

Liaison covalente

Biblio : Schott , Chimie 3 , L'indispensable en liaison chimique, Fosset PCSI

DEFINITION : Liaison covalente : paire électronique associant deux atomes par la mise en commun d'électrons de valence pouvant provenir des deux atomes ou d'un seul.

Densité électronique entre deux noyaux atomiques qui engendre une force attractive entre eux et qui est caractérisée par une distance internucléaire : la longueur de liaison.

Liaison dirigé dans l'espace. Donne naissance aux espèces moléculaires. La notion de liaison covalente est fondamentale pour comprendre la cohésion des molécules. Elle est définie d'un point de vue classique par l'attraction entre un noyau et les électrons de l'atome voisin. Il est également possible de la définir et de la modéliser en utilisant la mécanique quantique et les orbitales atomiques qui ont déjà été introduites.

Modèles de la liaison covalente

Modèle de Lewis

1ere explication : G. Lewis en 1916. Avant la mécanique quantique. Concept de liaison covalente résultant de la mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons de valence par deux atomes. Représentation par un trait entre les deux atomes. Le terme de liaison covalente ne sera introduit qu'au début des années 20 par Langmuir La constitution d'une paire électronique entre deux atomes A et B peut en fait résulter de deux types d'association différents : – les deux atomes apportent chacun un électron à la liaison chimique : HPrépa PCSI p35 ex : HCl, H₂ – un des atomes possèdent un doublet d'électrons (donneur) et l'autre une lacune (accepteur), liaison dative Hprépa PCSI p36

Les paires d'électrons qui ne sont pas impliquées dans les liaisons et qui restent localisées sur les atomes sont appelés doublets non liants ou doublets libres et représentés par un trait sur l'atome. Une fois la molécule construite, les électrons étant des particules indiscernables, il est impossible de savoir de quel atome est issu un électron. La notion de charge formelle permet de préciser les différentes contributions.

Règle de l'octet : Les atomes d'un édifice polyatomique tendent à partager autant de doublets d'électrons qu'il leur en est nécessaire pour la réalisation de leurs octets. Cela se voit dans la configuration électronique de valence de ces atomes : 2s2p , limitée à au plus 8 électrons. H et He : règle du duet

Cette règle permet de déterminer la valence d'un atome = nombre de liaisons covalentes auxquelles peut participer cet atome.

Limite du modèle de Lewis : Ce modèle permet d'appréhender la géométrie d'un grand nombre de molécules, la polarisation et l'indice de liaison n (nombre d'électrons prenant part à la liaison, permettant de conclure sur son caractère simple, double ou triple). Mais présente quelques limites : – Composé déficient en électrons ex : BeH₂, BH₃ L'indispensable p13 G. Lewis a imaginé le concept d'octet réduit qui traduit le caractère déficitaire/lacunaire en électrons. – Composé hypervalent ex : PCl₅, SF₆ hypervalent : engage plus de quatre liaisons simples est Voir règle des 18 électrons fiche liaison métal ligand – Mauvaises descriptions de certaines molécules stables Molécule paramagnétique (ex : Br₂, O₂) doivent posséder électrons célibataires. Le modèle de Lewis ne fait

apparaître que des électrons appariés. L'indispensable p 13 Composé de gaz nobles existent (KrF_2 , XeF_4) donc pas totalement inerte

Représentation de Lewis : HPrépa PCSI p40 méthodo + ex

Théorie des orbitales moléculaires

La théorie des orbitales moléculaires propose la formation d'orbitales moléculaires à partir des orbitales atomiques.

Orbitale moléculaire : fonction d'onde monoélectronique décrivant un électron soumis au champ généré par les noyaux et tous les autres électrons d'une molécule possédant au moins deux atomes. (à revoir)

Pour déterminer l'expression des orbitales moléculaires, on utilise la méthode LCAO : Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (CLOA ou LCAO) : les orbitales moléculaires sont des combinaisons linéaires des orbitales atomiques. Cela est possible car l'ensemble des orbitales atomiques est une base de fonctions d'onde. On en déduit qu'une molécule possède autant d'OM que d'OA participant à leur construction.

Approximations Pour résoudre l'équation de Schrödinger associée au problème, il faut recourir à des approximations afin d'éliminer des termes.

- Approximation de Born-Oppenheimer On découple les parties électronique et nucléaire de la fonction d'onde. On peut alors se limiter à la résolution de l'équation de Schrödinger pour la partie électronique
- Approximation orbitale La fonction d'onde électronique d'une molécule à N électrons peut s'écrire comme le produit de N fonctions d'ondes monoélectroniques : $\Psi(1, \dots, N) = \psi(1) \times \dots \times \psi(N)$
- Troncature de la CLOA On se limite à un nombre réduit d'orbitales atomiques (orbitales de valence et parfois de cœur) pour simplifier les calculs. L'expression des OM est ainsi approchée.

Résolution Cours M. Vérot On peut déterminer l'allure des orbitales moléculaires par deux méthodes. Tout d'abord, par le calcul, en résolvant l'équation séculaire associée. Pour cela, on projette l'équation de Schrödinger sur les orbitales atomiques. Il faut alors annuler le déterminant séculaire : $|H - \epsilon S| = 0$.

Une méthode plus simple consiste à combiner les orbitales de même symétrie. Deux orbitales de même symétrie ont un recouvrement non nul et peuvent donc interagir. Cela nécessite toutefois une résolution numérique pour avoir accès aux énergies des orbitales moléculaires formées.

Applications aux molécules diatomiques : l'indispensable p39 Remarque : Théorie du lien de valence Chimie3 p. 138, l'indispensable p31 Caractéristiques d'une liaison covalente

Les propriétés de la liaison dépendent peu des autres atomes de l'édifice Longueur de liaison Distance internucléaire, distance séparant les noyaux à l'équilibre. Schéma énergie potentielle Schott p 168

Dépend de la taille des atomes isolés Tableau Hprépa PCSI p 44

Dans le cas d'une molécule diatomique homonucléaire, on peut définir le rayon atomique. Rayon atomique : moitié de la distance qui sépare les noyaux de deux atomes voisins d'un corps pur. Si cet élément est un métal, on parle de rayon métallique, s'il s'agit d'un gaz parfait, on considère le rayon de van der Waals. Sinon, on le nomme rayon covalent.

Pour deux éléments donnés, la distance est d'autant plus courte que la multiplicité est grande. La distance d_{AB} associant un élément A à des homologues d'une même famille augmente en descendant dans leur colonne : ex : $d_{HF} < d_{HCl} < d_{HBr} < d_{HI}$

Énergie de liaison Énergie à fournir pour dissocier la molécule AB à l'état gazeux en deux radicaux A^\bullet et B^\bullet gazeux : $AB(g) \rightarrow A^\bullet(g) + B^\bullet(g)$

D'autant plus forte que la distance internucléaire d_{AB} est courte. Tableau Schott p 168 On assimile généralement l'énergie de liaison à l'énergie de dissociation D : énergie nécessaire à dissocier une molécule en deux parties. Il s'agit d'une énergie interne que l'on peut voir sur le graphe d'énergie potentielle de la liaison Schott p168 Tableau données Atkins p377 On peut également définir une enthalpie de dissociation moyenne pour les molécules possédant plusieurs fois la même liaison Fosset PC p. 115 Polarité