

Atomistique

Liaison chimique

© E. Cavalli - UFR_SMP - UFC

La liaison chimique

- Énergie de liaison
- Modèle de Lewis
- Liaison ionique
- Liaison métallique
- Covalence selon Lewis
- Modèle quantique

2

A - Modèle de Lewis (1916)

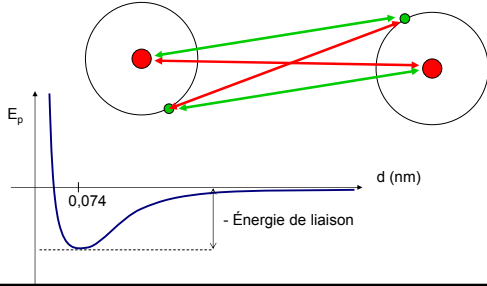
- Modèle atomique de Bohr-sommerfeld
- Importance des électrons de la couche de valence
- La liaison résulte de la mise en commun d'un doublet d'électrons
- Les atomes saturent leur couche de valence

3

A - Modèle de Lewis (1916)

I - Énergie de liaison

- Forces d'attraction et de répulsion



A - Modèle de Lewis (1916)

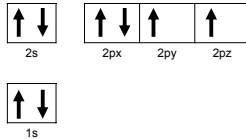
II - Couche de valence

- Couche électronique contenant les électrons les plus énergétiques (n maximal) lorsque l'atome est dans son état fondamental

Exemple

Oxygène

- $1s^2, 2s^2, 2p^4$
- Couche de valence : 2
- Représentation de Lewis

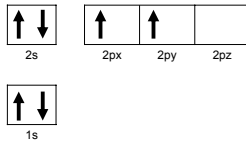


II - Couche de valence

Exemple

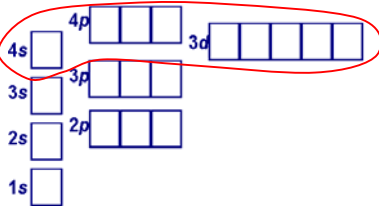
Carbone

- $1s^2, 2s^2, 2p^2$
- Couche de valence : 2
- Représentation de Lewis



II - Couche de valence

■ Sous-couche d



□ Couche de valence : ns, np, (n-1)d

A - Modèle de Lewis (1916)

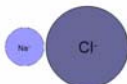
■ III – Types de liaison selon Lewis

- Liaisons ioniques
- Liaisons métalliques
- Liaisons covalentes
 - Liaisons datives

III – Types de liaison selon Lewis

■ Liaison ionique

- Exemple de NaCl

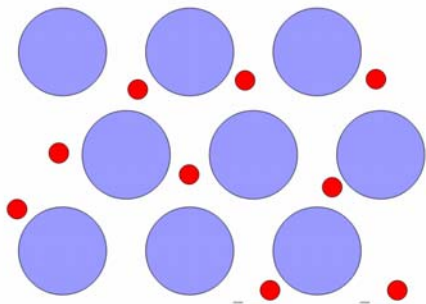


$$d_{\text{Na}^+-\text{Cl}^-} = r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-} = 97 + 181 = 278 \text{ pm}$$

$$F_{\text{Na}^+-\text{Cl}^-} = \frac{-e \cdot e}{4\pi\epsilon_0 d^2}$$

III – Types de liaison selon Lewis

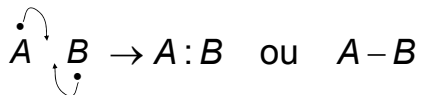
■ Liaison métallique



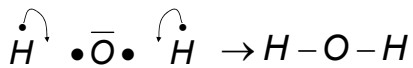
III – Types de liaison selon Lewis

■ Liaison covalente

- Mise en commun d'électrons célibataires



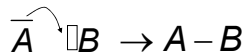
- Exemple



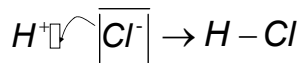
c - Liaison covalente

■ 1 - Liaison de coordination (dative)

- Le doublet est fourni par un des atomes



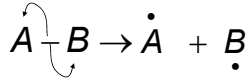
- Exemple



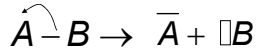
c - Liaison covalente

■ 2 - Rupture de liaison

□ α - Rupture homolytique



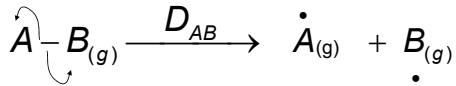
□ β - Rupture hétérolytique



2 - Rupture de liaison

■ γ - Énergie de liaison

□ Rupture homolytique en phase gazeuse

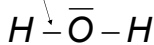


□ NB : $D_{AB} > 0$

c - Liaison covalente

■ 3 - Électrons liants et non-liants

Doublet liant



Doublet non-liant ou paire libre



Orbitale vacante

c - Liaison covalente

■ 4 - Règle de l'octet

- En établissant des liaisons covalentes un atome tend à acquérir la configuration du gaz rare situé sur la même période

- ns^2
- ns^2, np^6
- $ns^2, (n-1)d^{10}, np^6$

- Exemples



4 - Règle de l'octet

■ Règle des $8-N_v$

- Le nombre de liaisons covalentes, v , que peut former un atome dépend du nombre de ses électrons de valence, N_v :

$$v = N_{v, \text{gaz rare}} - N_v$$

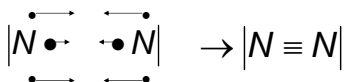
- Exemples

- Fluor : $v = 8 - 7 = 1$ (HF)
- Oxygène : $v = 8 - 6 = 2$ (H_2O)
- Carbone : $v = 8 - 4 = 4$ (CH_4)
- Iode : $v = 18 - 17 = 1$ (HI)
- Hydrogène : $v = 2 - 1 = 1$

c - Liaison covalente

■ 5 - Liaisons multiples

- Mise en commun de plusieurs doublets



c - Liaison covalente

■ 6 - Valence

□ Nombre de liaisons qu'un élément peut former

□ α - Exemples :

■ HCl, H-O-H, NH₃ ... : H a toujours une valence de 1

■ H-O-H, O=O... : O a, en général, une valence de 2

6 - Valence

■ β - États de valence

□ Exemple du carbone (1s², 2s², 2p²)

■ 2 e- célibataires

■ 1 doublet

■ 1 orbitale vacante



=> 2 liaisons covalentes avec H (CH₂)

Mais

■ v = 8 - 4 = 4 (CH₄)

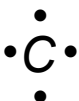
β - États de valence

■ Hypothèse d'un état de valence

□ 1s², 2s¹, 2p³



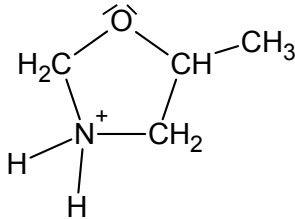
■ Théorie de l'hybridation



A - Modèle de Lewis (1916)

■ IV - Représentation de Lewis

- Représentation ou formule de Lewis
 - Représentation plane (bidimensionnelle) des liaisons, des doublets et des charges



a - Écrire une formule de Lewis

■ 7 étapes

1. Décompte de l'ensemble des électrons de valence : N_e

$$N_e = \sum_i^n N_{v_i} - z$$

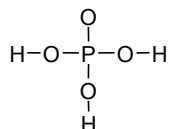
- Le nombre de doublets : N_d

$$N_d = \text{int}\left(\frac{N_e}{2}\right)$$

- Exemple : H_3PO_4
 - $N_e = 3 \cdot 1 + 1 \cdot 5 + 4 \cdot 6 = 32$
 - soit 16 doublets

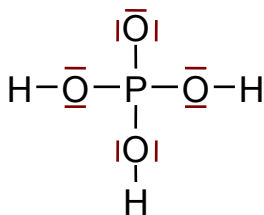
a - Écrire une formule de Lewis

2. Disposer les symboles chimiques
 - L'atome le moins électronégatif, généralement, en position centrale
 - H en position terminale
 - H liés à O s'ils sont acides
3. Former chaque liaison simple à l'aide d'un doublet
 - Exemple : H_3PO_4



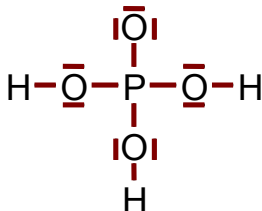
a - Écrire une formule de Lewis

- Compléter « l'octet » des atomes externes
 - Exemple : H_3PO_4



a - Écrire une formule de Lewis

- Reporter les doublets restants (et l'électron célibataire si N_e est impair) sur l'atome central
 - Exemple : H_3PO_4

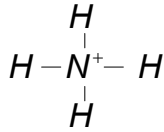
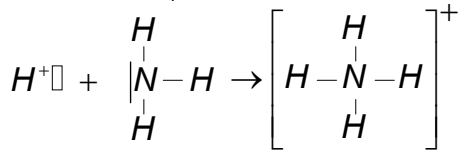


a - Écrire une formule de Lewis

- Si « l'octet » de l'atome central n'est pas respecté envisager des liaisons multiples
- Attribuer à chaque atome sa charge formelle
 - α - Calcul de la charge formelle

α - Calcul de la charge formelle

■ Exemple : NH_4^+



α - Calcul de la charge formelle

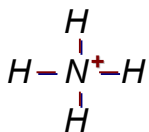
■ Exemple : NH_4^+

$$\square C_F = N_v - N_a$$

$\square N_a$: nombre apparent d'électrons de valence

■ La paire d'électrons d'une liaison est partagée équitablement

■ Un doublet ou un électron célibataire non-liant appartient en propre à l'atome considéré

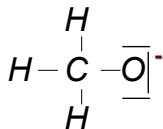


$$N_a = \frac{4 \times 2}{2} = 4$$

$$C_F = 5 - 4 = +1$$

α - Calcul de la charge formelle

■ Exemple : CH_3O^-



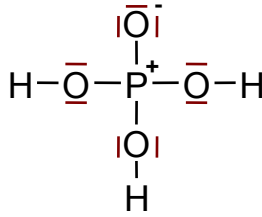
$$\square \text{C} \quad N_a = \frac{4 \times 2}{2} = 4 \quad C_F = 4 - 4 = 0$$

$$\square \text{O} \quad N_a = \frac{1 \times 2}{2} + 3 \times 2 = 7 \quad C_F = 6 - 7 = -1$$

7 - Attribuer à chaque atome sa charge formelle

■ β - Exemple : H₃PO₄

- H
C_F = 1 - 1 = 0
- O de OH
C_F = 6 - 6 = 0
- O
C_F = 6 - 7 = -1
- P
C_F = 5 - 4 = +1



A - Modèle de Lewis (1916)

■ V - Liaison polarisée

- a - Même électronégativité

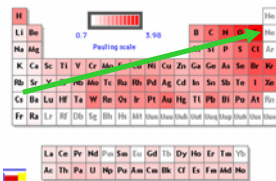
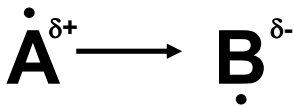


- b - Forte différence – liaison ionique



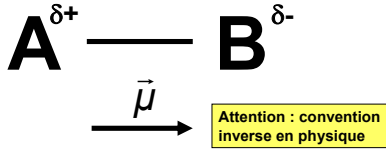
V - Liaison polarisée

■ c - Cas général



V - Liaison polarisée

- d - Moment dipolaire



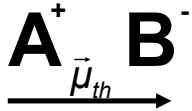
$$\|\vec{\mu}\| = \mu = \delta \cdot d_{AB} \quad (\text{C} \cdot \text{m})$$

$$1\text{D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$$

V - Liaison polarisée

- e - Ionicité (pourcentage d'ionicité) : I_{AB}

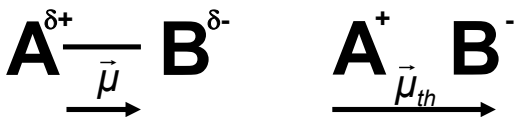
- 100 % ionique



$$\mu_{th} = e \cdot d_{AB}$$

V - Liaison polarisée

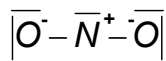
- e - Ionicité (pourcentage d'ionicité) : I_{AB}



$$I_{AB} = 100 \frac{\mu}{\mu_{th}} = 100 \frac{\delta \cdot d_{AB}}{e \cdot d_{AB}} = 100 \frac{\delta}{e}$$

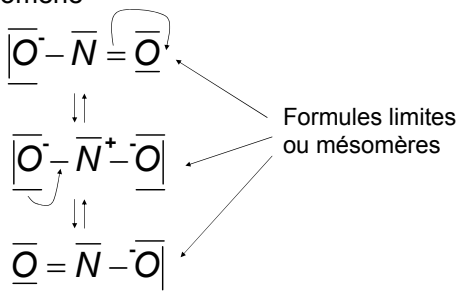
A - Modèle de Lewis (1916)

- VI - Liaisons délocalisées
 - Si plusieurs représentations de Lewis sont possibles
 - Exemple : NO_2^-



VI - Liaisons délocalisées

- Mésonérie

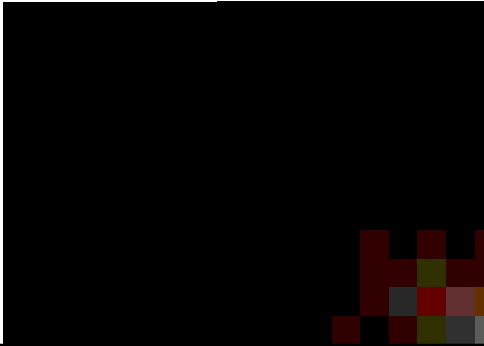


VII - Limite du modèle de Lewis

- La règle de l'octet est souvent mise en défaut (ex : BH_3)
- Pas d'explication sur :
 - la forme des molécules
 - La différence entre liaisons simples et multiples
 - Le paramagnétisme de O_2 (e⁻ célibataires)
 - L'existence de H_2^+
- Mais c'est un modèle simple qui permet d'expliquer nombre de mécanismes réactionnels

B - Géométrie des molécules

Structure tridimensionnelle des molécules



B - Géométrie des molécules

■ I - Modèle VSEPR

- De la 2D à la 3D
- Basé sur le modèle de Lewis
 - Prépondérance des électrons de valence
 - Liaison formée de doublets électroniques
 - Présence d'électrons liants et non-liants
 - ...
- Valence Shell Electron Pairs Repulsion
 - Répulsion des paires électroniques de la couche de valence

I - VSEPR

■ a - Règles de Gillespie

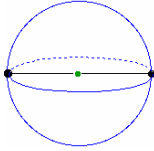
- Tous les doublets électroniques de la couche de valence sont situés à la même distance du noyau
 - => sur une sphère
- Les doublets se repoussent
- L'atome adopte une disposition qui minimise ces répulsions
 - => les doublets se localisent le plus loin possible les uns des autres

I - VSEPR

■ b - 2 doublets

□ Droite

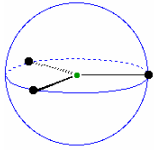
■ $\alpha = 180^\circ$



■ c - 3 doublets

□ Triangle équilatéral

■ $\alpha = 120^\circ$

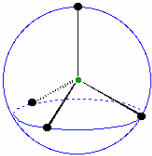


I - VSEPR

■ d - 4 doublets

□ Tétraèdre

■ $\alpha = 109^\circ 28'$

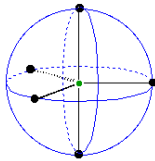


■ e - 5 doublets

□ Bipyramide trigonale

■ $\alpha = 120^\circ$

■ $\beta = 90^\circ$

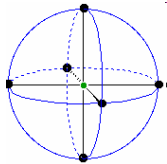


I - VSEPR

■ f - 6 doublets

□ Octaèdre (bipyramide à base carré)

■ $\alpha = 90^\circ$



I - VSEPR

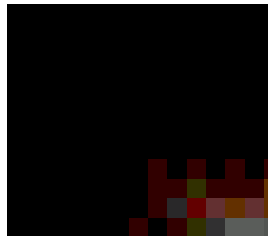
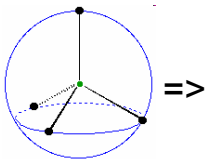
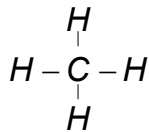
■ g – Autres cas

- Doublets liants
 - Précisent la direction de la liaison
- Doublets non-liants
 - La position est laissée vide
 - Les doublets non-liants se repoussent plus que les doublets liants
- Liaisons multiples
 - Elles comptent pour un doublet

I - VSEPR

■ Exemple

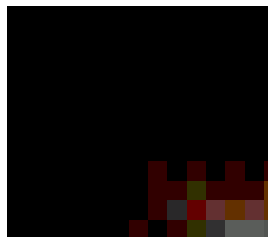
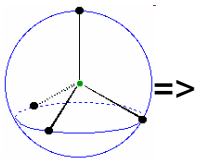
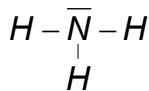
□ CH₄



I - VSEPR

■ Exemple

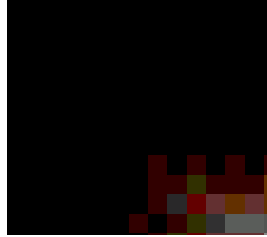
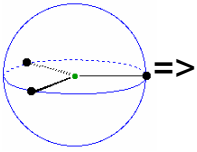
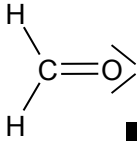
□ NH₃



I - VSEPR

■ Exemple

□ H_2CO



B - Géométrie des molécules

■ II - Notation AX_mE_n

□ A : atome central

□ X : doublets liants (liaisons simples ou multiples)

■ m : nombre de doublets liants

□ E : doublets non-liants

■ n : nombre de doublets non-liants

□ Exemple

■ CH_4 : AX_4E_0

■ NH_3 : AX_3E_1

■ H_2CO : AX_3E_0

II - Notation AX_mE_n

■ 2 doublets

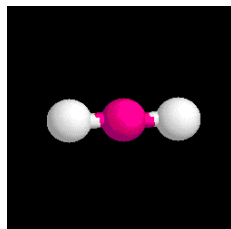
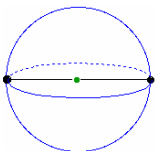
□ AX_2

■ Linéaire

□ BeCl_2

□ CO_2

□ HCN



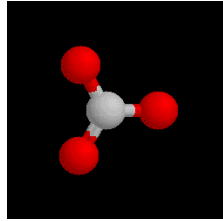
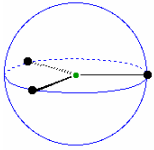
II - Notation AX_mE_n

■ 3 doublets

□ AX_3

■ Triangulaire

- BF_3
- $AlCl_3$



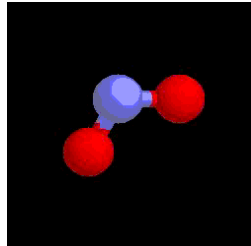
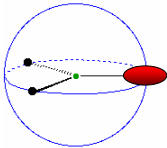
II - Notation AX_mE_n

■ 3 doublets

□ AX_2E_1

■ En V (115°)

- SO_2
- $SnCl_2$



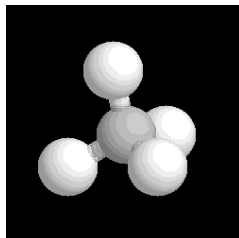
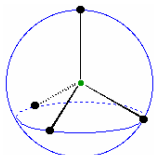
II - Notation AX_mE_n

■ 4 doublets

□ AX_4

■ Tétraédrique

- CH_4
- NH_4^+
- $SiCl_4$



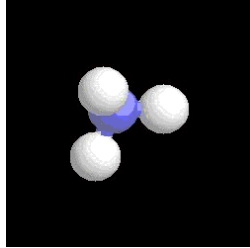
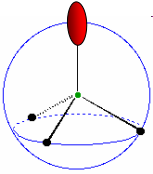
II - Notation AX_mE_n

■ 4 doublets

□ AX_3E_1

■ Pyramidale triangulaire (~108°)

- NH_3
- H_3O^+



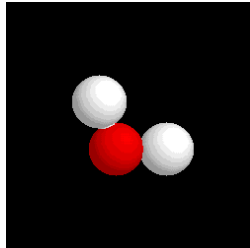
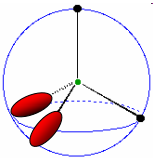
II - Notation AX_mE_n

■ 4 doublets

□ AX_2E_2

■ En V (105°)

- H_2O
- H_2S



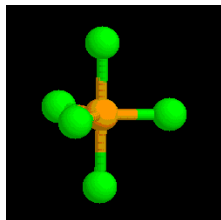
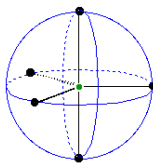
II - Notation AX_mE_n

■ 5 doublets

□ AX_5

■ Bipyramidale

- PCl_5



II - Notation AX_mE_n

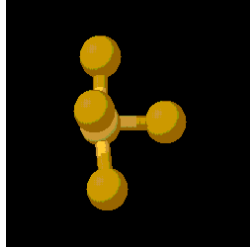
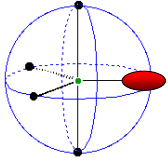
■ 5 doublets

□ AX_4E_1

■ Pas de nom (102° et 87°)

□ $TeCl_4$

□ SF_4



II - Notation AX_mE_n

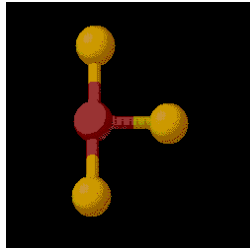
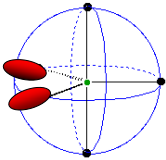
■ 5 doublets

□ AX_3E_2

■ En T (88°)

□ ICl_3

□ BrF_3



II - Notation AX_mE_n

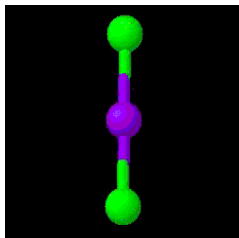
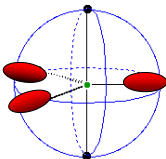
■ 5 doublets

□ AX_2E_3

■ Linéaire

□ XeF_2

□ ICl_2



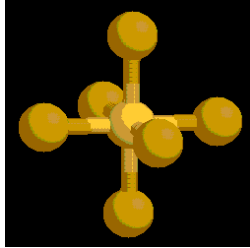
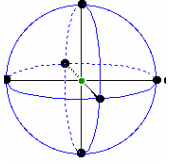
II - Notation AX_mE_n

■ 6 doublets

□ AX_6

■ Octaédrique

□ SF_6



II - Notation AX_mE_n

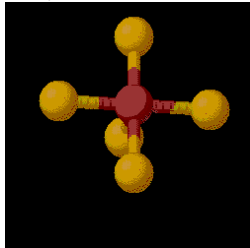
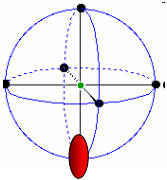
■ 6 doublets

□ AX_5E_1

■ Pyramidale carrée (90° et 85°)

□ BrF_5

□ IF_5



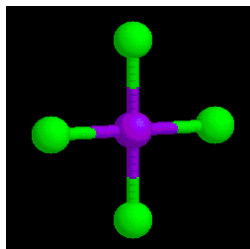
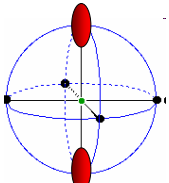
II - Notation AX_mE_n

■ 6 doublets

□ AX_4E_2

■ Carrée (90°)

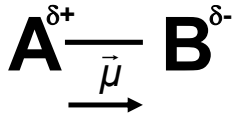
□ XeF_4



B - Géométrie des molécules

■ III - Moments dipolaires

□ 2 atomes

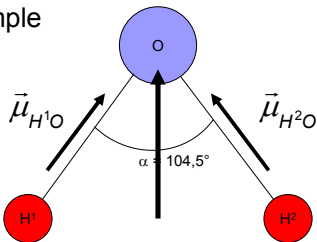


□ 3 atomes ou plus

$$\vec{\mu} = \sum_{i=1}^n \vec{\mu}_i$$

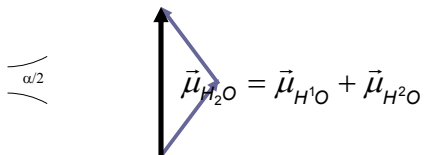
III - Moments dipolaires

■ Exemple



III - Moments dipolaires

■ Exemple



$$\mu_{H_2O} = \mu_{H_1O} \cdot \cos \frac{\alpha}{2} + \mu_{H_2O} \cdot \cos \frac{\alpha}{2}$$

$$\mu_{H_2O} = 2 \cdot \mu_{HO} \cdot \cos \frac{\alpha}{2}$$

B - Géométrie des molécules

■ IV - Limite du modèle de Lewis

- La règle de l'octet est souvent mise en défaut (ex : BH_3)
- Pas d'explication sur :
 - ~~■ la forme des molécules~~
 - La différence entre liaisons simples et multiples
 - Le paramagnétisme de O_2 (e⁻ célibataires)
 - L'existence de H_2^+ ...

C - Orbitales moléculaires

■ L'équation de Schrödinger peut être appliquée aux systèmes poly-atomiques mais

- Seule l'équation du système le plus simple - l'ion H_2^+ - peut être résolue... de manière imparfaite !
- Il existe de nombreuses méthodes d'approximation

C - Orbitales moléculaires

■ I - Méthode LCAO

- Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques

$$\Psi_{AB} = c_A \cdot \Psi_A + c_B \cdot \Psi_B$$

- c_A, c_B tel que E_{AB} minimale
- $\int_0^\infty |\Psi_{AB}|^2 \cdot dV = 1$
- Indépendante de la présence d'électrons

C - Orbitales moléculaires

■ II - H₂

- Combinaison des OA 1s : 2 solutions

$$\Psi_+ = n \cdot (\Psi_{A1s} + \Psi_{B1s})$$

$$\Psi_- = n \cdot (\Psi_{A1s} - \Psi_{B1s})$$

II - H₂

■ a - OM liante

$$\Psi_+ = n \cdot (\Psi_{A1s} + \Psi_{B1s})$$

- Densité de probabilité

$$\Psi_+^2 = n^2 \cdot (\Psi_{A1s} + \Psi_{B1s})^2$$

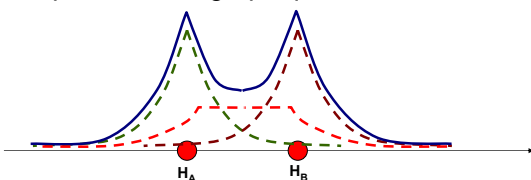
$$\Psi_+^2 = n^2 \cdot (\Psi_{A1s}^2 + \Psi_{B1s}^2 + 2\Psi_{A1s} \Psi_{B1s})$$

$$\Psi_+^2 = n^2 \cdot K^2 (e^{-2r_A/a_0} + e^{-2r_B/a_0} + 2e^{-2(r_A+r_B)/a_0})$$

a - OM liante

$$\Psi_+^2 = n^2 \cdot K^2 (e^{-2r_A/a_0} + e^{-2r_B/a_0} + 2e^{-2(r_A+r_B)/a_0})$$

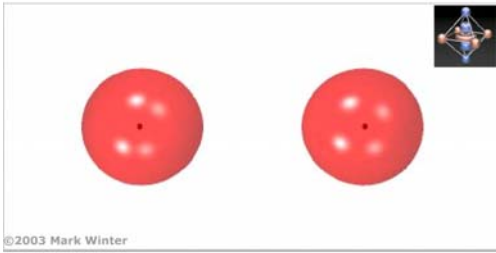
- Représentation graphique



- Orbitale de type σ : symétrie de révolution axiale

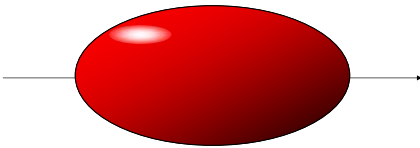
a - OM liante

- Enveloppe de $\Psi_{\sigma_{1s}}$



a - OM liante

- Enveloppe de $\Psi_{\sigma_{1s}}$



II - H₂

- b - OM anti-liante

$$\Psi_{-} = n \cdot (\Psi_{A1s} - \Psi_{B1s})$$

- Densité de probabilité

$$\Psi_{-}^2 = n^2 \cdot (\Psi_{A1s} - \Psi_{B1s})^2$$

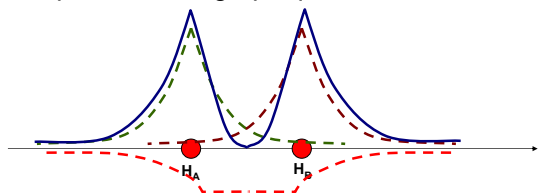
$$\Psi_{-}^2 = n^2 \cdot (\Psi_{A1s}^2 + \Psi_{B1s}^2 - 2\Psi_{A1s} \Psi_{B1s})$$

$$\Psi_{-}^2 = n^2 \cdot K^2 (e^{-2r_A/a_0} + e^{-2r_B/a_0} - 2e^{-2(r_A+r_B)/a_0})$$

b - OM anti-liante

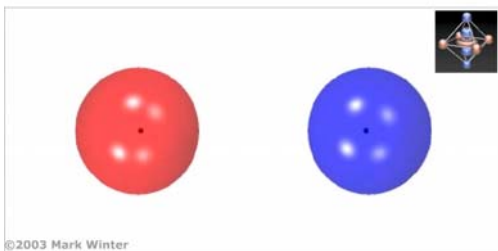
$$\Psi_-^2 = n^2 \cdot K^2 \left(e^{-2r_A/a_0} + e^{-2r_B/a_0} - 2e^{-2(r_A+r_B)/a_0} \right)$$

■ Représentation graphique



b - OM anti-liante

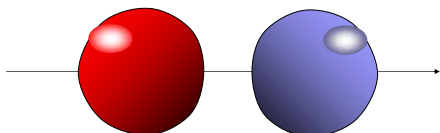
■ Enveloppe de Ψ_{σ^*1s}



©2003 Mark Winter

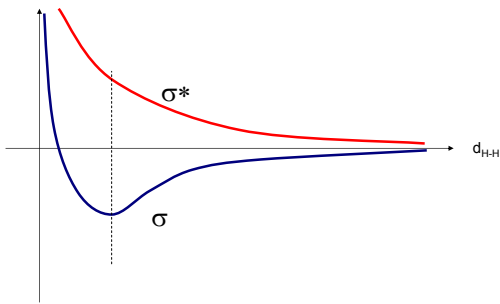
b - OM anti-liante

■ Enveloppe de Ψ_{σ^*1s}



II - H₂

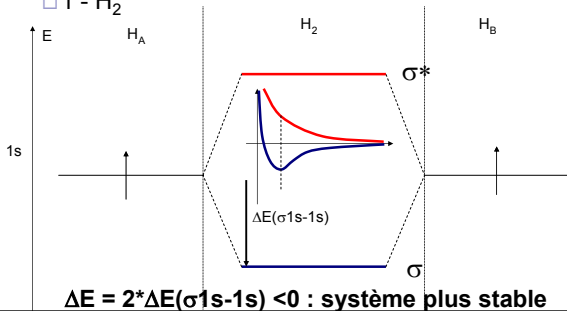
■ c - Énergie des OM σ



II - H₂

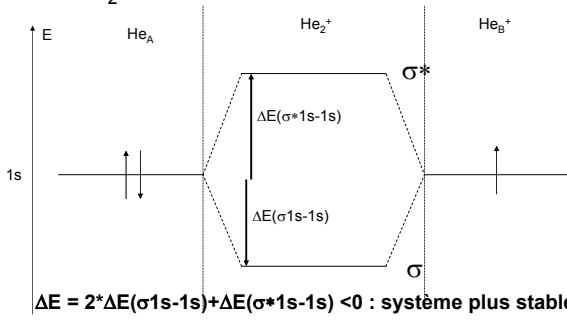
■ d - Diagramme énergétique des OM

□ 1 - H₂



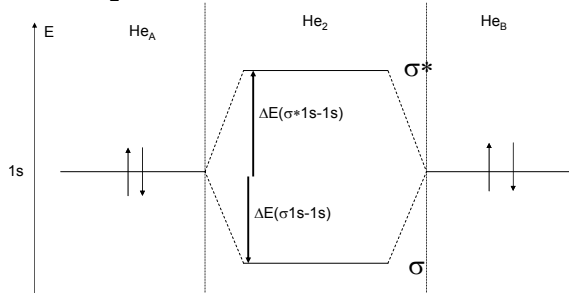
d - Diagramme énergétique des OM He₂⁺

■ 2 He₂⁺



d - Diagramme énergétique des OM

■ 3 - He₂



$$\Delta E = 2 \cdot \Delta E(\sigma 1s-1s) + 2 \cdot \Delta E(\sigma^* 1s-1s) > 0 : \text{ système moins stable}$$

C – Orbitales moléculaires

■ III - Ordre de liaison

□ C'est le décompte du nombre de paires d'électrons formant des liaisons

$$\text{OL} = \frac{1}{2} (e_{\text{liants}} - e_{\text{antiliants}})$$

H ₂ ⁺		OL= 0,5
H ₂		OL= 1
He ₂ ⁺		OL= 0,5
He		OL= 0

C – Orbitales moléculaires

■ IV - Autres orbitales moléculaires

□ a - Simplification :

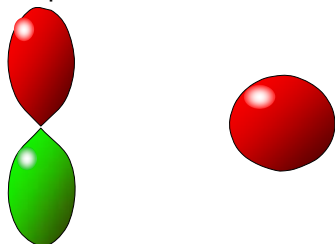
- Les OA doivent avoir des énergies voisines
- Les éléments de symétrie doivent être conservés

□ b - OM de recouvrement

- OA s ou p
 - s-s → σ
 - s-p
 - p-p

b - OM de recouvrement

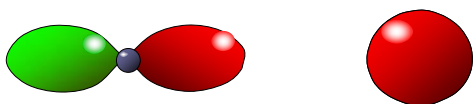
- 1 - OM s-p latérale



□ Les recouvrements s'annulent => pas d'OM

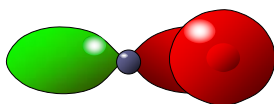
b - OM de recouvrement

- 2 - OM s-p axiale



b - OM de recouvrement

- 2 - OM s-p axiale

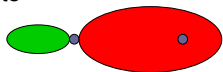


□ Recouvrement axial ; symétrie de révolution
=> OM σ_{sp}

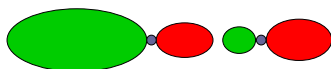
b - OM de recouvrement

■ 2 - OM s-p axiale

□ σ_{sp} : liante



□ σ_{sp}^* : antiliante



b - OM de recouvrement

■ 3 - OM p-p axiale



b - OM de recouvrement

■ 3 - OM p-p axiale



□ Recouvrement axial ; symétrie de révolution

=> OM σ_{pp}

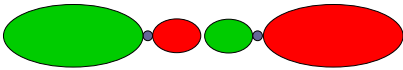
b - OM de recouvrement

■ 3 - OM p-p axiale

□ σ_{pp} : liante

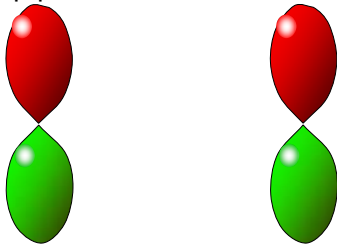


□ σ^*_{pp} : antiliante



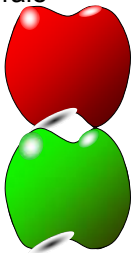
b - OM de recouvrement

■ 4 - OM p-p latérale



b - OM de recouvrement

■ 4 - OM p-p latérale



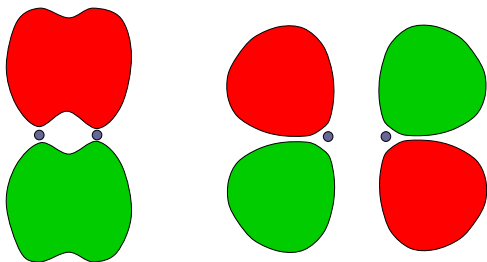
□ Recouvrement latéral => OM π

b - OM de recouvrement

■ 4 - OM p-p latérale

□ π_{pp} : liante

□ π^*_{pp} : antiliante



IV - Autres orbitales moléculaires

■ c - Molécules diatomiques homonucléaires

□ Cas de éléments de la 2^e période : B₂, C₂, N₂, O₂, F₂, Ne₂

■ 1s², 2s², 2p^x

□ 1s → σ_{s-s} et σ^*_{s-s}

□ 2s → σ_{s-s} et σ^*_{s-s}

□ 2p : plusieurs cas possibles

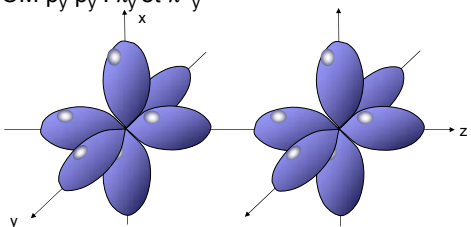
c - Molécules diatomiques...

■ 1 - 2p

□ OM p_z-p_z : σ_z et σ^*_z

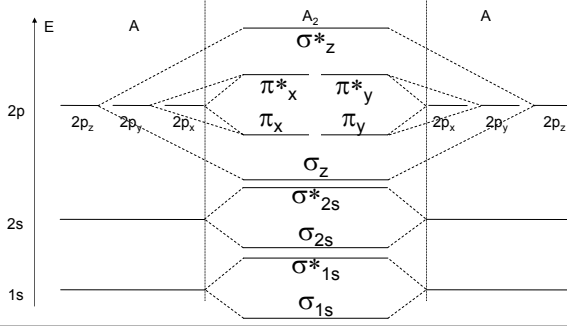
□ OM p_x-p_x : π_x et π^*_x

□ OM p_y-p_y : π_y et π^*_y



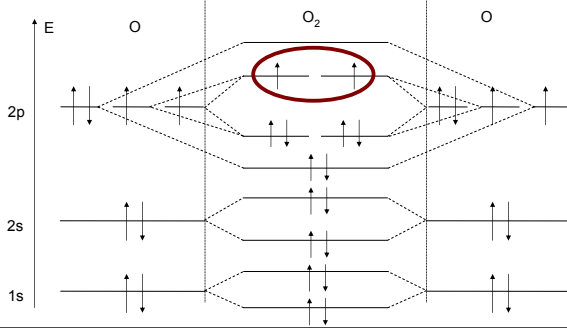
c - Molécules diatomiques...

■ 2 - Diagramme énergétique normal (O₂, F₂, Ne₂)



2 - Diagramme énergétique normal

■ Exemple : O₂



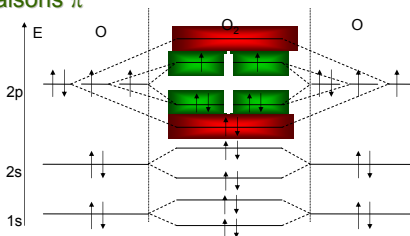
2 - Diagramme énergétique normal

■ Exemple : O₂

□ OL = 1/2 (10 - 6) = 2

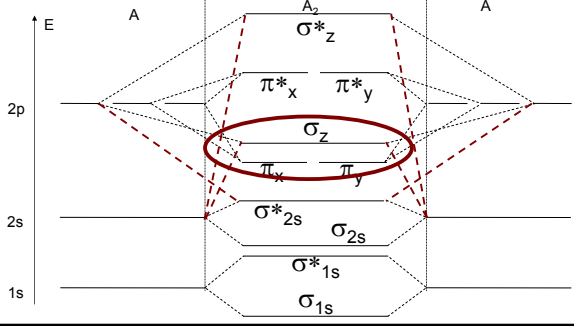
□ 1 liaison σ

□ 2 demi liaisons π



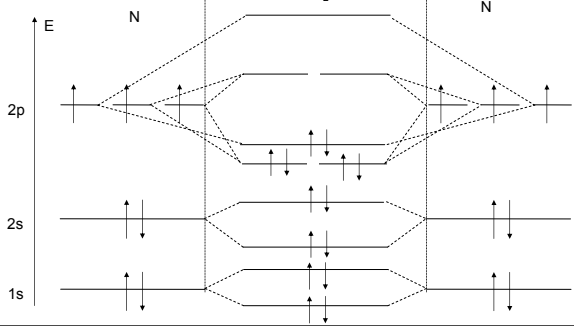
c - Molécules diatomiques...

■ 3 - Diagramme énergétique anormal (B_2, C_2, N_2)



3 - Diagramme énergétique anormal

■ Exemple : N_2



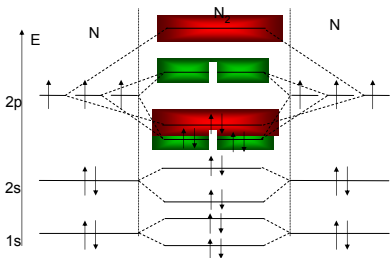
3 - Diagramme énergétique anormal

■ Exemple : N_2

□ $OL = \frac{1}{2} (10 - 4) = 3$

□ 1 liaison σ

□ 2 liaisons π

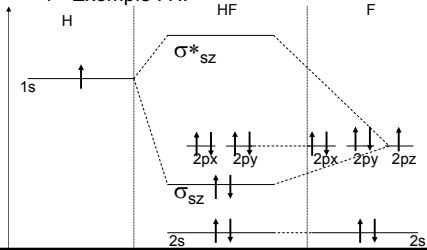


IV - Autres orbitales moléculaires

■ d - Molécules diatomiques hétéronucléaires

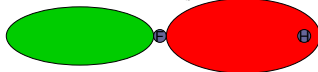
Les OA d'énergies voisines ne sont pas forcément de même type

■ 1 - Exemple : HF

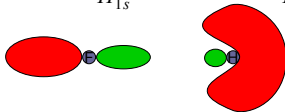


1 - Exemple : HF

$$\Psi_{\sigma_{sz}} = 0,19 \cdot \Psi_{H_{1s}} + 0,98 \cdot \Psi_{F_{2p_z}}$$



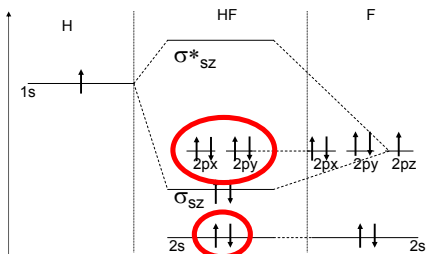
$$\Psi_{\sigma^*_{sz}} = 0,98 \cdot \Psi_{H_{1s}} - 0,19 \cdot \Psi_{F_{2p_z}}$$



d - Molécules diatomiques ...

■ 2 - Hybridation des OA

□ α - Problème avec HF



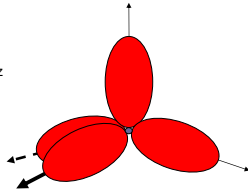
α - Problème avec HF

■ HF : hybridation sp^3

□ Hybridation des orbitales 2s et 2p du Fluor

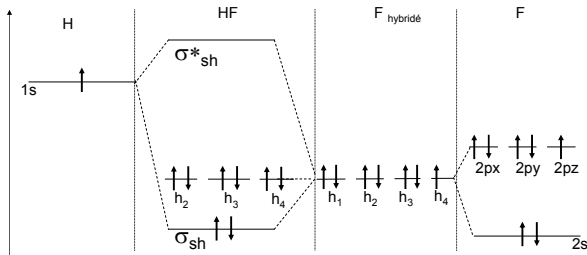
=> LCAO de s, p_x , p_y , p_z

- $h_1 = 2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z$
- $h_2 = 2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z$
- $h_3 = 2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z$
- $h_4 = 2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z$



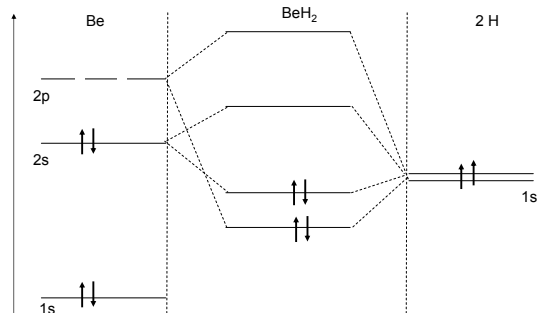
α - Problème avec HF

■ HF hybridé sp^3



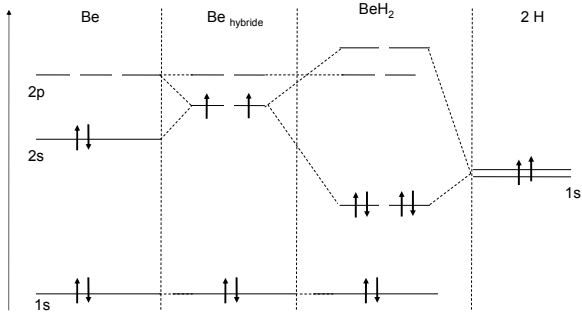
2 - Hybridation des OA

■ β - BeH_2



2 - Hybridation des OA

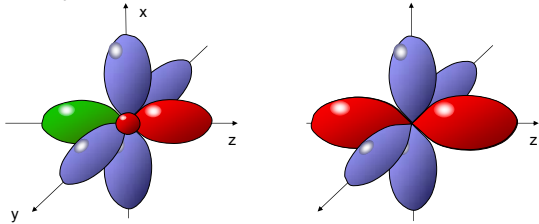
■ β - BeH_2



2 - Hybridation des OA

■ β - BeH_2

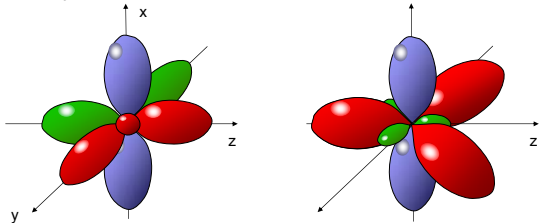
□ hybridation sp



2 - Hybridation des OA

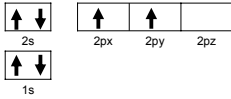
■ γ - BH_3

□ hybridation sp^2



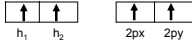
2 - Hybridation des OA

■ δ - Le cas du carbone ($1s^2, 2s^2, 2p^2$)

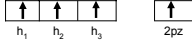


■ Géométrie :

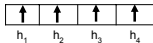
Linéaire



Trigonale



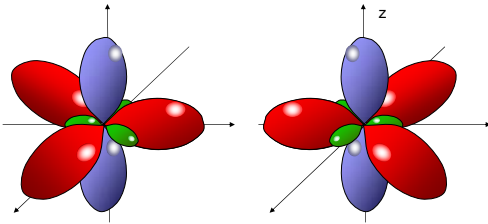
Tétraédrique



2 - Hybridation des OA

■ δ - Le cas du carbone

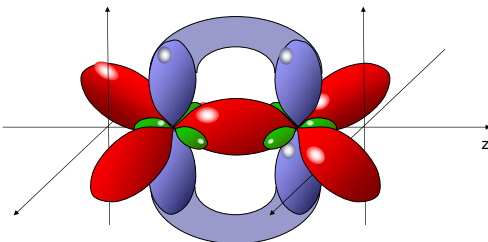
Csp^2-Csp^2 : la double liaison



2 - Hybridation des OA

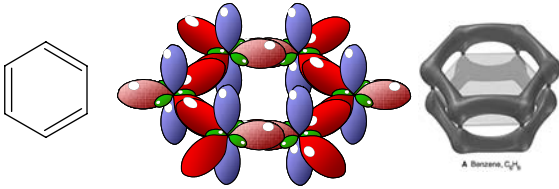
■ δ - Le cas du carbone

Csp^2-Csp^2 : la double liaison



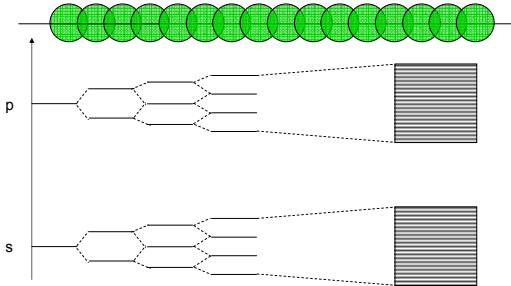
2 - Hybridation des OA

- δ - Le cas du carbone
Le benzène : hybride de résonance



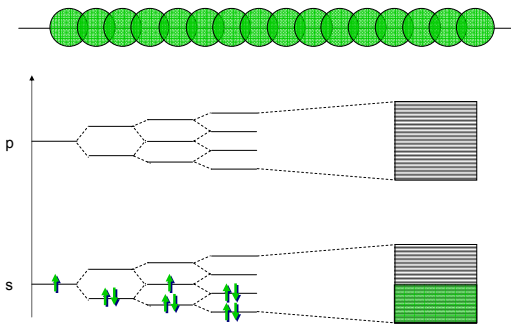
IV - Autres orbitales moléculaires

- e - Édifice métallique
- Simplification à 1 dimension



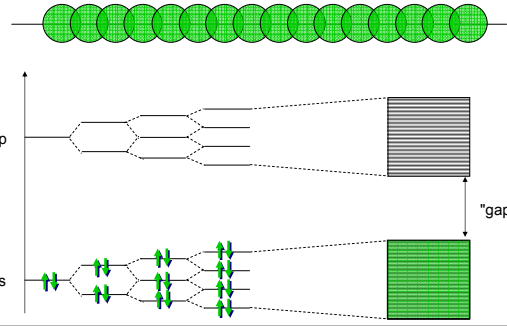
e - Édifice métallique

- Bande incomplète => métal



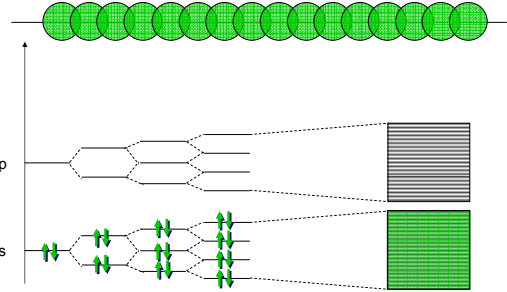
e - Édifice métallique

■ Bande complète => isolant



e - Édifice métallique

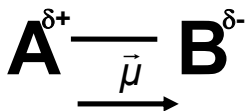
■ Bande complète et « gap » étroit => semi-conducteur



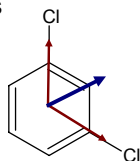
D - Forces intermoléculaires

■ I - Moments dipolaires

□ a - Molécules di-atomiques

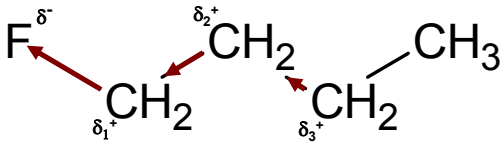


□ b - Molécules poly-atomiques



I - Moments dipolaires

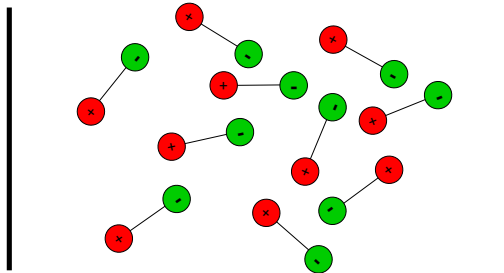
■ c - Effet inductif



■ $\delta < \delta_1 < \delta_2 < \delta_3$

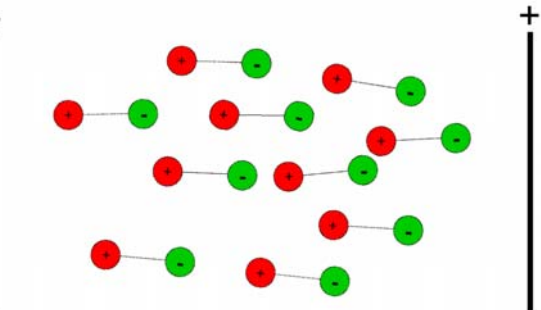
I - Moments dipolaires

■ d - Champs électriques



I - Moments dipolaires

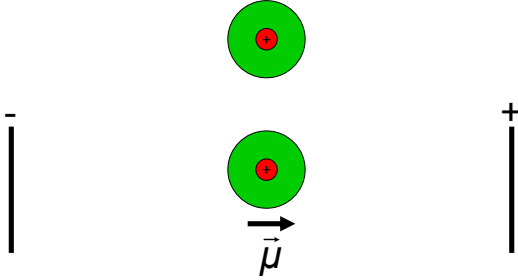
■ d - Champs électriques



I - Moments dipolaires

■ e - Moment dipolaire induit

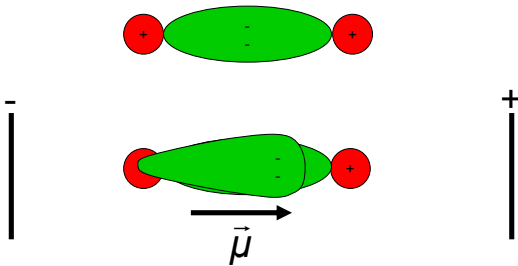
□ Exemple : H



I - Moments dipolaires

■ e - Moment dipolaire induit

□ Exemple : liaison σ de F_2



I - Moments dipolaires

■ e - Moment dipolaire induit

□ Polarisabilité

■ Augmente avec la taille de l'atome



■ $\pi > \sigma$

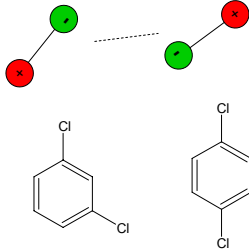
□ S'ajoute aux dipôles permanents

D - Forces intermoléculaires

■ II - Forces intermoléculaires

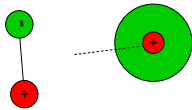
□ a - Forces de Van der Waals

■ 1 - Interaction entre dipôles permanents (Keesom)



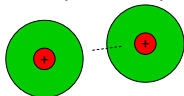
a - Forces de Van der Waals

■ 2 - Interaction entre dipôles permanents et dipôles induits (Debye)

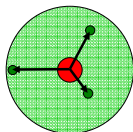


a - Forces de Van der Waals

■ 3 - Interaction entre dipôles induits et dipôles induits (London)



■ moment dipolaire instantané



a - Forces de Van der Waals

■ 4 - Énergie

	Énergie (kJ/mol)				
	μ (D)	Keesom	Debye	London	Total
Ar	0	0	0	8.50	8.50
HCl	1.03	3.30	1.00	16.80	21.10
HBr	0.78	0.68	0.50	21.90	23.08
HI	0.38	0.02	0.11	25.83	25.96

II - Forces intermoléculaires

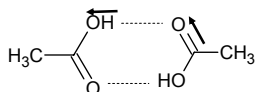
■ b - Liaison Hydrogène

- Cas extrême de l'interaction dipôle permanent - dipôle permanent

- Concerne H en liaison chimique avec O, N, F

□ Ex : H-O-H, H-F, CH₂-NH₂, CH₃-O-H...

- Interaction avec O, N, F d'une autre molécule



- Plus forte que l'interaction de Keesom habituelle : 10 à 30 kJ/mol
