

LC2 : LA LIAISON COVALENTE

Bibliographie

1. OrbiMol : <https://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/fr/index-fr.shtml>
2. Atkins, *Chimie Physique*, Chapitre 14, p. 371
3. Chimie³, p. 133
4. Fosset, *Chimie, tout-en-un*, p. 470

Introduction pédagogique

Niveau : L2

Prérequis :

- Atomistique : tableau périodique et configuration électronique [L1]
- Formalisme de Lewis [L1]
- Mécanique quantique : théorie des orbitales atomiques [L2]
- Thermodynamique chimique : énergie de dissociation [L2]

Objectifs :

- Etre capable de tracer un diagramme d'OM diatomique
- Savoir analyser un diagramme d'orbitale moléculaire
- Récupérer des informations macroscopique à partir du diagramme d'OM

Table des matières

Introduction	2
1 Des orbitales atomiques vers les orbitales moléculaires	2
2 Diagramme moléculaire du dioxygène	3
3 Interpréter le diagramme pour obtenir des propriétés macroscopiques	5
Conclusion	5

Introduction

Le modèle de Lewis permet de représenter les molécules grâce à leur électrons de valence. Vous avez vu précédemment qu'une liaison covalente s'explique par le partage, d'un ou plusieurs, électrons de valence entre deux atomes. Avec ces liaisons les atomes vont pouvoir respecter les règles du duet où de l'octet (**H-F**).

Ce modèle permet une très bonne compréhension des réactions organiques de base en expliquant les notions de nucléophiles et d'électrophiles par des doublets non liants ou des lacunes électroniques.

Toutefois ce modèle contient de nombreuses limites.

- Energie des liaisons CC : selon Lewis les deux liaisons sont équivalentes mais les énergies de dissociations ne valent pas le double l'une de l'autre
- Longueurs de liaisons du dioxygène : comment Lewis arrive à expliquer le fait que les longueurs augmentent ou diminuent lorsque l'on ajoute ou soustrait un électron ?
- Le paramagnétisme du dioxygène comment le comprendre ? Lewis ne prédit pas des électrons célibataires

Pour mieux comprendre tout cela nous allons regarder la théorie des orbitales moléculaires qui découle directement de la théorie des orbitales atomiques que nous avons vu au dernier chapitre.

1 Des orbitales atomiques vers les orbitales moléculaires

Fonction d'onde : produit des OA pour les atomes, ici produit des OM !

1.1 Approximations

Avant de regarder cette théorie on va devoir avoir recours à quelques approximations :

- **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 orbitalaire** : la fonction d'onde électronique d'une molécule à N électrons peut s'écrire comme le produit de N fonctions d'ondes monoélectroniques
- **CLOA** : On va écrire les orbitales moléculaires comme somme d'OA. Approximation = la somme est finie

Si la somme est finie comment choisir quelles orbitales atomiques vont être les orbitales d'intérêt ?

1.2 Critères d'interactions

Deux orbitales atomiques peuvent interagir si :

- elles sont proches en énergie
- elles ont un recouvrement non-nul (**exemple S-S, S-px, S-pz**) on va voir que l'on va pouvoir relier cette non nullité par des propriétés de symétries

Analyse des zones de l'espace où il y a une densité de présence des électrons, le recouvrement est la zone commune de présence d'électrons.

Recouvrement positif : en phase

Recouvrement négatif : opposition de phase

Deux orbitales en phase : orbitales liante

Deux orbitales en opposition de phase : orbitale anti-liante avec un plan nodal (densité de présence de l'électron nulle) au milieu de l'axe de la liaison

NB : on obtient le même nombre d'orbitales moléculaires que d'orbitales atomiques.

1.3 Une vision mathématique

Comme vous avez pu le voir on peut obtenir les formules analytiques des fonctions d'ondes qui représentent les orbitales atomiques mais cela n'est pas facile

On peut aussi obtenir les versions analytiques des orbitales moléculaires. Pour le dihydrogène on obtient :

$$\varphi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_1 + 1s_2) \quad E_+ = E_0 - \Delta E_+ \quad (1)$$

$$\varphi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_1 - 1s_2) \quad E_- = E_0 + \Delta E_- \quad (2)$$

- $\Delta E_+ < \Delta E_-$
- Remplissage électronique : règles de l'Aufbau (Pauli, Klechkowski)
- Orbitales liante/AL = phase/opp. de phase
- Lien avec S
- Photos orbimol
- *eventuellement He₂ ?*

2 Diagramme moléculaire du dioxygène

2.1 Mise en place de la méthode

1. Inventorier et représenter les orbitales de valence des atomes
2. Étudier les critères d'interaction des orbitales considérées
 - Déterminer les propriétés de symétrie des orbitales
 - Les orbitales ayant la même symétrie et des énergies proches vont pouvoir interagir
3. On obtient autant d'orbitales moléculaires que d'orbitales de départ
4. Construire le diagramme en combinant les orbitales atomiques

2.2 Diagramme de O₂

1. On considère les orbitales atomiques de valences 2s, 2p de l'oxygène
2. On regarde les symétries des orbitales par rapports aux plans yOz et xOz **on trace O₂ et on représente les différents plans**

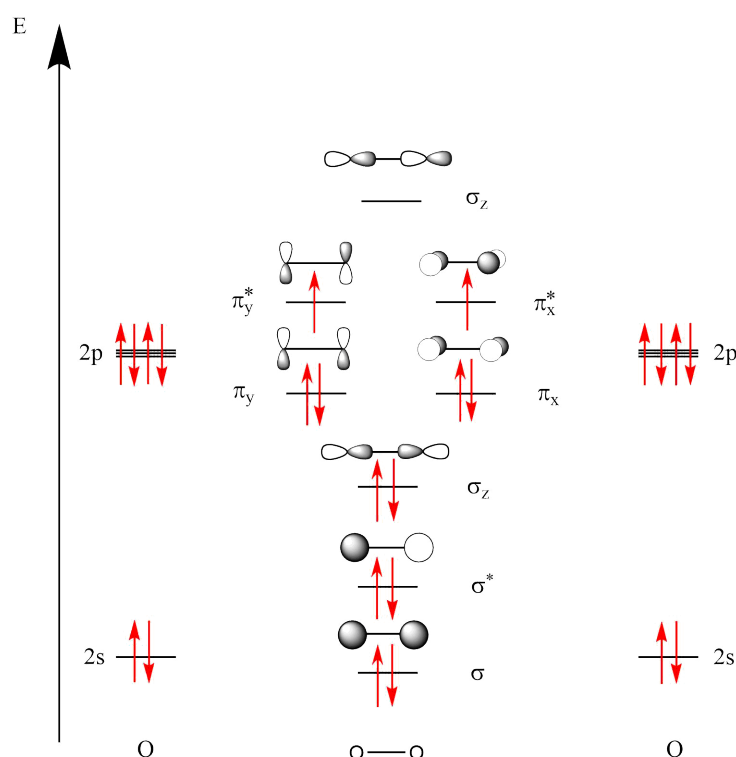
Pour construire le diagramme d'orbitales moléculaires, on identifie les interactions possibles entre les 8 orbitales atomiques. On peut identifier 3 interactions :

- deux interactions à 2 orbitales entre les 2 orbitales px et les deux orbitales py

Plan	2s	2px	2py	2pz
yOz	S	A	S	S
xOz	S	S	A	S

TABLE 1 – Symétrie des orbitales atomiques de l'oxygène

- une interaction à 4 orbitales entre les orbitales s et pz. En pratique, dans le cas du dioxygène, la différence d'énergie entre les orbitales s et pz est suffisamment élevée pour considérer qu'on a 2 interaction à deux orbitales entre les 2 orbitales s et les deux orbitales pz.
- 3. On a 2x4 orbitales atomiques donc on s'attend à 8 OM
- 4. On peut donc construire le diagramme d'orbitales moléculaires de O₂ représentant les 4 interactions entre les orbitales atomiques de l'oxygène.

FIGURE 1 – Diagramme d'orbitale moléculaire de O₂

On remarque que l'on a deux catégorie de recouvrements :

- Un recouvrement axial, ou σ .
- Un recouvrement latéral, ou π , plus faible que pour les liaisons σ : les orbitales π liantes seront ainsi moins stabilisées que les orbitales σ liantes mais les orbitales antiliantes π seront moins déstabilisées que les orbitales σ antiliantes.

La force d'une liaison est mesurée par l'indice de la liaison définis par :

$$i = \frac{n_L - n_{AL}}{2} \quad (3)$$

Chaque électrons sur une orbitale liante contribue positivement à la liaison tandis que les orbitales antiliantes tendent à détruire la liaison. Dans le cas du dioxygène, on a 8 électrons sur des orbitales liantes et 4 sur des orbitales antiliantes : l'indice

de liaison vaut 2 : on est donc en accord avec le modèle de Lewis qui prédit une liaison double.

Ainsi, le modèle orbitalaire permet de retrouver les résultats du modèle de Lewis mais il permet également d'expliquer le paramagnétisme du dioxygène en prédisant 2 électrons célibataires à la molécule.

3 Interpréter le diagramme pour obtenir des propriétés macroscopiques

On peut expliquer la variation de longueur de liaison entre O_2^+ , O_2 , et O_2^- en comparant les indices de liaison des composés.

- Pour O_2^+ , on enlève un électron d'une orbitale antiliante : on augmente ainsi l'indice de liaison par rapport à O_2 : la liaison est plus courte.
- Pour O_2^- , on ajoute un électron sur une orbitale antiliante : on diminue ainsi l'indice de liaison par rapport à O_2 : la liaison est plus longue.

Conclusion

Nouvelle théorie très puissante :

- prédit Lewis
- Prédit la force et les longueurs de liaisons
- Prédit les comportements magnétiques des molécules