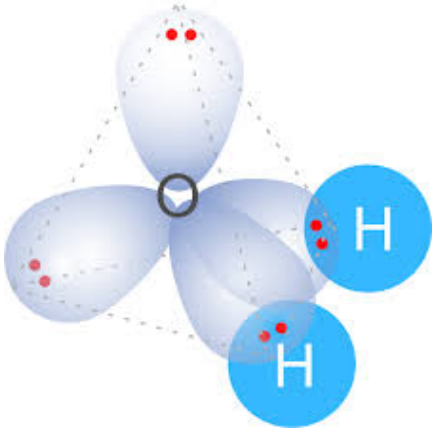
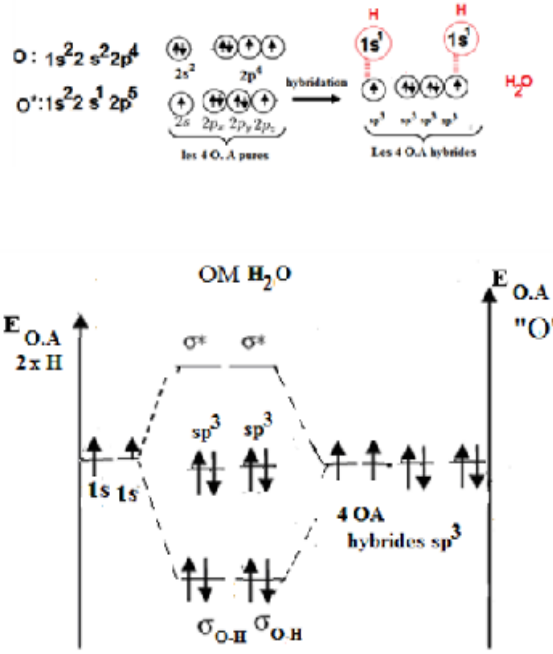


Diagramme énergétique H_2O



II-3-HYBRIDATION sp^2

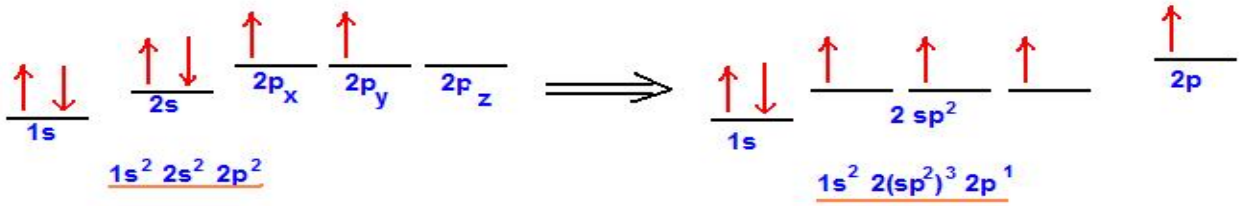
II-3-1-Cas de la molécule d'éthylène C_2H_4.

L'Hybridation **sp^2** conduit à des molécules planes. L'exemple sera illustré par la molécule d'éthylène **C_2H_4**. On travaillera sur l'un des deux atomes du carbone de la molécule. Par symétrie on traitera alors sur le second atome de carbone.

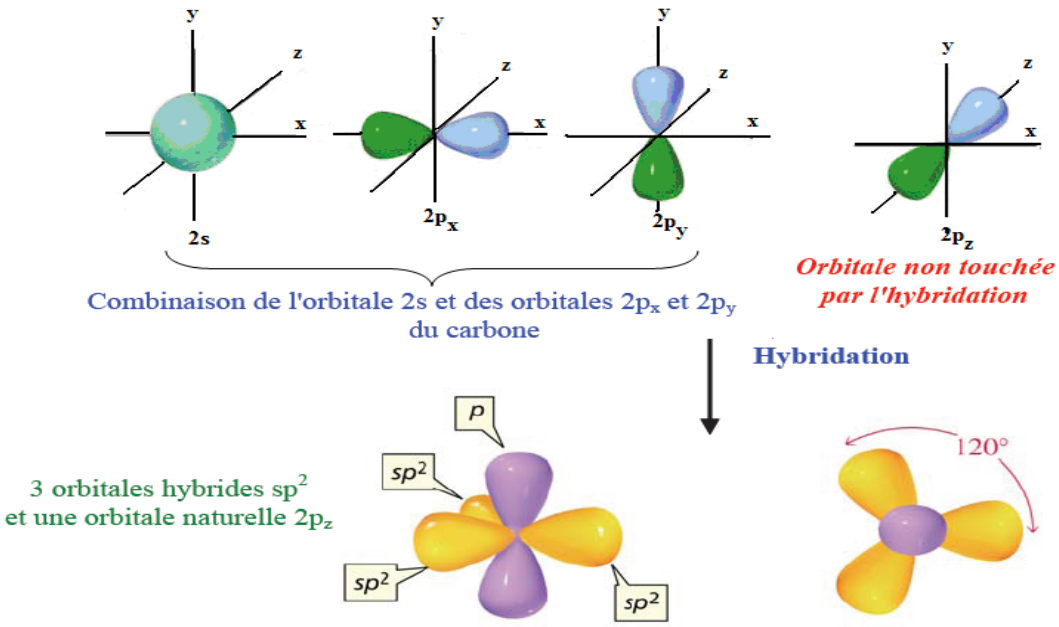
En écrivant la structure électronique de l'atome de carbone, pris dans son état fondamental, on ne comprend toujours pas, comme pour l'exemple du méthane précédemment traité, la tétravalence du carbone dans la molécule C_2H_4.

Ainsi, on passe de la structure électronique du C de son état fondamental $\mathbf{1s^2 2s^2 2p^2}$ à son état excité de structure électronique $\mathbf{1s^2 2s^1 2p^3}$. A partir de là, on hybride les orbitales atomiques de l'atome de carbone : **2s, $2p_x$ et $2p_y$**. On laisse volontairement, et arbitrairement, l'orbitale $\mathbf{2p_z}$ (pure et inchangée) non hybridée. La combinaison linéaire de l'orbitale atomique **2s** et de **2** orbitales atomiques **2p** conduit à **3** orbitales atomiques hybrides "sp^2"

On réalise alors la combinaison suivante pour les trois orbitales atomiques, d'énergie voisine, de l'atome de carbone :



Hybridation sp^2

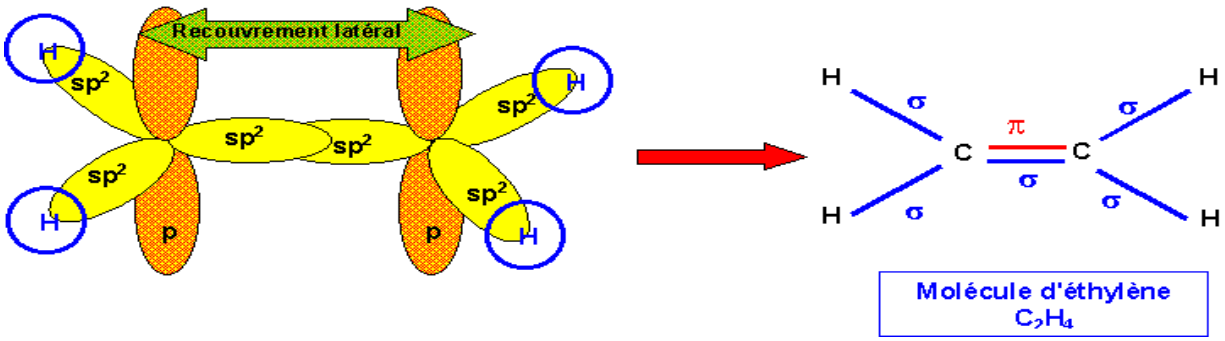


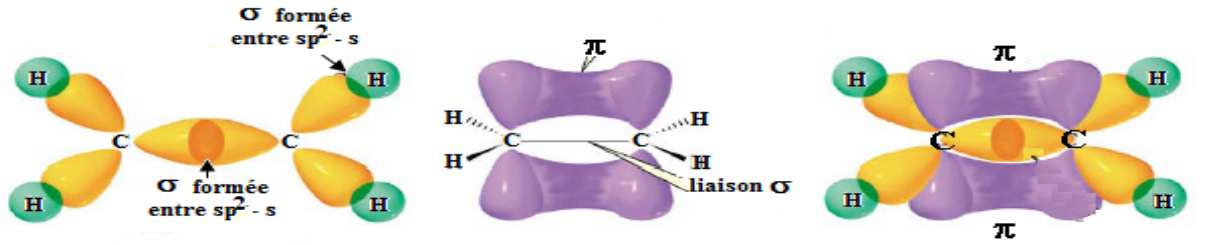
Représentation d'un carbone à l'état d'hybridation sp^2

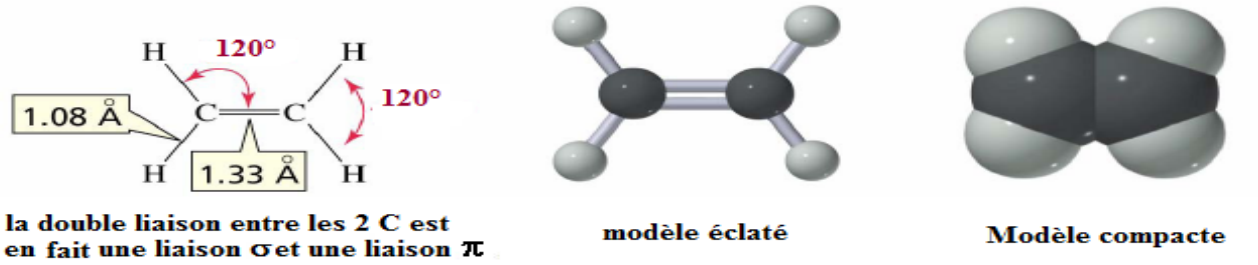
Les 3 orbitales hybrides **sp^2** sont coplanaires et forment entre elles un angle de **120°**.

L'orbitale atomique **p_z** est orthogonale à ces **3** OA hybrides **sp^2**.

La molécule **C_2H_4** associe 2 carbones hybridés **sp^2**.





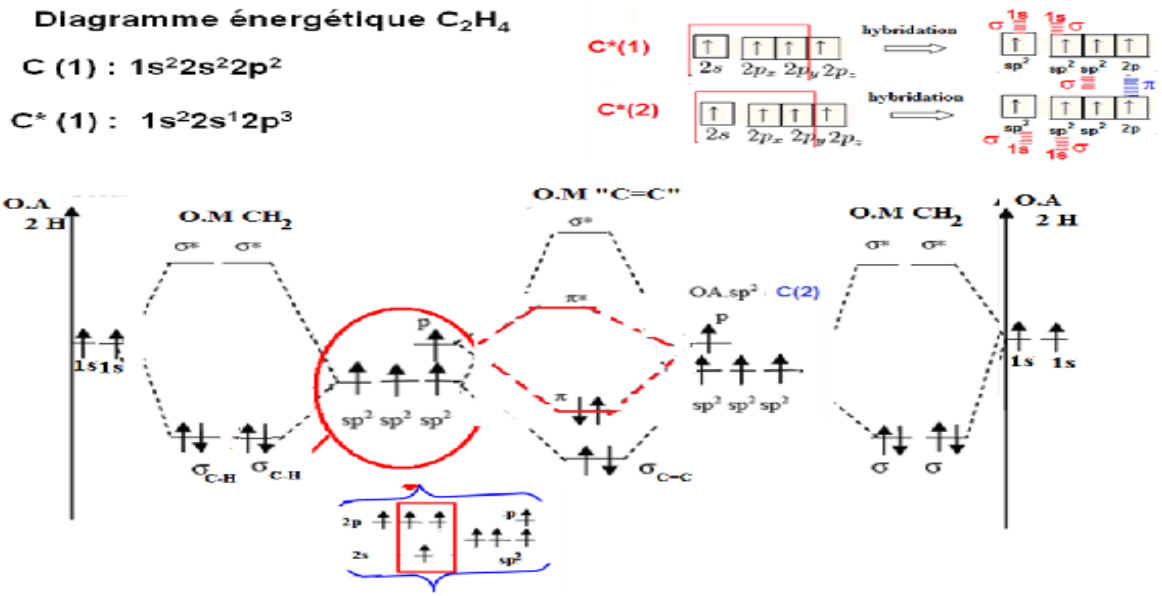


la double liaison entre les 2 C est en fait une liaison σ et une liaison π

modèle éclaté

Modèle compacte

Les **2** orbitales hybrides **sp^2** des **2** carbones se recouvrent axialement en donnant une liaison **σ** entre les **2** C de la molécule **C_2H_4** et les deux orbitales naturelles **2 p_z** des 2 C donnent par recouvrement latéral une liaison **π CC** moins forte que la liaison **σ**. De même, le recouvrement axial des **4** OA **1s** des 4 H avec les **4** OA Hybrides **sp^2** des **2** C donnent naissance à **4** liaisons **σ** CH. Tous les atomes sont coplanaires, la molécule **C_2H_4** est plane. La présence de la liaison **π** ne permet pas la rotation des **2** atomes carbones l'un par rapport à l'autre autour de l'axe de leur liaison.



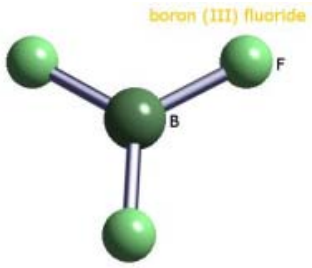
On remarque dès lors, contrairement à ce que permettait d'expliquer la théorie de LEWIS, que les deux liaisons carbone- carbone, dans la molécule d'éthylène, sont de

nature essentiellement différente. C'est là une très grande avancée par rapport à la théorie de LEWIS.

II-3-2- Cas de la molécule BF_3

La structure électronique de valence de **B** (Z=5) à l'état fondamental est $2s^2\ 2p^1$ dont la covalence est **1** (qui ne permet pas d'expliquer la formation de BF_3 avec 3 liaisons). Pour expliquer la formation de cette molécule, **B** doit passer à l'état excité $\mathbf{2s^1\ 2p^2}$, puis à l'état hybride $\mathbf{sp^2}$ par combinaison linéaire des 3 orbitales atomiques 2s, $2p_x$ et $2p_z$ de l'atome B. Cette combinaison linéaire des OA 2s, $2p_x$ et $2p_z$ de l'atome B contenant les 3 électrons de valence conduit à 3 orbitales hybrides $\mathbf{sp^2}$ planaires faisant entre elles un angle de **120°** contenant chacune **1** électron.

Les 3 orbitales $2p_z$ des 3 fluores, contenant chacune 1 électron, vont se combiner avec les 3 O.A hybrides sp^2, contenant chacune **1**électron, pour former les 3 liaisons **B-F** planaires avec l'angle FBF = **120°**.



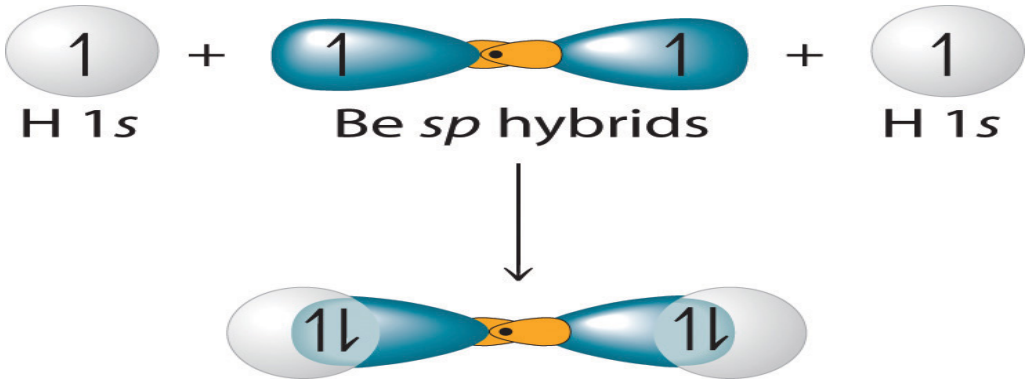
II-4-HYBRIDATION sp

II-4-1- Cas de la molécule BeH_2

La structure électronique de valence de **Be** (Z=4) à l'état fondamental est $2s^2\ 2p^0$ dont la covalence est **0** (qui ne permet pas d'expliquer la formation de $\mathbf{BeH_2}$ avec 2 liaisons linéaires). Pour expliquer la formation de cette molécule, **Be** doit passer à l'état excité $\mathbf{2s^1\ 2p^1}$, puis à l'état hybride **sp** par combinaison linéaire des 2 orbitales atomiques 2s et $2p_x$ de l'atome Be. Cette combinaison linéaire des OA 2s et $2p_x$ de

l'atome **Be** contenant les 2 électrons de valence conduit à 2 orbitales hybrides **sp** linéaires faisant entre elles un angle de 180° contenant chacune **1** électron.

Les 2 orbitales $1s^1$ des 2 Hydrogènes, contenant chacune 1 électron, vont se combiner avec les 2 O.A hybrides **sp**, contenant chacune **1**électron, pour former les 2 liaisons **Be-H** linéaires avec l'angle HBeH = **180°**.

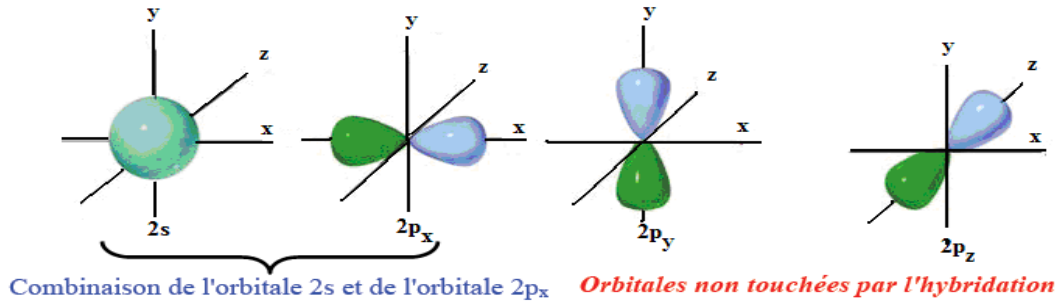


II-4-2- Cas de la molécule d'acétylène C_2H_2

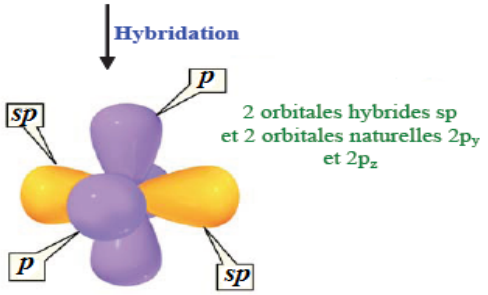
On prend le cas de la molécule d'acétylène C_2H_2. Comme précédemment, on ne comprend pas la tétravalence du carbone si l'on n'imagine pas la structure électronique suivante pour ce dernier : $1s^2 2s^1 2p^3$. A partir de là on passe à la théorie d'hybridation **sp** en combinant, pour chaque atome de carbone, une orbitale atomique $2s^1$ avec une orbitale atomique $2p_x^1$.

On laisse donc de côté, pour chaque atome de carbone, deux orbitales atomiques (orbitales atomiques $2p_y$ et $2p_z$) pures et inchangées.

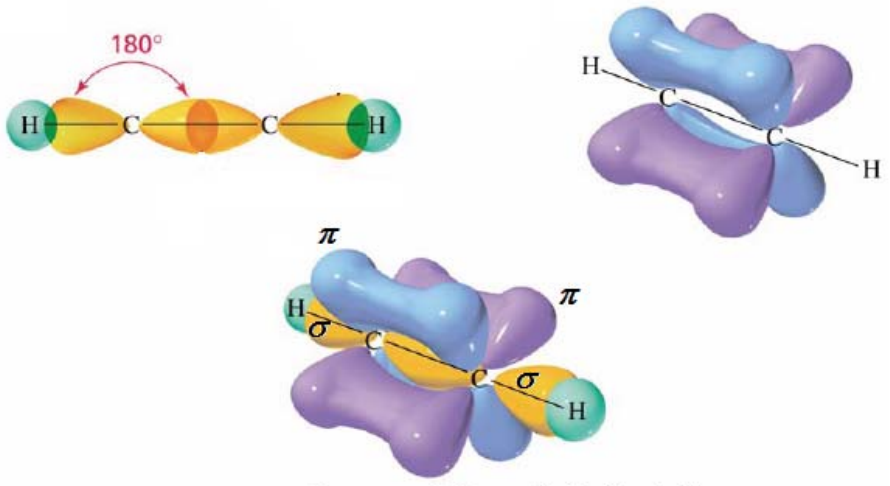
La combinaison linéaire d'une orbitale atomique $2s^1$et d'une orbitale atomique $2p_x^1$ donne naissance à **2** orbitales atomiques hybrides "**sp**" linéaires.



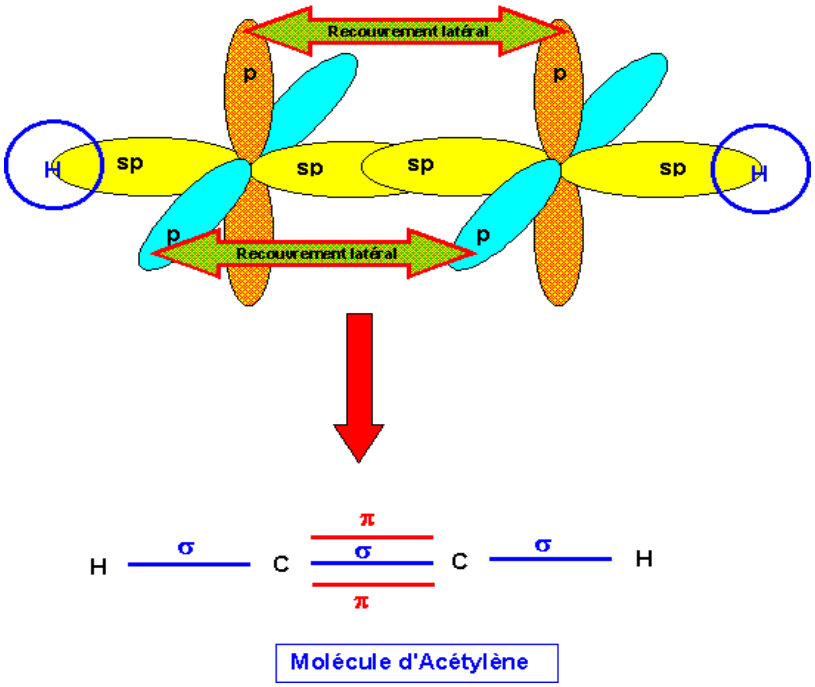
Combinaison de l'orbitale 2s et de l'orbitale 2p$_x$ *Orbitales non touchées par l'hybridation*

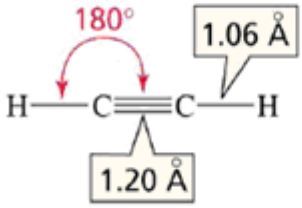


La molécule la plus simple associant deux carbones hybridés **sp** est celle de l'acétylène C_2H_2. Sa représentation spatiale comporte deux liaisons π et une liaison σ entre les 2 carbones. Le recouvrement axial de 2 OA **1s^1** des 2 H avec les 2 OA hybrides **sp** des 2 carbones aboutit à **2** liaisons **σ** C-H.



formation de la molécule d'acétylène





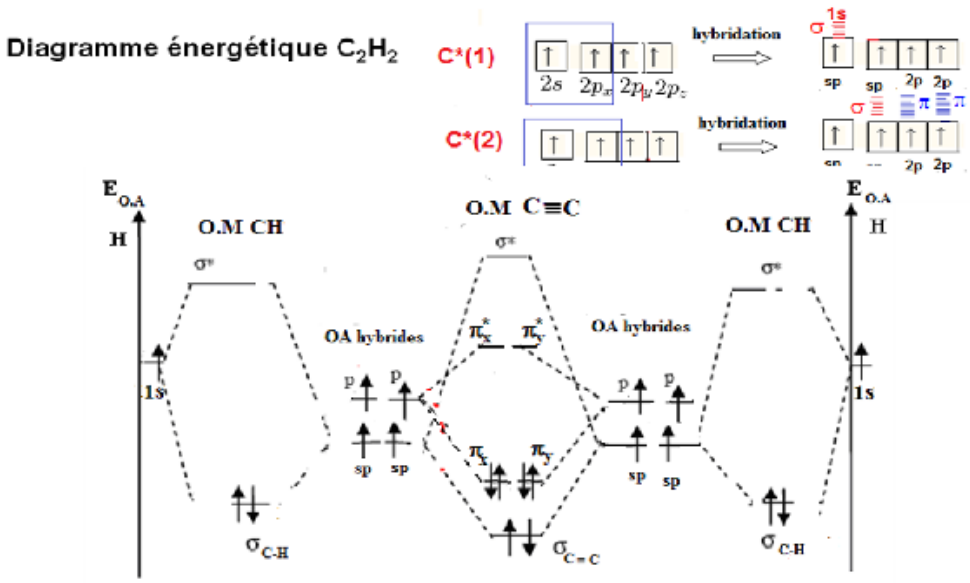
La triple liaison entre les 2 C est en fait 1 liaison σ + 2 liaisons π

Modèle éclaté

Modèle compacte

Représentation spatiale de la molécule d'acétylène C_2H_2

Le recouvrement axial des **2** orbitales hybrides **sp** des 2 C forme une liaison **σ** C-C. Les orbitales naturelles $2p_y$ et $2\ p_z$ se recouvrent latéralement deux par deux et forment successivement deux liaisons π_y et π_z dont les plans de symétrie sont orthogonaux et se coupent l'axe de liaison CC.

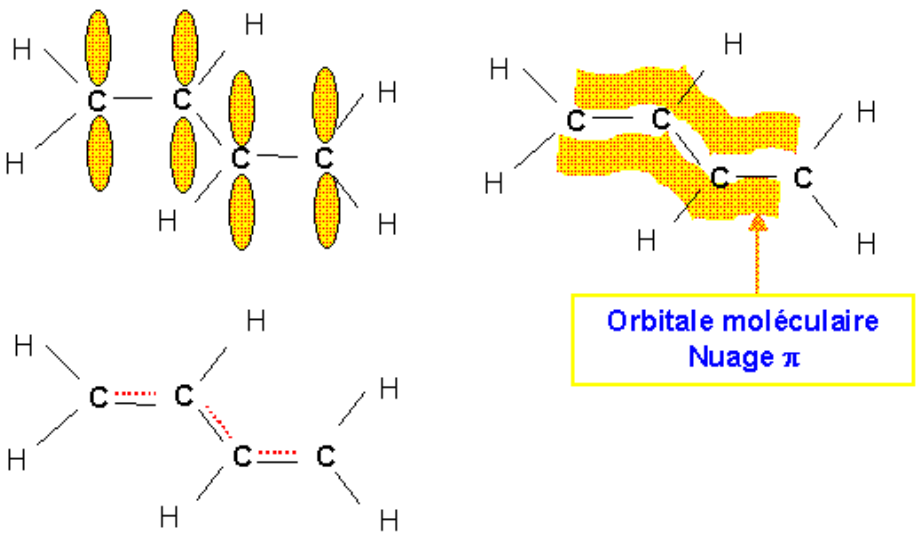


II-5- Les doubles liaisons conjuguées

II-5-1- Cas de la molécule du butadiène

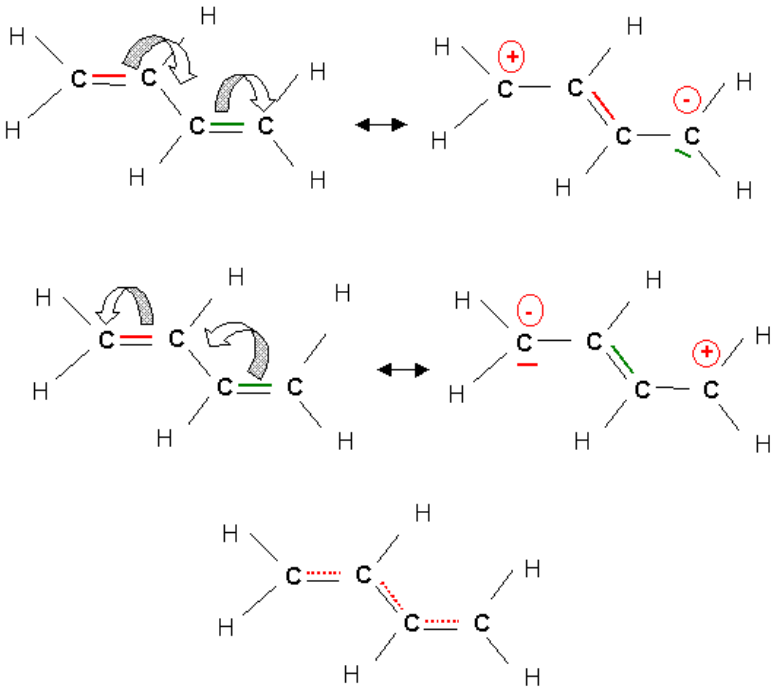
Les doubles liaisons conjuguées sont les doubles liaisons séparées par une simple liaison comme dans le cas du butadiène **CH_2=CH-CH=CH_2**. Il apparait alors que la simple liaison a des ressemblances avec la double, en particulier la longueur **1,46 A°** est intermédiaire entre celle de la simple (**1,54 A°**) et d'une double (**1,34 A°**).

Les **4** carbones présentent une hybridation **sp^2** et les **4** orbitales servant à établir les doubles liaisons sont parallèles, vont se recouvrir latéralement ; les 4 électrons π sont donc **délocalisés** tout le long de la molécule.



La formule ne présente pas correctement la molécule, il est possible d'envisager d'autres représentations appelées formes limites de résonance. Aucune de ces **3 formules** n'est juste ou fausse. Toutes les **3** correspondent à des positions extrêmes des électrons.

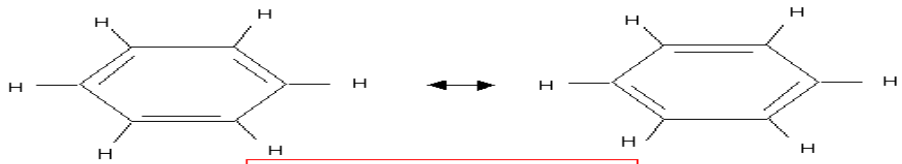
Le succès de cette représentation tient au fait qu'en combinant linéairement les fonctions d'onde des **formes limites**, il est possible de calculer la fonction d'onde de la molécule réelle. Cette méthode est dite « **méthode de résonance** ».



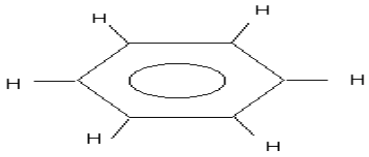
II-5-2- Cas de la molécule du benzène

Pour le **benzène**, nous avons des **liaisons égales**. Ce fait s'explique facilement par la **délocalisation** des **6** électrons **π** qui se repartissent entre **2** nuages électroniques situés de part et d'autre du plan du cycle.

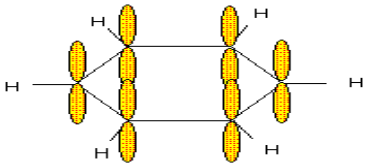
NB : La délocalisation peut également concerner un doublet libre se trouvant sur une en état de conjugaison avec une orbitale **π** (Ex : le phénol **C_6H_5OH**).



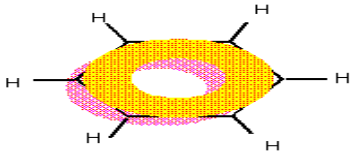
Principales formes mésomères (formes de Kékulé)



Représentation symbolique



Système p du benzène



Représentation des nuages π

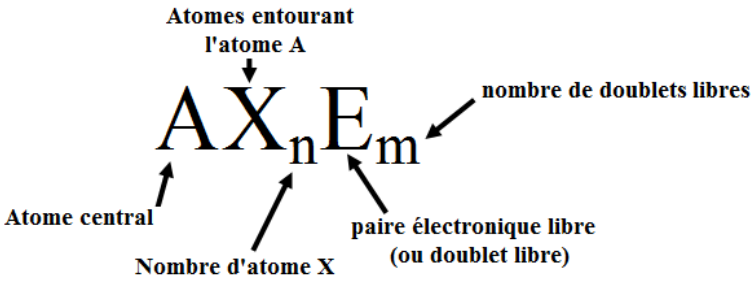
Tableau récapitulatif

Nombre de liaisons (liantes + non liantes)		Hybridation de l'atome central A	Géométrie	Exemples
2		sp	Linéaire	BeH_2, CO_2, HCN, C_2H_2
3		sp^2	Triangulaire, plane	BF_3, C_2H_4, etc.
4	4+0	sp^3	Tétraèdre	CH_4
	3+1	sp^3	Pyramide	NH_3
	2+2	sp^3	angulaire	H_2O

II-6-Théorie de Gillespie

Principe : la théorie de ***Gillespie*** dite VSEPR (valence shell electron pair repulsion), c'est à dire répulsion entre les paires ou doublets électroniques de valence, permet de prévoir très rapidement la géométrie d'une molécule ou entité polyatomique.

Soit une molécule AX_nE_m :



- On compte d'abord le nombre d'électrons entourant l'atome central :

* Ceux provenant de cet atome (électrons de valence, soit 7 pour Cl par exemple).

*Ceux provenant des atomes périphériques : il s'agit de ceux donnés par chacun de ces atomes pour créer la liaison avec l'atome central (la "valence" habituelle de ces atomes : un pour les halogènes, deux pour O et S).

- On y rajoute les électrons apportés par les charges négatives quand il s'agit d'ions négatifs.

La théorie de ***Gillespie*** postule que les **p** paires électroniques d'un atome central se disposent dans l'espace de façon à être les plus éloignées possibles les unes des autres afin de minimiser leur énergie de répulsion.

L'atome central **A** est entouré de **n** doublets liantes et éventuellement de **m** doublets libres. Au total il y a : **p = n + m** paires électroniques. Le tableau suivant donne la relation entre la valeur de **p** et **la géométrie moléculaire**.

Valeur de p	Géométrie moléculaire
2	**Linéaire**
3	**Trigonale plane**
4	**Tétraédrique**
5	**Bipyramide trigonale**
6	**octaédrique**

Remarque : si l'atome échange une double ou triple liaison, celle-ci ne compte qu'une seule paire électronique, c'est-à-dire une double liaison ou une tripe liaison compte une unité dans le calcul de **n**.

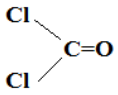
Exemple 1 : $COCl_2$

L'atome central est le carbone **C** d'électrons de valence **4**. On a **un** atome d'O, nécessite **2 e-**, et 2 **Cl**, nécessite encore **2 e-**, par conséquent il **ne reste plus de doublets libres** dans l'atome centrale deux électrons (**m = 0**).

Donc **p = n+m = 3+0 =3** ⟶ **AX_3**

D'où la molécule est triangulaire plane.

Représentation :

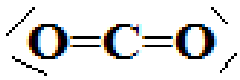


Exemple 2 : CO_2

L'atome central **C** entouré par **deux O** (**2e-**), donc **pas de doublets libres :**

p = 2 ⟶ AX_2, molécule linéaire.

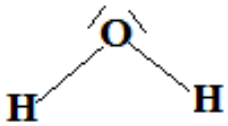
Sa **représentation** est :



Exemple 3 : H_2O

L'atome central **O** est lié à **deux** atomes d'hydrogène. Il possède des **doublets libres**, **p = 2+2 = 4**, la molécule est **angulaire**.

Sa **représentation** est :



la géométrie moléculaire relative aux différents types de molécules AX_nE_m .

Nombre de paires	Type de molécules	arrangement	Géométrie moléculaire	exemples
2	AX_2	linéaire		BeH_2, CO_2, HCN
3	AX_3	Triangulaire	Triangle équilatéral	BF_3
	AX_2E_2		angulaire	
4	AX4	Tétraèdre	Tétraèdre	CH_4
	AX_3E		Pyramide trigonale	NH_3
	AX_2E_2		angulaire	H_2O
5	AX_5	Bipyramide trigonale	Bipyramide trigonale	PCl_5
	AX_4E_1			SF_4
	AX_3E_2		Molécule en T	ClF_3
	AX_2E_3		linéaire	XeF_2
6	AX_6	octaèdre	octaèdre	SF_6
	AX_5E_1		Pyramide à base carrée	IF_5
	AX_4E_2		Plan carré	XeF_4