

CHAPITRE VI

Liaisons Chimiques

Chapitre VI: Liaisons Chimiques

I- Introduction :

Les liaisons chimiques sont dues aux propriétés des atomes. Les atomes n'existent que très rarement à l'état isolé (Gaz rares, H). Ils s'associent pour former des molécules plus stables que les atomes isolés. Les liaisons entre les atomes sont des liaisons fortes (covalente, ionique), alors que les liaisons entre les molécules sont généralement faibles (liaison hydrogène).

II- Formation des liaisons chimiques:

Les liaisons chimiques entre atomes s'accompagnent d'une perte d'énergie égale à celle qu'il faudrait pour rompre cette liaison. Cette énergie est dite énergie de dissociation.

La molécule formée présente une énergie plus basse que celle des atomes libres qui la constitue, ce qui la rend plus stable.

1)-Liaison covalente :

Elle est formée par le partage d'électrons entre les atomes. En effet, dans les liaisons covalentes les atomes "mettent en commun" des électrons de leur couche électronique de valence. Chaque atome ne peut faire qu'un nombre déterminé de liaisons covalentes. Il possède donc une capacité de liaison, c'est-à-dire qu'il doit former un certain nombre de liaisons covalentes pour compléter son dernier niveau énergétique. Par exemple :

- ✓ L'atome d'hydrogène ne peut en faire qu'une.
- ✓ L'oxygène deux (parfois trois dans certaines conditions), qui peuvent être deux liaisons simples ou une double liaison.
- ✓ Le carbone peut en faire quatre, (quatre simples ou deux doubles ou une double et deux simples ou une triple et une simple).

Les liaisons covalentes peuvent être de 2 types :

a)- Liaison covalente non polaire :

Elle relie 2 atomes de même électronégativité. Exemple : H₂

b)- Liaison covalente polaire :

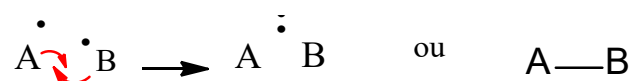
Elle relie 2 atomes d'électronégativité différente. Exemple : H₂O

La liaison covalente peut s'envisager selon deux cas :

❖ La covalente proprement dite :

Chacun des deux atomes fournit un électron de sa couche externe (électron célibataire). Ces deux électrons s'apparient pour constituer le doublet commun aux deux atomes.

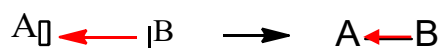
Chapitre VI: Liaisons Chimiques



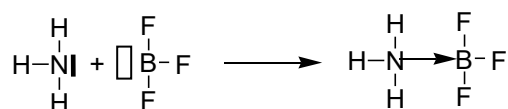
Les doublets d'électrons peuvent être représentés dans les formules soit par deux points soit par un tiret. Exemple : H₂, Cl₂, NH₃.

❖ La covalente dative :

L'un des deux atomes (le donneur) fournit un doublet déjà constitué dans sa couche externe. L'autre (l'accepteur) qui comporte une lacune électronique dans sa couche externe (symbolisée par une case vacante) reçoit ce doublet (symbolisé par un tiret).



Exemple :



2)- La liaison ionique:

La liaison ionique implique un transfert d'électrons d'un atome à un autre. Celui qui perd un ou des électrons a une valeur d'électronégativité plus faible que celui qui les gagne. Ce type de liaison apparaît principalement lorsqu'une molécule est formée d'un métal et d'un non-métal.

Les éléments très faiblement électronégatifs (électropositifs) se situent à gauche de la classification périodique des éléments. Alors que les éléments électronégatifs se situent eux à droite de la classification périodique des éléments (atomes).

L'interaction entre les 2 ions formés est due essentiellement à l'attraction électrostatique des 2 charges opposées.

3)- La liaison hydrogène :

Une liaison hydrogène se forme lorsqu'un atome d'hydrogène déjà lié par covalence à un autre atome électronégatif subit l'attraction d'un autre atome électronégatif. Les liaisons hydrogène sont environ vingt fois plus faibles que les liaisons covalentes.

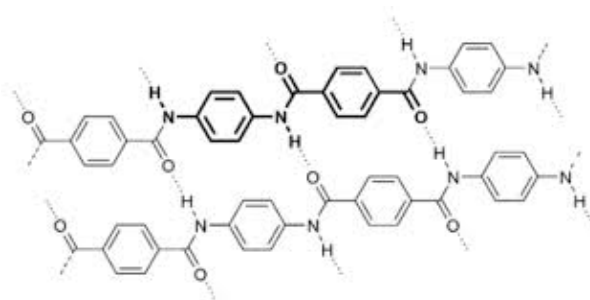


Figure 1 : représentation de liaisons hydrogène.

LIAISON HYDROGENE

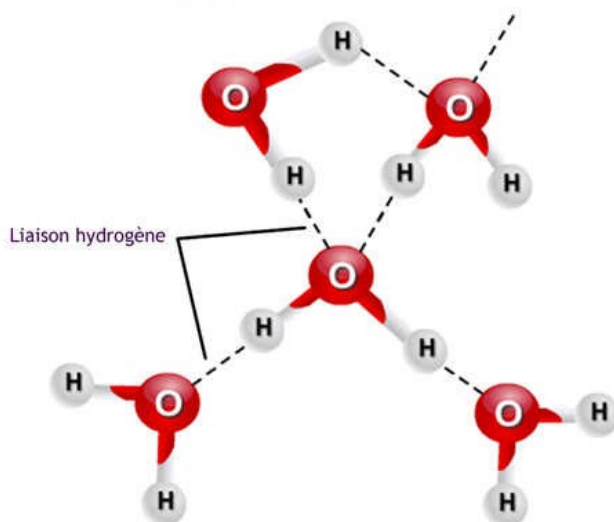


Figure 2 : Liaisons hydrogène se formant entre des molécules d'eau.

Remarque :

Deux atomes peuvent mettre en commun plus d'un doublet électronique. Ils s'unissent par une double liaison (deux doublets en communs) ou triple (trois doublets communs). Ce sont les liaisons multiples. Exemple : O_2 , N_2 : $O=O$; **Error! Bookmark not defined.** $|N \equiv N|$

Chapitre VI: Liaisons Chimiques

III- Stabilisation d'un atome:

Lors des transformations chimiques, les atomes évoluent pour acquérir la structure électronique du gaz noble le plus proche d'eux dans le tableau périodique. Ils acquièrent ainsi une plus grande stabilité. Ces atomes obéissent à l'une des deux règles suivantes :

1)- Règle du duet :

Au cours de leurs transformations chimiques, les atomes caractérisés par $Z \leq 4$ évoluent de manière à saturer leur couche externe. Ils acquièrent un "duet" d'électrons ($2 e^-$).

Exemples :

- ✓ L'atome de lithium ${}_3\text{Li} : 1s^2 2s^1$ donne naissance à l'ion stable $\text{Li}^+ : 1s^2$.
- ✓ L'atome d'hydrogène ${}_1\text{H} : 1s^1$ donne rarement naissance à l'ion $\text{H}^- : 1s^2$.
- ✓ L'atome d'hydrogène ${}_1\text{H} : 1s^1$ donne souvent naissance à l'ion $\text{H}^+ : 1s^0$ (exception à la règle du duet).

2)- Règle de l'octet :

Au cours de leurs transformations chimiques, les atomes caractérisés par $Z > 4$ évoluent de manière à acquérir un "octet" ($8 e^-$) sur leur couche externe.

Exemple :

- ✓ L'atome d'oxygène ${}_8\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$ donne naissance à l'ion stable $\text{O}^{2-} : 1s^2 2s^2 2p^6$.

De manière générale, pour qu'une molécule soit stable, il faut que tous les atomes engagés aient **8** électrons périphériques, ou la structure périphérique d'un gaz rare : $ns^2 np^2$.

3)- Exception à la règle de l'octet :

La règle de l'octet est un outil très utile pour répartir les doublets électroniques autour des atomes, en particulier les éléments de la 3^{ème} période dans le tableau périodique possédant des orbitales 3d.

Chapitre VI: Liaisons Chimiques

Ainsi, un bon nombre d'atomes peuvent acquérir un nombre d'électron supérieur à 8é sur leur couche externe, afin de former des molécules stables.

Exemple :

Le soufre ${}_{16}\text{S}$ respecte la règle de l'octet dans la molécule SH_2 grâce a la présence de deux doublet libres d'électrons, par contre il ne la respecte pas dans la molécule SF_6 . En effet, le soufre possède des orbitales 3d vacante certes mais existante. Ainsi pour la formation de la molécule SF_6 , il sera entouré de 6 doublets (12 é).

IV- La représentation de Lewis :

La représentation de Lewis a été créée par Gilbert Newton Lewis au début du XX^e siècle. Elle permet de représenter les liaisons rassemblant les atomes entre eux (liaisons covalentes et ioniques) par la participation des électrons de valence de chaque atome. Les électrons de certains doublets libres (non liants) de la couche de valence ne participent pas aux liaisons. Le modèle de Lewis permet de représenter la structure d'une molécule, mais ne permet pas de montrer la forme de la molécule dans l'espace (la géométrie).

1)- Représentation de Lewis pour l'atome :

Elle permet de décrire la structure électronique de la dernière couche de l'atome. Seuls les électrons célibataires de cette couche périphérique permettront de créer des liaisons avec d'autres atomes. Pour établir la formule de Lewis d'un atome il faut :

- a)- Etablir sa configuration électronique.
- b)- Définir le nombre d'électrons de la couche de valence de l'élément c'est-à-dire le nombre d'électrons célibataires représentés par un point (ou une croix), et de doublets non-liants de l'élément représentés par un trait.

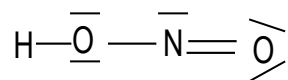
Exemple :

- ❖ L'hydrogène possède un électron célibataire et le carbone en possède quatre.
 - ❖ le chlore possède trois doublets non liants et un électron célibataire.
- ✓ Une fois la configuration électronique de l'atome établie, on représente sa formule de Lewis. L'élément est représenté par son symbole. Autour de ce symbole on place les électrons célibataires et les doublets non-liants.

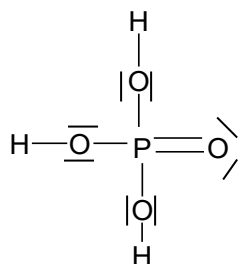
Exemple :

Chapitre VI: Liaisons Chimiques

❖ HNO₂



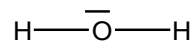
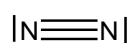
❖ H₃PO₄



2)- Représentation de Lewis pour la molécule:

Pour établir le modèle de Lewis d'une molécule il faut d'abord établir la formule de Lewis de chacun de ses atomes en définissant l'atome central. Ce dernier est l'atome qui aura la plus grande aptitude à se lier aux autres (celui qui aura le plus d'électron dans sa couche de valence). Ensuite on relie ces atomes de manière à ce que chacun d'eux respecte la règle de l'octet ou du duet. Pour cela on met d'abord en commun les électrons célibataires de chaque atome. Puis si cela ne suffit pas, on utilise des liaisons de covalence dative ou on casse certains doublets non liants pour obtenir deux électrons célibataires.

Exemples :



Il arrive fréquemment qu'il soit possible d'écrire plusieurs formules de Lewis pour une même molécule. Pour savoir laquelle des formes est la plus juste, on calcule la charge formelle de chaque atome dans la structure de Lewis.

3)-Charge formelle:

La charge formelle d'un atome dans une molécule ou dans un ion moléculaire est = (nombre d'électrons de valence) - (nombre d'électrons-non liants) - 1/2(nombre d'électrons liants).

Chapitre VI: Liaisons Chimiques

Les charges formelles ne représentent pas nécessairement les charges réelles des atomes. La formule de Lewis avec les charges formelles les plus faibles et les moins séparées représente la formule de Lewis la plus plausible (la plus probable).

Si dans une molécule, un atome est entouré de plus (ou moins) d'électrons que quand il était libre, alors il portera une charge formelle négative (ou positive).

V- Niveaux énergétique : construction d'orbitales moléculaire (OM):

1)- introduction :

Nous avons vu précédemment avec des méthodes simples, comment obtenir les structures électroniques des atomes et comment former des molécules stables. L'étape qui a suivi a été de déduire la géométrie de ces molécules d'après leur structure.

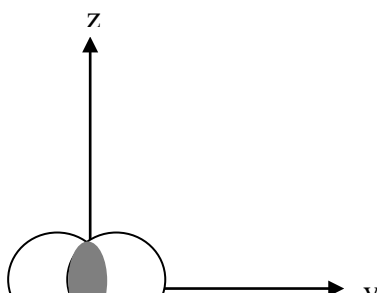
Un autre aspect important est comment décrire et interpréter la liaison entre deux atomes pour former une molécule. Cette notion dite d'orbitales moléculaires (OM) prend en compte les niveaux énergétiques de tous les électrons des atomes liés. En effet, dans l'orbitale atomique, l'électron n'est soumis qu'à l'influence d'un seul noyau : le sien. Alors que dans l'orbitale moléculaire, l'électron de la molécule formée est soumis à l'influence de tous les noyaux des autres atomes.

2)- Les orbitales moléculaire σ et π :

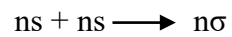
Lors de la formation des molécules, il existe deux types d'orbitale moléculaire ou chacune contient au maximum 2 électrons appariés. Le nombre d'orbitales moléculaires(OM) obtenue sera toujours identique au nombre d'orbitales atomiques du départ (OA) : $n \text{ OA} \longrightarrow n \text{ OM}$.

a)- Orbitales σ et σ^* :

Lors de la formation d'une liaison σ , il y a recouvrement axial des OA. Suivant un axe défini, deux recouvrements d'orbitales atomiques donnent des liaisons σ , à savoir les orbitales s et p_z . La figure suivante, montre le recouvrement de 2 orbitales s :

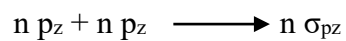
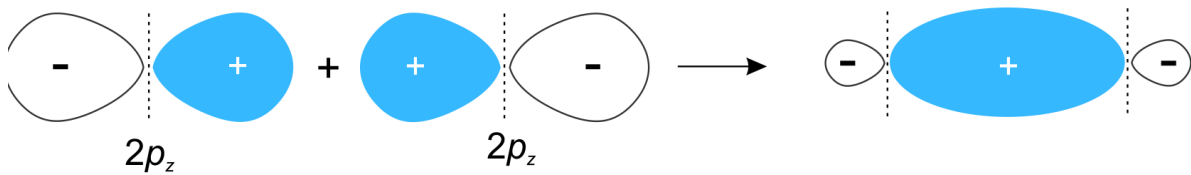


Chapitre VI: Liaisons Chimiques

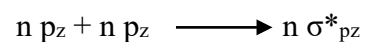
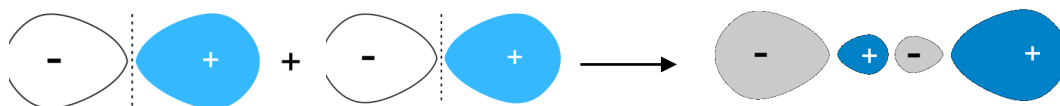


- ✓ Le recouvrement des orbitales atomiques **s** doit être un recouvrement du même niveau énergétique c'est-à-dire que : **1s** se recouvre avec une **1s** pour donner une orbitale moléculaire **1σ** et ainsi de suite (2s avec 2s ...). Cette orbitale ainsi formée est appelée orbitale liante.

Le recouvrement axial de 2 orbitales atomique p_z , est comme suit :

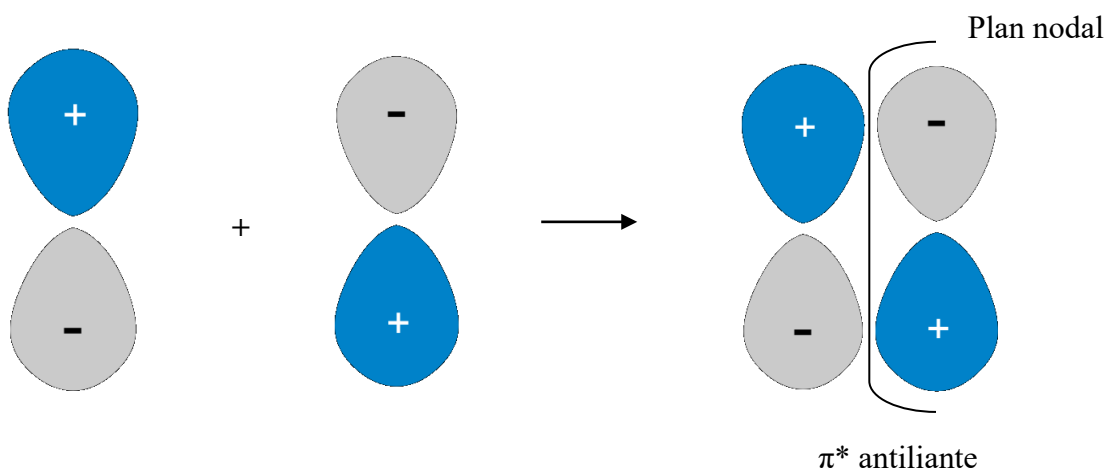
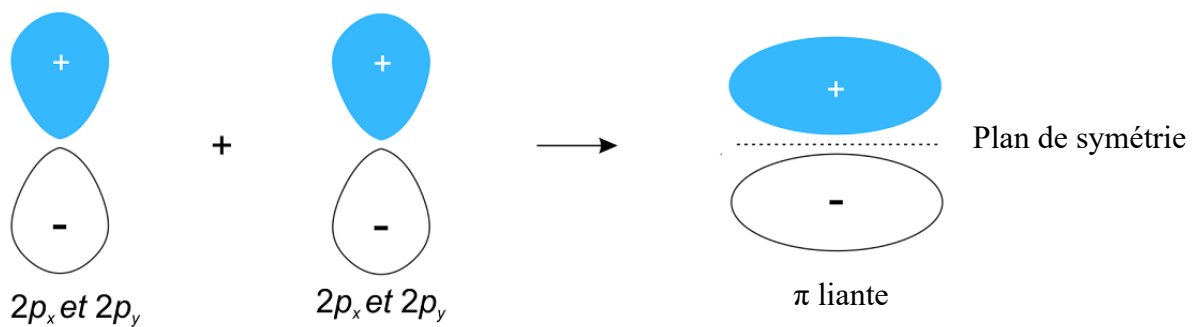


- ✓ L'orbital σ^* est dite orbitale antiliante. Contrairement à la liante qui est stabilisante du faite qu'elle soit plus basse en énergie par rapport aux OA, l'anti liante est quand à elle de niveau énergétique plus élevé, donc moins stabilisante.



b)- Orbitales π et π^* :

Le recouvrement latéral des orbitales p_x et p_y , donnera des liaisons de type π liantes et π^* anti liantes.



- ✓ La liaison π est moins stable que la liaison σ , et elle empêche la libre rotation des atomes liés autour des noyaux.

3)- Les diagrammes énergétiques:

Chapitre VI: Liaisons Chimiques

Le diagramme énergétique d'une molécule nous permet de comprendre comment se forme les orbitales moléculaires à partir des orbitales atomiques de l'élément qui la compose. Ce diagramme met en évidence les types de liaisons formés ainsi que leur niveau d'énergie. Cette construction se base sur les différents recouvrements axiaux et latéraux.

Nous pouvons aussi à partir des diagrammes énergétiques écrire la structure électronique moléculaire et aussi déduire l'existence d'une molécule et si elle est stable ou non. On peut aussi déterminer le caractère magnétique de la molécule formée.

A notre niveau, on étudiera les diagrammes énergétiques que des molécules diatomiques. Dans ces molécules, il en existe deux types : les molécules homonucléaires formées entre deux atomes identiques et les molécules hétéronucléaires, constituées par deux atomes différents.

a)- Molécule diatomique homonucléaire :

Pour construire le diagramme énergétique d'une molécule, il nous faut connaître la structure électronique de chaque atome qui la constitue.

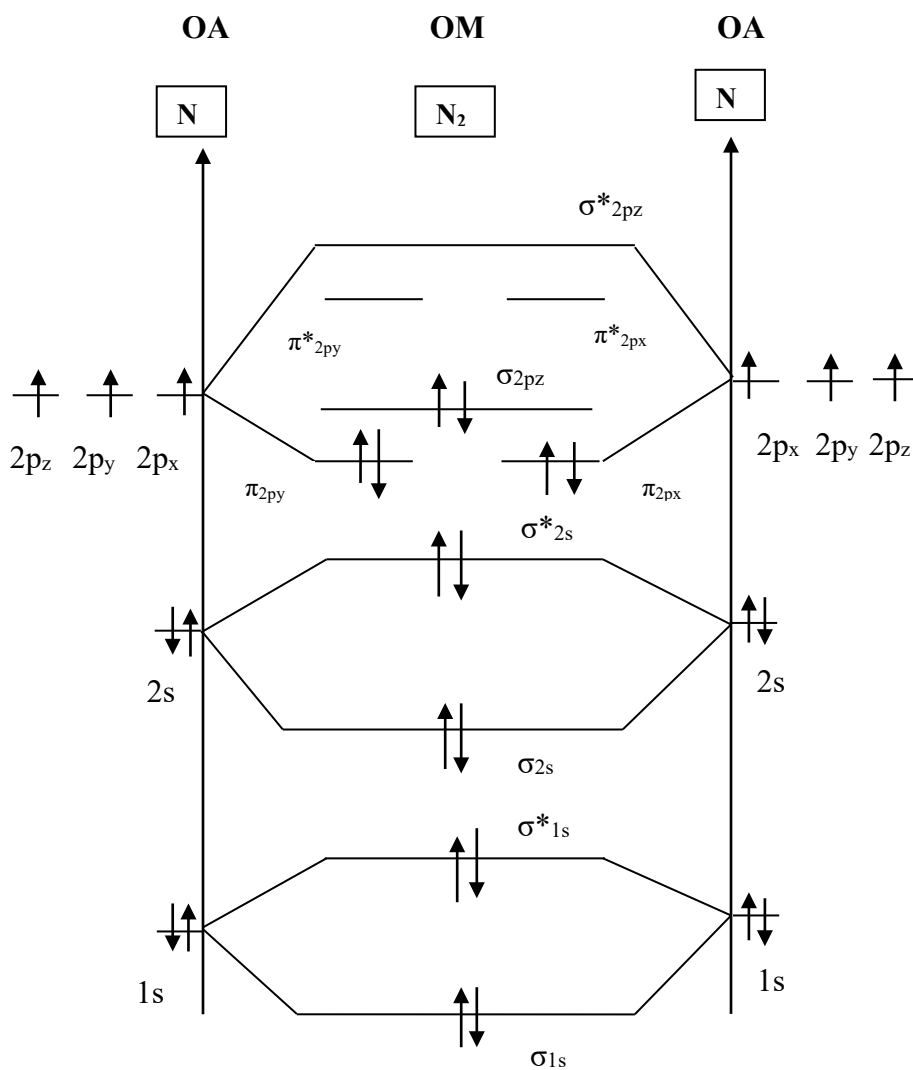
On prendra l'exemple de la molécule de deux molécules à savoir N_2 et O_2 pour illustrer la construction d'un diagramme :

Exemple 1 : Molécule N_2

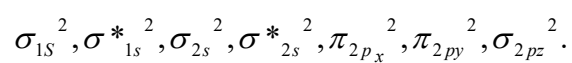
La molécule N_2 illustre les molécules diatomiques qui possèdent un nombre d'électrons $Z \leq 14 e^-$.

${}_7N : 1s^2 2s^2 2p^3$. Le totale pour la molécule sera de 14 é.

- Les deux atomes sont identiques, donc leurs niveaux énergétiques seront les même.
- On placera de chaque coté du diagramme, la structure électronique de N, et au milieu la structure moléculaire de N_2 .



La structure électronique de la molécule N_2 est :



Les orbitales π sont dites dégénérées car elles ont le même niveau énergétique ce qui nous permet de les regrouper comme suit :

Chapitre VI: Liaisons Chimiques

$$\pi_{2p_x}^2, \pi_{2p_y}^2 = \pi_{2p_{x,y}}^4$$

La structure deviendra : $\sigma_{1s}^2, \sigma_{1s}^{*2}, \sigma_{2s}^2, \sigma_{2s}^{*2}, \pi_{2p_{x,y}}^4, \sigma_{2p_z}^2$.

on remarque que les orbitales π_{2p_x}, π_{2p_y} se remplissent avant la σ_{2p_z} .

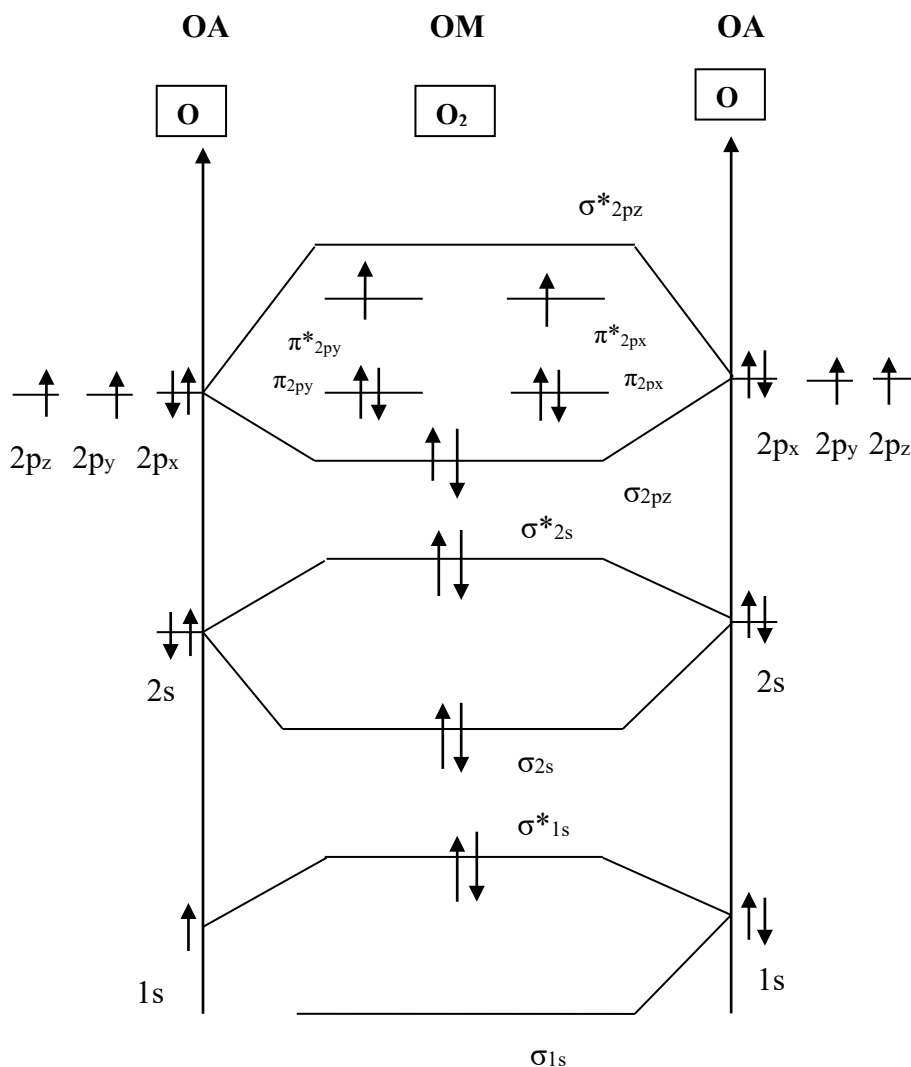
Exemple 2 : Molécule O₂

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

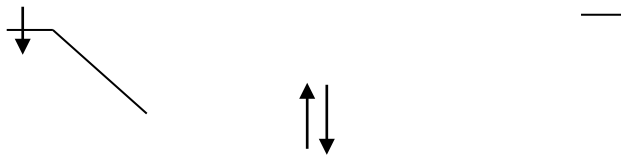
La molécule O₂ illustre les molécules diatomiques qui possèdent un nombre d'électrons $Z \leq 16 e^-$.

Dans ce cas, il y a inversion des orbitales moléculaires liantes : c'est l'orbitale σ_{2p_z} qui se remplira avant les (π_{2p_x}, π_{2p_y}).

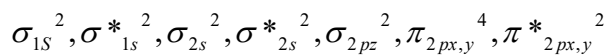
Diagramme de O₂ :



Chapitre VI: Liaisons Chimiques



La structure électronique de la molécule O₂ est :



b)- Molécule diatomique hétéronucléaire :

Dans ce genre de molécules, le diagramme énergétique a la même allure que celui d'une molécule homonucléaire, la seule différence réside dans le positionnement des deux atomes. En effet, l'atome le plus électronégatif sera à droite du diagramme et ses orbitales atomiques seront elles plus basse en énergie.

Dans ces molécules il n'y a pas d'inversion entre les orbitales moléculaires liantes : on aura toujours (π_{2px}, π_{2py}) après σ_{2pz} , car l'énergie (π_{2px}, π_{2py}) < l'énergie σ_{2pz} .

Exemple : molécules tels que : CO, NO, CN... (**Exercice 12 partie TD**)

c)- Existence et stabilité des molécules :

L'établissement du diagramme énergétique nous permet de connaître:

1)-Indice de liaison :

L'indice de liaison ou nombre de liaison d'une molécule, est la différence entre le nombre d'OM liante occupée et le nombre d'OM anti liante occupée aussi. Il peut aussi être défini comme la moitié de la différence entre les électrons liants et les électrons anti liants. Ce qui revient au même, coté calcul.

$$I = \frac{\sum ne^-(OM \text{ liante}) - \sum ne^-(OM \text{ antiliante})}{2}$$

Exemples:

$$\text{Pour N}_2 : I = \frac{10 - 4}{2} = 3$$

Chapitre VI: Liaisons Chimiques

$$\text{Pour } \mathbf{O}_2 : I = \frac{10-6}{2} = 2$$

- Le calcul de cet indice de liaison nous permet de savoir si une molécule existe ou pas. En effet un indice de liaison nul, montre qu'il est peu probable que la molécule se forme à partir de ces deux atomes (cas des molécules formées à partir de gaz rares).
- Plus l'indice de liaison est grand et plus la molécule formée est stable.
- Aussi lorsque l'indice de liaison augmente, la distance internucléaire diminue, ce qui rend l'énergie de liaison plus grande.

2)- Caractère magnétique :

Le caractère magnétique explique si une molécule est attirée par un champ magnétique (paramagnétique) ou au contraire repoussée par ce champ (diamagnétique). Ce caractère ne peut être défini lors de la structure de Lewis de la molécule.

- Si dans une OM formée il y a apparition d'un électron (ou plus) célibataire, la molécule aura un caractère paramagnétique.
- Au contraire s'il n'y pas d'électrons célibataires, que des doublets on dira que la molécule a un caractère diamagnétique.

VI- Hybridation des orbitales:

En chimie, l'hybridation des orbitales atomiques (OA) est le mélange d'orbitales d'un atome appartenant à la même couche électronique, de manière à former de nouvelles orbitales qui permettront de mieux décrire qualitativement les liaisons entre atomes et la répartition des électrons considérés. Ces orbitales sont dites hybrides et elles sont très utiles pour expliquer la forme des orbitales moléculaires (OM).

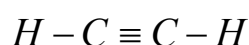
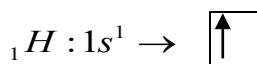
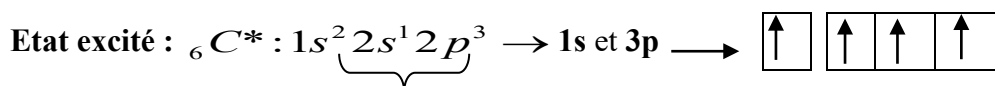
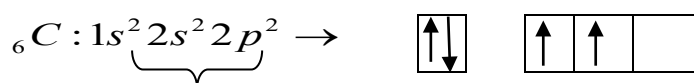
On étudiera cinq types d'hybridation à savoir : sp , sp^2 , sp^3 , sp^3d^1 et sp^3d^2

Chapitre VI: Liaisons Chimiques

1)- Hybridation sp : linéaire

Si l'hybridation se fait entre l'orbitale s et une orbitale p , les 2 autres orbitales P conservent leur caractère pur (liaison π), on a l'hybridation type sp (50% de s et 50% de p). La symétrie est diagonale et la géométrie est linéaire (angle 180°) avec les 2 orbitales p sont à 90° l'une par rapport à l'autre dans des plans perpendiculaires, à la direction des orbitales hybridées. C'est le cas des atomes triplement liés comme les alcynes et nitriles.

Exemple : l'acétylène C_2H_2



2)- Hybridation sp^2 : trigonale

Si l'hybridation se fait entre une orbitale s et 2 orbitales p , la troisième orbitale p conservant son caractère p pur, on est dans le cas d'une hybridation sp^2 . Les trois orbitales hybridées sp^2 sont identiques (33% de caractère s et 67% de p) et elles sont disposées dans un plan faisant entre elles des angles de 120° . L'orbitale p pure a son axe dans un plan perpendiculaire au plan des 3 orbitales sp^2 . C'est le cas des carbones doublement liés, c'est la structure trigonale plane. C'est aussi la structure des atomes trivalents possédant une orbitale vacante tel que BF_3 ou $AlCl_3$.

Exemple : $CH_2 = CH_2$

La molécule d'éthylène résulte de l'hybridation sp^2 . Les 3 orbitales hybridées sp^2 forment pour chaque atome de carbone, 3 liaisons de type σ alors que l'orbitale p pure formera elle une liaison de type π (liaison double à symétrie plane). La nomenclature VSEPR sera une AX_3 .

La forme géométrique de la molécule est trigonale.

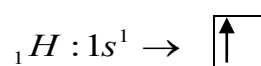
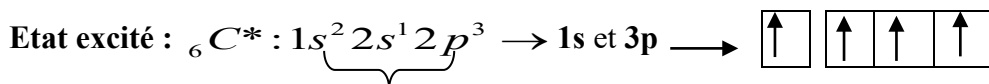
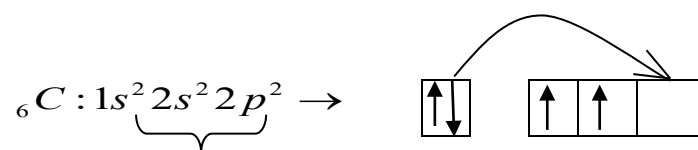
Chapitre VI: Liaisons Chimiques

3)-Hybridation sp^3 : tétragonale

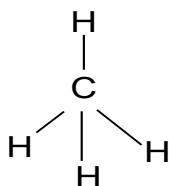
Cette hybridation met en jeu **1 orbitale** de type **s** et **3 orbitales** de type **p** : sp^3 , on aura de ce fait 4 orbitales de même niveau énergétique et la géométrie sera tétraédrique. L'angle de valence sera de $109^\circ 28'$ dans le cas du tétraèdre régulier (molécule de CH_4), sinon plus petit dans le cas de l'irrégulier (molécule de NH_3) ;

Exemple : CH_4

Dans la molécule du méthane, le carbone doit passer de l'état fondamental vers un état excité. Ces 4 orbitales, **une s** et **trois p** s'hybrident pour donner 4 orbitales hybrides nommées **sp** et dont les caractéristiques sont intermédiaires entre les orbitales s pure et p pure. On dira que l'atome est dans un état d'hybridation sp^3 où les 4 orbitales sont identiques et disposées symétriquement dans l'espace autour du noyau. Chaque orbitale possède 25% de caractère s et 75% de caractère p : c'est la structure tétraédrique caractéristique du carbone tétravalent mais aussi de l'oxygène, de l'azote, des halogènes..... Les quatre orbitales hybrides forment 4 liaisons simples appelées σ avec les 4 atomes d'hydrogènes.



Les liaisons entre le carbone et l'hydrogène sont alors obtenues par la combinaison des orbitales **sp³** du carbone et les orbitales **s** des quatre hydrogènes. La géométrie VSEPR sera une AX_4 ce qui donnera une forme tétraédrique à la molécule CH_4 représentée ci-dessous :



Chapitre VI: Liaisons Chimiques

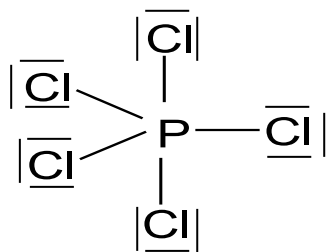
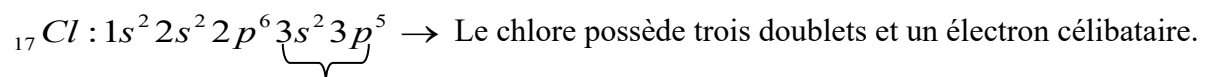
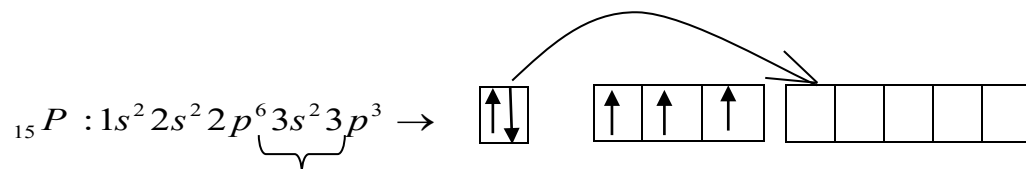
4)-Hybridation sp^3d^1 :

L'hybridation mettant en jeu 1 orbitale s, 3 orbitales p et 1 orbitale d sera de type sp^3d^1 . Il y a formation de 5 liaisons simples σ .

Exemple : PCl_5

Le pentachlorure de phosphore a une hybridation du type sp^3d^1 . Sa géométrie est une AX_5 , ce qui lui donne la forme d'une bipyramide à base triangulaire.

Le phosphore doit être capable de fournir 5 électrons célibataires afin de se lier avec les 5 atomes du chlore, pour cela il devra être excité vers la sous couche 3d.



5)-Hybridation sp^3d^2 :

L'hybridation ici, implique 1 orbitale s, 3 orbitales p et 2 orbitales d. Il y a formation de 6 liaisons σ .

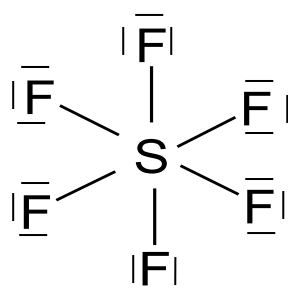
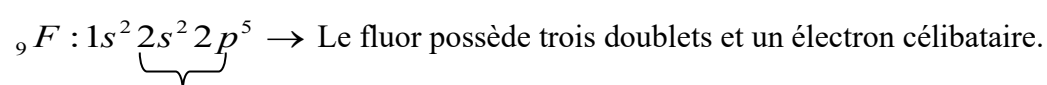
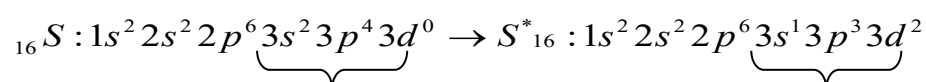
Exemple : SF_6

Dans l'hexafluorure de soufre, la géométrie est une AX_6 , ce qui lui donne une forme octaédrique ou bipyramide à base carrée.

Chapitre VI: Liaisons Chimiques

Les angles de FSF sont de 90° et les distances S-F sont identiques, ce qui rend la molécule stable. Ce type d'hybridation se rencontre fréquemment dans le cas des complexes métalliques.

Le soufre doit être capable de fournir 6 électrons célibataires afin de se lier avec les 6 atomes de fluor, pour cela il devra être excité vers la sous couche 3d.



VII- Prédiction de la géométrie des molécules : théorie de Gillespie (Valence Shell Electron Pair Repulsion: VSEPR) :

1)- Définition :

Cette théorie comme son nom l'indique est basée sur la répulsion des paires électroniques de valence. Selon cette théorie développée par Sidgwick, Nyholm et Gillespie, la géométrie d'une molécule peut être prédite à partir du décompte des paires de liaisons et des paires libres portées par l'atome (ou ion) central de la molécule donné par la formule de Lewis. Les paires électroniques liantes ou non liantes, se positionnent de telle façon que leurs répulsions mutuelles soient minimales (donc distances maximales).

La théorie VSEPR offre l'avantage de prévoir la géométrie des molécules de façons très simple et pratiquement générale. Elle permet, par exemple de prévoir que CO_2 est linéaire

Chapitre VI: Liaisons Chimiques

alors que NO₂ est triangulaire. Cependant, elle ne s'applique pas aux molécules dont l'atome central est un élément de transition.

Pour pouvoir prédire la géométrie d'une molécule, il faut procéder comme suit :

a)- Faire la représentation de Lewis de tous les atomes de la molécule en précisant l'atome central.

b)- On écrit la molécule sous la forme AX_nE_m tel que :

A : l'atome central

X_n : paires liantes avec **n** le nombre. E : paires non liantes (libres) avec **m** le nombre.

On définit par :

P= nombre total des paires électroniques liantes et libres présentes dans la couche de valence

de la molécule. $P = \frac{n_A + n}{2}$ et $m = \frac{n_A - n}{2}$

Avec n_A = le nombre d'électrons de valence de l'atome central.

Toutes les paires électroniques ne sont pas équivalentes de point de vue de leurs dimensions ; une paire électronique libre, non liante occupe plus de volume dans la couche de valence de l'atome centrale qu'une paire électronique liante. Plusieurs paires libres dans une même couche de valence occupent des positions différentes, mais équivalentes du point de vue de la géométrie, en étant toujours aussi loin que possible l'une de l'autre.

Remarque :

- ❖ Pour l'attribution de la géométrie d'une molécule, seules les paires liantes de type σ (liaison simple) seront prises en compte. Une liaison multiple (double ou triple) sera elle assimilée à une liaison simple lors du décompte même si elle est plus volumineuse et plus répulsive. Elle contribuera par contre (la liaison multiple) à la modification des angles de liaison de la molécule.
- ❖ La somme P=(n+m) détermine la géométrie de l'environnement électronique de l'atome A (à ne pas confondre avec la géométrie de la molécule). La méthode donne d'excellents résultats si le nombre P ≤ 6.

2)- Les formes géométriques :

Chapitre VI: Liaisons Chimiques

- ✓ On donne dans le tableau suivant, les différentes formes géométriques correspondantes à la valeur de P:

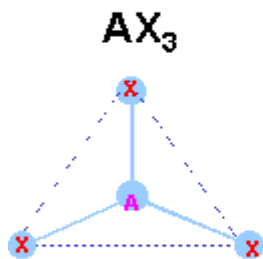
P= n + m	Forme géométrique	Angle de valence
2	Linéaire (droite) ou diagonale	180°
3	Triangle équilatéral ou trigonal plan	120°
4	Tétragonale ou tétraédrique	109°30'
5	Bipyramide à base trigonale	120° dans le plan et 90° orthogonalement
6	Bipyramide a base carrée ou octaédrique	90°

- ✓ Les principales combinaisons pour chaque géométrie (à part la géométrie linéaire ou P=2) sont comme suit :

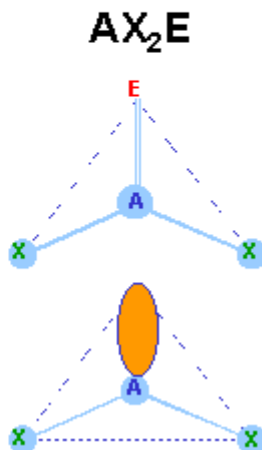
$p = 3$

Triangle équilatéral

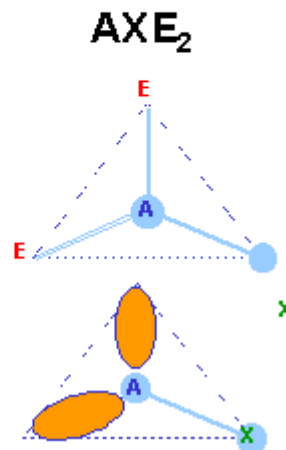
Tous les sommets sont équivalents



Triangle équilatéral ($\alpha=120^\circ$)



Forme en V ($\alpha < 120^\circ$)

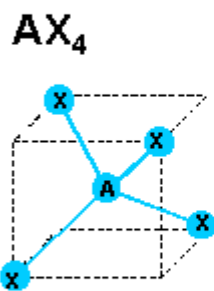


Linéaire $\alpha=120$ (exp: O_2)

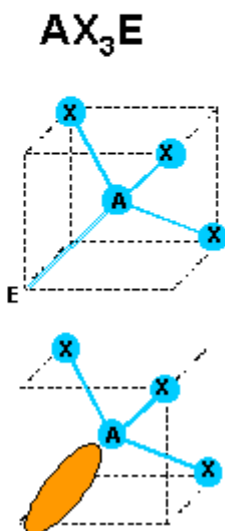
$p = 4$

Tétraèdre

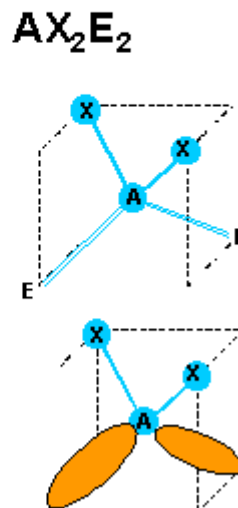
Tous les sommets sont équivalents



Tétraèdre ($\alpha=109^\circ30'$)



Pyramide trigonale ($\alpha < 109^\circ30'$)



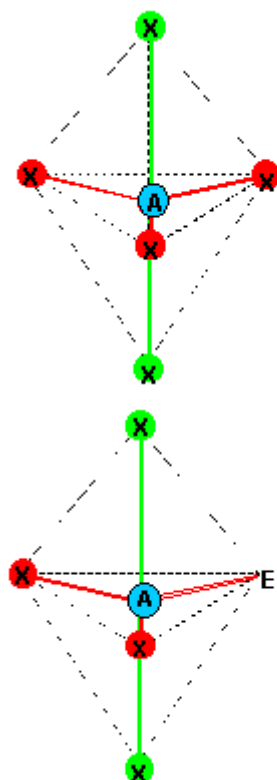
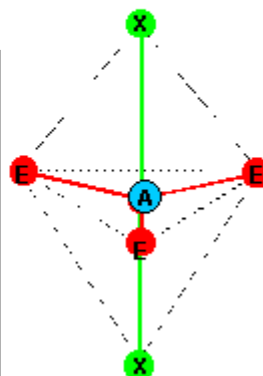
Forme en V ($\alpha=109^\circ5'$)

p = 5

Bipyramide trigonale

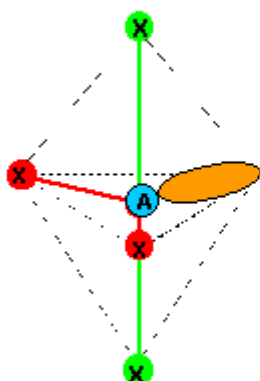
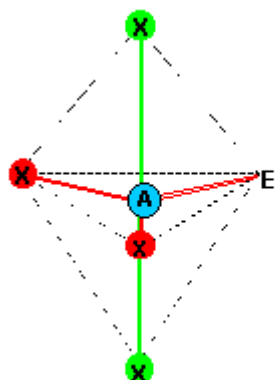
Les positions ne sont plus équivalentes

- Il y a 2 types de sommet : Axiaux et Equatoriaux. Les positions ne sont plus équivalentes. Les doublets libres E se placeront toujours prioritairement en position Equatoriale.
- Un doublet libre est plus encombrant qu'un doublet de liaison.
- En Equatoriale il y a des angles de 120° et donc ils prendront plus de place qu'en axial (90°)



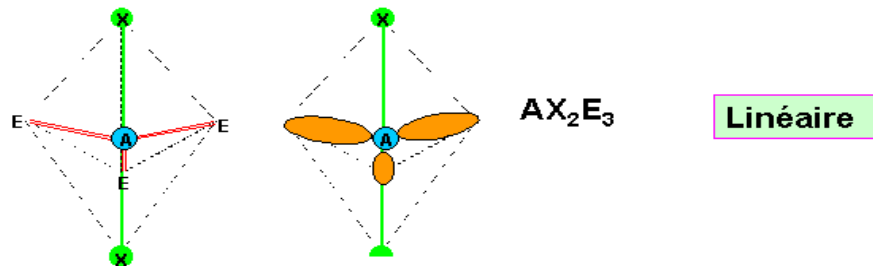
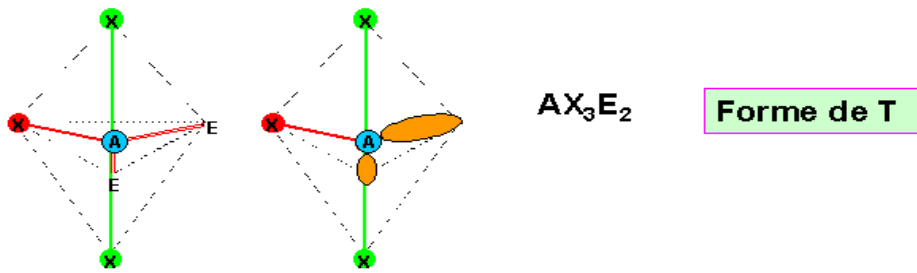
AX₅

Bipyramide trigonale



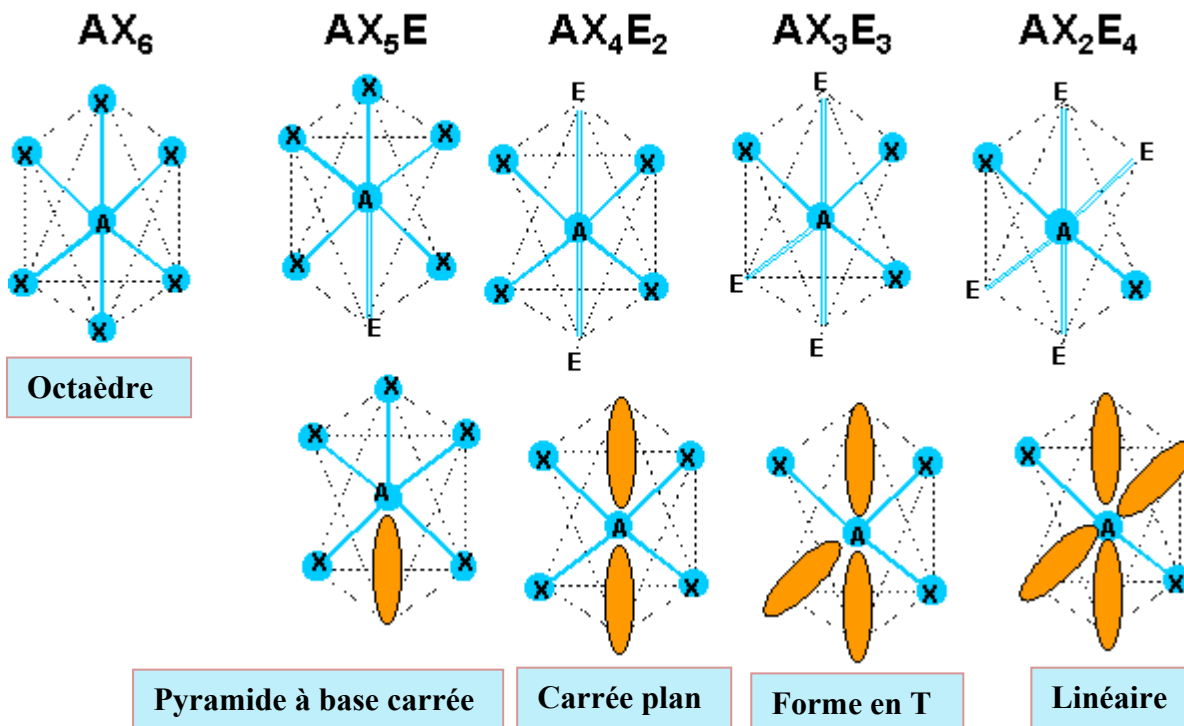
AX₄E

Pyramide déformée



P= 6

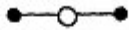
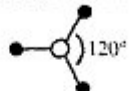
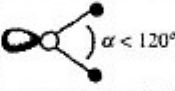
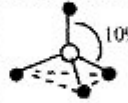
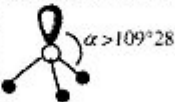
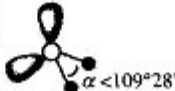

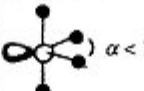
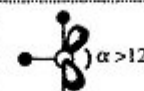
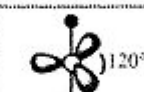
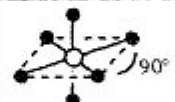
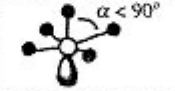

Octaèdre



Les 2^{ème} et 4^{ème} doublets se mettent obligatoirement à l'opposé des 1^{er} et 3^{ème}

Chapitre VI: Liaisons Chimiques

Le tableau ci-dessous, donne la géométrie de quelques molécules et ions:

Type de molécule	Nombre total de doublets	Nombre de liaisons	Figure de répulsion	Géométrie de la molécule	Forme de la molécule	Exemples
AX_2E_0	2	2	droite		linéaire	BeH_2, CO_2
AX_3E_0	3	3	triangle		triangulaire	$BF_3, AlCl_3, SO_3, NO_3^-$
AX_2E_1		2			en V	$SnCl_2, SO_2, NOCl, O_3$
AX_4E_0	4	4	tétraèdre		tétraédrique	$CH_4, NH_4^+, POCl_3, SO_4^{2-}$
AX_3E_1		3			pyramide trigonale	$NH_3, PH_3, SOBr_2, H_3O^+$
AX_2E_2		2			en V	NH_2^-, H_2O, ClO_2^-
AX_5E_0	5	5	bipyramide trigonale		bipyramide trigonale	PCl_5, SOF_4
AX_4E_1		4			tétraédrique irrégulière	$SF_4, TeCl_4, IOF_3$
AX_3E_2		3			en T	ClF_3, ICl_3
AX_2E_3		2			linéaire	XeF_2, ICl_2^-, I_3^-
AX_6E_0	6	6	octaèdre		octaèdre	$SF_6, Fe(CN)_6^{4-}$
AX_5E_1		5			pyramidale	TeF_5^-, XeF_4O, BrF_5
AX_4E_2		4			plan carré	XeF_4, ICl_4^-

○ = atome central ◐ = doublet non liant ●— = liaison simple ou multiple

