

2^{ème} partie : Les liaisons chimiques

- Chap. I : La liaison de covalence
Modèle de Lewis de la covalence
- Chap. II : La géométrie des molécules par la méthode de la VSEPR
- Chap. III : Approche quantique de la liaison de covalence
Théorie de l'hybridation
- Chap. IV : La liaison métallique - les cristaux métalliques
- Chap. V : La liaison ionique - les cristaux ioniques

33

Chap. III : Approche quantique de la liaison de covalence

III.1. Les orbitales moléculaires (O.M.) : description qualitative

III.1.a. Notion d'O.M.

La liaison de covalence est formée par 2 électrons de spins opposés.

Il y a **recouvrement** des O.A. apportés par chacun des 2 atomes.

Ces O.A. fusionnent pour donner des O.M. englobant les 2 noyaux.

Chaque électron apporte son O.A. ou sa « ψ_{n,l,m_l} ».

→ La liaison de covalence est une **liaison dirigée**, elle s'établit dans la direction qui permet **le recouvrement maximal**

L'O.M. ψ est une **Combinaison Linéaire** mathématique des fonctions d'onde φ des O.A. (C.L.O.A.). Le carré représente, en chaque point de l'espace, la densité de probabilité de présence des électrons qui l'occupent

34

Chap. III : Approche quantique de la liaison de covalence

Ex : molécule diatomique A-B

$$\rightarrow \psi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B$$

avec φ_A et φ_B fonctions d'onde des atomes A et B, respectivement

c_A et c_B : coefficients

Comme toutes les orbitales, les O.M. peuvent être occupées par
2 électrons au maximum, de nombres de spin opposés

A chaque O.M. il correspond un niveau d'énergie donné.

35

Chap. III : Approche quantique de la liaison de covalence

III.1.b. Règles de formation des O.M.

- 1) Pour se recouvrir, les O.A. doivent avoir des énergies **voisines**
- 2) La combinaison de **n O.A.** donne **n O.M.**
recouvrement de **2 O.A.** \Rightarrow **1 O.M. liante + 1 O.M. antiliante**
- 3) Chaque O.M. ne contient pas plus de 2 électrons (principe de Pauli)
- 4) Les O.M. sont remplies dans l'ordre d'énergie croissante

Rem : dans le cas de la liaison dite de coordination, le recouvrement se fait entre une O.A. vide et une O.A. qui possède la paire d'électrons.

36

Chap. III : Approche quantique de la liaison de covalence

Une **orbitale moléculaire** est dite **liante** lorsque les orbitales atomiques dont elle résulte sont en phase (l'interférence de leurs fonctions d'onde est constructive)

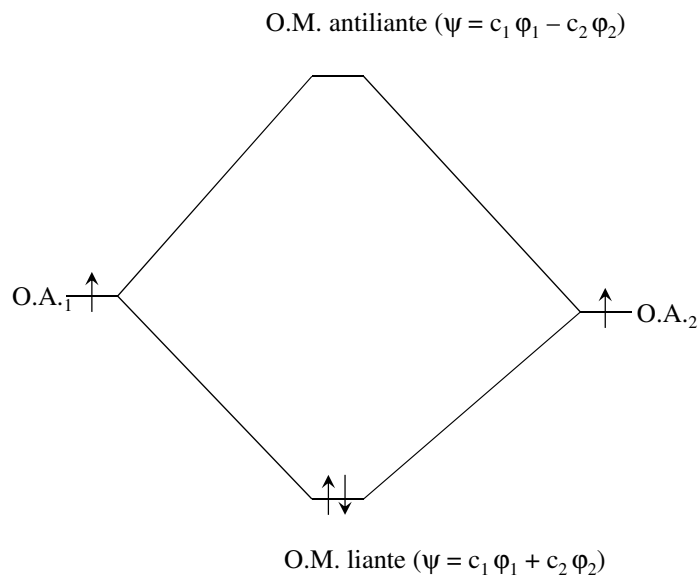
Une **orbitale moléculaire** est dite **antiliante** lorsque les orbitales atomiques dont elle résulte sont en opposition de phase (l'interférence de leurs fonctions d'onde est destructive)

Les **orbitales liantes** ont toujours un **niveau d'énergie inférieur** à ceux des orbitales dont elles sont issues: un doublet liant est toujours plus stable que les orbitales atomiques individuelles

Les **orbitales antiliantes** ont une **énergie plus élevée** que les orbitales atomiques dont elles sont issues

37

Chap. III : Approche quantique de la liaison de covalence



38

Chap. III : Approche quantique de la liaison de covalence

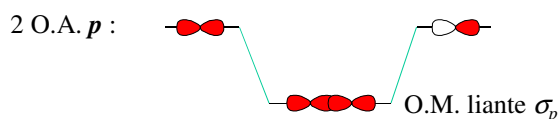
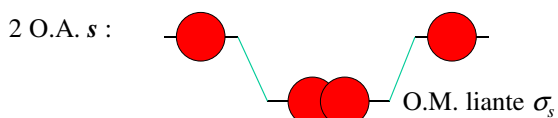
III.1.c. Les différents types de recouvrement

i) Les O.M. de type σ

Obtenues lors d'interactions d'O.A. s , p et d à condition que le recouvrement se fasse selon une symétrie **axiale**.



Recouvrement est à symétrie axiale \Rightarrow on parle de **liaison σ**
Recouvrement de 2 O.A. $s \Rightarrow$ on obtient toujours une **O.M. σ**
Recouvrement **axial** de 2 O.A. $p \Rightarrow$ on obtient une **O.M. σ**



39

Chap. III : Approche quantique de la liaison de covalence

Les O.M. de type σ

- \rightarrow Les **O.M. de type σ** sont obtenues par **recouvrement axial** de 2 OA présentant un même axe de symétrie de révolution
- \rightarrow Les **OM de type σ** correspondent aux **liaisons simples de Lewis**
- \rightarrow Une **liaison simple** est toujours une **liaison σ** et nécessite l'interaction de 2 électrons σ

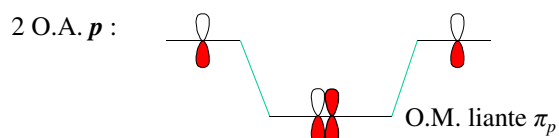
40

Chap. III : Approche quantique de la liaison de covalence

ii) Les O.M. de type π

Obtenues lors d'interactions d'O.A. p et d à condition que le recouvrement se fasse **latéralement** (fréquentes dans la chimie du carbone).

Quand le recouvrement est latéral, on parle de **liaison π**



41

Chap. III : Approche quantique de la liaison de covalence

Les O.M. de type π

- Les **O.M. de type π** sont obtenues par **recouvrement latéral** de 2 OA dont les axes de symétrie sont parallèles
- Une liaison obtenue par ce type de recouvrement est une **liaison π** et les électrons associés à cette liaison sont des **électrons π**

Une liaison π ne peut exister que s'il existe déjà une liaison σ

- Une **liaison multiple** (double ou triple) est donc toujours constituée d'une **liaison σ** et d'une ou 2 **liaisons π**

42

III.2. Molécules polyatomiques : théorie de l'hybridation

La théorie des O.M. permet-elle de prévoir la géométrie des molécules ?

III.2.a. Position du problème

A priori, les recouvrements d'O.A. s et p devraient conduire à des angles de liaison de 90° ou 180°

Or les angles de liaisons sont souvent différents de ces 2 valeurs

Exemple : CH_4

43

Ex : CH_4

$\text{C (Z=6)} \rightarrow (\text{He})2s^2 2p^2$ $\text{C activé} \rightarrow (\text{He})2s^1 2p^3$

$\text{H (Z=1)} \rightarrow 1s^1$

D'après le principe de recouvrement maximum et à partir des 4e- de valence du carbone, on peut former:

- une liaison covalente σ par recouvrement de l'OA 2s du carbone avec l'OA 1s de l'H
- 3 liaisons covalentes σ identiques, mais différentes de la précédente, par recouvrement (dans les 3 cas) d'1 OA 2p du carbone avec 1 OA 1s d'1 H

Les OA 2p du carbone étant orientées dans des directions perpendiculaires entre elles, on s'attend à ce que les 3 liaisons soient perpendiculaires entre elles

Or les angles réels sont à 109.5° et toutes les liaisons sont identiques (VSEPR)

44

Chap. III : Approche quantique de la liaison de covalence

↳ Pour mettre en accord la théorie et l'expérience il faut envisager l'existence de nouvelles orbitales \Rightarrow **Orbitales Atomiques Hybrides O.A.H.**
 \rightarrow « mélange » des OA occupées par les électrons de valence d'un atome

III.2.b. La théorie de l'hybridation

CH_4 :

4 liaisons de covalence identiques

\Rightarrow formation de **4 nouvelles O.A. identiques** à partir des 4 O.A. s et p de valence du C (4 O.A.H.).

\rightarrow on va mélanger l'OA s du carbone avec ses 3 OA p

De manière générale quand on hybride **n O.A.**, on obtient **n O.A.H.** de même niveau d'énergie, par combinaisons linéaires des fonctions d'onde des O.A. de départ.

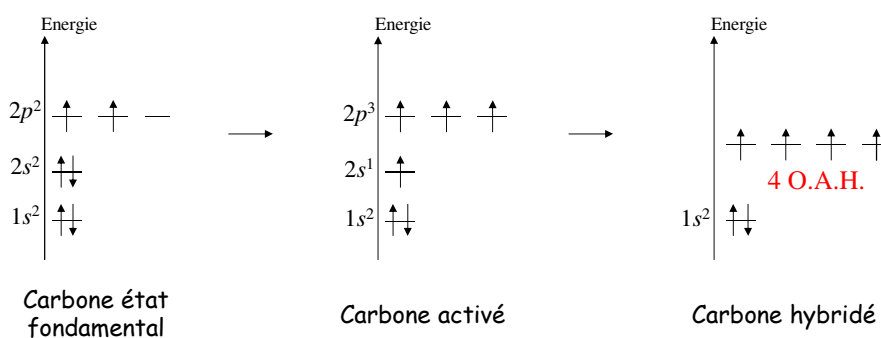
Nous n'envisagerons ici que des hybridations avec des O.A. s et p.

45

Chap. III : Approche quantique de la liaison de covalence

III.2.c. Exemple de formation des O.A.H.

Envisageons d'hybrider les O.A. de la couche de valence du C ($Z=6$) de configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^2$.



46

Chap. III : Approche quantique de la liaison de covalence

III.2.d. Les 3 modes d'hybridation avec les O.A. s et p

i) L'hybridation sp^3 dite tétragonale

A partir de l'orbitale s et des 3 orbitales p on construit 4 orbitales hybrides sp^3 . Elles sont équivalentes et possèdent la même énergie.



→ Hybridation sp^3 : on mélange les O.A. ns , np_x , np_y et np_z

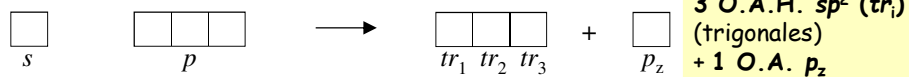
Forme des O.A.H. : Symétrie de révolution autour de Δ
Forte densité électronique sur l'axe \Leftrightarrow axe des liaisons

Les 4 O.A.H. te_i forment un tétraèdre (angles à 109.5°)

47

Chap. III : Approche quantique de la liaison de covalence

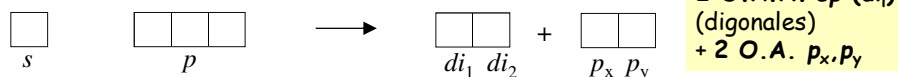
ii) L'hybridation sp^2 dite trigonale



- Même forme des O.A.H. que pour l'hybridation sp^3
- 3 O.A.H. sp^2 forment un plan (angles à 120°)
- O.A. p_z (inchangée) perpendiculaire au plan des O.A.H.

→ Hybridation sp^2 : on mélange les O.A. ns , np_x et np_y

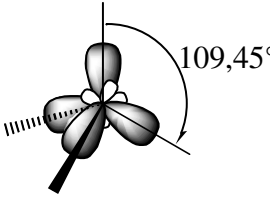
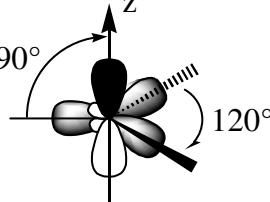
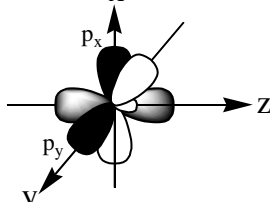
iii) L'hybridation sp dite digonale



- Même forme des O.A.H. que pour l'hybridation sp^3
- 2 O.A.H. sp sont à 180° l'une de l'autre
- O.A. p_x, p_y (inchangées) perpendiculaire à la direction des O.A.H.

→ Hybridation sp : on mélange les O.A. ns et np_z

48

sp^3	sp^2	sp
		
4 OAH sp^3	3 OAH sp^2 + 1 OA p_z	2 OAH sp + 2 OA p_x, p_y

49

III.2.e. Hybridation et géométrie moléculaire

i) Tableau des configurations électroniques de C, de N et de O dans leurs différents états d'hybridation

On construit ce tableau en tenant compte des résultats suivants :

- 1) Un **électron célibataire dans une O.A.H.** est toujours un électron σ c'est-à-dire qui formera une **liaison σ**
- 2) Une **PL dans une O.A.H.** peut donner une liaison de coordination
- 3) Un **électron célibataire dans une O.A. pure np** est toujours un électron π c'est-à-dire qui formera une **liaison π**
- 4) **pas d'électron π sans électron σ nécessaire à la liaison de base** (c'est à dire **pas de liaison π sans liaison σ**)

50

Chap. III : Approche quantique de la liaison de covalence

ii) Règles générales pour établir la géométrie des molécules à partir de la théorie de l'hybridation

Pour déterminer la géométrie d'une molécule il faut :

- 1) Établir le **schéma de Lewis de chaque atome** engagé dans la molécule.
- 2) Faire le décompte pour chaque atome du nombre :
 - d'électrons σ (liaison simple)
 - d'électrons π (liaison double et triple)
 - de PL
- 3) Faire l'**inventaire** à l'aide du tableau des configurations des **différents types d'hybridation envisageables**
- 4) Quand le tableau propose plusieurs types d'hybridation, il faut choisir celui qui correspond à la plus grande stabilité (**répulsion minimale**) en sachant que les PL sont plus répulsifs que les DL.