



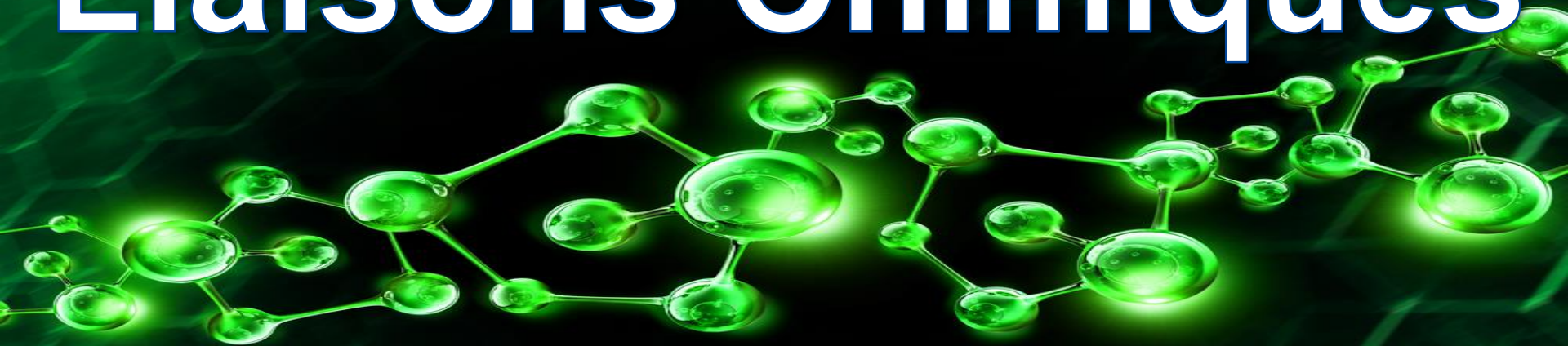
جامعة السلطان مولاي سليمان  
الكلية المتعددة التخصصات - خريبكة  
Université Sultan Moulay Slimane

*Université Sultane Moulay Slimane Beni-Mellal*

*Faculté polydisciplinaire de Khouribga*



# Liaisons Chimiques



**Filières : SMPC**

**Semestre : 2**

**A. U. : 2019/2020**

**Pr. BOUALY**

















# II. Théorie des orbitales moléculaires

## 1 – Rappel :

Rappelons que, pour un atome donné, l'électron est décrit par une fonction

mathématique appelée fonction d'onde  $\varphi$ .  
**Orbitale atomique (OA)**

C'est la région de l'espace, définie par la fonction mathématique  $\varphi$ , ou on a la plus grande probabilité de présence de l'électron.

s							
p							
d							
f							



# II. Théorie des orbitales moléculaires

## 2- Définition d'orbitale Moléculaire (OM)

Si dans l'atome , chaque électron est décrit par une fonction **orbitale atomique**  $\chi$ , dans la molécule, chaque électron est décrit par une fonction **orbitale moléculaire**  $\phi$ .

La fonction orbitale moléculaire  $\phi$  a la même signification que la fonction orbitale atomique  $\chi$ :

- Le carré de  $\phi$  conduit à la densité électronique.
- A chaque fonction orbitale  $\phi$  correspond une **énergie** bien définie.
- Les électrons à l'état fondamental, occuperont les différents orbitales moléculaires dans l'ordre croissant des énergies en respectant les règles de Hund et de Pauli.



## II. Théorie des orbitales moléculaires

### 3—Principe de la méthode C.L.O.A. :

La méthode C.L.O.A. repose sur une Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques. Elle considère chaque fonction d'onde moléculaire  $\varphi_i$  comme le résultat d'une combinaison linéaire des fonctions monoélectroniques  $\chi_j$  :

$$\varphi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j$$

la molécule:

Les coefficients  $C_{ij}$  représentent la contribution respective des diverses orbitales  $\chi_j$  à l'orbitale moléculaire  $\varphi_i$ .



## II. Théorie des orbitales moléculaires

### 4-Interactions des orbitales atomiques selon la théorie LCAO

Les orbitales atomiques se rapprochent les unes des autres et se recouvrent entre elles pour former des orbitales moléculaires.

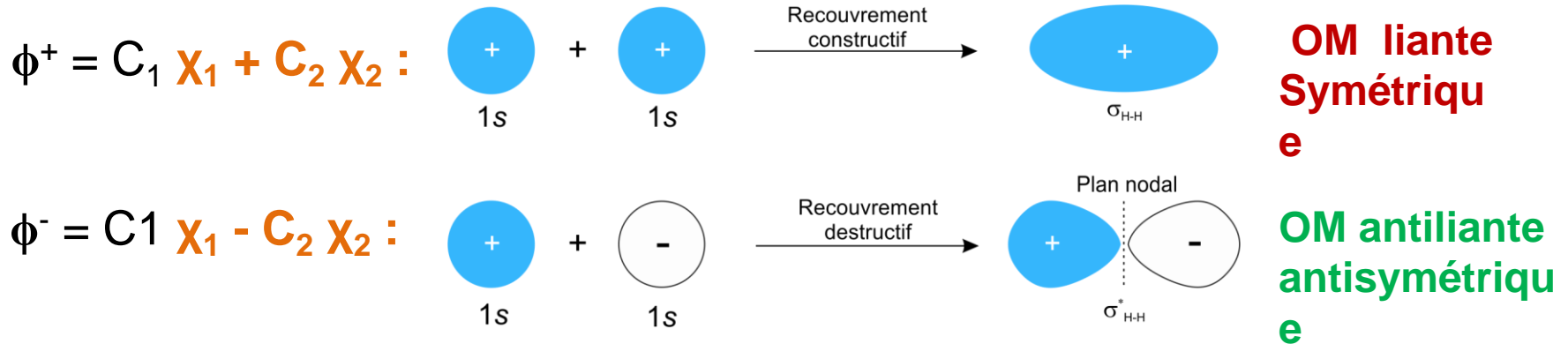
Ainsi, la combinaison des orbitales atomiques obéit aux critères suivants :

- ❖ Les OAs doivent être de même symétrie lorsqu'elles se rapprochent suivant une direction.
- ❖ Deux OAs interagissant entre elles doivent avoir des énergies voisines.
- ❖ Le nombre d'orbitales moléculaires formées est le même que celui des orbitales

# II. Théorie des orbitales moléculaires

## -Combinaison des OAs s-s:

Ces deux OAs sont sphériques donc elles sont symétriques par rapport à l'axe qui les rejoint. Il ya deux façons d'ajouter des fonctions d'onde, soit en fois en phase (+ avec+) ou hors-phase (+ avec -) pour produire des orbitales moléculaires.



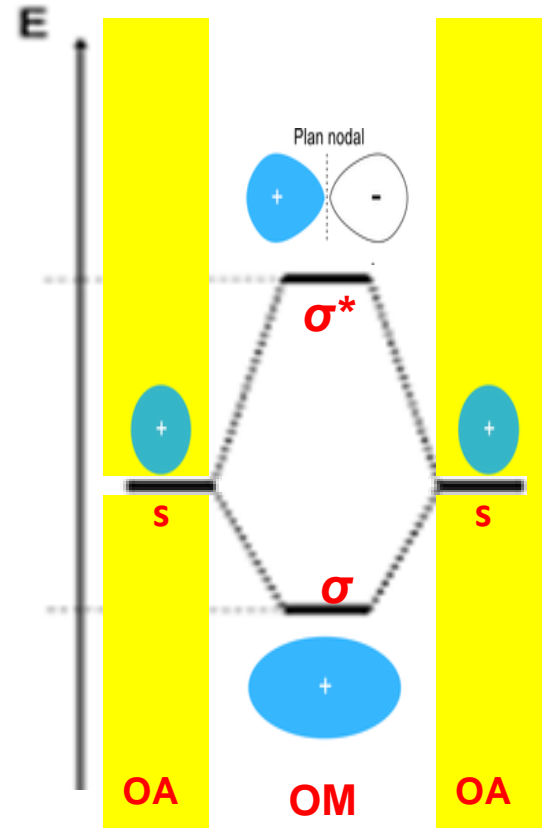
Nous avons la formation des **liaisons  $\sigma$**  car **le recouvrement** est **axial** ( selon un axe)

## II. Théorie des orbitales moléculaires

### Diagramme d'énergie

L'orbitale moléculaire liante ( $\sigma$ ) fait apparaître une accumulation de densité d'électrons entre les deux noyaux et se traduit par une baisse d'énergie.

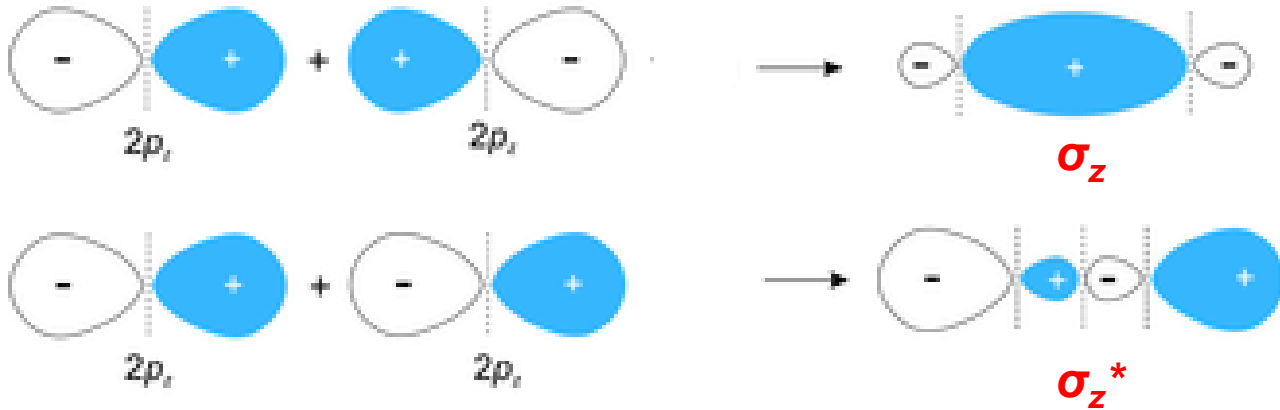
Alors que l'OM  $\sigma^*$ , montre une diminution de la densité d'électrons entre les noyaux et atteint une valeur nulle au centre des noyaux que l'on appelle plan nodal, et se traduit par une hausse d'énergie.



# II. Théorie des orbitales moléculaires

## – Combinaison des OAs $p_z$ - $p_z$ :

Les deux OAs sont de même symétrie par rapport à l'axe de la liaison qui est leur axe de révolution. Elles peuvent donc interagir entre elles.



Les orbitales atomiques se mélangent (*recouvrement axial*) suivant l'axe de la liaison, donc les OMs qui en résultent est de type  $\sigma$  ( $\sigma_z$  et  $\sigma_z^*$ ).

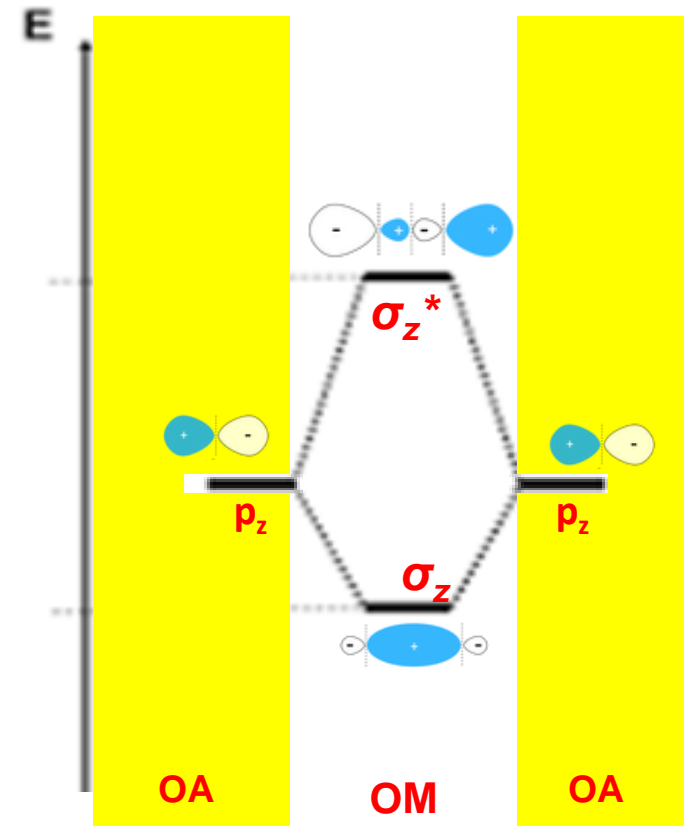


## II. Théorie des orbitales moléculaires

### Diagramme d'énergie

$E(\sigma_z)$  est toujours plus basse que la plus basse des orbitales atomiques  $2p_z$  interagissantes .

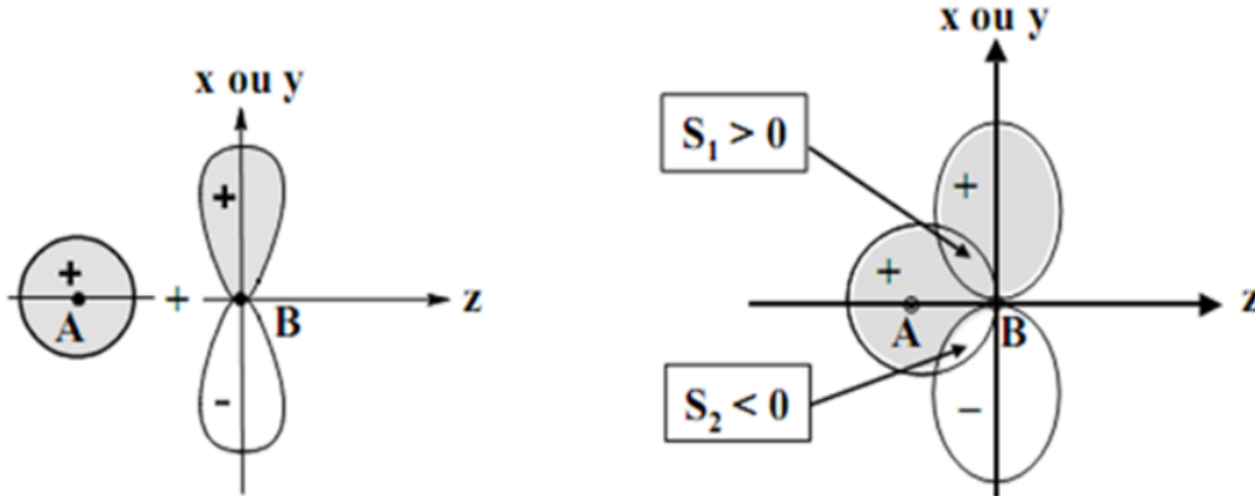
$E(\sigma_z^*)$  est toujours plus haute que la plus haute.



## II. Théorie des orbitales moléculaires

### – Combinaison Cas des OAs $s$ - $p_x$ ou $p_y$ :

Les deux orbitales atomiques de symétries différentes,  $s$  est symétrique mais  $p_x$  est antisymétrique par rapport à l'axe de la liaison.



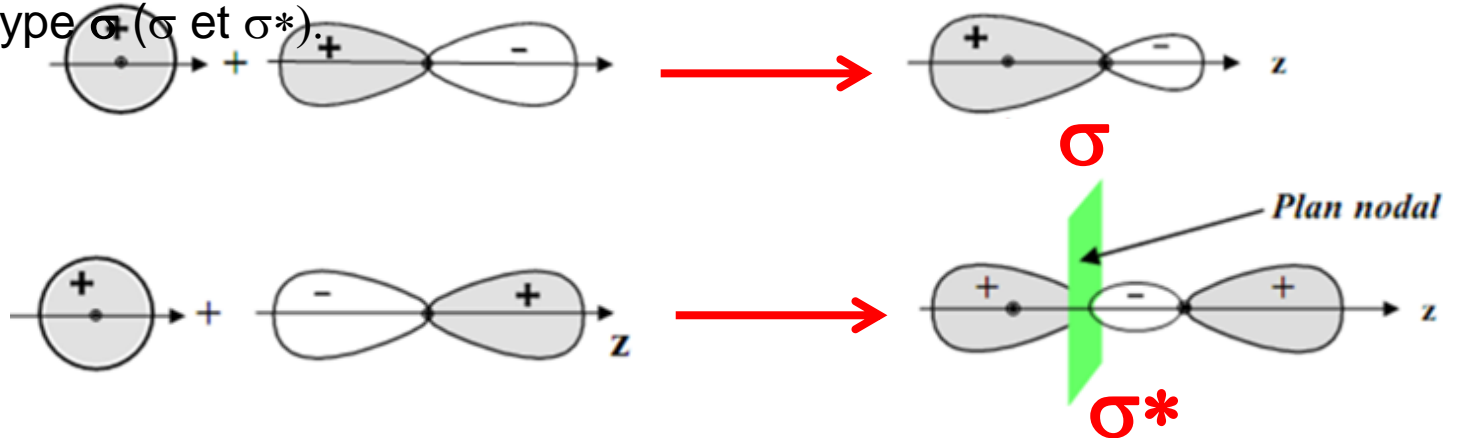
Les deux OAs  $s$  et  $p_x$  ou  $p_y$  ne peuvent interagir entre elles selon cette approche.

# II. Théorie des orbitales moléculaires

## – Combinaison Cas des OAs $s-p_z$ :

Les deux OAs sont de même symétrie par rapport à l'axe de la liaison qui est leur axe de révolution. Elles peuvent donc interagir entre elles.

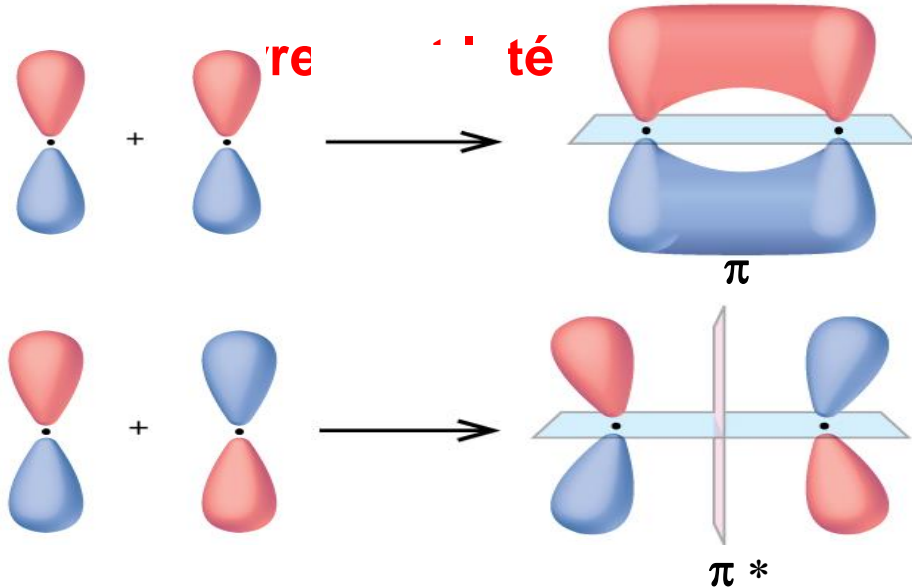
Nous avons une *recouvrement axial* suivant l'axe de la liaison, les OMs qui en résultent est de type  $\sigma$  ( $\sigma$  et  $\sigma^*$ ).



# II. Théorie des orbitales moléculaires

## – Cas des OAs $p_x$ - $p_x$ et $p_y$ - $p_y$

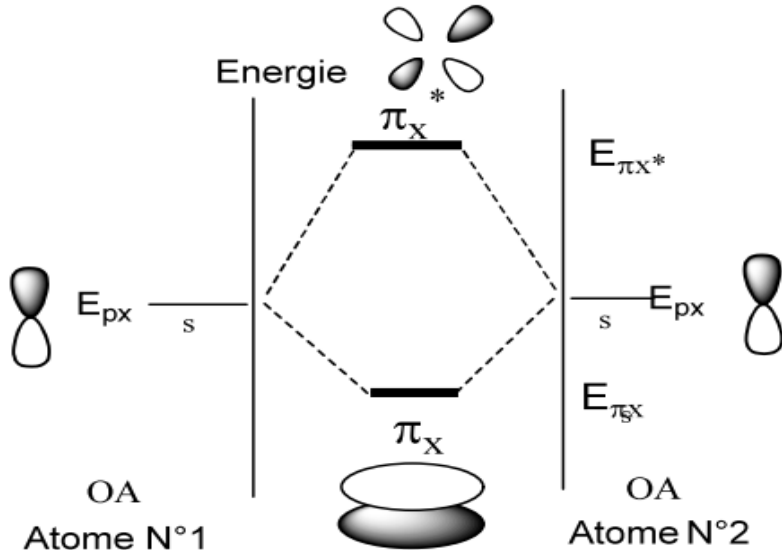
Les deux orbitales atomiques sont antisymétriques par rapport au même axe de la liaison, elles peuvent donc interagir, et nous avons



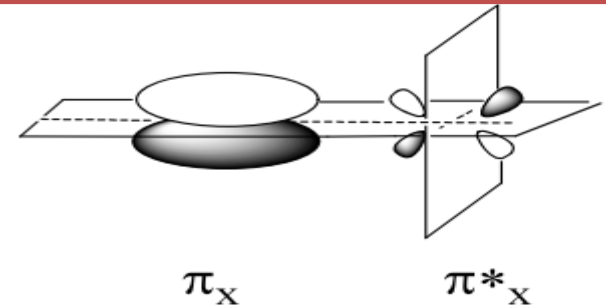
- Leurs recouvrement se fait de part et d'autre de l'axe de l'approche (de la liaison).
- Les orbitales qui en résultent sont de type  $\pi$ .

# II. Théorie des orbitales moléculaires

$E(\pi_x)$  est toujours plus basse que la plus basse des orbitales atomiques  $p_x$  interagissantes .  $E(\pi_x^*)$  est toujours plus haute que la plus haute.



-La liaison  $\pi$  est caractérisé par un plan nodal et  $\pi^*$  par deux plans nodaux .





## II. Théorie des orbitales moléculaires

### Nombre de Liaison (Ordre de liaison):

La détermination de l'ordre d'une liaison permet trouver le nombre de liaisons entre les atomes d'une molécule.

D'une manière générale, pour une molécule diatomique, l'ordre de liaison est défini par

$$\omega = \frac{n_l - n_a}{2}$$

$n_l$  : le nombre d'électrons liants (occupant les OM liantes ).

$n_a$  : le nombre d'électrons antiliants (occupant les OM antiliantes )

-Une liaison existe si l'ordre de liaison est  $\neq 0$

- Plus l'ordre est élevé, plus la liaison est stable.

- L'énergie de dissociation de la liaison augmente

-La distance interatomique (longueur de liaison) diminue



## II. Théorie des orbitales moléculaires

### Propriétés magnétiques

Si les électrons de la molécule sont **appariés** (en paires) le moment magnétique global est nul et la molécule est dite **diamagnétique**.

Dans le cas où il y aurait présence **d'électrons célibataires**, le moment magnétique global est non nul. La molécule est **alors paramagnétique**.

# II. Théorie des orbitales moléculaires

## 1- Molécule diatomique diélectronique $H_2$

Configuration électronique de H ( $Z=1$ ):  $1s^1$



- Configuration électronique de  $H_2$ :  $\sigma^2$
- Indice de liaison:  $I = 1$ ;
- Type de liaison :  $\sigma$
- Propriétés magnétiques : molécule diamagnétique (tous les électrons sont appariés)

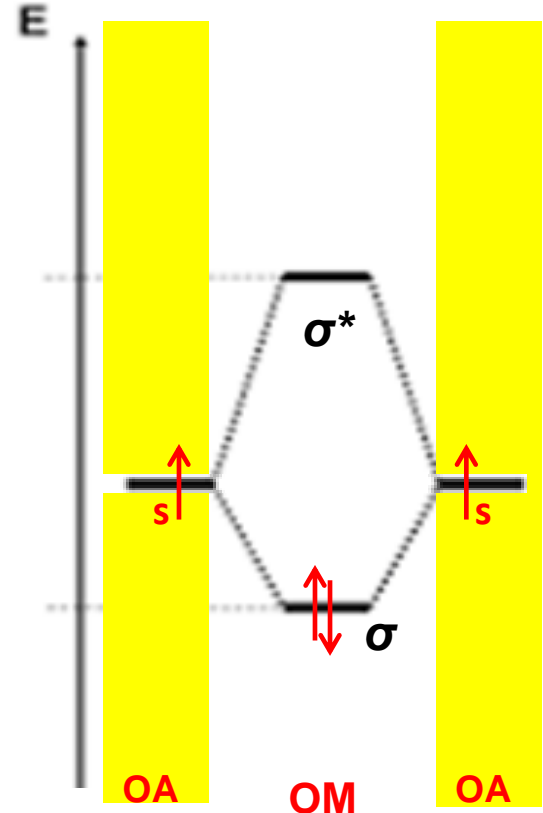


Diagramme énergétique de



# II. Théorie des orbitales moléculaires

## 2- Molécule diatomique diélectronique H<sub>2</sub>

Configuration électronique de H (Z=1):  $1s^1$



- Configuration électronique de H<sub>2</sub>:



- Indice de liaison:  $I = 1/2(2-2) = 0$

-  $I = 0$ , donc la molécule n'existe pas.

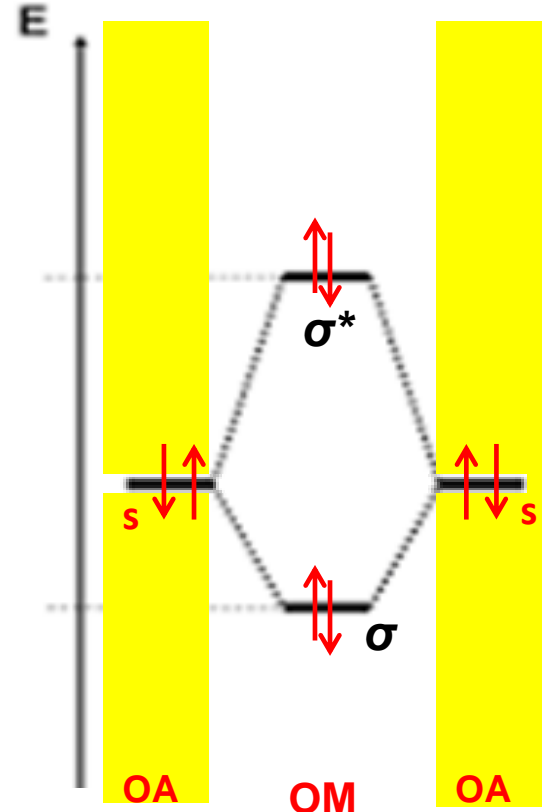


Diagramme énergétique de



## II. Théorie des orbitales moléculaires

### 3- Molécule diatomique polyélectronique de type $A_2$ (A de la deuxième période)

Pour chaque atome **A** nous avons quatre orbitales atomiques dans la couche de valence ( $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  et  $2p_z$ ),

Donc les interactions ci-dessus sont présentes:

- $2s$ et $2s$	$\sigma_s, \sigma_s^*$	(Recouvrement axial)
- $2p_z$ et $2p_z$	$\sigma_z, \sigma_z^*$	(Recouvrement axial)
- $2p_x$ et $2p_x$	$\pi_x, \pi_x^*$	(Recouvrement latéral)
- $2p_y$ et $2p_y$	$\pi_y, \pi_y^*$	(Recouvrement latéral)

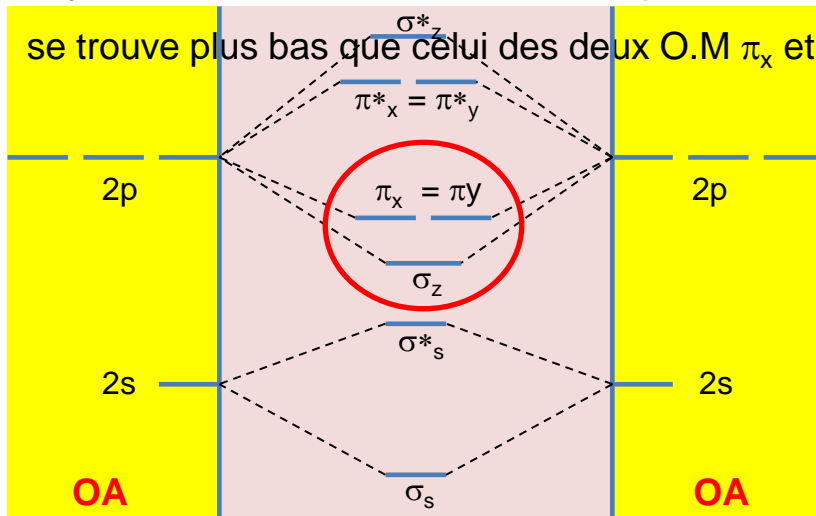
Si la différence d'énergie entre la  $2s$  et  $2p$  est supérieure à  $12\text{eV}$  alors le diagramme est dit « sans interaction ».

Sinon, il faut tenir compte de l'interaction  $2s-2p$  : on dit que le diagramme est «

# II. Théorie des orbitales moléculaires

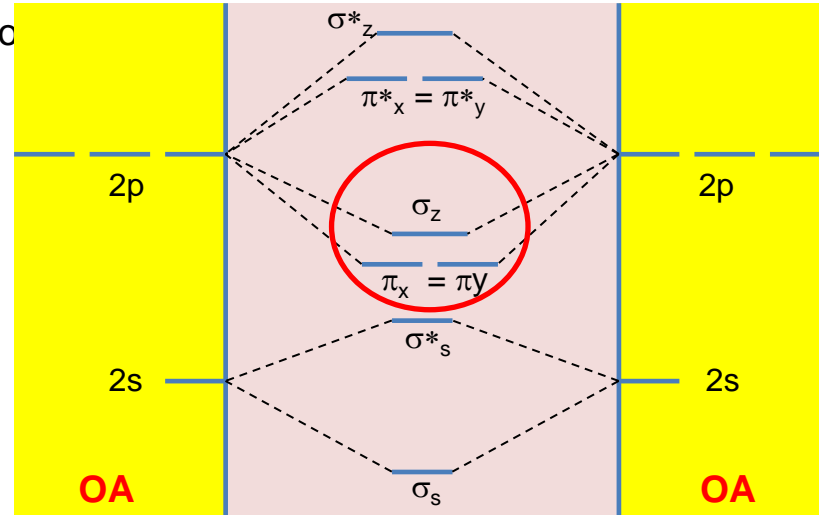
## a - Diagramme énergétique Sans interaction s-p

Ce diagramme énergétique est valable pour les molécules de type  $A_2$  dont  $Z_A > 7$ . Dans ce cas  $E_{2p} - E_{2s} > 12$  ev, Alors Le niveau d'énergie de l'O.M.  $\sigma_z$  se trouve plus bas que celui des deux O.M  $\pi_x$  et  $\pi_y$ .



## b- Diagramme énergétique Avec interaction s-p

Ce diagramme énergétique est valable pour les molécules de type  $A_2$  dont  $Z_A \leq 7$ . Dans ce cas  $E_{2p} - E_{2s} < 12$  ev, Alors le niveau d'énergie des deux O.M  $\pi_x$  et  $\pi_y$  se trouve

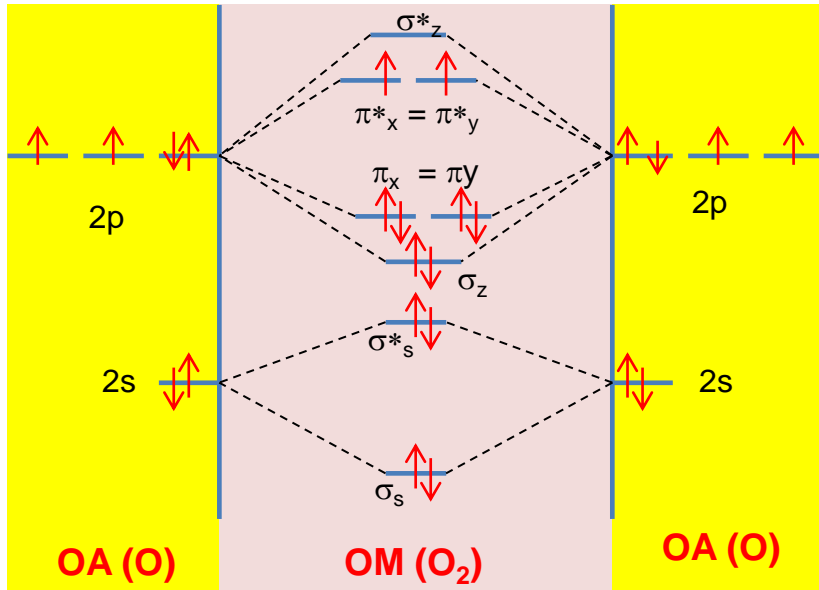


# II. Théorie des orbitales moléculaires

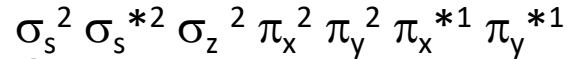
## Exemple : Diagramme énergétique de $O_2$

Les molécule  $O_2$  est formé de deux atome d'oxygène O ( $Z=8$ ) donc nous avons un diagramme énergétique sans interaction s-p.

La configuration électronique de O :  $1s^2 2s^2 2p^4$  la couche de valence est  $2s^2 2p^4$



Configuration électronique de la molécule  $O_2$



Comportement magnétique de l' $O_2$

La molécule d' $O_2$  est paramagnétique

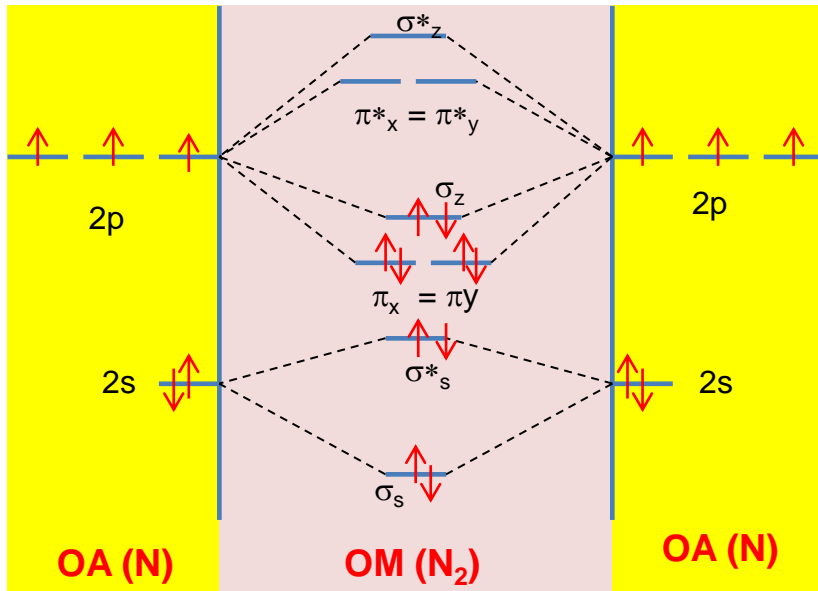
L'ordre de liaison est :  $O.L = \frac{1}{2}(8 - 4) = 2$

# II. Théorie des orbitales moléculaires

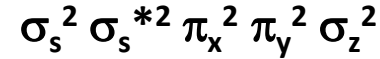
## Exemple : Diagramme énergétique de $N_2$

Les molécule  $N_2$  est formé de deux atome d'oxygène N ( $Z=7$ ) donc nous avons un diagramme énergétique avec interaction s-p.

La configuration électronique de N :  $1s^2 2s^2 2p^3$  la couche de valence est  $2s^2 2p^3$



## Configuration électronique de la molécule $N_2$ :



Comportement magnétique de  $N_2$  :

La molécule  $N_2$  est diamagnétique

L'ordre de liaison est :  $O.L = \frac{1}{2}(8-2) = 3$

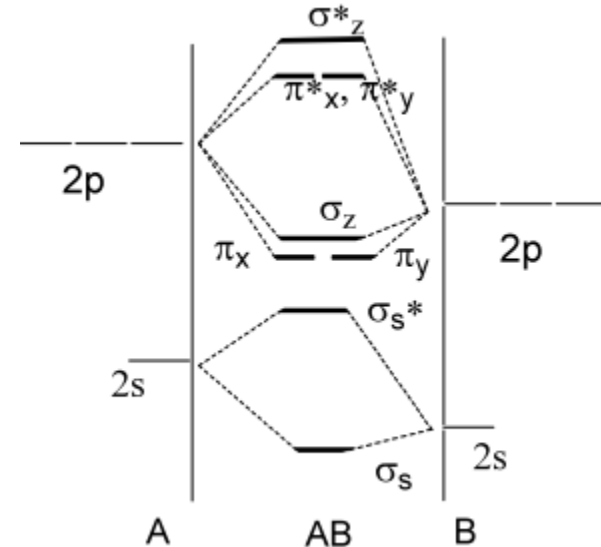
# II. Théorie des orbitales moléculaires

## 4- Molécule diatomique polyélectronique de type AB

La formation d'une liaison entre deux atomes A et B différents dépend des propriétés de chaque atome dont la principale est l'électronégativité (EN). (On prend comme exemple l'atome B plus électronégative que l'atome A.

Les niveaux énergétique des O.A. des deux atomes seront décalés suite à la différence d'électronégativité. Les O.A. de B seront les plus basses. Il en résulte l'interaction S-p dans tous les cas de molécules diatomiques hétéronucléaires AB.

Les niveaux d'énergies des O.M. liantes seront plus proches des O.A. De l'atome B et ceux des O.M. antiliantes seront plus proches des O.A de l'atome A.



# II. Théorie des orbitales moléculaires

## Exemple 2 : Diagramme énergétique de CO

En (C) < En (O)

O (Z=8) :  $1s^2 2s^2$

$2p^4$

C (Z=6) :  $1s^2 2s^2$

Configuration électronique de la molécule

$2p^2$

**CO :**

$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^2$

La molécule CO est diamagnétique ; pas d'électrons célibataires.

L'ordre de liaison est : O.L =  $\frac{1}{2}(8-2) = 3$

