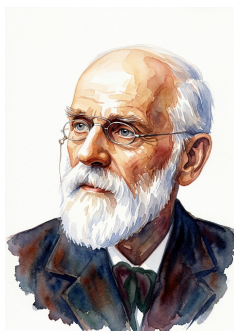
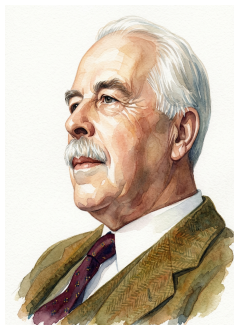


Le commencement de la chimie structurale



Johannes Diderik van der Waals (1837-1923) : c'est un physicien néerlandais. il s'intéresse à l'état liquide et gazeux, qui lui ont permis de découvrir les forces de cohésion à courtes distances, nommées forces de van der Waals. lauréat du prix Nobel de physique en 1910.



Gilbert Newton Lewis (1875-1946) : Un chimiste et physicien américain, En 1904, il proposa la règle d'octet qui décrit la tendance des atomes à s'entourer par huit (8) électrons de valence. En 1916, introduira sa théorie du partage d'électrons dans la liaison chimique il identifia la liaison covalente comme un partage d'électrons entre deux atomes.



Robert Sanderson Mulliken (1896-1986) est un physicien et chimiste américain. connu pour ses travaux avec **Hund** sur l'orbitale moléculaire, dans laquelle les électrons occupent des états quantiques qui s'étendent dans l'espace sur toute la molécule. Cette théorie est également appelée " théorie **Hund-Mulliken** ". qui permet d'expliquer la structure des molécules.



Linus Carl Pauling (1901-1994) : est un chimiste et physicien américain. et c'est l'un des premiers chimistes qui a reçu le prix Nobel de chimie en 1954 pour ses travaux qui décrivent la nature de la liaison chimique. Il publie en 1939 un livre sur La Nature de la liaison chimique, dans lequel il développe le concept d'hybridation des orbitales atomiques.



Ronald James Gillespie (1924) : c'est un chimiste Londonien, spécialiste dans le domaine de la géométrie moléculaire, professeur de chimie à l'Université Mc Master au Canada, il développa le modèle VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) de la géométrie moléculaire avec le professeur Ronald Nyholm. Il a écrit plusieurs livres sur cette théorie VSEPR.

Chapitre 2.

Liaison Chimique

Les protéines, les glucides, de même que les autres biomolécules importantes, sont des agrégats d'atomes maintenus associés par des forces d'attraction qu'on appelle des liaisons chimiques.

On peut trouver plusieurs type de liaison chimique, cette dernière est dictée principalement par la différence d'électro-négativité $\Delta\chi$, entre les deux atomes qui l'ont formée.

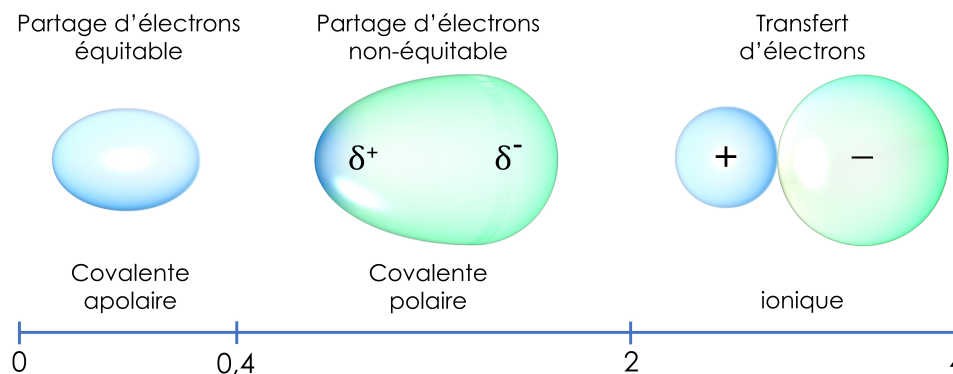


Figure 2.1 Liaison chimique en fonction de différence d'électronégativité $\Delta\chi$.

2.1. Présentation de Lewis d'une liaison chimique

Les liaisons chimiques se forment entre des atomes lorsque ceux-ci cherchent à mettre en commun leurs électrons de valence en vue d'obtenir une couche périphérique complètement remplie d'électrons (règle de l'octet pour la plupart des atomes, règle du duet pour l'hydrogène).

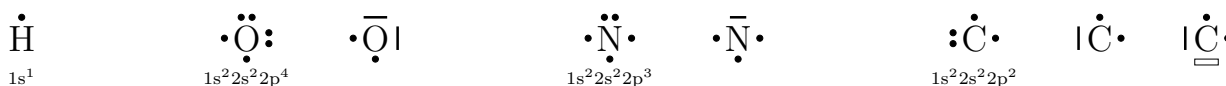
Une couche saturée en électrons confère à l'ensemble une grande stabilité. Lorsque deux atomes se rapprochent l'un de l'autre, les électrons de la couche de valence de chacun d'eux se réarrangent de manière à réduire leur énergie potentielle. Cette énergie atteint un minimum lorsque les deux atomes sont séparés par une distance bien précise. Cette distance, mesurée d'un noyau atomique à l'autre, est appelée **longueur de liaison**. La chute d'énergie correspondante est, quant à elle, l'**énergie de liaison**.

Pour faciliter la compréhension des liaisons chimiques, il existe plusieurs approches. On utilise dans un premier temps la représentation de Lewis. Cette dernière a été mise au point par **Gilbert Newton Lewis**, physicien et chimiste américain, en 1916.⁽²⁶⁾

Dans la représentation de Lewis, chaque atome est noté par son symbole atomique. Cette représentation ne s'intéresse qu'aux électrons de valence (couche externe) :

- Les électrons sont représentés par des points disposés autour du symbole.
- Une paire d'électrons peut être représentée par deux points ou par un trait.
- La liaison entre deux atomes est représentée par un trait reliant leurs symboles.

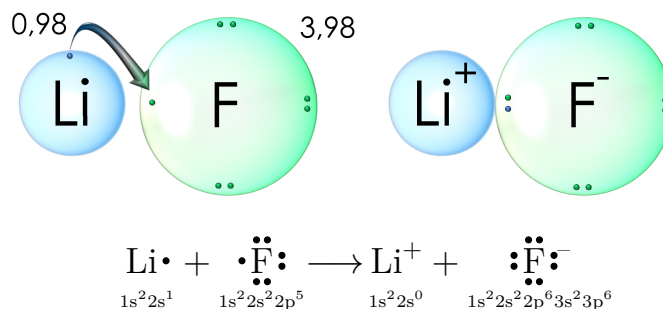
Voici quelques exemples :



Dans le cas de l'oxygène, nous avons deux électrons libres (électrons non-appariés, dits célibataires) et deux paires d'électrons appariés (doublets libres ou non-liants). On peut aussi représenter ces deux derniers par des traits (doublets non-liants).

Parfois, on représente les cases quantiques vides dans la représentation de Lewis. Par exemple, dans le cas du carbone, sa configuration électronique montre deux électrons célibataires sur la sous-couche **p** et une case vide. Cette dernière est également représentée par une case vide dans la représentation de Lewis.

Liaisons ionique : résulte de l'attraction électrostatique entre ions de signes contraires (cation et anion) nous avons un transfert d'électrons (causé par une différence d'électronégativité supérieure à 2). une liaison qui s'établit en générale entre atomes métalliques donateurs d'électrons, familles **IA**, **IIA** et **IIIA** et les atomes non métalliques accepteurs d'électrons des familles **VIA** et **VIIA**.



Dans une molécule comme H_2 (Figure 2.2), comme les deux atomes sont identiques, ils ont la même électronégativité et le doublet d'électrons qui constitue la liaison covalente sera partagé également entre les deux atomes. la liaison ainsi formée est dite liaison covalente non polaire (ou liaison covalente pure), puisque le doublet d'électrons est également réparti entre les deux atomes.

Par contre, dans une molécule telle que HF (Figure 2.3), où il existe une grande différence d'électronégativité (ΔEN) entre les deux atomes, le doublet d'électrons ne sera pas réparti d'une façon équitable entre les deux noyaux tel que le H_2 . En effet, puisque F est beaucoup plus électronégatif que H , il attirera plus fortement vers lui les électrons, déformant ainsi le nuage électronique de la liaison formée. Puisque la densité électronique sera plus importante autour du fluor, la molécule aura donc une partie positive et une partie négative. Il est important de réaliser que les atomes de H et de F ne portent pas de véritables charges, mais des charges partielles, notées δ^+ et δ^- . La molécule a donc un dipôle, c'est-à-dire deux pôles et une liaison covalente polaire dans laquelle le doublet est partagé inégalement entre les deux atomes.

Dans le cas où la différence d'électronégativité est importante, la liaison est tellement polaire et les charges partielles sont tellement importantes qu'elles se rapprochent de la charge d'un électron (comme si l'électron était complètement transféré), dans ce cas, la liaison est ionique.

Les atomes de deux éléments d'électronégativités très différentes ont donc tendance à former entre eux des liaisons ioniques (comme celles de NaCl et de CaO), car l'atome dont l'électronégativité est la plus faible donne un ou des électrons à l'autre atome. Une telle liaison met généralement en jeu un atome d'un élément métallique (sauf dans le cas où le cation est un cation polyatomique comme NH_4^+) et un atome d'un élément non métallique. Par contre, les atomes dont les électronégativités sont légèrement différentes ont tendance à former des liaisons covalentes polaires entre eux, car la déformation du nuage électronique est habituellement plus faible.

La plupart des liaisons covalentes mettent en jeu des atomes d'éléments non métalliques. Les atomes d'un même élément, ou les atomes d'éléments différents qui ont la même électronégativité, peuvent s'unir par une liaison covalente pure (ou non polaire). Ces tendances et ces caractéristiques sont conformes aux définitions de l'énergie d'ionisation et de l'affinité électronique vues précédemment.

Il n'y a pas de véritable frontière entre une liaison covalente polaire ou une liaison ionique. Seules des mesures expérimentales, comme la conductibilité électrique de solides fondus, permettent de savoir si une substance est constituée d'un type de liaison plutôt que d'un autre. Cependant, voici quelques règles qui permettent de distinguer les deux types de liaisons.

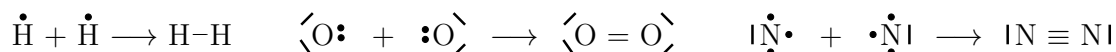
- Si la différence d'électronégativité (ΔEN) est inférieure à 0,5, la liaison est covalente non polaire.
- Si la différence d'électronégativité est comprise entre 0,5 et 1,6, la liaison est covalente polaire.
- Si la différence d'électronégativité est supérieure à 2,0, la liaison est ionique.
- Lorsque la différence d'électronégativité est comprise entre 1,7 et 2,0 et qu'un métal prend part à la liaison, la liaison est ionique. Si la liaison s'effectue à partir de non-métaux, elle est covalente polaire.

Quelque fois, les chimistes utilisent le pourcentage de caractère ionique pour décrire la nature d'une liaison. Une liaison ionique pure aurait une valeur de caractère ionique de 100% (on ne connaît aucune liaison qui a cette valeur), tandis qu'une liaison purement covalente (comme dans le cas de H_2) a une valeur de caractère ionique égale à 0%. Comme la Figure 2.1 le démontre, la liaison covalente pure (non polaire) et la liaison ionique sont des extrêmes, entre les deux se retrouve la liaison covalente polaire.

Dans le cas des espèces chimiques peu complexes, il est facile, avec la charge portée par chacun des atomes, de calculer le pourcentage de caractère ionique. Par exemple, si la molécule de HCl était un composé ionique, l'électron serait transféré de l'hydrogène vers le chlore pour former les ions H^+ et Cl^- . Avec un électron en sur plus, la charge portée par l'atome de chlore correspondrait à la charge de l'électron, soit $-1,6 \times 10^{-19} \text{C}$. L'atome d'hydrogène porterait la même charge, avec le signe opposé, donc $+1,6 \times 10^{-19} \text{C}$. Or, l'expérience démontre que la charge portée par l'atome de chlore dans la molécule de HCl est plutôt de $-2,7 \times 10^{-20} \text{C}$, qui représente 17% de la charge d'un électron. Cela revient à dire que l'espèce chimique HCl n'est que très peu ionique; c'est pourquoi on considère cette molécule comme covalente.

$$\text{Pourcentage de caractère ionique} = \frac{|\delta|}{e^-} \times 100\%$$

Liaisons covalentes apolaires : c'est l'association entre deux atomes avec une très faible différence d'électronégativité voir nul (deux atomes identiques), le partage d'électrons sera équitable, et ces derniers tournent autour des atomes (les deux qui forment la liaison) sur une trajectoire appelée orbitale moléculaire.



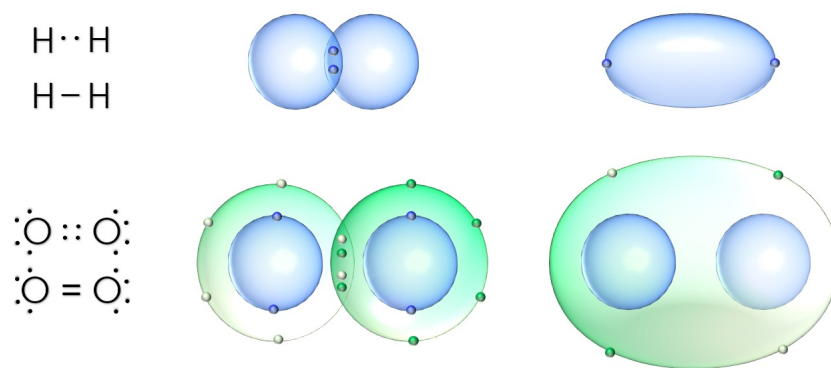


Figure 2.2 illustration d'une liaison covalente apolaire (H_2 et O_2)

Liaisons covalentes polaire : Contrairement à la covalente apolaire, dans ce cas on doit noter une différence d'électronégativité moyenne dans un intervalle de 0.4 et 2, par conséquent le nuage électronique est plus dense coté atome le plus électronégatif.

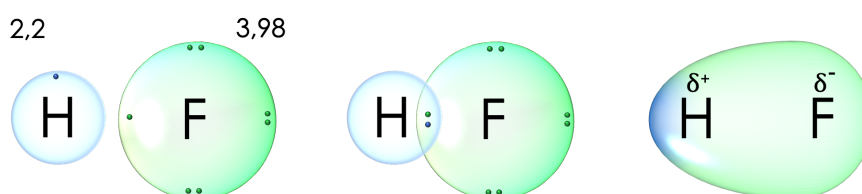
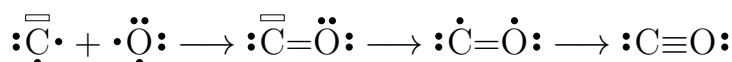


Figure 2.3 illustration d'une liaison covalente polaire (HF)

Liaison covalente polaire de coordination (dative) : ce type de liaison covalente est entre deux atomes pour lesquels les deux électrons partagés dans la liaison proviennent du même atome.



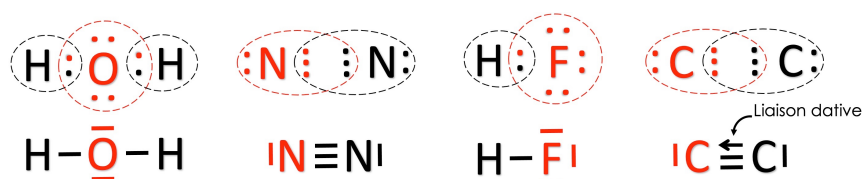
dans l'exemple de monoxyde de carbone, les deux atomes participent par deux électrons afin de former une double liaison, mais cette forme montre une certaine instabilité, l'oxygène va participer avec les deux électrons de doublet libre pour créer une nouvelle liaison (c-à-d l'oxygène va donner au carbone un électrons qui va loger la case vide), une action favorisée par la présence d'une case vide dans le carbone. alors les deux électrons partagés dans la liaison proviennent de l'oxygène et forment une liaison de coordination.

2.1.1. La règle du Duet et de l'Octet :

Pour une molécule, la stabilité correspond à un état d'énergie aussi bas que possible. Lors de la formation de liaisons, les atomes tendent à adopter une configuration électronique de plus basse énergie, souvent voisine de celle du gaz noble le plus proche dans la classification périodique. Dans le cadre du modèle de Lewis, on résume cette tendance par la règle du duet et la règle de l'octet.

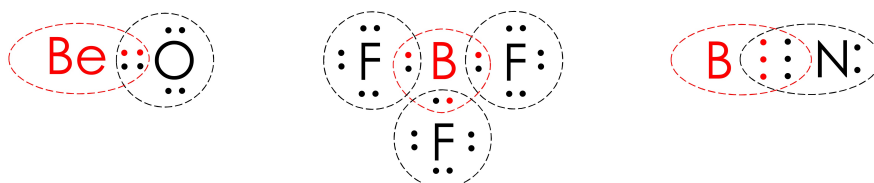
Règle du duet : Les atomes dont la première couche K est la couche de valence (notamment H et He) sont stables lorsque cette couche contient **2 électrons** (configuration $1s^2$). C'est le cas de l'hélium, et des ions Li^+ et Be^{2+} , qui atteignent cette configuration par perte d'électrons.

Règle de l'octet : De nombreux atomes non métalliques, en particulier ceux de la deuxième période (C , N , O , F), tendent à atteindre une configuration stable avec **huit électrons** sur leur couche de valence. Cette configuration s'obtient par partage d'électrons (liaisons covalentes) ou par gain/perte d'électrons (formation d'ions).

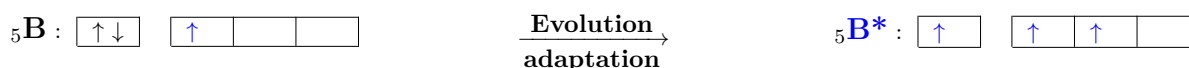


Limites et exceptions importantes :

- **Duet et première couche** : La règle du duet s'applique uniquement aux atomes dont la couche de valence est la première couche (K). Celle-ci ne pouvant accueillir que **2 électrons** au maximum, elle concerne essentiellement l'**hydrogène** (H) et l'**hélium** (He).
- **Composés hypovalents** : Certains éléments légers, notamment le **béryllium** (Be) et le **bore** (B), forment des composés dits **hypovalents**. L'atome central y présente moins de huit électrons sur sa couche de valence, comme dans BeH_2 , BH_3 ou BF_3 .
- **Gaz nobles** : Ils possèdent naturellement une configuration électronique de valence saturée (ns^2np^6) à **8 électrons**, ce qui explique leur grande stabilité et leur faible réactivité chimique.
- **Expansion d'octet et hypervalence** : À partir de la **troisième période**, des éléments comme **P**, **S**, **Cl**, **Br**, **I** et même certains gaz nobles tels que le **Xénon** (Le Xénon forme des composés stables où son octet est étendu, illustrant la flexibilité des règles au-delà de la deuxième période.), peuvent accueillir **plus de huit électrons** sur leur couche de valence. Ces composés, qualifiés d'**hypervalents** (ex. PCl_5 , SF_6 , XeF_4), montrent que la règle de l'octet est une tendance et non une loi absolue.



Dans le cas de BF_3 , le Bore comme atome centrale et dans son état fondamentale, possède trois électrons de valence, dont un célibataire sur la sous couche p , et deux sur la s ($\text{B} : 1s^2 2s^2 2p^1$), et pour former une liaison avec les trois ligands tel que le Fluor, il doit passer à l'état excité ($\text{B}^* : 1s^2 2s^1 2p^2$), afin d'avoir trois électrons célibataires, celui de la sous couche s va se loger dans la sous couche p seul dans une orbital atomique (sa nouvelle case quantique), la figure suivante illustre cette explication.

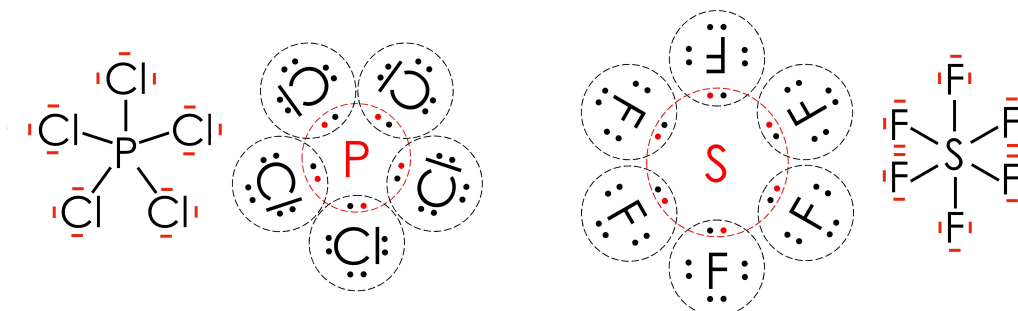


Concernant les atomes de la troisième ligne, la règle de l'octet est généralement invalidée, car l'hybridation avec des orbitales d permet d'augmenter la contenance de la couche de valence, ou d'étendre la valence, on appelle ça l'hypervalence.

Dans le cas de PCl_5 , le phosphore comme atome centrale ($\text{P} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$), a trois électrons de valence, et pour former une liaison avec les cinq ligands de Chlore, il doit évoluer ($\text{P}^* : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^1$). ces cinq électrons vont formés des liaisons avec les électrons de Chlore (pour formés cinq doublets liant), qui veut dire dix électrons, et nous appelons cela une l'hypervalence (plus que huit).



Dans la SF_6 nous trouvons la même chose, une hypervalence à douze électrons autour de l'atome centrale (le Soufre $\text{S} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$) qui s'excite pour accueillir six ligands ($\text{S}^* : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^2$).



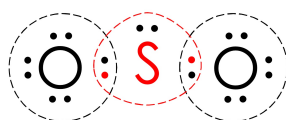
2.1.2. Comment réussir la formule de Lewis d'une molécule :

Pour traiter des cas plus complexes, il existe plusieurs méthodes, nous allons prendre la plus simple pour réussir cette formule :

- 1. Configuration électronique et valence :** Compter le nombre total d'électrons de valence (ajouter 1 e⁻ par charge -, retrancher 1 e⁻ par charge +).
- 2. Identifiez l'atome central :** l'atome central **A** en général c'est le moins électronégatif ; les ligands **X** sont plus nombreux et plus électronégatif : $\chi(\text{A}) < \chi(\text{X})$ (χ : électronégativité). H n'est jamais central.
- 3. Squelette de Lewis : liaisons simples :** Relier les atomes par des liaisons simples (chaque liaison = 2 e⁻).
- 4. Distribution des doublets et respect de l'octet/duet :** Redistribuer les électrons en respectant la règle de l'octet et du duet si possible. (sauf exceptions : B, Al peuvent être déficients).
 — Commencer par les doublets liants entre les atomes.
 — Pour les non-liants, commencer par les ligands puis l'atome central s'il en reste.
 — (**Attention** : plusieurs modèles possibles—résonance/isomères selon le contexte).
- 5. Contrôle : charges formelles (et cohérence chimique) :** Calculer la charge formelle de chaque atome = électrons de valence – électrons non liants – $\frac{1}{2}$ des électrons liants).

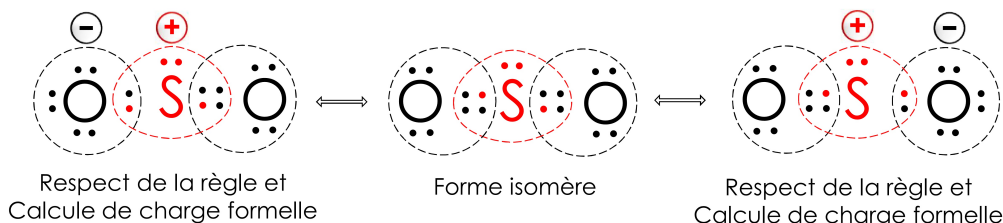
Nous allons prendre des exemples pour bien illustrer ces étapes.

pour le dioxyde de soufre **SO₂**, nous avons en tout 18 électrons de valence six pour chaque atome (6 × 3=18). comme deuxième étapes, celle de redistribution des électrons, puisque nous avons deux ligand alors nous allons éliminer 4 électrons (deux pour chaque doublet), il restera 14. maintenant chaque ligand prend 6 (pour avoir 8 électrons autour de chaque ligand). à ce stade il rest 2 et ça sera pour l'atome central, ces étapes nous allons les traduire sur la figure suivante.



Redistribution des électrons

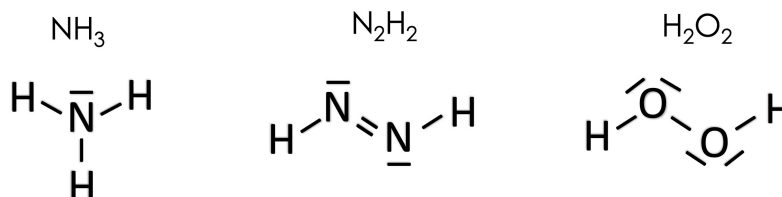
atome	électrons de valence	électrons non-liant	nombre de liaison	charge formelle
S	6	2	3	+1
O	6	6	1	-1
O	6	4	2	0

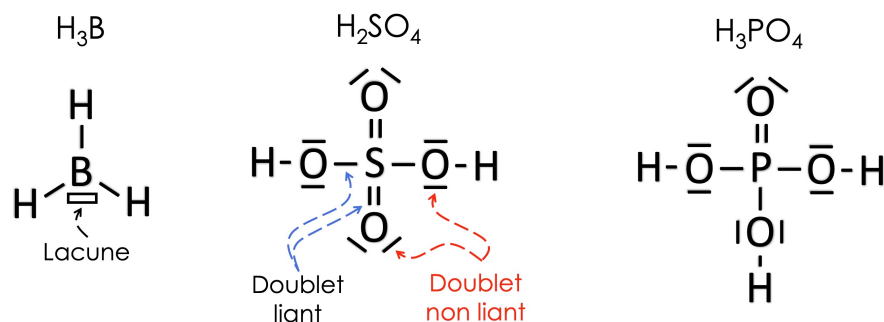


Calcul de charge formelle de la forme isomère :

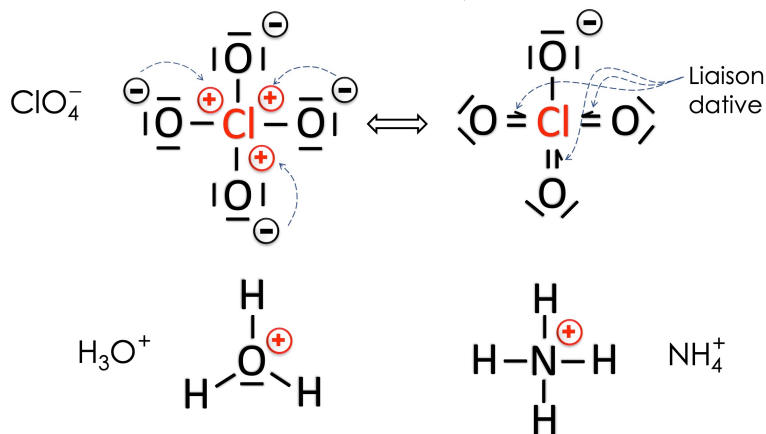
atome	électrons de valence	électrons non-liant	nombre de liaison	charge formelle
S	6	2	4	0
O	6	4	2	0
O	6	4	2	0

voilà quelque exemples du modele de lewis de molécules neutres ou ionique.





L'exemple du borane (BH_3) illustre la **déficiéce électronique**. L'atome central B ($1s^2 2s^2 2p^1$) adopte une **hybridation** sp^2 ($\text{B}^* : 1s^2 2s^1 2p^2$), générant **trois électrons célibataires** pour les trois liaisons (voir [Page 69](#)) B–H, Cette hybridation laisse une **orbitale p_z vide** (lacune), impérativement représentée dans la structure de Lewis telque AlCl_3 . Cette déficiéce confère au BH_3 son caractère **acide de Lewis**, comme AlCl_3 .



atome	électrons de valence	électrons non-liant	nombre de liaison	charge formelle
Cl	7	0	4	+3
O	6	6	1	-1

atome	électrons de valence	électrons non-liant	nombre de liaison	charge formelle
Cl	7	0	7	0
O	6	6	1	-1
O	6	4	2	0

dans le cas des ions, tel que le ClO_4^- , il est très important de calculer la charge formelle (pour les forme isomères) afin de trouver l'emplacement de cette dernière et par la suite conclure s'il existe une liaison dative ou pas, dans cet exemple on en trouve trois (trois charge positive qui veut dire un déficit électronique, et l'existence de trois charge négative formant trois liaison de coordinations, comme il est mentionner dans l'exemple), des fois on trouve pas comme il est visible sur les deux derniers exemple de l'ion Hydroxonium H_3O^+ et l'ammonium NH_4^+ .

Exercice

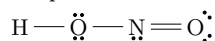
- Établissez les structures de Lewis des composés suivants : HNO_2 , ion ammonium (NH_4^+), ion phosphate (PO_4^{3-}), ozone (O_3), ion sulfite (SO_3^{2-}), H_2CO , AlCl_3 , H_2SO_4 , IF_4^- .
- En se basant sur la structure électronique de l'atome de phosphore, expliquer la formation des molécules PCl_3 et PCl_5 .
- Les deux chlorures PCl_3 et PCl_5 existent. Expliquer pourquoi on ne connaît que le composé NCl_3 alors que le composé NCl_5 n'existe pas.
- Les atomes d'halogènes (groupe 17) possèdent tous 7 électrons de valence. On observe cependant une différence notable dans leur capacité à former des composés hypervalents avec le fluor : la molécule d'heptafluorure d'iode (IF_7) est stable et bien connue, alors que l'heptafluorure de brome (BrF_7) n'a jamais été synthétisé. Expliquez cette différence en vous basant sur les propriétés atomiques du Brome et de l'Iode.

Solution

1. Établir les structures de Lewis

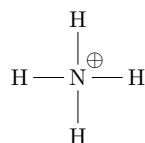
1) HNO_2 (acide nitreux)

- Électrons de valence : $1(\text{H}) + 5(\text{N}) + 2 \times 6(\text{O}) = 18$.
- Squelette le plus stable : $\text{H}-\text{O}-\text{N}-\text{O}$ (H porté par O).
- Après saturation des O, l'octet de N impose une liaison multiple :



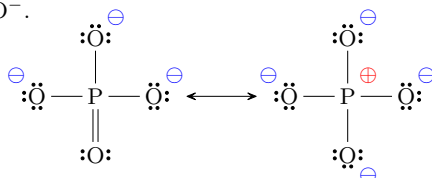
2) Ion ammonium NH_4^+

- Électrons de valence : $5 + 4 \times 1 - 1 = 8$.
- Lewis : 4 liaisons simples N-H, aucun doublet non liant sur N, charge formelle +1 sur N.

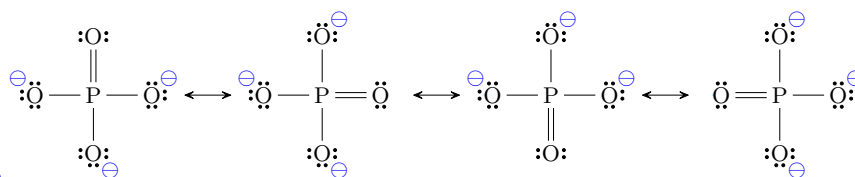


3) Ion phosphate PO_4^{3-}

- Électrons de valence disponibles : $5 + 4 \times 6 + 3 = 32$.
- Une écriture possible avec quatre liaisons simples P-O conduit à une forte séparation de charges formelles : P^+ et quatre oxygènes O^- .
- Une écriture plus usuelle, qui réduit la séparation de charges, consiste à représenter une liaison $\text{P}=\text{O}$ et trois liaisons $\text{P}-\text{O}^-$.

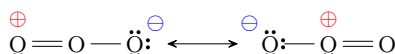


- L'hybride de résonance traduit une délocalisation de la charge négative $\ominus$ sur les quatre oxygènes, rendant les liaisons P-O globalement équivalentes.



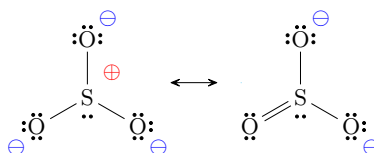
4) Ozone O_3

- Électrons de valence : $3 \times 6 = 18$.
- Les deux structures de résonance principales sont :

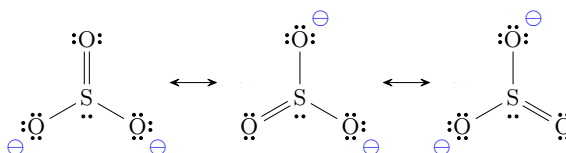


5) Ion sulfite SO_3^{2-}

- Électrons de valence : $6 + 3 \times 6 + 2 = 26$.
- Après 3 liaisons S-O et complétion des octets des O, il reste 1 doublet sur S.
- le premier calcul de charge formelle nous révèle que le soufre a une charge positive ou l'oxygène une charge négative.

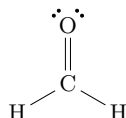


- 6) Pour réduire les charges formelles, on écrit classiquement : 1 liaison $\text{S}=\text{O}$, 2 liaisons $\text{S}-\text{O}^-$, avec 3 formes de résonance.



7) Formaldéhyde H_2CO

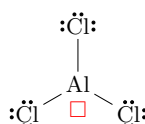
- Électrons de valence : $2 \times 1 + 4 + 6 = 12$.
- L'atome central est le Carbone (le moins électronégatif hors H).
- Avec 2 liaisons simples C-H et 1 liaison simple C-O, il manque 2 électrons au carbone pour l'octet.
- Pour compléter l'octet du Carbone sans créer de charges formelles, on forme une double liaison C=O.



- Charges formelles : $CF(C) = 4 - (0 + 4) = 0$; $CF(O) = 6 - (4 + 2) = 0$.
- Conclusion : Cette structure unique est très stable car elle respecte la règle de l'octet pour C et O, et toutes les charges formelles sont nulles. Il n'y a pas de formes de résonance significatives (pas de délocalisation).

8) Chlorure d'aluminium $AlCl_3$

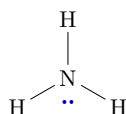
- Électrons de valence : $3 + 3 \times 7 = 24$.
- L'atome central Al forme 3 liaisons simples avec les atomes de Cl.
- Chaque Cl complète son octet avec 3 doublets.
- **Bilan** : Al n'est entouré que de 6 électrons (octet incomplet). C'est une molécule déficiente en électrons.



- Charges formelles : $CF(Al) = 3 - 0 - 3 = 0$; $CF(Cl) = 7 - 6 - 1 = 0$.
- **Conséquence majeure** : À cause de cette lacune électronique ou case vide (en rouge), $AlCl_3$ cherche avidement un doublet d'électrons pour compléter son octet.
- C'est donc un puissant **Acide de Lewis**.

9) Ammoniac NH_3

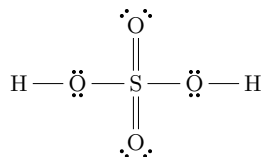
- Électrons de valence : $5 + 3 = 8$.
- L'atome central N forme 3 liaisons simples avec les atomes d'Hydrogène.
- Il reste $8 - (3 \times 2) = 2$ électrons, soit **1 doublet non-liant** sur l'azote.
- L'Azote respecte la règle de l'octet (6 électrons de liaison + 2 du doublet = 8).



- Charges formelles : $CF(N) = 5 - 2 - 3 = 0$; $CF(H) = 1 - 0 - 1 = 0$.
- **Conséquence majeure** : La présence de ce doublet libre disponible (en bleu) fait de NH_3 une **Base de Lewis** (donneur de doublet).

10) Acide sulfurique H_2SO_4

- Électrons de valence : $2 \times 1 + 6 + 4 \times 6 = 32$.
- Les 2 Hydrogènes sont liés aux Oxygènes (fonction acide -OH).
- Si on respecte strictement l'octet pour le Soufre (4 liaisons simples), on obtient un Soufre chargé +2 et deux Oxygènes chargés -1.
- Pour minimiser ces charges, on forme deux doubles liaisons S=O (hypervalence du soufre, 12 électrons).

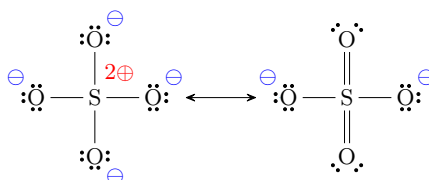


- Charges formelles : $\text{CF}(\text{S}) = 6 - (0 + 6) = 0$; tous les Oxygènes sont neutres.
- La structure hypervalente est énergétiquement favorisée car elle élimine la séparation de charge excessive.

Pour mieux comprendre la structure de l'acide sulfurique il faut passer par :

11) **Ion sulfate SO_4^{2-}**

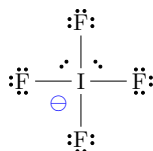
- Électrons de valence : $6 + 4 \times 6 + 2$ (charges -) = 32.
- **Approche Octet Strict** : 4 liaisons simples datives. Le Soufre est +2, les quatre Oxygènes sont -1. Séparation de charges énorme.
- **Approche Octet Étendu** (Hypervalence) : On forme 2 doubles liaisons pour annuler la charge du Soufre.
- Il y a 6 possibilités de placer ces 2 doubles liaisons sur les 4 positions (équivalentes par résonance).



- Charges formelles : $\text{CF}(\text{S}) = 0$. Les deux Oxygènes à simple liaison portent chacun une charge -1.
- Cette structure à 12 électrons de valence autour du Soufre est la plus stable énergétiquement.

12) **Ion tétrafluoroiodate IF_4^-**

- Électrons de valence : $7 + 4 \times 7 + 1$ (charge -) = 36.
- L'atome central I forme 4 liaisons simples avec les F.
- Il reste : $36 - (4 \times 8 \text{ pour les F}) = 4$ électrons, soit **2 doublets libres** sur l'Iode.
- L'Iode est entouré de 4 liaisons + 2 doublets = 6 paires d'électrons (Hypervalence, 12 électrons).



- Charges formelles : $\text{CF}(\text{I}) = 7 - (4 + 4) = -1$. La charge négative est portée par l'atome central.

2. **Formation de PCl_3 et PCl_5 (à partir de la structure électronique de P)**

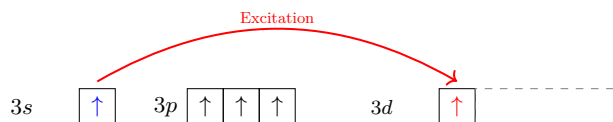
Pour comprendre la différence, il faut examiner les cases quantiques (orbitales) de la couche de valence du Phosphore.

A. État fondamental : Formation de PCl_3 Structure électronique du Phosphore ($Z=15$) : $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$.



- Le phosphore possède **3 électrons célibataires** dans ses orbitales $3p$.
- Il peut donc former **3 liaisons covalentes** simples avec 3 atomes de Chlore.
- $\Rightarrow$ Formation de **PCl_3** (L'atome P respecte la règle de l'octet).

B. État excité : Formation de PCl_5 Le phosphore appartient à la **3^{ème} période**. Il possède des orbitales **$3d$ vides** accessibles énergétiquement. On peut promouvoir un électron de la couche $3s$ vers la couche $3d$ (phénomène d'hypervalence).



- Le phosphore possède maintenant **5 électrons célibataires** ($1s + 3p + 1d$).
- Il peut former **5 liaisons covalentes**.
- $\Rightarrow$ Formation de **PCl₅** (Expansion de la couche de valence).

3. Pourquoi NCl₅ n'existe pas (mais NCl₃ existe)

C'est une limite fondamentale liée à la période de l'atome :

- **L'Azote (N)** ($Z=7$) appartient à la **2^{ème} période**. Sa couche de valence est $n = 2$ (orbitales $2s$ et $2p$).
- **Impossibilité** : Il n'existe pas d'orbitales " $2d$ ". L'azote ne peut pas promouvoir d'électron pour augmenter sa valence au-delà de 4.
- Il est bloqué à la règle de l'octet stricte : il peut former 3 liaisons (NCl₃) grâce à ses 3 électrons p célibataires, mais ne peut jamais loger 10 électrons pour faire NCl₅.

Atome	Période	Orbitales Valence	Molécules possibles
Azote (N)	2	$2s, 2p$ (Pas de $2d$)	NCl ₃ uniquement
Phosphore (P)	3	$3s, 3p, 3d$	PCl ₃ et PCl ₅

4. Pourquoi IF₇ existe alors que BrF₇ n'existe pas ?

Bien que l'Iode (I) et le Brome (Br) partagent la même configuration de valence (ns^2np^5) et l'accès aux orbitales d (hypervalence théorique possible), la réalité chimique est dictée par la géométrie.

- Le facteur déterminant : Rayon et Surface atomique** La différence fondamentale est la taille de l'atome central :
 - **L'Iode** ($n = 5$) possède un rayon atomique important ($r \approx 133$ pm). Cette grande taille offre une **surface sphérique suffisante** pour loger 7 atomes de Fluor autour du noyau sans qu'ils ne se gênent mutuellement.
 - **Le Brome** ($n = 4$) est nettement plus petit ($r \approx 114$ pm). Sa surface disponible est trop restreinte pour accueillir 7 ligands. Les atomes de Fluor seraient forcés d'être trop proches les uns des autres, créant des répulsions stériques insurmontables qui déstabilisent la molécule.
- Le facteur secondaire : Électronégativité** Former XF₇ oblige l'atome central à monter au degré d'oxydation extrême +7. L'Iode, moins électronégatif que le Brome, supporte mieux cette perte massive de densité électronique au profit des Fluors.

2.1.3. Limites et insuffisance du modèle de Lewis :

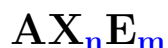
Le modèle de **Lewis** permet d'interpréter d'une façon satisfaisante les mécanismes fondamentaux de formation et de rupture des liaisons. Mais n'apporte pas d'éléments sur l'orientation géométrique des liaisons, n'explique pas les propriétés magnétiques des molécules ou des ions moléculaires.

2.2. Géométrie des édifices covalents modèle de GILLESPIE (VSEPR) :

En 1940, à l'Université d'Oxford (Royaume-Uni), les chercheurs **Nevil Sidgwick** et **Herbert Powell**⁽²⁷⁾ proposèrent une corrélation entre la géométrie moléculaire et le nombre d'électrons de valence. Cette idée fut reprise par **Ronald Gillespie** et **Ronald Sydney Nyholm** en 1957⁽²⁸⁾ à l'University College de Londres pour proposer une théorie plus détaillée. L'un d'eux, **Gillespie**, partit ensuite au Canada (Université McMaster, Ontario) et continua à développer cette théorie.

Cette méthode, nommée **VSEPR** (abréviation de *Valence Shell Electron Pair Repulsion*), est considérée comme un prolongement des idées de **Gilbert Newton Lewis** (1916) sur les liaisons chimiques. Elle permet de prévoir la géométrie des édifices (moléculaires ou ioniques). C'est une méthode qui consiste à étudier les forces de répulsion créées par les paires d'électrons de la couche de valence de l'atome central, et par conséquent à déterminer l'angle entre deux liaisons (entre deux ligands et l'atome central).

Pour ce faire, il est très important d'écrire la molécule sous la forme générale suivante :

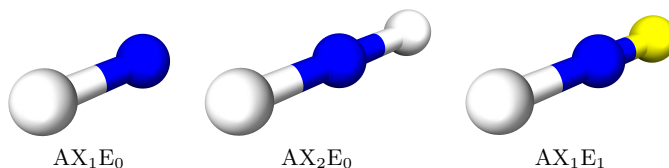


- **A** : Atome centrale.
- **X** : Atome liée à l'atome centrale ou ligand (sphère blanche).
- **n** : le nombre des ligands.
- **E** : le doublet non liant de l'atome centrale (sphère jaune).
- **m** : le nombre des doublets non liant de l'atome centrale.

Gillespie a établie plusieurs modèles classés en fonction de la sommation **n+m** appelée le nombre stérique ou coordination, cette fonction nous donne la nature de l'édifice (la charpente) :

2.2.1. Géométrie diagonal ($n+m = 1$ ou 2) :

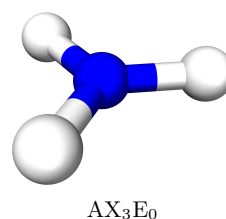
dans ce cas nous avons un système linéaire, y a trois possibilités qui se présentent. AX_1E_0 , AX_2E_0 ou (AX_2) et AX_1E_1 (AXE). la charpente ne peut être que linéaire, et par la suite l'angle entre les deux liaisons ($X\hat{A}X$) prendra la valeur 180° , ça s'illustre dans ces trois exemples respectifs LiH , le $BeCl_2$, et CN^- .



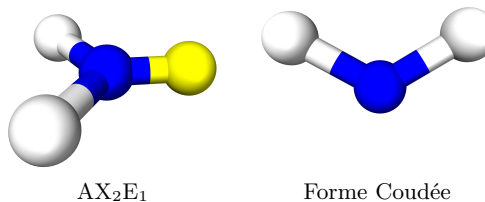
2.2.2. Géométrie trigonal ($n+m = 3$) :

dans ce cas nous avons un système coplanaire (les trois motifs se trouvent sur le même plan), y a deux possibilités qui se présentent.

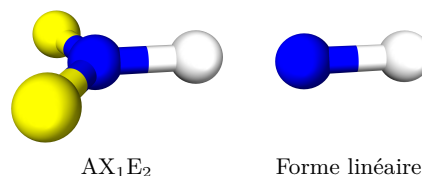
AX_3E_0 a une géométrie à trois sommets identiques, donc la même force de répulsion qui sera exercée dans tous les côtés, par conséquent la valeur de l'angle entre deux liaisons est constante qui vaut 120° ($360^\circ/3 = 120^\circ$, pourquoi? parce que 360° c'est l'angle d'un plan, et 3 comme trois ligands identiques). la forme géométrique de ce modèle est appelée triangulaire plane (exemple de BF_3).



AX_2E_1 dans ce cas, nous avons aussi une géométrie à trois sommets, sauf qu'il y a que deux qui se ressemblent, la troisième est occupée par un doublet non liant, ce dernier occupe plus d'espace qu'un doublet liant, et par conséquent nous avons une petite contraction ou une compression dans l'angle qui se trouve entre les deux ligands et l'atome central ($X\hat{A}X$ inférieur à 120°). la forme géométrique de ce modèle est appelée forme coudée ou forme V, comme exemple nous avons l'ozone O_3 ou le dioxyde de soufre SO_2 .

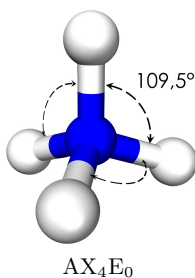


La dernière possibilité qui a une géométrie de base trigonale ($m+n=3$) est la AX_1E_2 , cette fois aussi nous avons deux sommets qui se ressemblent sauf que se sont des doublets non liants, cependant la dernière est occupée par un doublet liant, alors la force de répulsion va imposer une structure linéaire très stable, donc l'angle entre atome central et le seul ligand sera 180° , c'est le cas du O_2 .



2.2.3. Géométrie tétraédrique ($n+m = 4$) :

"tétra" veut dire quatre et "èdre" c'est "hedra" en grec ancien, synonyme de Face d'un solide géométrique. donc un tétraèdre c'est une forme géométrique à quatre faces identiques (sommets identiques, force de répulsion identique et angle de liaison identique = $109.47^\circ = 109^\circ 28'$) connu aussi sous le nom tétraèdre régulier.



D'où viens la valeur 109.5° ? : Pour ce faire un petit rappel de géométrie est nécessaire afin de trouver cette valeur, il faut savoir que la forme d'un tétraèdre régulier peut s'illustrer dans un cube parfait (forme géométrique qui a toutes les façades, angles et arêtes identiques, ainsi l'angle $X\hat{A}X$ nommé α), l'angle que nous cherchons à trouver sa valeur est celui qui se trouve entre l'atome central et les deux sommets qui forment une diagonale de l'une des façades. l'équation la plus adéquate pour trouver notre inconnu est :

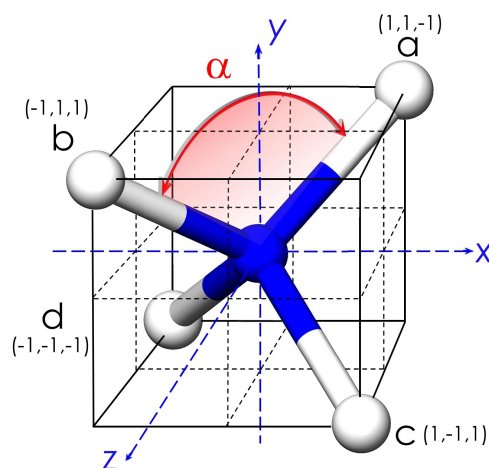
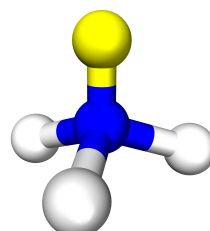


Figure 2.4 Géométrie tétraédrique régulière : angle de liaison sp^3 avec $\alpha=109.5^\circ$

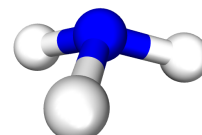
$$a \cdot b = \|a\| \cdot \|b\| \cos \alpha \Rightarrow \cos \alpha = \frac{a \cdot b}{\|a\| \cdot \|b\|} = \frac{\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}}{\sqrt{1^2 + 1^2 + (-1)^2} \cdot \sqrt{(-1)^2 + 1^2 + 1^2}}$$

$$\cos \alpha = \frac{1 \cdot (-1) + 1 \cdot (1) + (-1) \cdot (1)}{\sqrt{3} \cdot \sqrt{3}} = \frac{-1}{3} \Rightarrow \alpha = \cos^{-1}\left(\frac{-1}{3}\right) = 109.5^\circ$$

La formule $\mathbf{AX}_4\mathbf{E}_0$ se présente dans un tétraèdre régulier, mais si nous substituons un seul doublet liant par un autre non liant (donc $\mathbf{AX}_4\mathbf{E}_0$ devient $\mathbf{AX}_3\mathbf{E}_1$), il y auras une augmentation dans les forces de répulsion, donc une déformation et un changement dans la valeur de l'angle $\mathbf{XAX}$ (109.5 devient 107.4°) à cause de la répulsion entre les paires d'électrons. à cause de cette dernière, le tétraèdre régulier se transforme en pyramide trigonal (l'amoniac $\mathbf{NH}_3$ présente cette configuration).

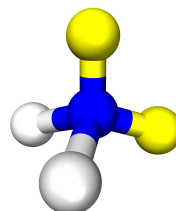


$\mathbf{AX}_3\mathbf{E}_1$

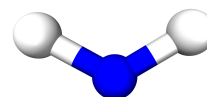


Pyramidale trigonal

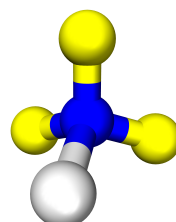
Pour $\mathbf{m}+\mathbf{n}=4$ nous avons une forme géométrique de base tétraédrique, mais la présence d'un doublet non liant lui procure une déformation et un changement de la valeur de l'angle $\mathbf{XAX}$, plus y a des doublets non liants plus la déformation est importante, nous allons le voir dans les deux exemples qui vont suivre en l'occurrence $\mathbf{AX}_2\mathbf{E}_2$ et $\mathbf{AX}_1\mathbf{E}_3$, le point commun c'est la forme de base mais la différence sera dans la forme final (sans qu'on prend en considération les doublets non liants) parmi les molécules qu'ont cette configuration, $\mathbf{H}_2\mathbf{O}$ (coudée) et $\mathbf{HCl}$ (linéaire).



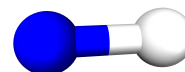
$\mathbf{AX}_2\mathbf{E}_2$



Forme Coudée



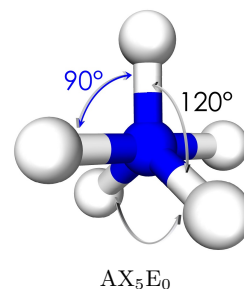
$\mathbf{AX}_1\mathbf{E}_3$



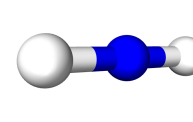
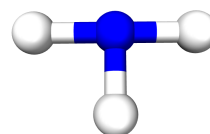
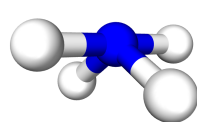
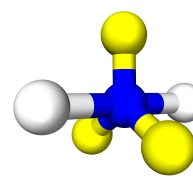
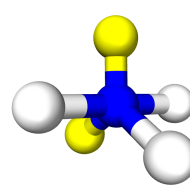
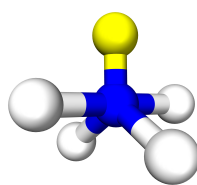
Forme linéaire

2.2.4. Géométrie bipyramidale trigonal ($n+m = 5$) :

Comme son nom l'indique, nous avons une structure pyramidale trigonale collée avec une autre identique (face contre face), on peut la trouver sous un autre nom tel que Diamant triangulaire. c'est une structure où l'atome central est lié à cinq ligands identiques qui se trouvent sur chaque sommet, c'est une AX_5E_0 (le cas de : PCl_5). C'est l'un des rares cas où les angles de liaison ne sont pas identiques, ce qui s'explique simplement par le fait qu'il n'existe pas d'arrangement géométrique qui peut en résulter cinq angles égaux dans l'espace.

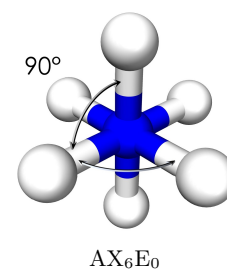


Pour un nombre stérique qui vaut cinq nous avons plusieurs possibilités, pour les voir il suffit de substituer un doublet liant par un autre non liant, et chaque cas a sa propre structure. La formule AX_4E_1 (par exemple : SF_4) nous avons une déformation sur tous les angles, il y en a qui ont rétréci et d'autre le contraire. pour donner une forme appelée balançoire. La formule AX_3E_2 (par exemple : ClF_3 ou le BrF_3) avec deux doublets non liants et la formule AX_2E_3 (par exemple : KrF_2 ou le XeF_2) avec trois doublets non liants, la déformation dans la charpente est importante et ça donne respectivement forme "T" et forme linéaire.



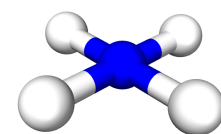
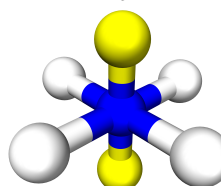
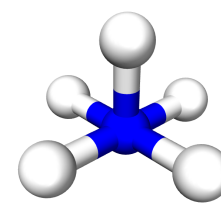
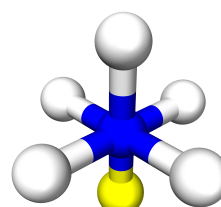
2.2.5. Géométrie octaédrique ($n+m = 6$) :

L'octaèdre c'est une forme géométrique à huit faces (bipyramide à base carrée), d'où le préfixe octa (huit). c'est le cas où nous avons six doublets qui entourent l'atome central. En absence d'un doublet libre (AX_6) comme le : SF_6 , la géométrie est celle d'un octaèdre parfait l'angle entre deux liaisons est le même = 90° .



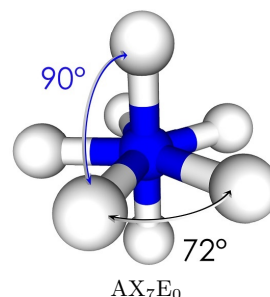
Pyramide à base carrée : Lorsque l'atome central possède un seul doublet libre (AX_5E_1) comme le Brome dans BrF_5 , celle-ci occupe une des six directions équivalentes de l'octaèdre. C'est le cas dans la molécule d'une géométrie de pyramide à base carrée. avec un angle de $84,9^\circ$ entre la base carrée et le sommet du pyramide (l'axe vertical), par contre l'angle reste 90° au niveau de la base (le carré).

carrée : dans ce cas la molécule possède deux doublets libres (AX_4E_2) par exemple : XeF_4 , qui vont être placés sur le même axe, ce qui entraîne une annulation des forces de répulsion et la valeur de l'angle reste constante (90°) au niveau de la base (plan carré)

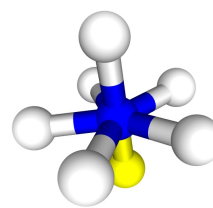


2.2.6. Géométrie bipyramide pentagonal ($n+m=7$) :

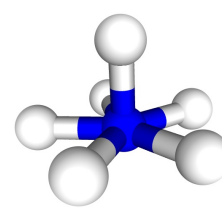
le nom de cette géométrie résume bien la configuration des sept sommets pressentes. une base pentagonale ("pent" veut dire cinq et "gone" veut dire angle) pour déterminer la valeur $\hat{XAX}$ il suffit de diviser l'angle total d'un plan par cinq ($360^\circ/5 = 72^\circ$), tel que la forme géométrique précédente les deux ligands qui reste se trouve face au plan pentagonal de tel sort a former un angle droit de 90° , (c'est le cas de IF_7).



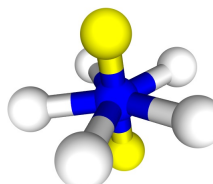
dans ce cas il existe que deux possibilités, le premier cas celui de AX_6E_1 (tel que XeOF_5) nous avons une seul contraction de l'angle 90° causée pas la présence du doublet non liant , par contre le dernier cas AX_5E_2 nous avons qu'un seul angle qui se trouve dans la base pentagonale (par exemple : XeF_5).



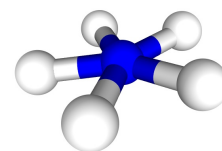
AX_6E_1



Pyramide pentagonale

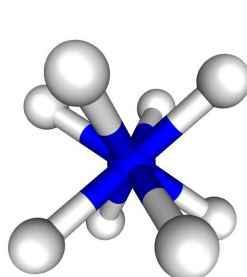


AX_5E_2

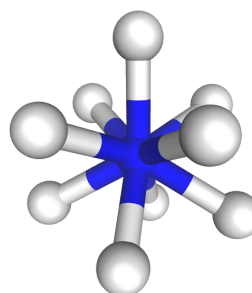


Pentagone

D'autres formes Géométriques : on trouve plusieurs formes géométriques qui changent de forme en fonction de leur nombre stérique ou la présence des doublets non liants. nous avons pour un nombre stérique 8 et 9 respectivement des formes antiprisme carré et prisme trigonal tricappé.



AX_8E_0



AX_9E_0

2.2.7. Limites et insuffisances du modèle Gillespie :

Même si cette méthode nous permet de prévoir de façon satisfaisante la géométrie des molécules, elle reste plus difficile à appliquer et insuffisante lorsqu'il s'agit de molécules plus complexes. cependant il existe des modèles plus avancés permettent de palier ces lacunes comme la théorie des orbitales moléculaires **OM**.

Les molécules, dont les atomes avec leurs électrons et leurs nucléons ne sont pas des structures fixes dans le temps et l'espace. Leurs positions relatives varient en fonction du temps et le milieu. de ce fait ce modèle a été éclipsé par la mécanique quantique et la chimie numérique.

2.3. Combinaison linéaire des orbitales atomique (LCAO) :

cette méthode consiste à combiner ou de superposer des orbitales atomiques **OA** (ceux des atomes participant aux liaisons chimiques) afin d'obtenir (par calcul) des orbitales moléculaires **OM**.

contrairement à un atome, dans une molécule le nuage d'électrons est modifié, ce dernier dépend des atomes qui forment la liaison, les calculs dans ce modèle permettent de se rapprocher à la nouvelle fonction d'onde (fonction d'onde **OM**) en se basant sur celle de chaque élément pris individuellement (fonction d'onde **OA**).

Cette méthode est particulièrement utilisé pour décrire des molécules diatomiques. elle permet d'expliquer pourquoi

des molécules existent et d'autres non, la force relative de liaisons chimiques ainsi que l'origine de certaines propriétés physiques comme le moment dipolaire et le diamagnétisme ou le paramagnétisme des molécules.

2.3.1. La Combinaison linéaire :

La notion de combinaison linéaire réfère à deux ensembles Vectoriel et Scalaire d'objets mathématiques, soit respectivement un ensemble des vecteurs d'un espace vectoriel d'une part, et d'autre part, des nombres ou scalaires d'un espace numérique tel que l'ensemble des nombres réels.

On définit alors une opération externe telle que tout élément puisse être exprimé comme une somme de produits d'un scalaire et d'un vecteur. Le nombre de termes de ce produit dépend de la dimension de l'espace vectoriel choisi. Si l'espace vectoriel bidimensionnel, alors chaque combinaison linéaire comportera deux termes, si l'espace vectoriel tridimensionnel, alors chaque combinaison linéaire comportera trois termes. Et ainsi de suite.

prenant un exemple, Si les variables x et y appartiennent à un ensemble de nombres réels et que a et b sont des nombres entiers, alors l'expression qui représente le nombre réel z sous la forme d'une combinaison linéaire des nombres entiers a et b .

$$z = ax + by$$

2.3.2. Les orbitales atomiques et moléculaires :

Les électrons sont décrits par des orbitales atomiques dans le cas des atomes isolés, et des orbitales moléculaires dans le cas des molécules (ensemble d'atomes), la fonction d'onde des **OA**, est la référence aux solutions exactes obtenues avec l'atome d'hydrogène, cette dernière qui a simplifié considérablement leur détermination. Cela n'est plus possible dans le cas des **OM**, pour cela il existe d'autre stratégie on l'occurrence **LCAO** qui exprime la combinaison des **OA**. la relation suivante peut traduire cette méthode.

$$\Psi = \sum c_i \cdot \psi$$

Dans cette somme, un coefficient numérique c_i particulier est le coefficient de combinaison de l'orbitale atomique ψ dans l'orbitale moléculaire Ψ .

Pour déterminer ces coefficients des **OA**, on se base sur le théorème des variations. un choix des **OA** est important pour le calcul des coefficients, par exemple :

- On ne prend pas en compte les **OA** de cœur.
- On restreint le développement aux **OA** occupées dans l'état fondamental de l'atome (orbitales de valence).

Comme pour les atomes isolés on peut écrire pour les molécules une équation de Schrödinger moléculaire. La résolution de cette équation conduira à des fonctions d'onde moléculaires (ou orbitales moléculaires) dont le carré représentera la probabilité de présence des électrons. Cette résolution n'est rigoureusement possible que dans le cas le plus simple, celui de l'ion moléculaire H^{2+} . Pour les molécules plus complexes, on a recours à des approximations.

2.3.3. La Formation d'une liaison chimique :

2.3.3.1. Aspect mathématique d'une liaison chimique :

La résolution exacte de l'équation de **Schrödinger** est assez complexe, mais il est possible d'utiliser une méthode de résolution approchée dite combinaison linéaire des orbitales Atomiques. Cette méthode consiste à considérer que la fonction d'onde moléculaire est une Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques. Nous allons prendre l'exemple de dihydrogène H_2 , et les orbitales atomiques à considérer sont les deux $1s$ des atomes d'hydrogène, Appelons ces deux atome **A** et **B**, et les fonctions ψ_A et ψ_B , deux expressions mathématiques bien définies qui expriment la fonction d'onde de chaque orbitale atomique. Dans la méthode **LCAO** on considère que l'orbitale moléculaire Ψ_{AB} est une combinaison linéaire de ces deux orbitales atomiques ψ_A et ψ_B .

$$\Psi_{AB} = a\psi_A + b\psi_B$$

En réalité seul le carré de la fonction d'onde (il exprime la probabilité de présence de l'électrons dans l'espace), possède un sens physique.

$$\Psi_{AB}^2 = a^2\psi_A^2 + 2ab\psi_A\psi_B + b^2\psi_B^2$$

Cette expression contient un terme :

- apparaît que à l'atome **A** ($a^2\psi_A^2$) ça correspond à la probabilité de trouver l'électron très près du noyau **A**.
- apparaît que à l'atome **B** ($b^2\psi_B^2$) correspond à la probabilité de trouver l'électron très près du noyau **B**.
- mixte ou apparaissent les deux atomes **A** et **B** ($2ab\psi_A\psi_B$), ce dernier correspond à la probabilité de trouver l'électron ni très près du noyau **A**, ni très près du noyau **B**, c'est à dire entre les deux atomes **A** et **B** ce qui correspond à la formation de la liaison chimique entre ces deux atomes comme dans le modèle de Lewis.

Pour des raisons de symétrie les atomes **A** et **B** jouent le même rôle et il n'y a donc pas de raison que l'électron soit plus près de **A** que de **B** ou inversement. La probabilité de trouver l'électron près de **A** est donc égale à la probabilité de le trouver près de **B** et donc :

$$a^2 \psi_A^2 = b^2 \psi_B^2$$

De plus dans ce cas les orbitales ψ_A et ψ_B sont totalement identiques et il n'y a pas lieu de les distinguer, on a donc $a^2 = b^2$ soit $a = \pm b$. On aura donc deux solutions pour Ψ_{AB} :

$$\Psi_{AB} = a\psi_A + a\psi_B = a(\psi_A + \psi_B)$$

$$\Psi_{AB} = a\psi_A - a\psi_B = a(\psi_A - \psi_B)$$

Ces deux expressions seront simultanément solutions de l'équation de Schrödinger. On obtient donc deux orbitales moléculaires à partir des deux orbitales atomiques. Ces deux orbitales moléculaires sont différentes :

- la fonction $(\psi_A + \psi_B)$ est appelée liante car elle correspond à un renforcement de la probabilité de présence de l'électron entre les atomes **A** et **B** ce qui correspond à la création de la liaison.
- inversement la fonction $(\psi_A - \psi_B)$ est appelée anti-liante car elle correspond à une diminution de la probabilité de présence de l'électron entre les atomes **A** et **B** ce qui correspond à la destruction de la liaison.

Pour simplifier d'avantage la compréhension du problème et sa solution, nous allons simplifier le modèle, un seul électrons au lieu de deux ce qui nous amène à H_2^+ au lieu de H_2 .

Si l'électron est proche du noyau de l'atome **A**, il utilise l'orbitale atomique ψ_A , et S'il est proche du noyau de l'atome **B**, il utilise l'orbitale atomique ψ_B . La fonction d'onde moléculaire Ψ_{AB} est une combinaison linéaire des deux fonctions d'onde atomiques ψ_A et ψ_B , nous allons appeler :

$$\Psi_{AB}^+ = a\psi_A + a\psi_B = a(\psi_A + \psi_B)$$

$$\Psi_{AB}^- = a\psi_A - a\psi_B = a(\psi_A - \psi_B)$$

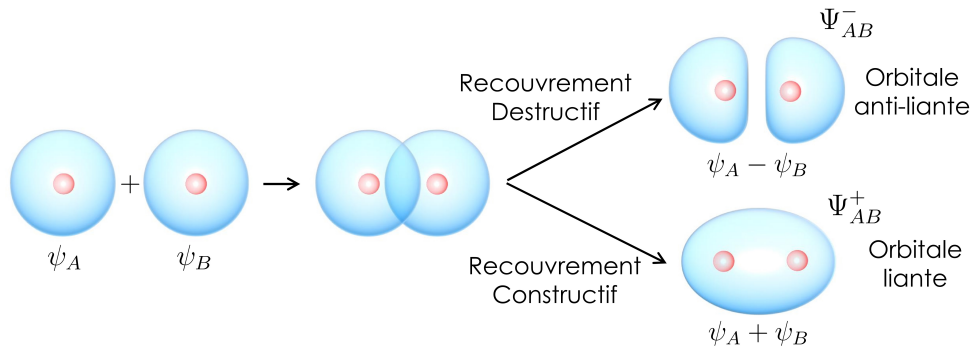


Figure 2.5 différents types de recouvrement

La fonction d'onde de l'orbitale atomique 1s (de l'atome d'hydrogène voir [Page 32](#)) ($\Psi_{(1,0,0)}$ 1s qui correspond au ψ_A et ψ_B puisque ils sont identiques) est :

$$\psi_A = \psi_B = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} \cdot e^{-\left(\frac{r}{a_0}\right)}$$

la densité de probabilité $|\Psi(r)|^2$ c'est la notion de trouver la particule (dans notre cas il s'agit de l'électrons) sur le rayon r ($0 \leq r \leq \infty$), et l'utilisation la probabilité $P_n(r)$ c'est pour trouver la particule dans un volume V autour de r on aura cette équation (le niveau $n=1$, puisque il s'agit de la 1s) :

$$\begin{aligned} P_1 &= |\Psi_{AB}^+|^2 \cdot dV \\ \int_V |\Psi_{AB}^+|^2 dV &= 1 \\ \int_V (a^2 \psi_A^2 + 2a^2 \psi_A \psi_B + a^2 \psi_B^2) dV &= 1 \\ a^2 \int_V \psi_A^2 dV + 2a^2 \int_V \psi_A \psi_B dV + a^2 \int_V \psi_B^2 dV &= 1 \end{aligned}$$

Sachant que $\psi_A = \psi_B$ parce qu'ils'agit de deux orbitale atomique de type s identique, et ce sont des fonctions d'onde normalisées donc :

$$\int_V \psi_A^2 dV = \int_V \psi_B^2 dV = 1$$

Et il nous reste que le terme mixte qui représente la liaison entre les deux atomes d'hydrogène, donc nous avons un

recouvrement (appelé S) entre les deux fonctions d'onde :

$$\int_V \psi_A \psi_B dV = S \quad \text{avec : } 0 \leq S \leq 1$$

Cette intégrale donne une mesure de l'interpénétration des deux orbitales atomiques.

- Quand les deux atomes sont très éloignés, les deux nuages atomiques (ou orbitale atomique) sont suffisamment séparés pour qu'on puisse négliger leur recouvrement. L'intégrale de recouvrement est nulle $S = 0$.
- Quand les deux atomes se rapprochent, les deux orbitales atomiques prennent des valeurs simultanément non nulles dans la zone de liaison autour du centre de la molécule. Dans la limite de fusion des deux noyaux, les deux orbitales deviennent identiques et l'intégrale de recouvrement devient égale à une intégrale de normalisation $S = 1$.

Si on représente symboliquement les deux orbitales $1s$ par des sphères, la zone d'intersection de ces formes géométriques symbolise alors l'étendue du recouvrement entre les orbitales atomiques.

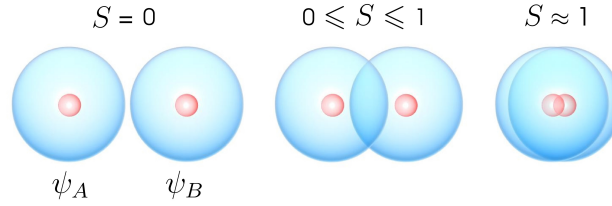


Figure 2.6 Recouvrement entre orbitals atomiques

Plus S est proche de 1 (plus grand), plus le recouvrement est fort, plus la liaison est forte. Pour le savoir il suffit de calculer le coefficient de recouvrement a .

$$a^2 \int_V \psi_A^2 dV + 2a^2 \int_V \psi_A \psi_B dV + a^2 \int_V \psi_B^2 dV = 1$$

$$a^2(1 + 2S + 1) = 1 \quad \Leftrightarrow \quad a = \sqrt{\frac{1}{2(1 + S)}}$$

Donc expression de la fonction d'onde de l'orbitale moléculaire Ψ_{AB}^+ est :

$$\Psi_{AB}^+ = \sqrt{\frac{1}{2(1 + S)}}(\psi_A + \psi_B)$$

Nous allons faire la même chose pour l'autre orbitale moléculaire :

$$a^2 \int_V \psi_A^2 dV - 2a^2 \int_V \psi_A \psi_B dV + a^2 \int_V \psi_B^2 dV = 1$$

$$a^2(1 - 2S + 1) = 1 \quad \Leftrightarrow \quad a = \sqrt{\frac{1}{2(1 - S)}}$$

$$\Psi_{AB}^- = \sqrt{\frac{1}{2(1 - S)}}(\psi_A - \psi_B)$$

Ce qui concerne l'énergie de l'orbitale moléculaire, il est nécessaire d'utiliser la méthode variationnelle, cette dernière est basée sur le fait que, faisant varier une fonction pour obtenir l'énergie moyenne la plus basse, nous aurons à maximiser le taux de la valeur propre d'énergie la plus basse présente dans la combinaison linéaire.

$$\langle \Psi_{AB} | H | \Psi_{AB} \rangle = E \langle \Psi_{AB} | \Psi_{AB} \rangle$$

Dans le cadre de la méthode **LCAO**, elle s'écrit :

$$\langle a\psi_A + b\psi_B | H | a\psi_A + b\psi_B \rangle = E \langle a\psi_A + b\psi_B | a\psi_A + b\psi_B \rangle$$

Tenant compte de la linéarité des intégrales :

$$\begin{aligned} \langle a\psi_A + b\psi_B | H | a\psi_A + b\psi_B \rangle &= \langle a\psi_A | H | a\psi_A \rangle + \langle a\psi_A | H | b\psi_B \rangle \dots \\ &= a^2 \langle \psi_A | H | \psi_A \rangle + ab \langle \psi_A | H | \psi_B \rangle \dots \end{aligned}$$

Pour simplifier l'écriture, on pose :

- $\langle \psi_i | H | \psi_i \rangle = \alpha_i$ Appelée l'intégrale coulombienne, elles représentent en première approximation l'énergie d'un électron occupant l'orbitale ψ_i dans l'atome i isolé. α_i est négative et sa valeur absolue doit croître avec l'électronégativité de i .

- $\langle \psi_i | H | \psi_j \rangle = \beta_{ij}$ Appelée l'intégrale de résonance, Sa valeur absolue donne une mesure de la force de la liaison entre les deux atomes. C'est une fonction croissante de l'intégrale de recouvrement S_{ij} .
- $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = S_{ij}$ Appelée l'intégrale de recouvrement.
- $\langle \psi_i | \psi_i \rangle = S_{ii} = 1$, Les **OA** étant normées.

Pour ce modèle, les deux atomes étant identique alors : $\alpha_1 = \alpha_2$ et $\beta_{12} = \beta_{21}$, ce qui va simplifier d'avantage notre équation :

$$(a^2 + b^2)\alpha + 2ab\beta = E(a^2 + b^2 + 2abS)$$

Dans cette équation α , β et S sont des paramètres, a , b et E les inconnues. Choisissons maintenant a et b de façon à minimiser E (Le minimum est obtenu lorsque les dérivées partielles de l'énergie E par rapport aux différents coefficients sont nulles).

$$\frac{\partial E}{\partial a} = \frac{\partial E}{\partial b} = 0$$

On obtient le système d'équations séculaires :

$$(\alpha - E)a + (\beta - ES)b = 0$$

$$(\beta - ES)a + (\alpha - E)b = 0$$

Ces équations sont linéaires et homogènes en a et b . Pour qu'il existe une solution, il faut que le déterminant séculaire soit nul :

$$(\alpha - E)^2 + (\beta - ES)^2 = 0$$

On trouve deux solutions possibles :

$$E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad \text{et} \quad E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

E_1 c'est l'énergie de première orbitale moléculaire (ψ_{AB}^+) et E_2 comme étant énergie de la deuxième (ψ_{AB}^-), ce sont les deux seules énergies possibles pour un électron appartenant à la diatomique de type **H**₂. faut pas oublier que α et β ont des valeurs négatives et S étant par nature inférieur à 1 (valeur qui correspondrait à un recouvrement parfait de l'orbitale ψ_B sur l'orbitale ψ_A), ces deux énergies sont négatives, sachant que E_1 est plus basse que E_2 . [Figure 2.7](#)

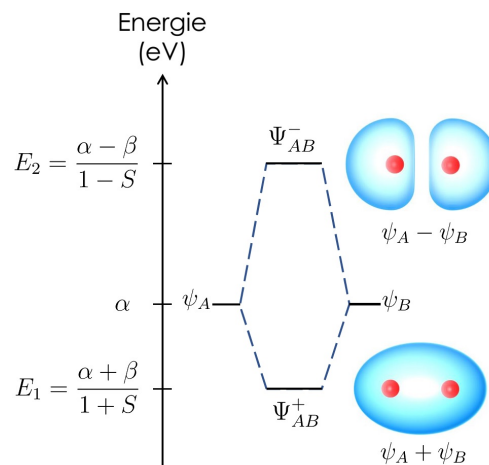


Figure 2.7 Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires

Dans cette orbitale moléculaire Ψ_{AB}^+ , l'électron lie les noyaux (il tend à les rapprocher), on appelle cette orbitale la liante, une fois occupée (par des électrons) elle diminue l'énergie de la molécule. Cependant, l'orbitale moléculaire Ψ_{AB}^- l'électron ne lie pas les noyaux, mais tend à les éloigner, c'est l'antiliante, si elle est occupée elle augmente l'énergie de la molécule.

2.3.3.2. Analyse des orbitales moléculaires

Les deux orbitales ψ_A et ψ_B sont identiques, ces dernières seront donc symétriques. Si l'on considère les combinaisons des orbitales atomiques dans les expressions des orbitales moléculaires, il apparaît que les fonctions des deux orbitales atomiques se recouvrent dans l'espace inter atomique. La nature de ce recouvrement déterminera la nature de l'orbitale moléculaire considérée.

- L'orbitale Ψ_{AB}^+ : dans l'espace inter atomique, les fonctions s'ajoutent. La probabilité de trouver les électrons dans cette zone de l'espace augmente également. il s'agit d'un partage de deux électrons dans l'espace inter atomique : C'est la définition d'une liaison. Ψ_{AB}^+ est une orbitale moléculaire liante.
- L'orbitale Ψ_{AB}^- : dans l'espace interatomique, les fonctions se retranchent. Donc on ajoute une fonction ψ_A positive à une fonction ($-\psi_B$) négative. Les fonctions mathématiques définissant ψ_A et ψ_B sont les mêmes,

donc, exactement à équidistance des noyaux des atomes A et B , cette somme est nulle. Cette surface associée à une fonction d'onde (orbitale moléculaire Ψ_{AB}^- , est appelée surface nodale. Sur cette surface, la probabilité de trouver les électrons est nulle. Ψ_{AB}^- est une orbitales moléculaire antiliante.

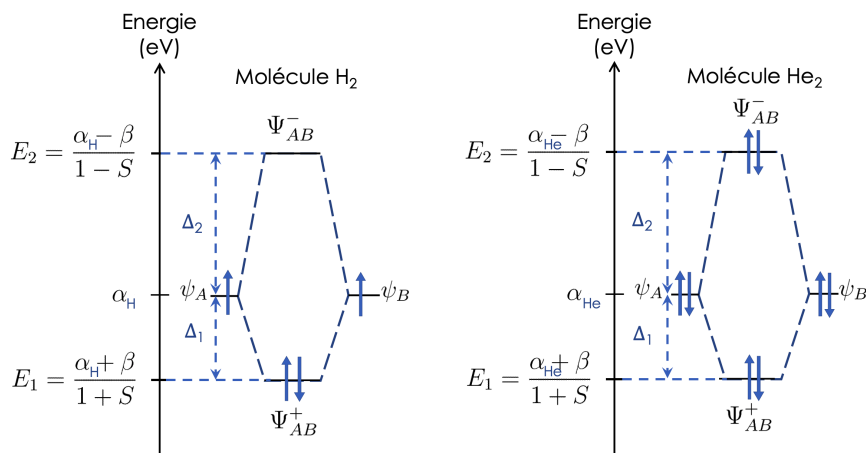


Figure 2.8 Diagramme d'énergie des Orbitales Moléculaires de **H₂** (à gauche) et **He₂** (à droite)

2.3.3.3. Analyse des énergies

Chaque orbitale atomique ψ_A et ψ_B est associée à un niveau énergétique de valeur α . Les énergies des orbitales moléculaires E_1 et E_2 sont réparties de part et d'autre de cette valeur intermédiaire Figure 2.8. La différence entre α et E_1 est alors plus faible que celle entre α et E_2 . Cette différence explique la stabilité des molécules par rapport aux atomes séparés.

2.3.3.4. Aspect physique d'une liaison chimique :

Dans le modèle de Lewis la liaison résultait de la mise en commun d'un doublet électronique entre deux atomes, cette idée simple reste grossièrement valable dans le modèle quantique dans lequel la liaison chimique résultera du recouvrement de deux orbitales atomiques pour donner deux orbitales moléculaires.

Il existe deux types de recouvrements qui conduiront à deux types de liaisons différentes. Nous détaillerons que les liaisons faisant intervenir des orbitales atomiques de type s ou p .

2.3.3.4.1. Liaisons de type σ : Le recouvrement axial conduit à des liaisons de type σ , nous le retrouvons entre des orbitales atomiques de type s (Figure 2.9), entre les orbitales p_z (Figure 2.12) et même entre s et p_z (Figure 2.13), il faut préciser que par convention l'axe z étant l'axe de recouvrement (l'axe de liaison), alors ce type de recouvrement on le retrouve principalement sur cet axe, et ça se manifeste quand les deux orbitales en interaction se pointent l'une vers l'autre.

On a vu dans les démonstrations que les orbitales atomiques ψ_A et ψ_B sont totalement identiques, on a donc $a^2 = b^2$ soit $a = \pm b$. alors on trouvera deux cas, un recouvrement avec $+\psi_B$ et un autre avec $-\psi_B$, faut juste savoir que le signe de la fonction d'onde n'a pas de signification physique, sauf que son module traduit la probabilité de présence d'électrons dans l'espace. C'est important de savoir que la différence de signe pour un seul électron ça n'a aucun intérêt, mais dès qu'on considère plusieurs électrons pouvant occuper plusieurs orbitales, ces derniers peuvent interférer constructivement ou destructivement, d'une manière qui dépend crucialement (Fondamentalement) de ces signes. Alors on peut dire que la distribution électronique dans les molécules, ne peut être déterminée que si on connaît les signes de ces fonctions d'onde.

Pour mieux comprendre on va prendre le cas de **H₂** le dihydrogène, l'exemple le plus simple pour un modèle diatomique. chaque **H** contribue avec $1s$ comme orbitale atomique (**OA**), donc on trouvera deux orbitales moléculaires (**OM**) Figure 2.8 liante σ_s ou (Ψ_{AB}^+) et anti-liante σ_s^* (Ψ_{AB}^-).

En général, à partir de n orbitales atomiques, nous pouvons construire n orbitales moléculaires.

Remarque : Pour les molécules diatomiques homonucléaires, il est utile de décrire une orbitale moléculaire en identifiant sa symétrie, le comportement de la fonction d'onde lorsqu'elle est inversée par le centre d'inversion. Ainsi, si nous considérons n'importe quel point sur l'orbitale de liaison σ , puis on le projette à travers le centre de la molécule et à égale distance de l'autre côté, alors on arrive à une valeur identique de la fonction d'onde (Figure 2.10). Cette pseudo symétrie **gerade** (du mot allemand qui désigne "pair") est désigné par un indice **g**, comme dans σ_g . En revanche, la même procédure appliquée à l'orbitale anti-liante aboutit au signe opposé de la fonction d'onde. Cette symétrie **ungerade** ("symétrie impaire") est désigné par un indice **u**, comme dans σ_u . Cette classification de symétrie d'inversion n'est pas applicable aux molécules diatomiques formées par des atomes de deux éléments différents (hétéronucléaires) car ces molécules n'ont pas de centre d'inversion.

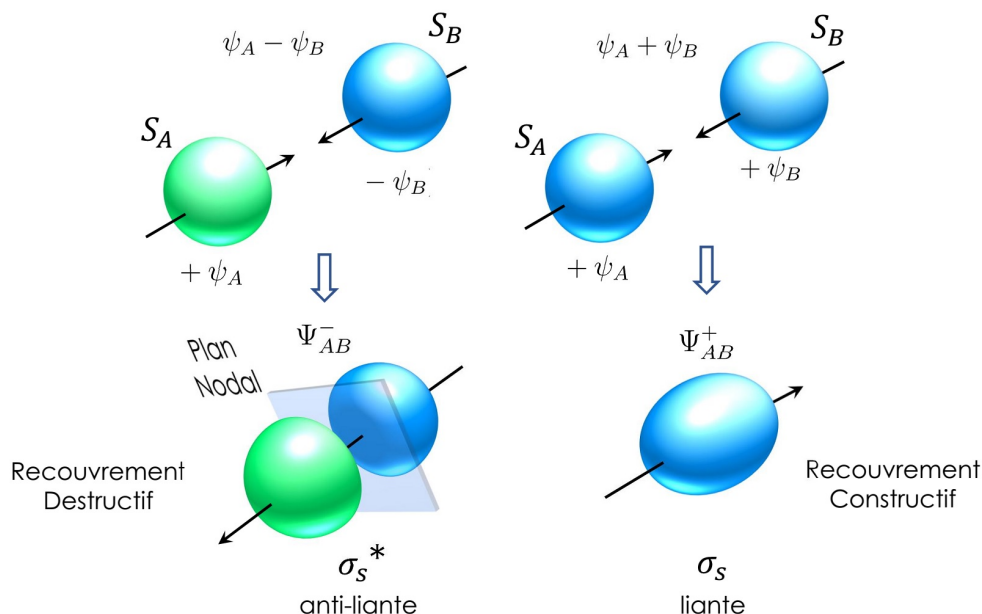


Figure 2.9 Recouvrement axial entre orbitales de type s

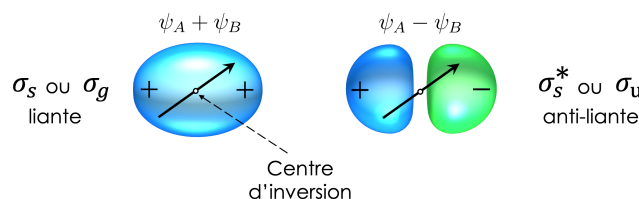


Figure 2.10 Centre d'inversion de la fonction d'onde de type σ .

Dans la molécule de dihydrogène il y a deux électrons à loger, ces derniers peuvent entrer dans σ_s en appariant leurs spins (comme l'exige le principe de **Pauli**). La configuration de l'état fondamental est donc $1(\sigma_s)^2$ ou $(\sigma_{1s})^2$ qui veut dire que les atomes sont reliés par une liaison constituée d'une paire d'électrons dans une orbitale moléculaire de type sigma.

a ce niveau, la théorie des orbitales moléculaires définit l'ordre de liaison qui constitue la molécule, appelé aussi l'indice de liaison L_n qui se déduit par l'équation suivante :

$$L_n = \frac{1}{2} (\text{nombre d'électrons d'orbitals liants} - \text{nombre d'électrons d'orbital antiliants})$$

si on applique cette équation sur l'exemple de dihydrogène on trouve $L_n = 1$, qui veut dire qu'il y a qu'une seule liaison qui constitue la molécule $\mathbf{H}_2$

$$L_n = \frac{1}{2} (2 - 0) = 1$$

il y'a un autre cas qu'il faut le souligner pour mieux comprendre les deux types de recouvrement. Dans le cas de l'hélium $\mathbf{He}_2$ l'importance de l'orbital anti-liante est évidente si on prend en considération l'existence de cette hypothétique molécule. le diagramme énergétique d'orbitale moléculaire de $\mathbf{He}_2$ (Figure 2.8) présente une grande ressemblance qualitative avec le $\mathbf{H}_2$, un totale de quatre électrons qui vont occuper les orbitales moléculaires. la configuration électronique de cette molécule est $1(\sigma_s)^2 1(\sigma_s^*)^2$ on peut trouver dans quelque ouvrage une autre forme d'écriture $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2$. dans cet exemple si on applique l'équation d'indice de liaison on trouve $L_n = 0$, qui veut dire qu'il n'y a pas de liaison entre les deux atomes de Hélium et par la suite la molécule de $\mathbf{He}_2$ n'existe pas (hypothétique) .

$$L_n = \frac{1}{2} (2 - 2) = 0$$

Le diagramme des deux exemples précédant peut se présenter autrement (plus simple et le plus courant) (Figure 2.11) , les orbitales atomiques de départ à l'extérieur comme référence et les orbitales moléculaires au milieu. on rappelle que les orbitales atomiques montrées sur les deux côtés du diagramme se sont combinées pour former les orbitales moléculaires. Ils sont sur le diagramme pour montrer les énergies des orbitales sur les atomes isolés par rapport à celles des orbitales

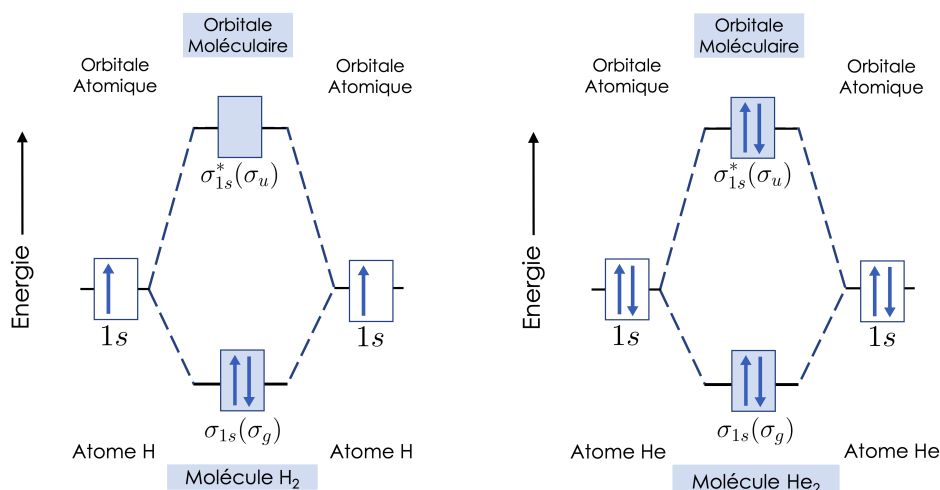


Figure 2.11 Diagramme d'orbitale moléculaire de H_2 (à gauche) et He_2 (à droite).

moléculaires et pour montrer quelles orbitales atomiques forment les orbitales moléculaires.

À l'aide de ces diagrammes, la théorie d'orbitale moléculaire montre que les deux électrons de la molécule H_2 sont dans l'orbitale moléculaire de liaison, du point de vu énergétique ces électrons se retrouvent dans un niveau énergétique plus stable qu'un atome isolé ($E_{1s} > E_{\sigma_{1s}}$), donc l'hydrogène est plus stable lié avec un autre atome que de rester dans une forme monoatomique.

Dans le cas de l'hélium, les atomes isolés sont un peu plus stables que He_2 , donc cette molécule ne se formera pas. Nous savons déjà que les atomes de l'hélium sont stables et non réactifs, et ne se combinent pas les uns avec les autres.

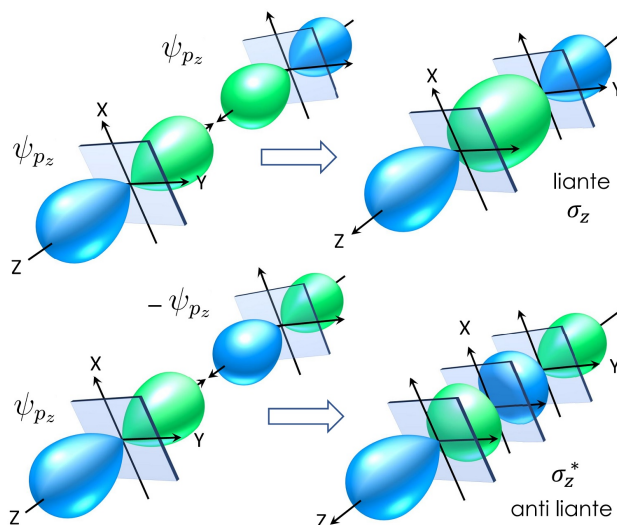


Figure 2.12 Recouvrement axial entre orbitales de type p_z

Dans le cas d'un recouvrement axial σ_z (ou σ_{p_z}) sur la figure (Figure 2.12) on le retrouve en générale dans une molécule diatomique hétéro-nucléaire (par exemple HF ou LiF). Les diagrammes d'orbitales moléculaires pour ces molécules sont similaires Figure 2.14 à ceux des molécules homo-nucléaires lorsque les orbitales de valence d'un atome sont assez proches en énergie des orbitales de valence de l'autre atome (une différence), il est important de savoir qu'il existe deux critères de combinaison entre orbitale atomique **OA** :

- critère d'énergie. Les **OA** d'énergie très éloignées ne se combinent pas. En général, les énergies des **OA** combinées diffèrent de moins de 10 eV.
- critère de symétrie. Le recouvrement est nul entre des **OA** de types de symétrie différents. Leur combinaison ne conduit à aucune liaison quelle que soit sa longueur.

Dans les modèles hétéronucléaire faut respecter et vérifier la différence d'énergie ΔE entre les **OA** qui forment les **OM** de type σ_{sp} (ou σ_{sp_z}) sur la figure (Figure 2.13).

L'interaction des orbitales atomiques qui se chevauchent (pour donner un recouvrement, et par la suite une liaison moléculaire) diminue à mesure que la différence d'énergie de ces derniers augmente. S'il existe une grande différence ($\Delta E > 12$ eV) l'orbitale moléculaire n'est plus stable par rapport à un atome isolée, La figure Figure 2.14 présente le diagramme de l'orbitales moléculaires du HF . La différence énergétique des orbitales atomiques dans le HF est si

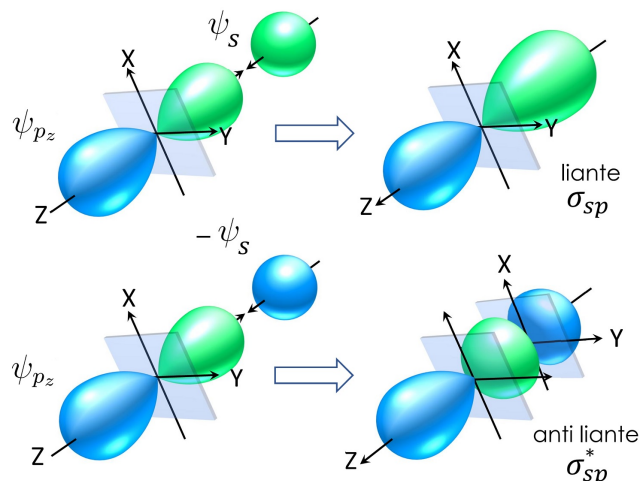


Figure 2.13 Recouvrement axial entre orbitale de type s et un autre de type p_z

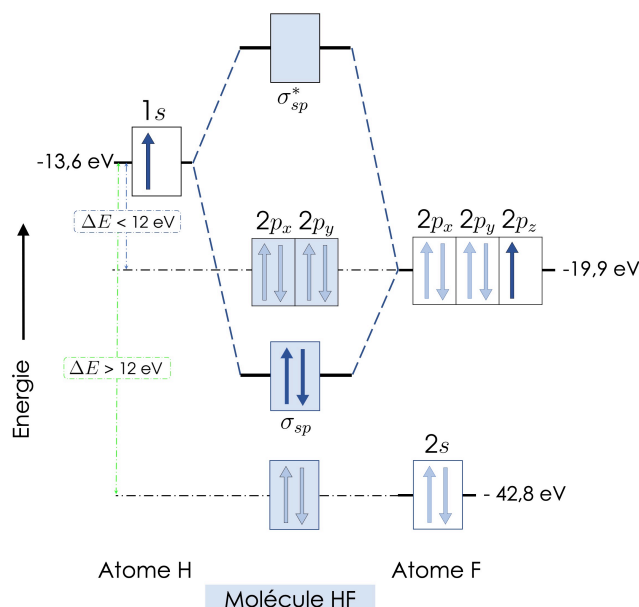


Figure 2.14 Diagramme d'orbital moléculaire de **HF**

importante que les orbitales moléculaires les plus stable sont exclusivement les orbitales atomiques de fluor. par contre il y a faible interaction entre l'orbitale $1s$ de l'hydrogène et l'orbitale $2p$ du fluor mais celui qui est dirigé vers l'hydrogène en l'occurrence $2p_z$ (celui de l'axe de recouvrement) d'autant plus la différence d'énergie est ($\Delta E = -13,6 - (-19,9) = 6,3 < 12 \text{ eV}$).

Deux des huit électrons de valence dans le **HF** se trouvent dans cette orbitale moléculaire (la liaison covalente). Les six autres occupent des orbitales moléculaires qui sont essentiellement les orbitales atomiques $2s$ et $2p$ restantes du fluor et ne contribuent pas dans la formation de la liaison (parce qu'elles ne participent pas dans le recouvrement), la configuration électronique sera donc : $2s^2 (\sigma_{sp})^2 2(p_x^2 p_y^2)$. L'ordre de liaison L_n est égal à 1 car il n'y a que deux électrons liants.

$$L_n = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1$$

2.3.3.4.2. Liaisons de type π : Le recouvrement latéral conduit à des liaisons de type π , nous le retrouvons entre des orbitales atomiques de type p_x (Figure 2.15), et aussi entre les orbitales p_y (Figure 2.16).

Pour rappel, chaque type de recouvrement donne possibilité liante et anti-liante, faut juste préciser leur valeur énergétique.

Les orbitales $2p_x$ et $2p_y$ de chaque atome qui constituent la liaison atomique, sont perpendiculaires à l'axe de recouvrement et peuvent se chevaucher latéralement, ce dernier peut être constructif et destructif. La notation π est l'analogue à " p " l'orbital atomique, vu l'existence d'une ressemblance entre eux si on observe l'orbitale moléculaire le long de l'axe

recouvrement.

Les recouvrement le long de l'axe "x" et "y" donne des orbitales moléculaires dégénérées (elles ont la même énergie), Ainsi, dans les molécules diatomiques homonucléaires (celle qui est constituée de deux atomes du même élément) des dix premiers éléments, les orbitales moléculaires dérivées des orbitales atomiques p_x et p_y donnent deux orbitales liantes dégénérées (de basse énergie) et deux orbitales antiliantes dégénérées (de haute énergie).

Plusieurs éléments non métalliques de la seconde période existent sous forme de molécules diatomiques homonucléaires N_2 , O_2 et F_2 . La théorie orbitale moléculaire est utile pour décrire la liaison dans ces molécules bien connues et d'autres moins telles que Li_2 , B_2 et C_2 . Dans la seconde période, la couche de valence est formée par des orbitales atomiques $2s$ et $2p$. En raison de la faible énergie des orbitales et des électrons internes (les électrons de coeur) $1s$, ils ne seront pas inclus dans la liaison de molécules d'éléments de seconde période. chaque atome a quatre orbitales atomiques de valence (s , p_x , p_y et p_z), il y a un total de huit orbitales atomiques utilisées pour construire le diagramme d'orbitale moléculaire de ces molécules diatomiques.

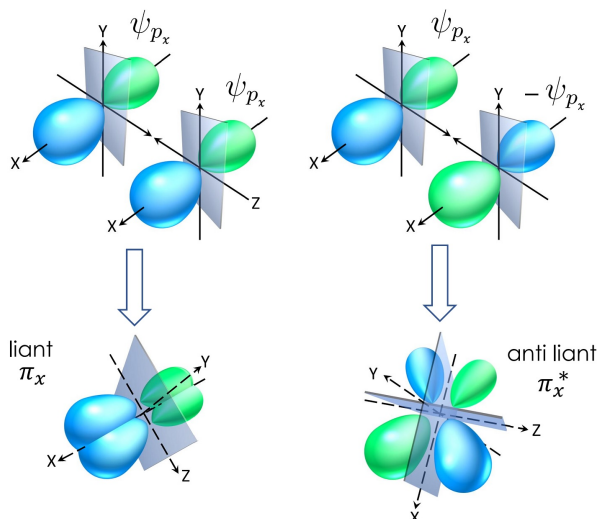


Figure 2.15 Recouvrement latéral entre orbitales de type p_x

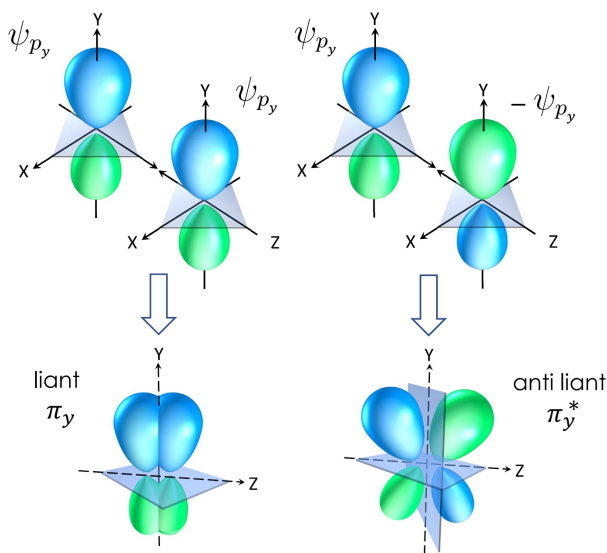


Figure 2.16 Recouvrement latéral entre orbitales de type p_y

Les molécules diatomiques de seconde période forment des orbitales moléculaires σ_s et σ_s^* à partir des orbitales $2s$ sur les deux atomes, analogues à celles formées à partir des orbitales $1s$ pour H_2 . Les orbitales $2p$ se combinent pour donner deux types différents d'orbitales moléculaires. Le premier ensemble d'orbitales moléculaires provient du chevauchement latéral d'une orbitale p_x ou p_y sur un atome avec une orbitale p_x ou p_y sur l'autre atome, orientée le long de l'axe de recouvrement

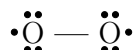
Dans ces éléments on distingue deux type de diagramme qui explique la formation des liaisons chimique adéquates, un recouvrement avec et sans interaction entre orbitale s et p_z respectivement Figure 2.18 et Figure 2.17 .

La molécule de difluor : La configuration électronique dans le F_2 est : $2(\sigma_s)^2 2(\sigma_s^*)^2 2(\sigma_z)^2 2(\pi_x \pi_y)^4 2(\pi_x^* \pi_y^*)^4$ (voir Figure 2.17 du droite). L'ordre de liaison L_n est égal à 1 (simple liaison) car il n'y a huit électrons liants et six dans les orbitales anti-liant .

$$L_n = \frac{1}{2}(8 - 6) = 1$$

Les quatre électrons dans les orbitales moléculaires (σ_s) et (σ_s^*) ne contribuent pas dans la liaison, l'orbitale anti-liante avec sa nature destructive empêche la formation de la liaison via l'orbitale liante (constructive). de ce fait des doublet non liante trouvent leur place sur chaque atome, pour résumer le phénomène : un doublet anti-liant détruit le liant pour donner le non-liant. Cette description de liaison est cohérente avec l'ordre des liaisons prédit par la structure de Lewis, Les paires isolées sur les atomes d'azote correspondent aux paires d'électrons dans les orbitales moléculaires (σ_s) et (σ_s^*) .

La molécule de dioxygène : Comme indiqué précédemment, la théorie des liaisons de valence prédit que O_2 ne contient pas d'électrons non appariés. pour montrer ces électrons sur cette molécule, il faudrait une structure semblable à la suivante :



Cette structure est déficiente, parce qu'elle implique la présence d'une seule liaison covalente alors que les mesures expérimentales montrent que la molécule contient une liaison double, et aussi parce que chaque atome d'oxygène est entouré de sept électrons ce qui contrevient avec la règle de l'octet. d'après la configuration électronique de l'oxygène, il y a 12 électrons de valence au totale dans la molécule de O_2 , et d'après le diagramme d'orbitale moléculaire, la configuration moléculaire est la suivante :

$2(\sigma_s)^2 2(\sigma_s^*)^2 2(\sigma_z)^2 2(\pi_x \pi_y)^4 2(\pi_x^* \pi_y^*)^2$ (voir Figure 2.17 à gauche), pour un ordre de liaison qui vaut 2 et c'est une double liaison dans cette molécule.

$$L_n = \frac{1}{2}(10 - 6) = 2$$

Suivant la règle de **Hund**,⁽²⁹⁾ ces électrons sont placés dans des orbitales séparées avec des spins parallèles. La théorie des orbitales moléculaires rend correctement compte des observations expérimentales d'une double liaison et la présence de deux électrons non appariés dans O_2 .

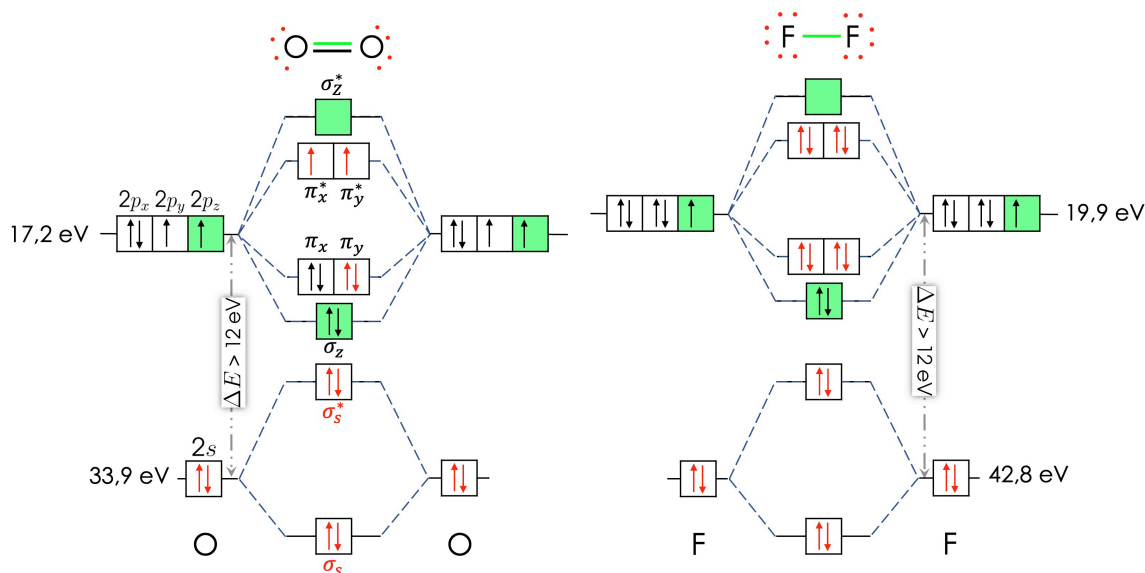
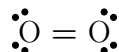


Figure 2.17 Diagramme d'orbitale moléculaire de O_2 (à gauche) et F_2 (à droite) sans une interaction entre l'orbitale s et p_z

La molécule de diazote : La configuration électronique dans le N_2 est $2(\sigma_s)^2 2(\sigma_s^*)^2 2(\sigma_z)^2 2(\pi_x \pi_y)^4$. L'ordre de liaison L_n est égal à 3 (triple liaison) car il n'y a que huit électrons liants et deux dans les orbitales anti-liante.

$$L_n = \frac{1}{2}(8 - 2) = 3$$

Contrairement aux molécules précédentes, ceux qui présentent une différence d'énergie supérieure à 12 eV entre ses orbitales atomiques s et p , l'azote tel que le Bore avec un décalage respectif de 10 et 5 eV, ils vont avoir un désordre énergétique appelé également une pollution sp qui se manifeste par un changement d'état énergétique des recouvrements axiaux de type sigma (σ_s et σ_p), un qui va gagner en stabilité et l'autre avec une perte, le diagramme sur la Figure 2.18 dévoile ce changement et l'interaction entre s et p

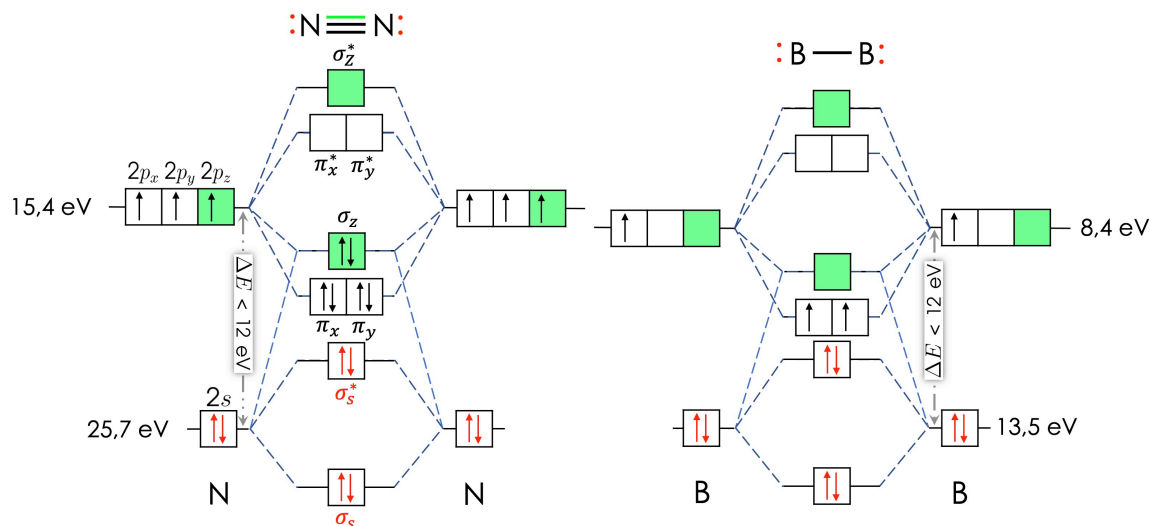


Figure 2.18 Diagramme d'orbitale moléculaire de N_2 (à gauche) et B_2 (à droite) avec une interaction entre l'orbitale s et p_z

2.3.3.5. Les propriétés magnétiques des molécules :

Le principe de **Pauli** et la règle de **Hund** ont été démontrés par les biais d'expériences portant sur les propriétés magnétiques. Comme chaque électron d'un atome induit un champ magnétique, l'appariement de deux électrons de spins opposés dans une orbitale résulte en un champ magnétique nul puisque le champ magnétique d'un électron annule celui de l'autre.

On appelle substance diamagnétique celle dont les électrons sont tous appariés (des paires d'électrons) et qui, soumise au champ magnétique d'un aimant, sera repoussée hors de ce champ.

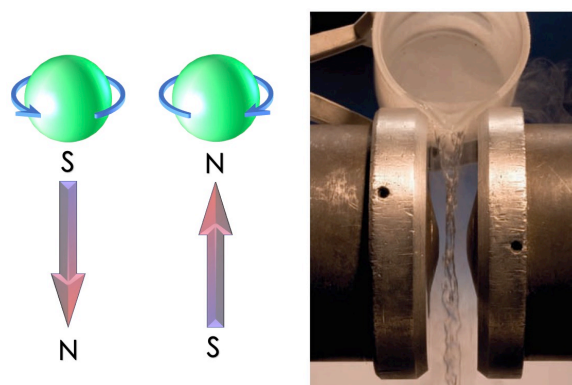


Figure 2.19 Comportement d'une substance liquide diamagnétique (**Dia**) dans un champ magnétique, N_2 (à droite), ça correspond à des spins antiparallèles (à gauche)

Par contre, une substance paramagnétique (**Para**) est une substance qui a un ou plusieurs électrons non appariés (un ou plusieurs électrons célibataires) et qui, soumise au champ magnétique d'un aimant, sera attirée dans ce champ.

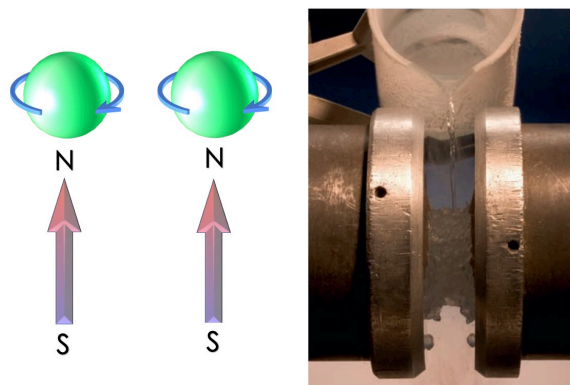


Figure 2.20 Comportement d'une substance liquide paramagnétique dans un champ magnétique, O_2 (à droite), ça correspond a des spine parallèles (à gauche)

	Li_2	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2
σ_z^*						
π_x^*, π_y^*					$\uparrow \uparrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$
σ_z				$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$
π_x, π_y		$\uparrow \uparrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$
σ_s^*		$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$
σ_s	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$
Ordre de liaison	1	1	2	3	2	1
Longueur de liaison (pm)	267	159	131	110	121	142
Énergie de liaison (kJ/mol)	104.6	288.7	627.6	941.4	498.7	156.9
Propriétés magnétiques	Dia	Para	Dia	Dia	Para	Dia
	Avec interaction entre s et p				Sans interaction	

Tableau 2.1 Comparaison ordres liaison et propriétés magnétiques.

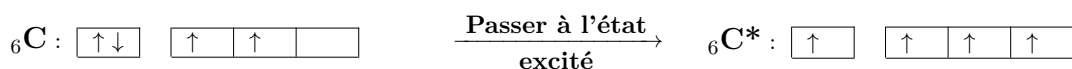
Les mesures des propriétés magnétiques (Tableau 2.1) constituent la preuve la plus évidente des configurations électroniques spécifiques des éléments. Les progrès réalisés dans le domaine de l'instrumentation ces 30 dernières années ont permis de déterminer le nombre d'électrons non appariés dans certains atomes. Par expérience, on sait que l'atome d'hélium est diamagnétique (**Dia**) dans son état fondamental, comme le prévoit le principe de Pauli. Il existe une règle utile à garder en mémoire, tout atome ou molécule contenant un nombre impair d'électrons est paramagnétique, car pour que l'effet magnétique s'annule, il faut un nombre pair d'électrons. Par contre, les atomes qui contiennent un nombre pair d'électrons peuvent être soit diamagnétiques, soit paramagnétiques.

2.4. L'hybridation des orbitales atomiques :

L'hybridation des orbitales atomiques est un modèle théorique imaginé par Linus Pauling (1939) dans la théorie de la liaison de valence : les orbitales s , p , d d'un même atome se "mélangent mathématiquement" pour créer des orbitales hybrides toutes équivalentes en énergie et parfaitement orientées dans l'espace (sp^3 tétraédrique, sp^2 plan 120° , sp^3d bipyramide...), la VSEPR est une règle empirique qui prédit quelle forme finale observable, (AX_nE_m) par répulsion des paires électroniques, tandis que l'hybridation explique pourquoi cette forme ? en montrant comment l'atome central adapte ses orbitales. Pour CH_4 , VSEPR dit "tétraédrique" AX_4 et l'hybridation montre le carbone passant de $2s^2 2p^2$ vers 4 orbitales sp^3 aux sommets d'un tétraèdre parfait ($109,5^\circ$). Les deux modèles sont complémentaires, VSEPR pour dessiner vite, hybridation pour comprendre en profondeur.



Avec les deux électrons non appariés localisés sur les orbitales $2p$ (configuration fondamentale du carbone : $2s^2 2p^2$), la théorie de la liaison de valence prédit naturellement la formation de CH_2 (modèle AX_2E_1 , angle de liaison 120°), une molécule qui serait instable car le carbone central n'atteint pas la règle de l'octet (seulement 6 électrons dans sa couche de valence). L'hydrocarbure stable le plus simple est donc le **méthane** CH_4 , où le carbone est entouré de quatre hydrogènes équivalents. Pour expliquer l'existence de ces quatre liaisons covalentes $C-H$ identiques en longueur et énergie, il faut considérer une **promotion électronique** : un électron de l'orbitale $2s$ migre vers une orbitale $2p$ vide (absorption d'énergie), créant un atome de carbone à l'état excité ($2s^1 2p^3$) avec quatre électrons célibataires parfaitement positionnés pour former les quatre liaisons σ du méthane.



La présence de trois orbitales $2p$ mutuellement perpendiculaires dans la configuration électronique à l'état excité laisserait penser que la molécule comporte trois liaisons C-H avec des angles de liaison de 90° . La quatrième liaison C-H proviendrait alors du recouvrement de l'orbitale $2s$ du carbone et de l'orbitale $1s$ d'un atome d'hydrogène. Cette liaison serait orientée de manière à minimiser les interactions avec les trois autres liaisons.

Cependant, les données expérimentales montrent que dans CH_4 , les quatre liaisons C-H sont strictement équivalentes, mêmes longueurs, mêmes énergies, et tous les angles H-C-H valent $109,5^\circ$, angle caractéristique d'une géométrie tétraédrique.

La méthode **VSEPR** permet certes de prédire cette géométrie tétraédrique (modèle AX_4 , voir Page 77), et la configuration électronique excitée fournit bien quatre électrons célibataires pour former quatre liaisons, mais elle n'explique ni l'équivalence des liaisons ni la valeur exacte des angles observés.

L'analyse précédente repose sur l'hypothèse que les orbitales ($s, p, \dots$) des atomes engagés dans une liaison sont identiques à celles des atomes isolés. Or, cette hypothèse ne se vérifie pas dans de nombreux cas, comme celui du méthane. Pour résoudre cette contradiction, il est nécessaire de recourir au concept d'**hybridation des orbitales atomiques**.

2.4.1. Hybridation sp^3 :

dans la molécule CH_4 , on trouve l'orbitale hybride de type sp^3 , c'est une "fusion" entre l'orbitale $2s$ et les trois orbitales $2p$ de manière à obtenir quatre nouvelles orbitales équivalentes quant à l'énergie et à la forme, et orientées vers les quatre sommets d'un tétraèdre.

La figure suivante Figure 2.21 représente l'hybridation, qui donne un ensemble de quatre nouvelles orbitales, appelées orbitales hybrides sp^3 . La notation des orbitales de ce type repose sur la nature et le nombre des orbitales atomiques à l'aide desquelles les hybrides sont formés. Dans les cas où la meilleure description d'une structure moléculaire est obtenue

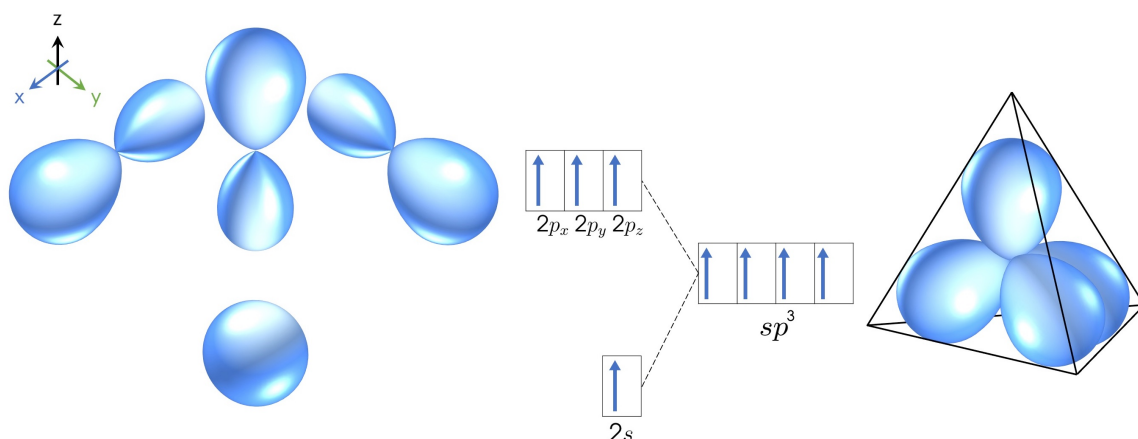


Figure 2.21 Hybridation de type sp^3

par un modèle d'hybridation de la théorie de la liaison de valence, il est important de se rappeler les principes suivants.

- En général, on peut utiliser un modèle d'hybridation pour les atomes qui prennent part à des liaisons covalentes, mais on emploie le plus souvent un modèle de ce type seulement pour les atomes centraux.
- Le nombre d'orbitales hybrides résultant d'un modèle d'hybridation est égal au nombre total d'orbitales atomiques combinées.
- Lors de la formation de liaisons covalentes, le recouvrement peut se produire entre des orbitales hybrides et des orbitales atomiques pures ou d'autres orbitales hybrides.
- La géométrie moléculaire est déterminée par la forme et l'orientation des orbitales hybrides, qui diffèrent de la forme et de l'orientation des orbitales atomiques.

Pour illustrer le rôle des orbitales hybrides sp^3 dans la formation des liaisons du méthane, on représente l'hybridation de l'atome central de carbone par les cases quantiques, et le recouvrement d'orbitales par la figure suivante. L'hybridation sp^3 devrait s'appliquer non seulement aux structures du type AX_4 (voir Page 77, comme celle de CH_4 Figure 2.22 à droite), mais aussi aux structures du type AX_3E (comme celle de NH_3 Figure 2.22 celle du milieu) ou AX_2E_2 (comme celle de H_2O Figure 2.22 à gauche).

dans la molécule d'ammoniac NH_3 , on peut former des orbitales hybrides sp^3 à partir des orbitales atomiques de la couche de valence de l'atome central de l'azote. Si on assigne les cinq électrons de valence aux quatre orbitales hybrides, il y a un doublet libre dans une orbitale et des électrons non appariés dans les trois autres. Le recouvrement entre des orbitales hybrides contenant les électrons célibataires et des orbitales $1s$ des atomes d'hydrogène entraîne la formation des trois liaisons N-H . La valeur théorique de l'angle des liaisons H-N-H , soit $109,5^\circ$, est proche de la valeur observée, soit $107,4^\circ$.

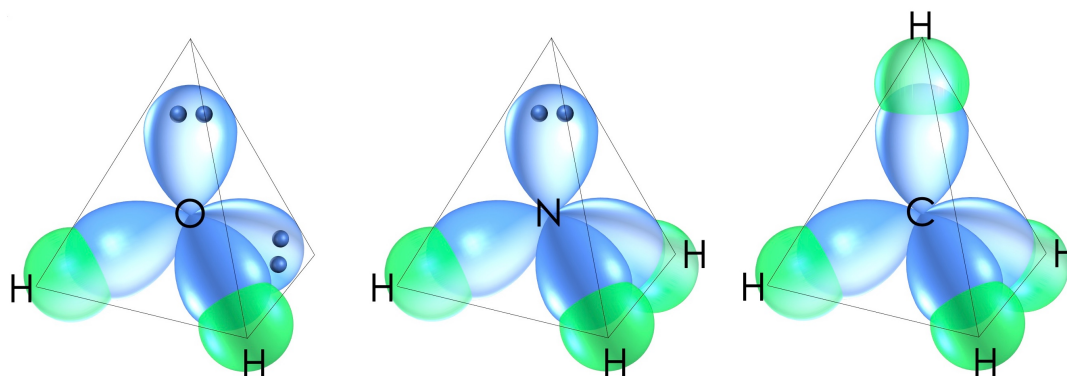
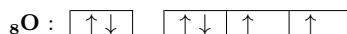


Figure 2.22 Les Orbitales hybrides sp^3 dans différents modèles



Un modèle similaire d'hybridation de H_2O explique la formation de deux liaisons $\text{O}-\text{H}$ et la présence de deux doublets libres autour de l'atome d'oxygène. par contre la valeur observée est $104,5^\circ$.

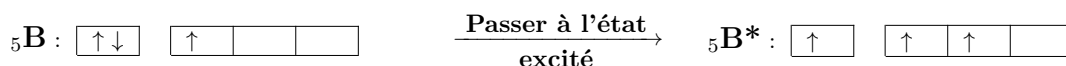


Comme nous l'avons souligné dans la méthode VSEPR [Page 77](#), le fait que les angles de liaison sont légèrement plus petits que ceux d'une structure tétraédrique s'explique par la présence de forces de répulsion exercées par les doublets libres sur les doublets liants.

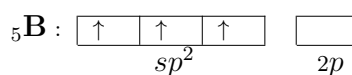
2.4.2. Hybridation sp^2 :

Le modèle d'hybridation sp^2 s'avère particulièrement utile pour décrire les liaisons covalentes doubles, nous nous intéressons au composés du bore.

La première étape du processus d'hybridation sp^2 comprend le passage d'un électron d'une orbitale $2s$ à une orbitale $2p$ non occupée.



Une orbitale $2s$ et deux orbitales $2p$ occupées par des électrons célibataires sont transformées en trois orbitales hybrides sp^2 , et que l'orbitale $2p$ restante ne participe pas à l'hybridation.



La géométrie des trois orbitales hybrides sp^2 se fait dans un plan, selon des angles de 120° . D'après la théorie de la liaison de valence, la molécule BF_3 est triangulaire plane, et la valeur de l'angle des liaisons $\text{F}-\text{B}-\text{F}$ est de 120° [Page 77](#), soit exactement la valeur observée.

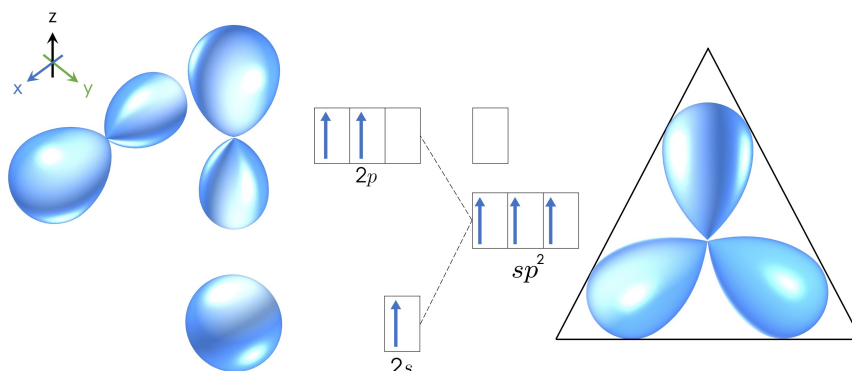


Figure 2.23 Hybridation de type sp^2

2.4.3. Les orbitales hybrides sp :

Le modèle d'hybridation sp est particulièrement utile pour décrire une liaison covalente triple, mais on va prendre un exemple simple. le BeCl_2 , le Bériilium avec ses deux électrons de valence va subir une éxitation, le passage d'un électron de l'orbitale $2s$ à une orbitale $2p$ à la base vide, et ces deux dernuer vont se fusionner (l'hybridation).

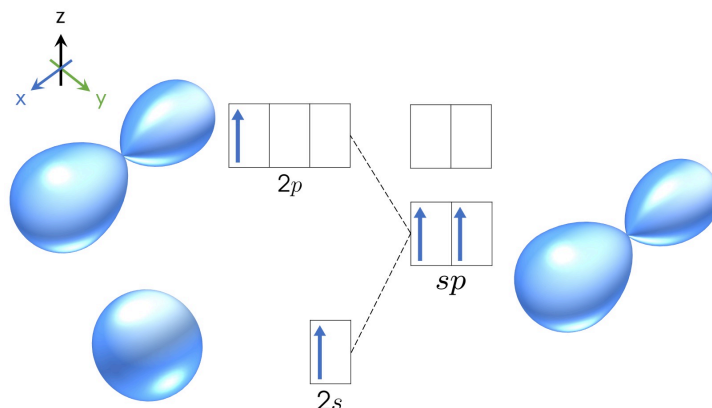


Figure 2.24 Hybridation de type sp

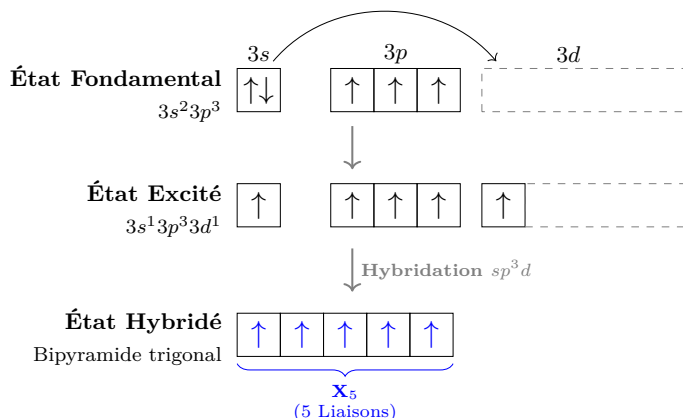
2.4.4. Les orbitales hybrides sp^3d :

Tout modèle d'hybridation qui met en jeu uniquement des orbitales s et p ne peut contenir plus de huit électrons de valence, soit l'octet. Pour appliquer un modèle d'hybridation à des structures comportant une **couche de valence étendue**, il faut avoir recours à des orbitales supplémentaires, en l'occurrence à des orbitales de type d .

Par exemple, il faut **cinq orbitales hybrides** pour décrire les liaisons de PCl_5 , ce qu'on obtient en combinant une orbitale s , trois orbitales p et une orbitale d de l'atome central de phosphore.

Le phosphore atomique possède la configuration externe $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$, avec cinq électrons de valence. Pour former cinq liaisons σ dans PCl_5 , une **promotion électronique** intervient : un électron de $3s$ migre vers une orbitale $3d$ vide ($3d^0$), donnant $3s^1 3p^3 3d^1$.

Les cinq orbitales ($3s$, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$, $3d_{z^2}$) se mélangent alors en **cinq hybrides sp^3d équivalents**, orientés vers les sommets d'une **bipyramide trigonale** (géométrie VSEPR AX_5).



Cinq orbitales hybrides sp^3d , chacun contenant un électron non apparié, formant cinq liaisons $\text{P}-\text{Cl}$ de type σ par recouvrement avec les orbitales $3p$ des Cl . Cette géométrie distingue deux types de liaisons :

- **Trois équatoriales** (120°)
- **Deux axiales** (90°), dues à l'énergie légèrement supérieure des hybrides impliquant d .

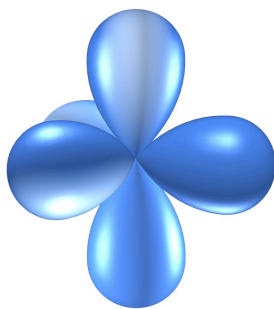


Figure 2.25 Hybridation de type sp^3d

2.4.5. Les orbitales hybrides sp^3d^2 :

Les orbitales hybrides de l'atome central de soufre dans la molécule SF_6 , dont la géométrie est octaédrique, sont représentées dans la figure suivante. Pour chaque liaison de SF_6 , le recouvrement met en jeu une orbitale hybride sp^3d^2 de l'atome de soufre et une orbitale $2p$ d'un atome de fluor.

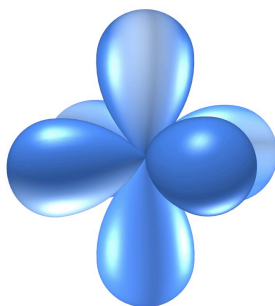
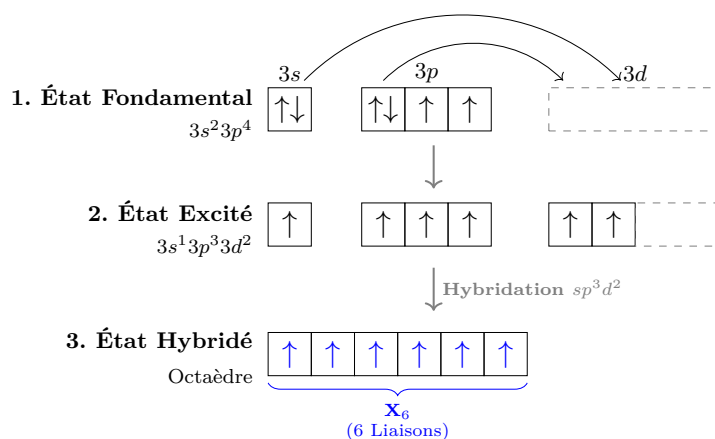


Figure 2.26 Hybridation de type sp^3d^2

L'atome central S utilise **six orbitales hybrides** sp^3d^2 , chacune contenant un électron unique formant une liaison σ S-F par recouvrement avec un orbital $2p$ du fluor.

Cette hybridation conduit à une géométrie **octaédrique parfaite** :

- Six liaisons équivalentes aux sommets d'un octaèdre régulier
- Angles de liaison : 90° (adjacentes, 12 paires) et 180° (opposées, 3 paires)
- Longueur de liaison identique : $d_{\text{S-F}} = 156 \text{ pm}$

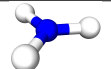
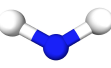
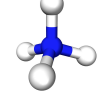
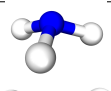
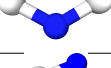
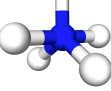
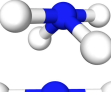
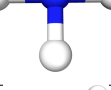
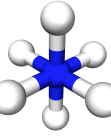
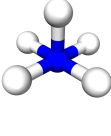
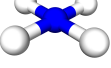
Toutes les positions sont équivalentes, contrairement à PCl_5 (trigonal bipyramidal, sp^3d).

2.4.6. Conclusion :

Les deux approches se complètent parfaitement :

Le modèle VSEPR et le concept d'hybridation des orbitales atomiques ne sont pas des théories concurrentes ou opposées. Bien au contraire, elles constituent **les deux faces d'une même médaille** en chimie moléculaire, chacune apportant un éclairage différent mais complémentaire sur la structure des molécules.

Tableau 2.2 Récapitulatif VSEPR : Géométries, angles et hybridations par type AX_nE_m

n+m	VSEPR	Forme géométrique		Angle	Hybridation	Exemple
1 et 2	AX ₁		Linéaire	180°	-	LiH
	AX ₂				sp	BeCl₂
	AX ₁ E ₁					CN⁻
3	AX ₃		Triangulaire plane	120°	sp ²	BF₃
	AX ₂ E ₁		Coudée	< 120°		SO₂
	AX ₁ E ₂		Linéaire	180°		O₂
4	AX ₄		Tétraèdre	109,5°	sp ³	CH₄
	AX ₃ E ₁		Pyramidale trigonal	107,4°		NH₃
	AX ₂ E ₂		Coudée	104,5°		H₂O
	AX ₁ E ₃		Linéaire	180°		HCl
5	AX ₅		Bipyramidale trigonal	120 et 90°	sp ³ d	PCl₅
	AX ₄ E ₁		Balançoire	180, 120 et 90°		SF₄
	AX ₃ E ₂		Forme T	180 et 90°		BrF₃
	AX ₂ E ₃		Linéaire	180°		XeF₂
6	AX ₆		Octaèdre	90°	sp ³ d ²	SF₆
	AX ₅ E ₁		Pyramide à base carrée			BrF₅
	AX ₄ E ₂		Carré			XeF₄

- **VSEPR est un modèle purement géométrique et empirique** : Il se fonde uniquement sur le principe de répulsion électrostatique entre les paires d'électrons (liantes ou non liantes) autour de l'atome central. Sans faire aucunement référence aux orbitales atomiques ou à la mécanique quantique, VSEPR classe les molécules selon leur formule type AX_nE_m et prédit remarquablement bien leur géométrie d'équilibre. C'est **un outil de prédiction rapide et intuitif**, accessible même sans connaissances approfondies en chimie quantique.
- **L'hybridation est un modèle orbitalaire et explicatif** : Issu de la théorie de la liaison de valence développée par Pauling, ce concept plonge au cœur de l'atome. Il décrit comment l'atome central **réorganise mathématiquement ses orbitales atomiques** (combinaison linéaire) pour former de nouvelles orbitales hybrides parfaitement

orientées dans l'espace. L'hybridation **justifie a posteriori** pourquoi telle géométrie est énergétiquement favorable et comment les liaisons peuvent être rigoureusement équivalentes alors que les orbitales de départ (*s*, *p*, *d*) ne le sont pas.

VSEPR + Hybridation = même géométrie, deux langages complémentaires

Pourquoi est-ce la clé de la réussite ?

Parce que les exercices de géométrie moléculaire évaluent **deux compétences distinctes** :

- Votre **capacité à appliquer rapidement une méthode prédictive** (VSEPR) pour trouver la forme et la polarité.
- Votre **capacité à justifier cette forme par un modèle explicatif** (hybridation) qui révèle une compréhension fine de la liaison chimique.

VSEPR = « Dessiner vite et juste »
Hybridation = « Comprendre et expliquer »
 Les deux sont inséparables.

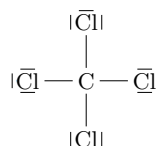
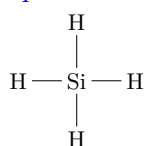
Exercice :

- Donner la géométrie des molécules suivantes, en précisant l'hybridation de l'atome central : SiH_4 , CCl_4 , C_2H_2 , BeCl_2 , BF_3 , ClF_3 , XeF_4 et SF_6 .
- On considère la molécule organique suivante : $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NH}_2$
 - Donner la forme développée de cette molécule en précisant les valeurs des angles de liaison.
 - Préciser les états d'hybridation des atomes de carbone.
 - Préciser les atomes qui se trouvent dans le même plan.

Solution

- Donner la géométrie des molécules suivantes, en précisant l'hybridation de l'atome central :

1. Molécules SiH_4 et CCl_4

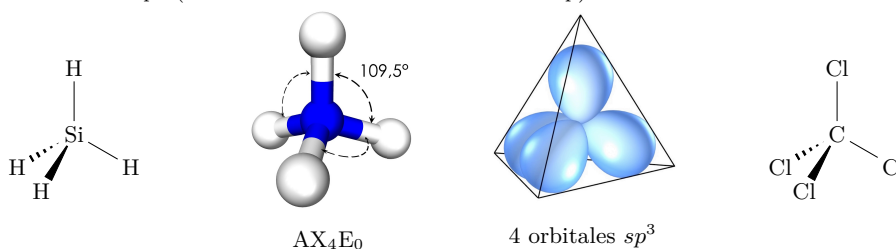


— **Structure de Lewis** : L'atome central (C ou Si) appartient au groupe A4 (Colonne 14) et possède 4 électrons de valence. Il engage ces 4 électrons dans 4 liaisons simples (σ) avec les atomes périphériques. Il ne reste aucun électron de valence sur l'atome central, donc aucun doublet non-liant (E_0).

Conclusion : La molécule possède 4 directions de répulsion équivalentes, ce qui correspond au type VSEPR AX_4 .

— **Géométrie** : Tétraédrique (angles de $109,5^\circ$).

— **Hybridation** : sp^3 (combinaison d'une orbitale *s* et trois *p*)



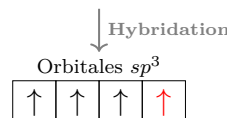
1. État Fondamental $2s^2 2p^2$



2. État Excité $2s^1 2p^3$

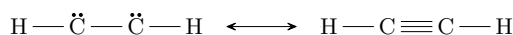


3. État Hybridé Tétraédrique

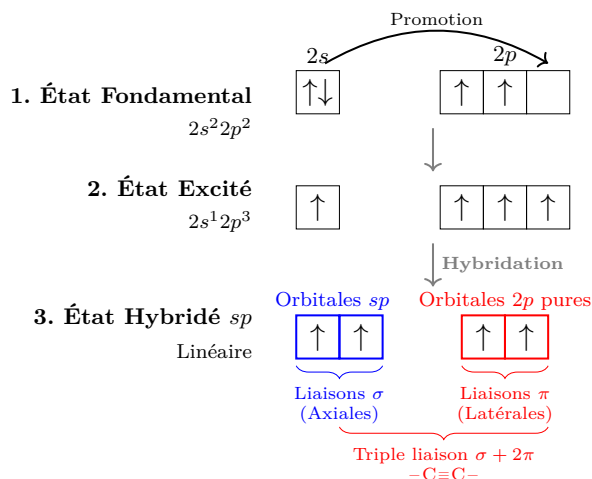


2. Molécule C_2H_2

- **C₂H₂** : Chaque carbone est lié à un H et à l'autre C par une triple liaison. On regarde la géométrie autour d'un carbone.



- Dans la structure de gauche, chaque atome de carbone ne possède que 6 électrons de valence (2 dans la liaison C–H, 2 dans la liaison C–C simple, 2 dans le doublet). L'octet n'est pas rempli, rendant cette configuration extrêmement réactive et instable. En mutualisant leurs doublets libres, les deux carbones forment une triple liaison (une σ et deux π). Cela permet à chaque carbone d'atteindre la configuration stable de gaz rare (8 électrons de valence), rendant la structure de droite la seule représentation de Lewis physiquement correcte.



- **Analyse géométrique et électronique :**

Pour déterminer la géométrie de l'acétylène (**C₂H₂**), il faut considérer chaque atome de carbone indépendamment comme un centre de répulsion. Bien que le carbone soit lié à l'autre carbone par une triple liaison riche en électrons (6 électrons), le modèle VSEPR traite cette densité électronique comme un **unique domaine de répulsion** (une "super-liaison").

Ainsi, chaque carbone n'est entouré que de deux directions de liaisons effectives : celle vers l'hydrogène et celle vers l'autre carbone. Pour minimiser les répulsions électrostatiques entre ces deux domaines, ils s'orientent obligatoirement à l'opposé l'un de l'autre, imposant un angle de 180°. Cette contrainte géométrique force le carbone à adopter une hybridation spécifique capable de maintenir cette linéarité tout en réservant des orbitales pour la triple liaison.

- **Type VSEPR : AX₂** (2 domaines de répulsion, pas de doublet libre).

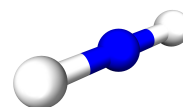
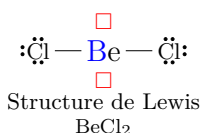
- **Géométrie : Linéaire** (angle de liaisons $\text{HCC} = 180^\circ$).

- **Hybridation : sp** (mélange d'une orbitale s et d'une p).

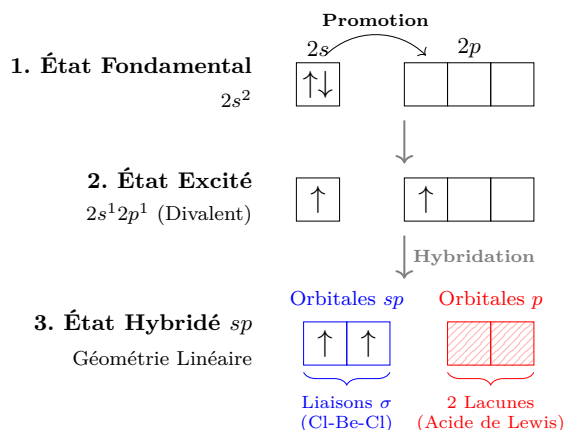
- **Conséquence** : Les deux orbitales p restantes sont perpendiculaires et forment les deux liaisons π .

3. Molécule BeCl₂ :

- Dans la structure linéaire, chaque atome de chlore apporte un électron pour former une liaison covalente avec le béryllium. Ce dernier, possédant seulement 2 électrons de valence, forme deux liaisons simples **Be–Cl**. Bien que le béryllium ne remplisse pas l'octet (il n'a que 4 électrons autour de lui), cette configuration est stable car le béryllium est une exception à la règle de l'octet (élément de la 2^{ème} période avec un nombre d'électrons de valence insuffisant pour atteindre 8). La structure linéaire avec deux liaisons simples représente la seule configuration de Lewis physiquement correcte pour cette molécule.



La forme AX₂
(Linéaire)



— **Analyse géométrique et électronique :**

Pour déterminer la géométrie du dichlorure de béryllium (BeCl_2), il faut analyser l'environnement électronique du béryllium, qui agit comme centre de répulsion unique. Le béryllium est lié à deux atomes de chlore par deux liaisons simples. Selon le modèle VSEPR, ces deux liaisons constituent deux domaines de répulsion distincts.

Pour minimiser les répulsions électrostatiques entre ces deux domaines, ils s'orientent obligatoirement à l'opposé l'un de l'autre, imposant un angle de 180° . Cette contrainte géométrique force le béryllium à adopter une hybridation spécifique capable de maintenir cette linéarité parfaite, analogue à celle observée dans l'acétylène C_2H_2 où chaque carbone forme également deux liaisons dans une géométrie linéaire.

— **Type VSEPR :** AX_2 (2 domaines de répulsion, pas de doublet libre).

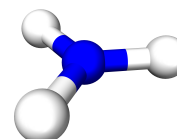
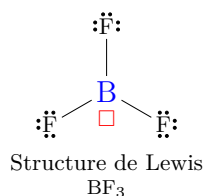
— **Géométrie :** Linéaire (angle de liaisons $\text{ClBeCl} = 180^\circ$).

— **Hybridation :** sp (mélange d'une orbitale s et d'une p).

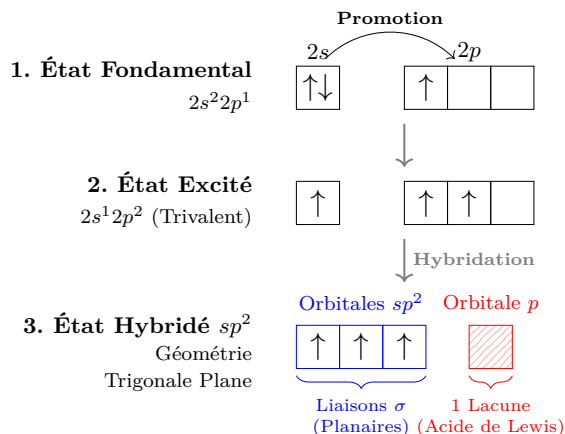
— **Particularité :** Le béryllium ne respecte pas l'octet (4 électrons de valence seulement), mais la molécule reste stable grâce à la symétrie linéaire et la faible électronégativité du béryllium.

4. **Molécule BF_3 (Trifluorure de bore)**

— Dans la structure plane, chaque atome de fluor apporte un électron pour former une liaison covalente avec le bore. Le bore, possédant seulement 3 électrons de valence, forme trois liaisons simples $\text{B}-\text{F}$. Comme pour le béryllium, le bore ne remplit pas l'octet (il n'a que 6 électrons autour de lui), mais cette configuration est stable car le bore est une exception classique à la règle de l'octet (lacune électronique). La structure plane avec trois liaisons simples représente la configuration de Lewis physiquement correcte.



La forme AX_3
 (Trigonale plane)



— **Analyse géométrique et électronique :**

L'analyse des cases quantiques hybridées montre que les 3 orbitales sp^2 contiennent chacune un

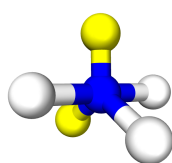
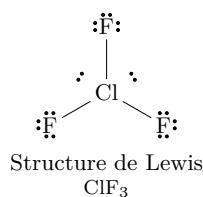
électron célibataire (flèche bleue), prêt à former une liaison σ avec un atome de fluor. Il ne reste aucun électron de valence libre sur le bore : l'orbitale p pure restante est totalement vide (lacune électronique, case rouge hachurée). Avec 3 ligands (X_3) et 0 doublet libre (E_0) autour de l'atome central **A**, nous identifions une structure de type AX_3 .

Cette structure implique 3 domaines électroniques équivalents qui se repoussent mutuellement. Pour minimiser les tensions électrostatiques et s'éloigner le plus possible les uns des autres, ces trois domaines s'orientent vers les sommets d'un triangle équilatéral, tous dans le même plan. Les angles entre les liaisons sont donc maximisés à 120° .

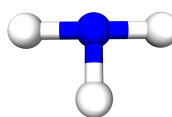
- **Structure de Lewis** : Le Bore central (3 électrons de valence) forme 3 liaisons simples et se retrouve avec une **lacune électronique** (il n'a que 6 électrons autour de lui, exception à l'octet).
- **Type VSEPR** : AX_3E_0 (3 liaisons, 0 doublet).
- **Géométrie de Base (Figure de Répulsion)** : **Trigonale Plane**. Les 3 domaines occupent le plan avec une symétrie parfaite.
- **Géométrie Moléculaire (Réelle)** : **Trigonale Plane**. En l'absence de doublets non-liants, la géométrie des atomes est identique à la figure de répulsion. Les 3 atomes de fluor forment un triangle équilatéral autour du bore.
- **Hybridation** : Somme des domaines $n + m = 3 + 0 = 3$. Il faut **3 orbitales hybrides**. Combinaison : $1 \times s + 2 \times p = 3$. L'hybridation est donc sp^2 .
- **Angles de liaison** : La symétrie parfaite assure des angles $\widehat{FBF}$ de 120° exacts.

5. Molécule ClF_3 (Le piège classique)

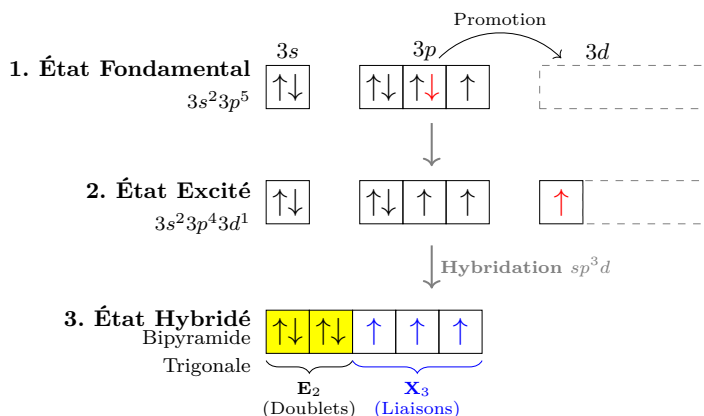
- Dans cette structure, l'atome de chlore central forme trois liaisons simples $Cl-F$ et possède deux doublets non-liants. Cela porte le nombre d'électrons de valence autour du chlore à 10 (3 doublets liants + 2 doublets libres). Le chlore, élément de la 3^{ème} période, effectue une **expansion de son octet** (hypervalence) en rendant accessibles ses orbitales d vides. C'est la seule configuration qui respecte le décompte total des électrons de valence du système ($7 + 3 \times 7 = 28$ électrons, équivalent de 14 doublet, entre liant et non liant).



AX_3E_2



Forme en T



— Analyse géométrique et électronique :

L'analyse des cases quantiques hybridées permet de déduire directement la formule VSEPR, chaque électron célibataire (flèche bleue unique) formera une liaison σ avec un atome de fluor, correspondant à un ligand **X**. Chaque paire d'électrons appariés (flèches noires antiparallèles) représente un doublet libre, noté **E**. Avec 3 électrons célibataires (X_3) et 2 doublets libres (E_2) autour de l'atome central **A** (le chlore), nous identifions immédiatement une structure de type AX_3E_2 .

Cette structure implique 5 domaines électroniques au total ($3 + 2$), imposant une figure de répulsion en **bipyramide trigonale**. La règle critique est alors spatiale : les doublets non-liants (**E**), étant plus volumineux et répulsifs que les liaisons (**X**), s'installent prioritairement dans le plan équatorial (angles de 120°) pour minimiser les tensions électrostatiques.

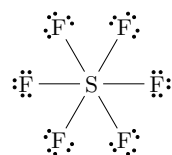
Si on les plaçait en position axiale (angle de 90° avec 3 voisins), la molécule serait instable. Les atomes de fluor occupent donc les deux positions axiales restantes et une position équatoriale,

donnant à la molécule une forme caractéristique en "T".

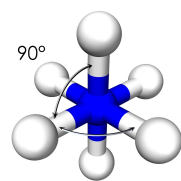
- **Structure de Lewis** : Le Chlore central (7 électrons de valence) forme 3 liaisons et conserve $7 - 3 = 4$ électrons, soit **2 doublets non-liants**.
- **Type VSEPR** : AX_3E_2 (3 liaisons, 2 doublets libre).
- **Géométrie de Base (Figure de Répulsion)** : **Bipyramide Trigonale**. C'est la forme imposée par les 5 domaines électroniques ($n + m = 5$) : les 3 liaisons bleues et les 2 doublets jaunes occupent les sommets d'une bipyramide à base triangulaire.
- **Géométrie Moléculaire (Réelle)** : **Forme en T**. Ici, la position est critique. Les deux doublets jaunes, plus volumineux, s'installent obligatoirement dans le plan équatorial (triangle central) pour avoir plus de place (angles de 120°). Si l'on « éteint » mentalement ces deux volumes jaunes équatoriaux, il ne reste que l'atome central, les deux atomes axiaux (verticaux) et le dernier atome équatorial. L'ensemble dessine une lettre **T** couchée.
- **Hybridation** : Astuce pour déterminer le type : on calcule la somme des doublets ($n + m = 3 + 2 = 5$). Il faut donc **5 orbitales hybrides**. On additionne les orbitales atomiques dans l'ordre énergétique croissant jusqu'à obtenir 5 cases : $1 \times s + 3 \times p + 1 \times d = 5$. L'hybridation est donc sp^3d .
- **Distorsion** : La forte répulsion des deux doublets libres comprime l'angle $\widehat{CFIF}$ à environ $87,5^\circ$ (au lieu des 90° théoriques).

6. Molécule SF_6 (L'hypervalence parfaite)

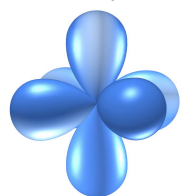
- Dans cette structure emblématique, l'atome de soufre central forme six liaisons simples **S–F** identiques, sans doublet non-liant. Cela porte le nombre d'électrons de valence autour du soufre à 12 (6 doublets liants). Le soufre, élément de la 3^{ème} période, effectue une **expansion maximale de son octet** (hypervalence) en hybridant ses orbitales et en utilisant ses orbitales $3d$ vacantes. C'est une configuration stable qui respecte parfaitement le décompte total des électrons de valence du système ($6 + 6 \times 7 = 48$ électrons de valence, équivalent à 24 doublets).



Structure de Lewis
 SF_6

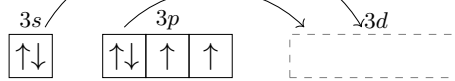


AX_6



Orbitales sp^3d^2

1. État Fondamental
 $3s^2 3p^4$

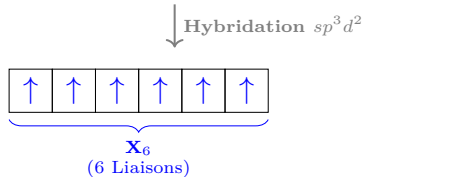


2. État Excité
 $3s^1 3p^3 3d^2$



3. État Hybridé

Octaèdre



- **Analyse géométrique et électronique** :

L'analyse des cases quantiques hybridées permet de déduire directement la formule VSEPR : chaque orbitale hybride contient un électron célibataire (flèche bleue), prêt à former une liaison σ avec un atome de fluor (ligand **X**). Contrairement au cas précédent, il n'y a ici aucun doublet libre résiduel. Avec 6 électrons célibataires (X_6) et 0 doublet libre (E_0) autour de l'atome central **A** (le soufre), nous identifions une structure idéale de type AX_6 .

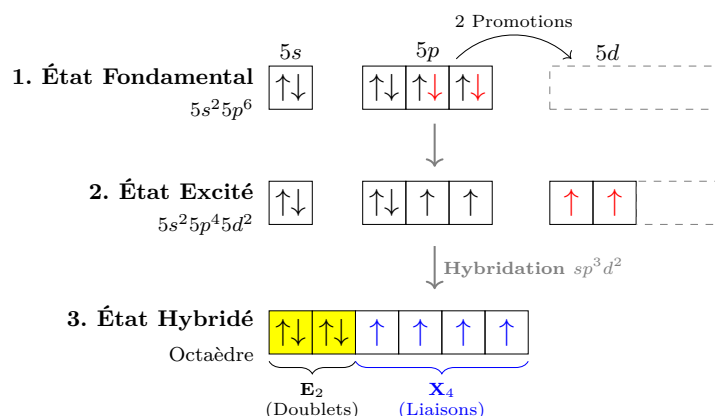
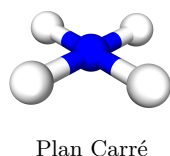
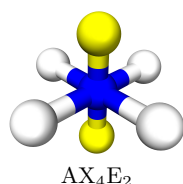
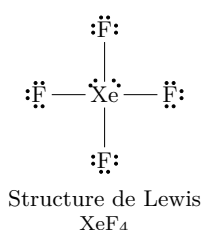
Cette structure implique 6 domaines électroniques équivalents, imposant une figure de répulsion hautement symétrique : l'**Octaèdre**. Ici, la logique spatiale est simplifiée par l'absence de doublets non-liants. Tous les sommets de l'octaèdre sont géométriquement équivalents (angles de 90° partout). Il n'y a pas de compétition pour des positions "plus spacieuses" comme dans la bipyramide trigonale. Les 6 atomes de fluor s'installent donc aux sommets d'un octaèdre régulier autour du soufre.

- **Structure de Lewis** : Le Soufre central (6 électrons valence) utilise tous ses électrons pour former 6 liaisons simples avec le Fluor. Il ne reste aucun électron libre ($6 - 6 = 0$).

- **Type VSEPR** : AX_6E_0 (6 liaisons, 0 doublet).
- **Figure de répulsion** : Octaèdre (6 directions équivalentes).
- **Géométrie moléculaire** : **Octaèdre Régulier**. En l'absence de doublets libres perturbateurs, la géométrie réelle des atomes se confond parfaitement avec la figure de répulsion des électrons.
- **Hybridation** : Astuce pour déterminer le type : on calcule la somme des domaines ($n + m = 6 + 0 = 6$). Il faut donc **6 orbitales hybrides**. On additionne les orbitales atomiques dans l'ordre énergétique croissant : $1 \times s + 3 \times p + 2 \times d = 6$. L'hybridation est donc sp^3d^2 .
- **Angles de liaison** : La symétrie parfaite de l'octaèdre assure des angles F-S-F de 90° exacts, sans distorsion angulaire.

7. Molécule XeF_4

- Dans cette structure géométrique particulière (Plan carré), l'atome de Xénon central forme quatre liaisons simples $\text{Xe}-\text{F}$ identiques, mais conserve **deux doublets non-liants**. Cela porte le nombre d'électrons de valence autour du xénon à 12 (4 doublets liants et 2 libres). Le Xénon, gaz noble de la 5^{ème} période, effectue une **expansion de son octet** (hypervalence) en utilisant ses orbitales $5d$ vacantes pour loger les électrons dé-appariés. C'est une configuration stable qui respecte parfaitement le décompte total des électrons de valence du système ($8 + 4 \times 7 = 36$, électrons de valence, équivalent à 18 doublets).



- **Analyse géométrique et électronique** : L'analyse des cases quantiques hybridées montre une différence majeure avec le cas précédent : nous avons bien 6 orbitales hybrides, mais elles ne sont pas toutes occupées par des électrons célibataires. Nous comptons 4 électrons célibataires (flèches bleues) qui formeront les liaisons σ avec le Fluor (X), et 2 doublets déjà appariés (flèches noires) qui constitueront les doublets non-liants (E). Avec 4 ligands et 2 doublets libres autour du Xénon (A), nous identifions une structure de type AX_4E_2 .

Cette structure implique toujours 6 domaines électroniques ($4 + 2$), ce qui impose la figure de répulsion de l'**Octaèdre**. Cependant, la compétition spatiale est féroce. Les deux doublets non-liants (E) sont beaucoup plus volumineux et répulsifs que les liaisons simples.

Pour minimiser les tensions (répulsions électrostatiques), ces deux doublets doivent s'éloigner le plus possible l'un de l'autre. Dans un octaèdre, la distance maximale est l'angle de 180° . Les doublets s'installent donc en positions opposées (axiales), laissant le plan équatorial aux 4 atomes de fluor.

- **Structure de Lewis** : Le Xénon central (8 électrons valence) forme 4 liaisons simples et conserve $8 - 4 = 4$ électrons, soit **deux doublets non-liants**.
- **Type VSEPR** : AX_4E_2 (4 liaisons, 2 doublets).
- **Géométrie de Base (Figure de Répulsion)** : **Octaèdre**. C'est la forme qu'on obtient si on regarde tous les domaines électroniques sans distinction (les 4 liaisons bleues plus les 2 doublets jaunes). Ils occupent tout l'espace tridimensionnel disponible.
- **Géométrie Moléculaire (Réelle)** : **Plan Carré**. Pour visualiser la molécule réelle, il faut « éteindre » mentalement les doublets non-liants (les zones jaunes). Si l'on retire ces deux

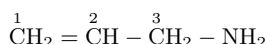
volumes jaunes situés au-dessus et en-dessous du plan, il ne reste que les 4 atomes de fluor qui dessinent un carré parfait autour du xénon. La molécule est donc plane.

— **Hybridation** : Calcul de la somme des domaines : $n + m = 4 + 2 = 6$. Il faut **6 orbitales hybrides**. Comme pour le SF_6 , on mobilise : $1 \times s + 3 \times p + 2 \times d = 6$. L'hybridation est toujours sp^3d^2 .

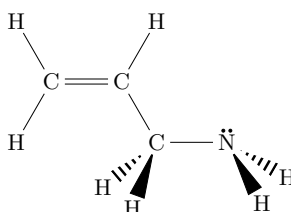
— **Angles de liaison** : Bien qu'il y ait des doublets libres, leur position symétrique (à 180° l'un de l'autre) annule leurs effets de distorsion sur le plan équatorial. Les répulsions s'équilibrent parfaitement, conservant des angles $\text{F}\text{Xe}\text{F}$ de 90° stricts.

2. Molécule mixte : Allylamine $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$

Pour plus de clarté, nous numérotons la chaîne carbonée de gauche à droite :



a) Forme développée et angles de liaison :



— **Autour de C_1 et C_2 (Double liaison)** : Chaque carbone possède 3 domaines de répulsion (Type AX_3). La géométrie est **plane trigonale**.

$$\text{Angles } \widehat{\text{HCH}} \text{ et } \widehat{\text{CCC}} \approx 120^\circ$$

— **Autour de C_3 (Simple liaison)** : Le carbone est lié à 4 atomes (2H, 1C, 1N). Type AX_4 . La géométrie est **tétraédrique**.

$$\text{Angles } \widehat{\text{HCH}} \approx 109,5^\circ$$

— **Autour de l'Azote (N)** : L'azote possède 3 liaisons et 1 doublet non-liant. Type AX_3E_1 . La géométrie est **pyramidale à base trigonale**. Le doublet libre comprime légèrement les angles.

$$\text{Angles } \widehat{\text{HNH}} \approx 107^\circ$$

b) États d'hybridation des carbones :

Pour déterminer l'hybridation, on compte les voisins directs (σ) et les doublets libres.

Atome	Domaines VSEPR	Type	Hybridation
C_1	3 (2 simples + 1 double)	Plan	sp^2
C_2	3 (2 simples + 1 double)	Plan	sp^2
C_3	4 (4 liaisons simples)	Tétraèdre	sp^3
N	4 (3 simples + doublet libre)	Tétraèdre	sp^3

c) Atomes dans le même plan :

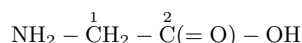
La double liaison $\text{C}_1 = \text{C}_2$ bloque la rotation et impose une géométrie plane rigide.

— Les atomes **obligatoirement coplanaires** sont les deux carbones de la double liaison (C_1, C_2) ainsi que les 4 atomes qui leur sont directement liés.

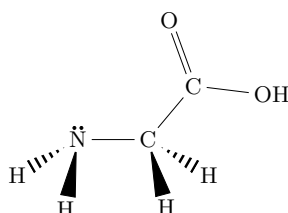
— **Liste des 6 atomes coplanaires** : C_1, C_2 , les deux H liés à C_1 , le H lié à C_2 , et le carbone C_3 , et l'azote N

3. Molécule mixte : glycine (acide 2-aminoacétique) : $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$

Pour plus de clarté, nous numérotons la chaîne carbonée de gauche à droite :



a) Forme développée et angles de liaison :



— **Autour de l'Azote (N)** : 3 liaisons + 1 doublet non-liant (Type AX_3E). Géométrie **pyrami-**

dale trigonale.

$$\widehat{\text{HNH}} \approx 107^\circ, \quad \widehat{\text{CNH}} \approx 107-109^\circ$$

— Autour de C_1 (carbone α) : 4 liaisons (Type AX_4). Géométrie **tétraédrique**.

$$\widehat{\text{HCH}}, \widehat{\text{NCC}} \approx 109,5^\circ$$

— Autour de C_2 (carbone carboxylique) : 3 domaines (1 double $\text{C}=\text{O}$ + 2 simples). Type AX_3 . Géométrie **plane trigonale**.

$$\widehat{\text{OCO}} \approx 120^\circ, \quad \widehat{\text{CCO}} \approx 120^\circ$$

— Autour de O (hydroxyle, $-\text{OH}$) : 2 liaisons + 2 doublets (Type AX_2E_2). Géométrie **angulaire**.

$$\widehat{\text{COH}} \approx 105-110^\circ$$

— Autour de O (carbonyle, $=\text{O}$) : 1 double liaison + 2 doublets. Terminaison, pas de géométrie moléculaire propre à décrire.

b) **États d'hybridation :**

Pour déterminer l'hybridation, on compte les voisins directs (σ) et les doublets libres.

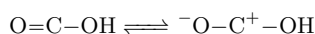
Atome	Liaisons σ	Doublet libre	Type VSEPR	Hybridation
N	3	1	AX_3E	sp^3
C_1	4	0	AX_4	sp^3
C_2	3	0	AX_3	sp^2
O ($=\text{O}$)	1	2	—	sp^2
O ($-\text{OH}$)	2	2	AX_2E_2	sp^3

c) **Atomes dans le même plan :**

La double liaison $\text{C}_1 = \text{C}_2$ bloque la rotation et impose une géométrie plane rigide.

- Le groupe carboxyle $-\text{COOH}$ impose un plan rigide dû à la double liaison $\text{C}=\text{O}$ et à la résonance partielle.
- **Obligatoirement coplanaires :** C_2 , $\text{O}(=\text{O})$, $\text{O}(-\text{OH})$, $\text{H}(\text{OH})$, et C_1 (directement lié).
- **Liste des 5 atomes coplanaires :** C_1 , C_2 , les deux O, H du OH.
- L'azote et ses hydrogènes ne sont **pas** dans ce plan (rotation libre autour de $\text{C}_1\text{-N}$, et N est sp^3 pyramidal).

d) **Effet mésomérie $-\text{COOH}$:** La délocalisation impose coplanarité via résonance :



Angle $\widehat{\text{OCO}} \approx 123^\circ$ (rigidité peptidique)

- Cette résonance partielle renforce la **coplanarité** du groupe $-\text{COOH}$.
- Les deux liaisons $\text{C}-\text{O}$ ont un caractère intermédiaire (ordre de liaison $\approx 1,5$ dans le carboxylate COO^-).
- L'angle $\widehat{\text{OCO}}$ reste proche de 120° mais peut varier légèrement selon le degré de délocalisation.