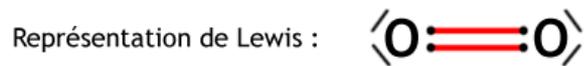
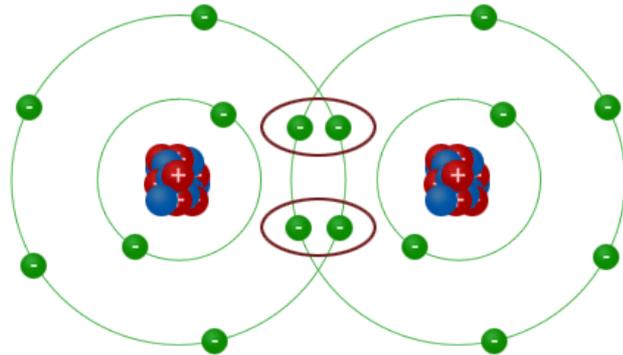


Liaisons chimiques



Pr Anissa LAHRICHI

I - Les liaisons chimiques et l'énergie électronique:

- ✓ Modèle de l'atome étudié = Atome isolé.
- ✓ A part les gaz nobles, très peu de corps sont formés d'atomes isolés.
- ✓ Assemblage de plusieurs atomes par **liaisons chimiques** = **Molécule** \Rightarrow corps

Objectifs: pourquoi et comment les atomes s'unissent par des liaisons chimiques?

I – 1) Les Molécules:



- **Condition:** l'énergie du système A – B est plus faible que l'énergie des deux atomes séparés A et B.

les électrons de valence des différents atomes mis en jeu se partageant (ou se mettent en commun, ou s'apparient) dans la molécule.

I- 2) Définitions préalables :

a) Les électrons de valence, les électrons de cœur.

Electrons de valence:

- électrons dont le nombre quantique principal n est le plus élevé ou qui appartiennent à une sous-couche en train de se remplir.
- les e- qui vont pouvoir intervenir dans des liaisons.

Electrons de cœur:

- Les autres électrons sont les électrons de cœur.

Exemple: ${}_7\text{N}$:

$1s^2$ **$2s^2 2p^3$** **5 électrons de valence.**

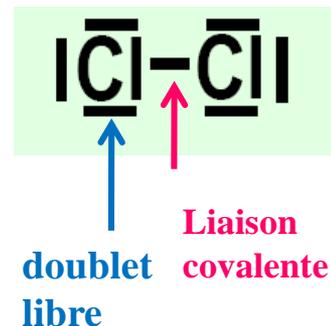
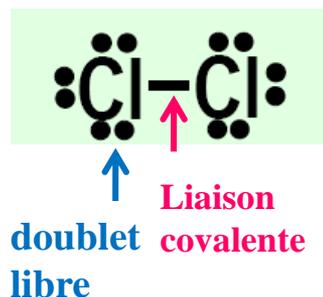
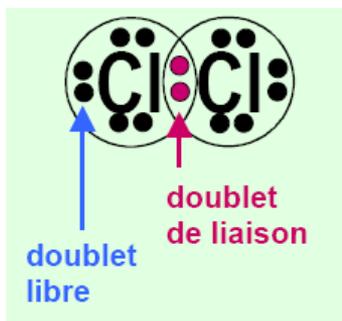
b) Modèle de LEWIS: $Z \leq 20$

Le physicien et chimiste américain *Gilbert Newton Lewis*, Vers 1916, a proposé un modèle très simple pour la liaison chimique:

Principe: Atomes s'engagent dans des liaisons chimiques pour acquérir la structure électronique du gaz rare le plus proche.

LEWIS \Rightarrow Structure de la molécule \Leftrightarrow ne représente que les électrons de valence autour du symbole de l'élément chimique.

- ✓ Une paire d'électrons est symbolisée par un **tiret**;
- ✓ un électron célibataire par un **point**;
- ✓ une case quantique vide... **non représentée**
- ✓ la liaison par deux points (:) ou simplement par une petite barre (-).



c) Schémas de Lewis des atomes : électrons de valence:

- ✓ Electrons de cœur trop retenus par le noyau de l'atome pour participer à la construction de la molécule.
- ✓ Structure électronique d'un atome est donnée par sa position dans le tableau périodique.



Prévoir le type et le nombre des liaisons chimiques possibles par un atome de sa position dans le tableau périodique.

$\dot{\text{H}}$ Hydrogène Z = 1 $1s^1 \uparrow$								$\overline{\text{He}}$ Hélium Z = 2 $1s^2 \uparrow\downarrow$
$\dot{\text{Li}}$ Lithium Z = 3 $2s^1 \uparrow$	$\overline{\text{Be}}$ Bérylium Z = 4 $2s^2 \uparrow\downarrow$	$\overline{\text{B}}\cdot$ Bore Z = 5 $2s^2 \uparrow\downarrow$ $2p^1 \uparrow \square \square$	$\cdot\overline{\text{C}}\cdot$ Carbone Z = 6 $2s^2 \uparrow\downarrow$ $2p^2 \uparrow \uparrow \square$	$\cdot\overline{\text{N}}\cdot$ Azote Z = 7 $2s^2 \uparrow\downarrow$ $2p^3 \uparrow \uparrow \uparrow$	$\cdot\overline{\text{O}}\cdot$ Oxygène Z = 8 $2s^2 \uparrow\downarrow$ $2p^4 \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$	$\cdot\overline{\text{F}}\cdot$ Fluor Z = 9 $2s^2 \uparrow\downarrow$ $2p^5 \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$	$\overline{\text{Ne}}$ Néon Z = 10 $2s^2 \uparrow\downarrow$ $2p^6 \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	
$\dot{\text{Na}}$ Sodium Z = 11 $3s^1 \uparrow$	$\overline{\text{Mg}}$ Magnésium Z = 12 $3s^2 \uparrow\downarrow$	$\overline{\text{Al}}\cdot$ Aluminium Z = 13 $3s^2 \uparrow\downarrow$ $3p^1 \uparrow \square \square$	$\cdot\overline{\text{Si}}\cdot$ Silicium Z = 14 $3s^2 \uparrow\downarrow$ $3p^2 \uparrow \uparrow \square$	$\cdot\overline{\text{P}}\cdot$ Phosphore Z = 15 $3s^2 \uparrow\downarrow$ $3p^3 \uparrow \uparrow \uparrow$	$\cdot\overline{\text{S}}\cdot$ Soufre Z = 16 $3s^2 \uparrow\downarrow$ $3p^4 \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$	$\cdot\overline{\text{Cl}}\cdot$ Chlore Z = 17 $3s^2 \uparrow\downarrow$ $3p^5 \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$	$\overline{\text{Ar}}$ Argon Z = 18 $3s^2 \uparrow\downarrow$ $3p^6 \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	

d) Les derniers niveaux d'énergie pour les premiers éléments chimiques

Période	Z	Symbole	Nom	Structure électronique	Configuration électronique	Couche de valence	Notation de Lewis	Valence
1 ^{ère}	1	H	Hydrogène	\uparrow 1s	1s ¹	1s ¹	H•	1
	2	He	Hélium	$\uparrow\downarrow$ 1s	1s ²	1s ²	He	0
2 ^{ème}	3	Li	Lithium	\uparrow 2s $\uparrow\downarrow$ 1s	1s ² 2s ¹	2s ¹	Li•	1
	4	Be	Béryllium	$\uparrow\downarrow$ 2s $\uparrow\downarrow$ 1s	1s ² 2s ²	2s ²	Be	2
	5	B	Bore	\uparrow — — 2p $\uparrow\downarrow$ 2s $\uparrow\downarrow$ 1s	1s ² 2s ² 2p ¹	2s ² 2p ¹	•B	3
	6	C	Carbone	\uparrow \uparrow — — 2p $\uparrow\downarrow$ 2s $\uparrow\downarrow$ 1s	1s ² 2s ² 2p ²	2s ² 2p ²	C• ou •C	4
	7	N	Azote	\uparrow \uparrow \uparrow 2p $\uparrow\downarrow$ 2s $\uparrow\downarrow$ 1s	1s ² 2s ² 2p ³	2s ² 2p ³	•N•	3
	8	O	Oxygène	$\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow 2p $\uparrow\downarrow$ 2s $\uparrow\downarrow$ 1s	1s ² 2s ² 2p ⁴	2s ² 2p ⁴	•O•	2
	9	F	Fluor	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow 2p $\uparrow\downarrow$ 2s $\uparrow\downarrow$ 1s	1s ² 2s ² 2p ⁵	2s ² 2p ⁵	•F•	1
	10	Ne	Néon	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ 2p $\uparrow\downarrow$ 2s $\uparrow\downarrow$ 1s	1s ² 2s ² 2p ⁶	2s ² 2p ⁶	Ne	0
3 ^{ème}	11	Na	Sodium	[Ne] + \uparrow 3s	[Ne] 3s ¹	3s ¹	Na•	1
	12	Mg	Magnésium	[Ne] + $\uparrow\downarrow$ 3s	[Ne] 3s ²	3s ²	Mg	2

e) Stabilité des atomes de gaz nobles:

Dans la nature, seuls les atomes de gaz nobles (He, Ne, Ar, Kr,) présentent une certaine inertie chimique.

✓ Gaz monoatomiques dans les conditions ordinaires de température et de pression.

✓ Particularité est liée à la configuration électronique de leur couche externe:

• **Gaz rares \Rightarrow Configuration stable \Rightarrow Huit électrons sur la couche externe:**

✓ **quatre doublets d'électrons ou un octet;** Ne, Ar, Kr.

✓ He: 2 électrons \Rightarrow **Duet**

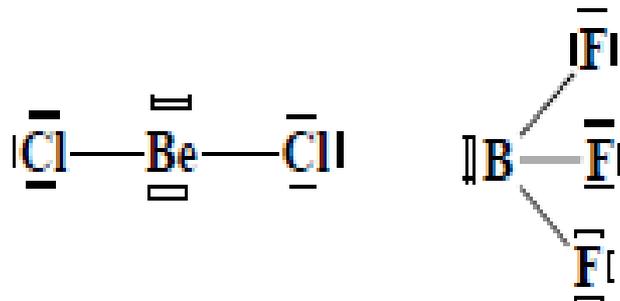
f) Règle de l'octet: Pour ns^2 et np^x ; $Z \leq 18$

- Chaque atome de la seconde ou de la troisième période du tableau périodique tend à se combiner \Rightarrow couche externe renferme $8e^-$.

\Rightarrow acquérir la configuration électronique du gaz rare le plus proche dans la classification périodique \Rightarrow **Octet.**

- Respectée pour les éléments de la deuxième colonne sauf pour **B et Be** (Présence dans la molécule des cases (orbitales) vides.

Exceptions: le béryllium Be dans $BeCl_2$ ou le bore B dans BF_3 .



g) Effets électroniques:
Polarité et électronégativité:

- ❖ Polarisation d'une liaison de covalence liée à l'électronégativité: capacité d'un atome à pouvoir attirer vers lui le doublet de la liaison.
- ❖ Polarisation des liaisons régit le sens de la réaction.
- ❖ Pauling a déterminé une échelle d'électronégativité décroissante.

$$\text{F} = 3,98 > \text{O} = 3,44 > \text{Cl, N} = 3,0 > \text{C, S} = 2,5 > \\ \text{H} = 2,2 > \text{B} = 2,04 > \text{Si} = 1,9 > \text{Mg} = 1,31 > \text{Na} = 0,93$$

I- 3) Différentes types de liaisons:

I-3-1) liaisons chimiques:

Liaison covalente pure non polaire (cas limite)

LC = mise en commun de deux électrons de deux atomes identiques.

Doublet de liaison appartient au nuage électronique formé par les deux électrons résulte d'une forte interaction entre 2 atomes neutres

⇒ paire d'e- partagée équitablement entre les 2 atomes. H_2 F_2 Cl_2

Liaison covalente polaire (cas intermédiaire)

✓ Cas intermédiaire entre la covalente pure et l'ionique, où les atomes d'une molécule hétéronucléaire, entraînent un partage inégal des électrons (petite différence des électronégativités). HCl Br

Liaison de Covalence dative (ou liaison de coordination)

Un atome fournit le doublet, le deuxième atome possédant une case quantique vide.

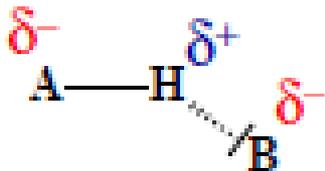
Liaison ionique (cas limite)

Formée par un transfert complet d'un ou de plusieurs électrons entre 2 atomes possédant une très grande différence d'électronégativité \Rightarrow formation d'ions de charges opposées. (ex. Na^+ et Cl^-).

Liaison métallique: Les atomes partagent des électrons entre eux.

I- 3- 2) Interactions physiques faibles:

- ✓ Liaisons van der Waals est une interaction électrique de faible intensité entre molécules.
- ✓ Liaisons hydrogène ou pont hydrogène est une force intermoléculaire impliquant un atome d'hydrogène et un atome électronégatif comme l'oxygène, l'azote ou le fluor.

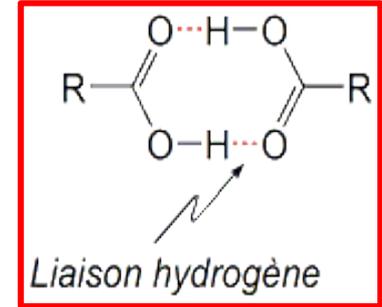
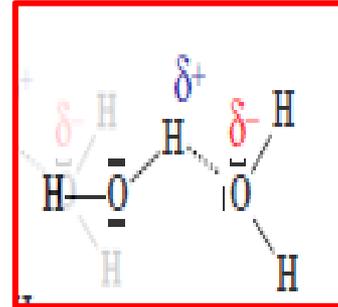
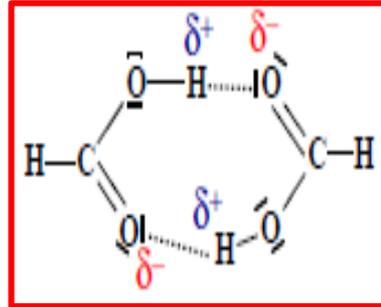
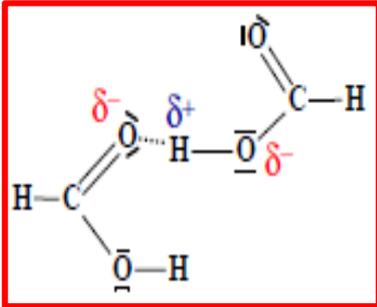


A : élément plus électronégatif que H

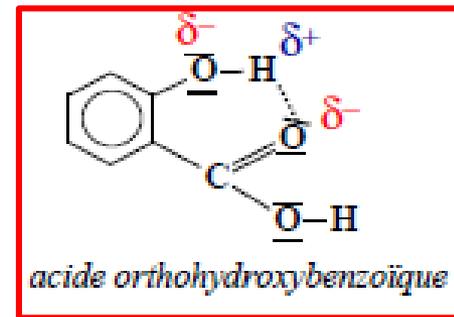
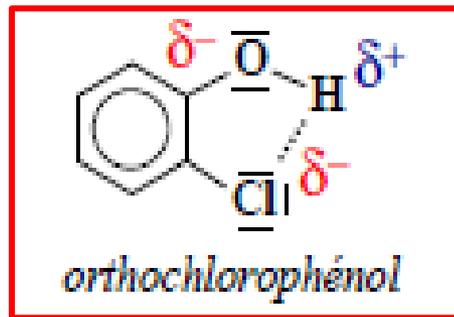
B : élément électronégatif avec un doublet libre

(halogènes ; O ; N ; etc...)

✓ Liaisons Hydrogène intermoléculaires:



✓ Liaisons Hydrogène intramoléculaires:



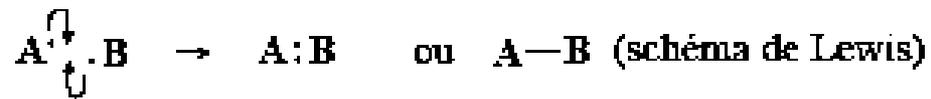
I- 4) caractéristiques des liaisons:

I- 4- 1) Liaison covalente simple: $\Delta \chi$ faible < 2

a) Liaison covalente simple:

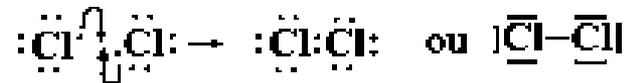
- ✓ mise en commun d'un ou de plusieurs doublets d'électrons entre deux atomes identiques ou ayant des électronégativités voisines.
- ✓ Chacun des deux atomes fournit un ou plusieurs électrons de sa couche de valence.

Exemple: H₂, Cl₂, NH₃, et HBr



Exemples.

- Formation de la molécule de dichlore Cl₂ : ${}_{17}\text{Cl} : \dots / 3s^2 3p^5 \Rightarrow 7$ électrons de valence

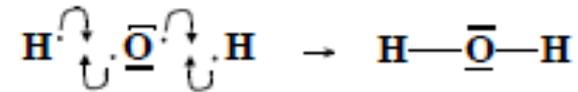


- Formation de la molécule d'ammoniac NH₃ : ${}_{7}\text{N} : \dots / 2s^2 2p^3 \Rightarrow 5$ électrons de valence



Exemple: dioxygène

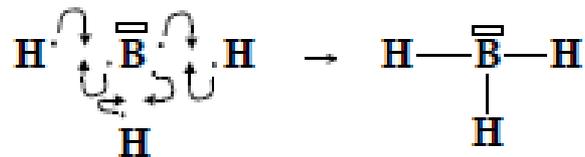
${}_8\text{O} : \dots / 2s^2 2p^4 \Rightarrow 6 \text{ électrons de valence}$



- ❑ Les doublets assurant des liaisons = doublets liants.
- ❑ Les doublets n'assurant pas de liaison = doublets non liants ou doublets libres.

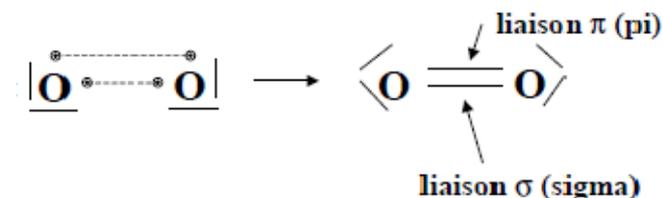
Exemple: hydrure de bore BH_3

le bore possède une orbitale restée vide: **c'est une lacune électronique.**



b) Liaison covalente multiple: double ou triple:

Exemple: le dioxygène

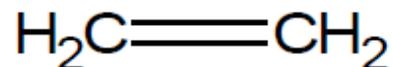


1 recouvrement axial (1 seul possible)

1 recouvrement latéral

Energies différentes.

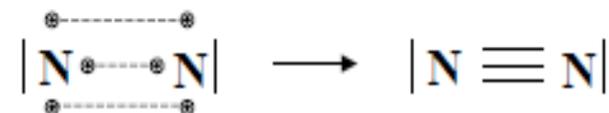
Exemples: Ethylène



1 liaison σ

1 liaison π

Exemple: le diazote



1 recouvrement axial (1 seul possible)

2 recouvrements latéraux

Exemple: Acétylène



1 liaison σ

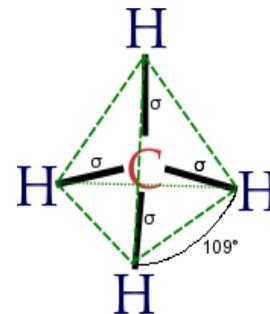
2 liaisons π

c) Cas particuliers:

En pratique certains atomes ont un comportement plus complexe (ex : ${}_6\text{C}$).

En théorie : $2s^2 2p^2$ deux électrons célibataires peuvent être impliqués dans une liaison covalente.

Dans des milliers de molécules : « $2s^1 2p^3$ » 4 électrons célibataires. Il y a «activation » de l'atome de carbone. Activation qui nécessite de l'énergie mais qui est largement compensée par la formation des liaisons.

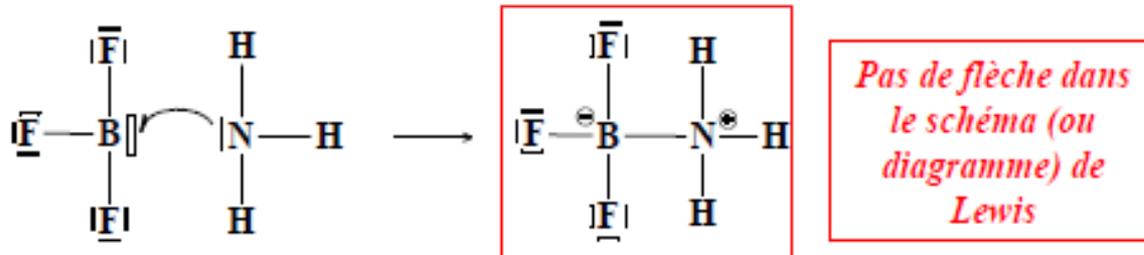


I- 4- 2) Liaison covalente dative (liaison de coordination):

Mise en commun d'électrons entre un atome B qui possède un doublet libre (non liant) de sa couche externe appelé (**le donneur**) et un autre atome A qui reçoit ce doublet dans une case quantique vide de sa couche externe (une lacune électronique) appelé (**l'accepteur**).

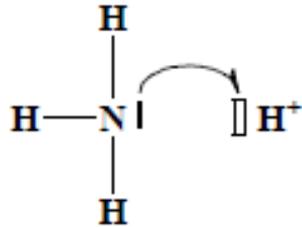


Exemple : le trifluorure de bore BF_3 et l'ammoniac NH_3 forment un composé d'addition.



Exemple:

1) NH_3



2) H^+

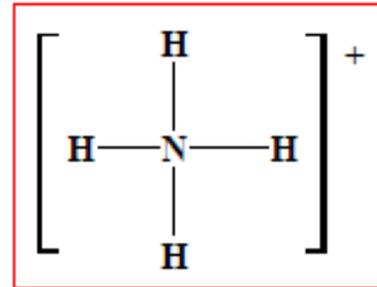


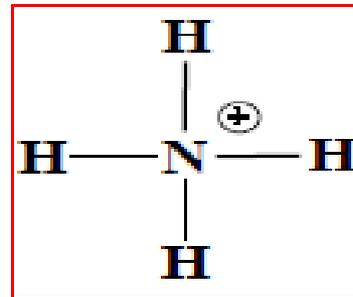
diagramme de Lewis



L'atome d'azote va donner son doublet au proton H^+

⇒ Les liaisons **N-H** sont **identiques**

Autre représentation:

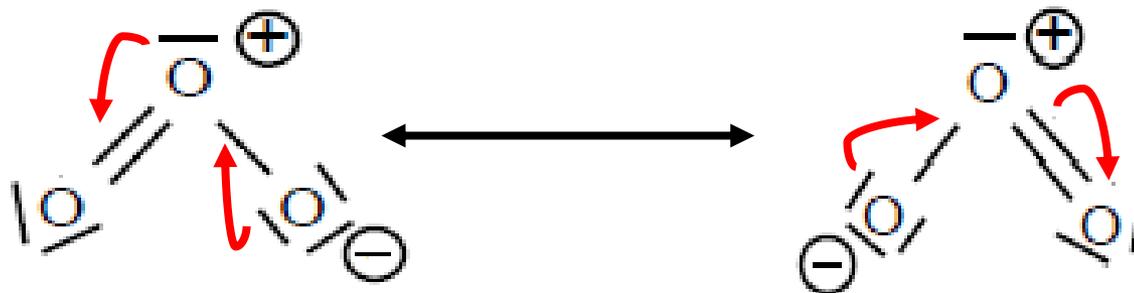


L'atome N est alors le **donneur** et H^+ l'**accepteur**

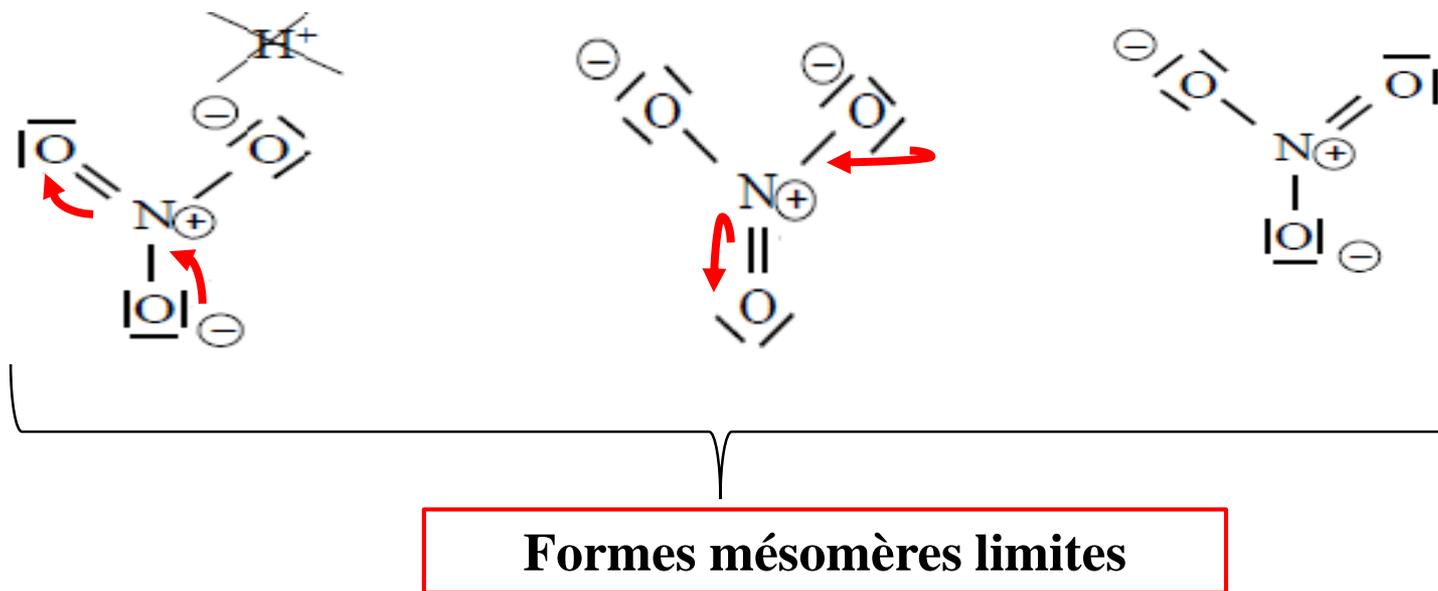
Ce type de liaison ne diffère pas de la liaison covalente ordinaire

Mésomérie:

- O_3



- NO_3^-

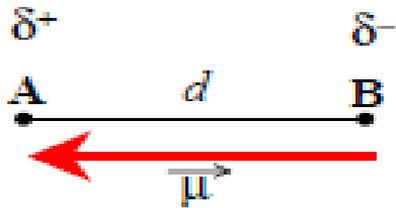


I- 4- 3) Liaison covalente polaire dans un composé A-B:

A et B ont des électronégativités différentes:

⇒ déplacement du nuage électronique vers l'élément le plus électronégatif (*par exemple B*);

⇒ apparition de charges partielles δ^+ sur A et δ^- sur B.



**Par convention, le vecteur μ est orienté de:
la charge négative vers la charge positive.**

I- 4- 4) Liaison ionique: $\Delta \chi > 2$ (χ = électronégativité)

Soient deux atomes A et B

Condition: Très forte différence d'électronégativité entre les deux atomes.

⇒ transfert total d'un ou de plusieurs électrons de l'élément le moins électronégatif vers l'élément le plus électronégatif

⇒ formation de deux ions: A et B



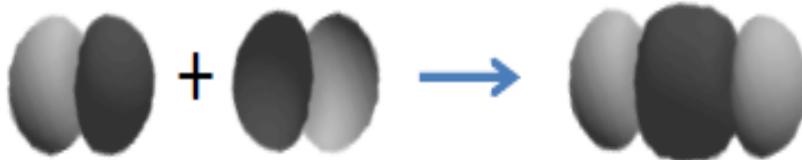
$$\chi (Cl) = 3,1 ; \quad \chi (Na) = 0,9$$

I- 4- 5) Recouvrement des orbitales:

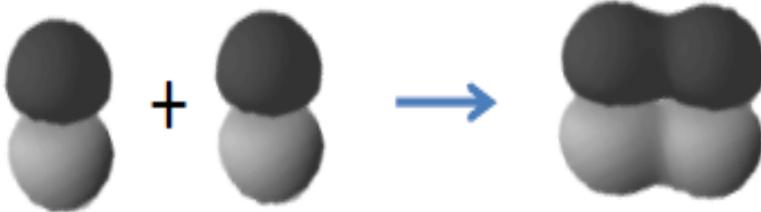
Le recouvrement de deux orbitales atomiques forme une orbitale moléculaire (OM) liante.



Recouvrement axial de deux OA s
→ OM de type sigma (σ). Ex : H-H



Recouvrement axial de deux OA p
→ OM de type sigma (σ). Ex : F-F



Recouvrement latéral de deux OA p
→ OM de type pi (π). Ex : $\text{N}\equiv\text{N}$

II- Hybridation

- ✓ Théorie d'hybridation \Rightarrow permet d'expliquer la géométrie de certaines molécules.
- ✓ Elle donne aussi les valeurs des angles que font entre elles les directions des liaisons dans une molécule polyatomique.

Il existe trois types d'hybridation : sp^3 , sp^2 et sp .

II- 1) Hybridation sp^3 dite tétragonale AX_4 :

Molécule CH_4 :

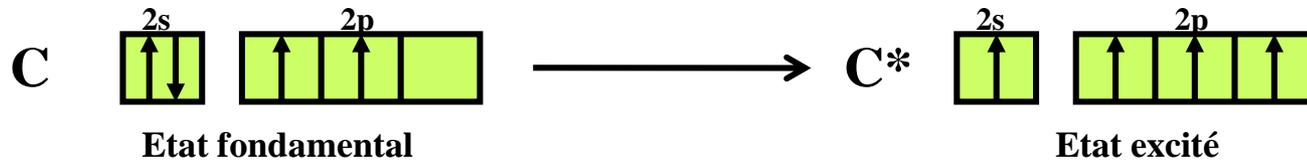
- ✓ Les quatre liaisons C-H sont identiques.
- ✓ Elles font un angle de $109^\circ 28'$.
- ✓ structure tétraédrique régulière avec le carbone au centre de polyèdre et les atomes d'hydrogène aux sommets.

Pour expliquer cette forme tétraédrique de CH_4 on procède par étape.

1^{ère} étape

Configuration du carbone à l'*état fondamental* : $1s^2 2s^2 2p^2$

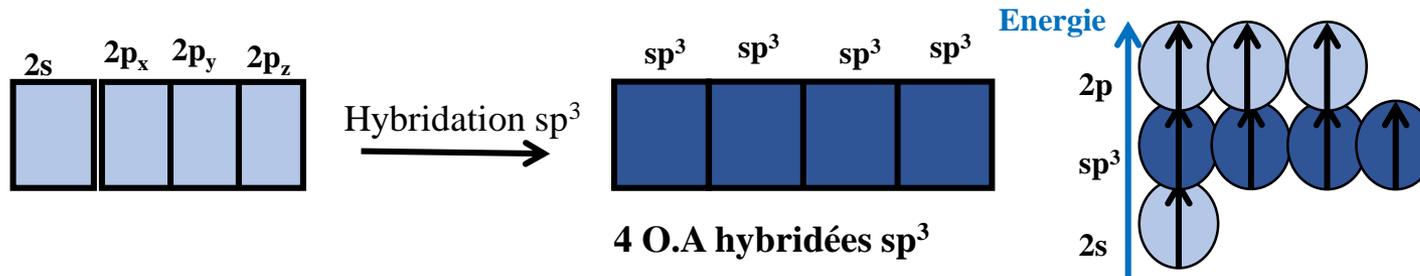
On ne considère que les électrons de valence. Le carbone possède 2 électrons célibataires donc Il ne peut former que deux liaisons.



- 2^{ème} étape

Configuration électronique du carbone à l'*état excité* : $1s^2 2s^1 2p^3$

Selon l'état excité: Le carbone présente quatre électrons célibataires. On peut donc expliquer quatre liaisons.



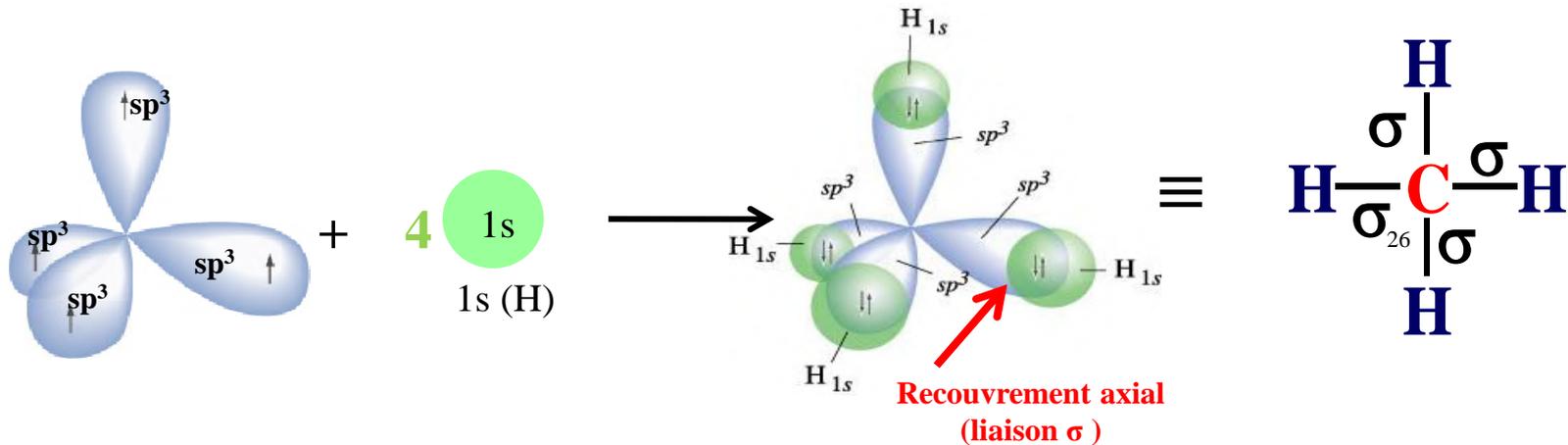
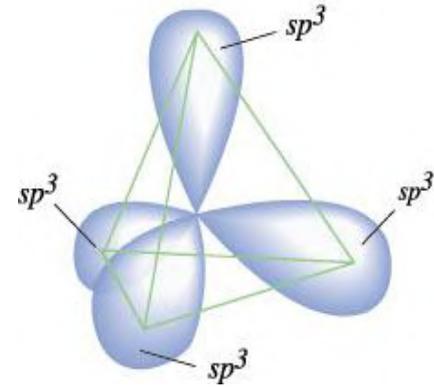
Chaque O.A. hybridée sp^3 présente 25% du caractère s et 75% du caractère p.

- **3^{ème} étape:** Orbitales hybrides sp^3 .

- Carbone: état réactionnel possède 4 O.H. équivalentes obtenues en mélangeant les orbitales atomiques de base

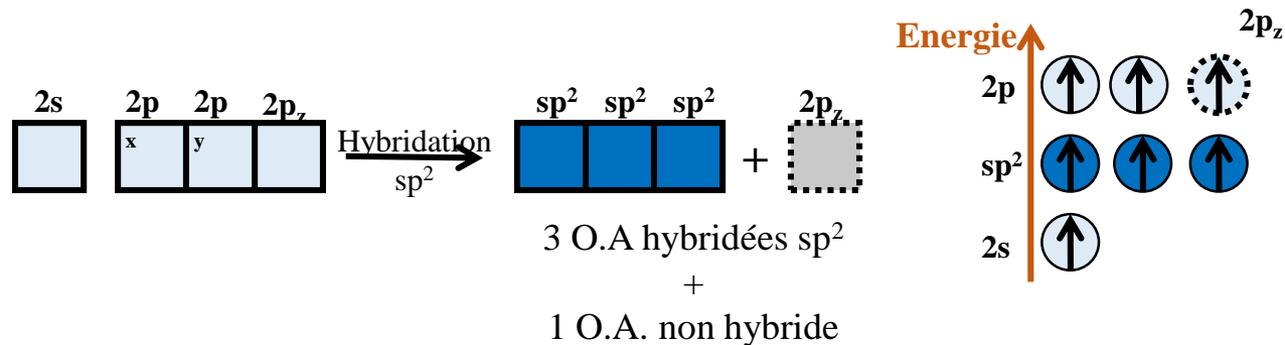


- Les 4 O.A. hybridées sp^3 sont équivalents et sont dirigées du centre au sommet d'un *tétraèdre régulier* et elles sont équivalentes.
- Une orbitale hybridée sp^3 peut se combiner avec une autre orbitale (recouvrement axial) pour donner une **liaison σ** .

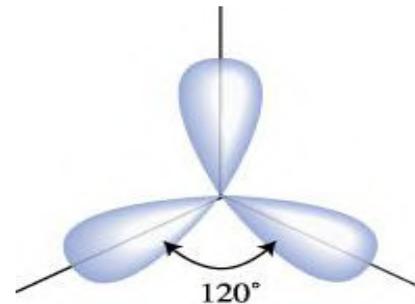
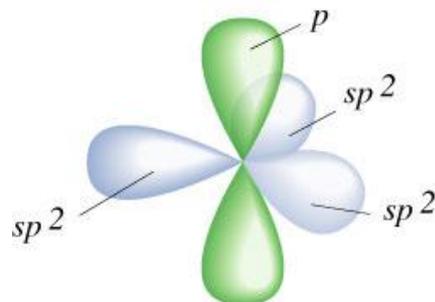


II- 3- 2) Hybridation sp^2 dite trigonale (AX_3) :

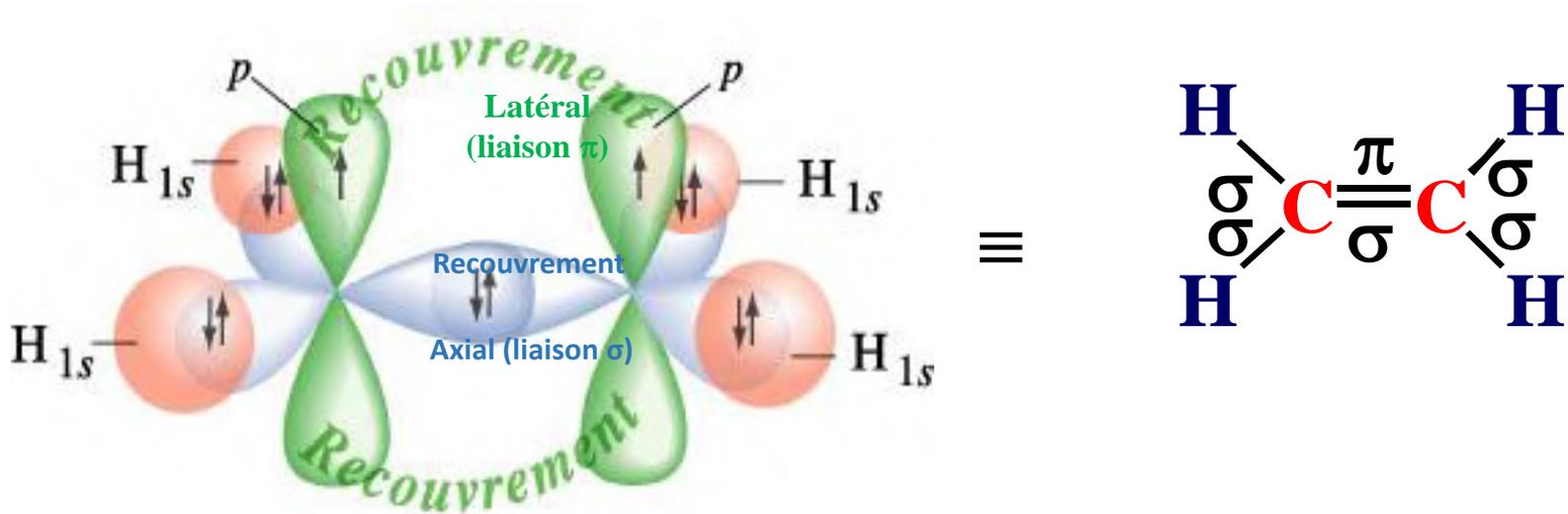
- Cette hybridation est un recouvrement entre une *O.A.* s et 2 *O.A.* p donnant lieu à trois orbitales identiques *hybridées* sp^2 , la 3^{ème} *O.A.* reste **non hybridé**. Chaque *O.A.* hybridée sp^2 présente 1/3 du caractère s et 2/3 du caractère p .



- Les trois *O.A.* hybridées sp^2 sont encore appelées *O.A.* trigonales ont une configuration plane formant un angle de 120° .



Formation de la molécule: C₂H₄

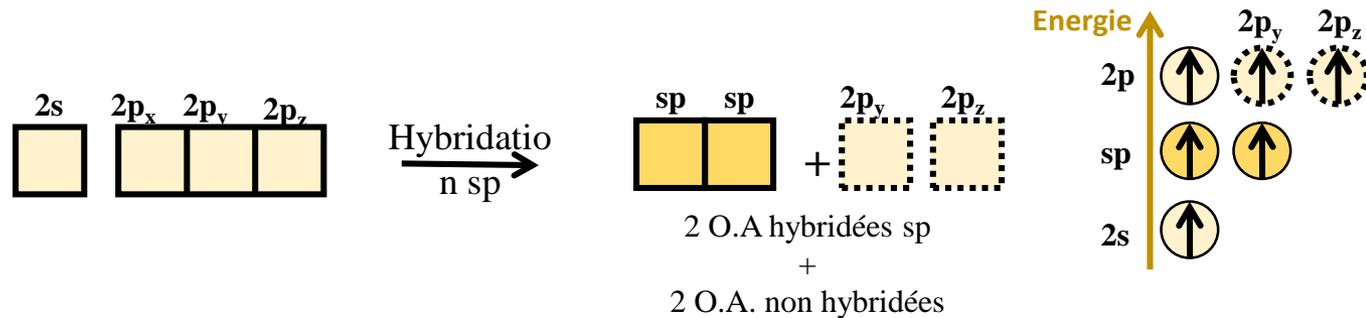


Un carbone dont l'état d'hybridation est sp² donne 2 types de liaison:

- Recouvrement axial (liaison σ).
- Recouvrement latéral (liaison π).

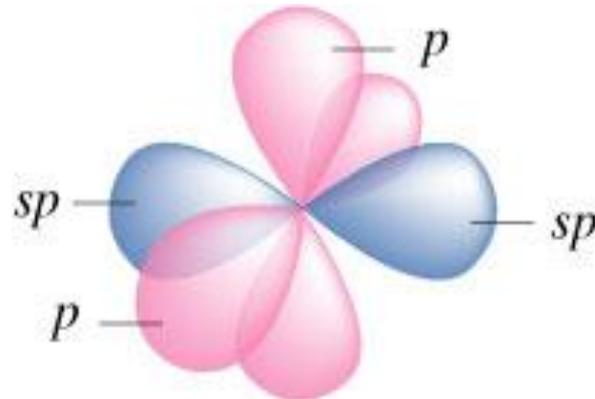
II- 3- 3) Hybridation sp dite digonale (AX_2):

- Cette hybridation est un recouvrement entre une *O.A.* s et une *O.A.* p donnant lieu à deux orbitales identiques *hybridées sp* .

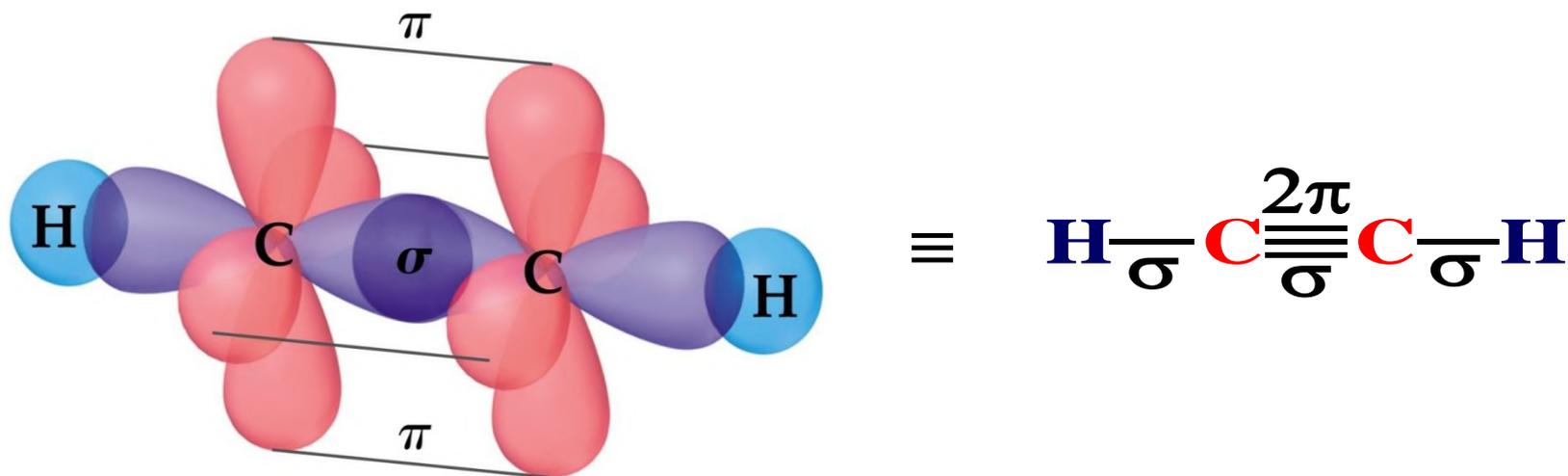


Les O.A. hybridées sp sont encore appelées O.A. diagonales.

Chaque O.A. hybridée sp présente 50% de caractère s et 50% de caractère p et l'angle entre les orbitales hybridées est de 180° .



Formation de la molécule C_2H_2



- Un carbone dont l'état d'hybridation est sp donne 3 liaisons:
 - Le Recouvrement axial donne une liaison σ .
 - Les Recouvrements latéraux donnent deux liaisons π .

III- Théorie des orbitales moléculaires:

Objectif: connaître le comportement des électrons dans les molécules

Méthode C.L.O.A.: Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques

III-1) Règles générales des diagrammes d'énergie des orbitales moléculaires.

Répartition des électrons de la molécule dans les O.M. suit les règles données pour O.A:

- ✓ O.M. se caractérise par une énergie bien définie.
- ✓ Remplissage prioritaire à partir des niveaux d'énergie les plus bas.
- ✓ sur un même niveau: remplissage du plus grand nombre possible d'orbitales 2 avec des spins antiparallèles (Règle de Hund).
- ✓ Seules O.A. de symétries comparables et dont les énergies sont voisines peuvent se combiner.
- ✓ Nombre O.M. formées = Nombre O.A. combinées.

❖ Règles C.L.A.O

1) O.M. = combinaison linéaire O.A:

- d'énergies voisines ($\Delta E < 12 \text{ eV}$)
- de symétries compatibles (recouvrement non nul)

2) Combinaison de n O.A. donne n O.M.

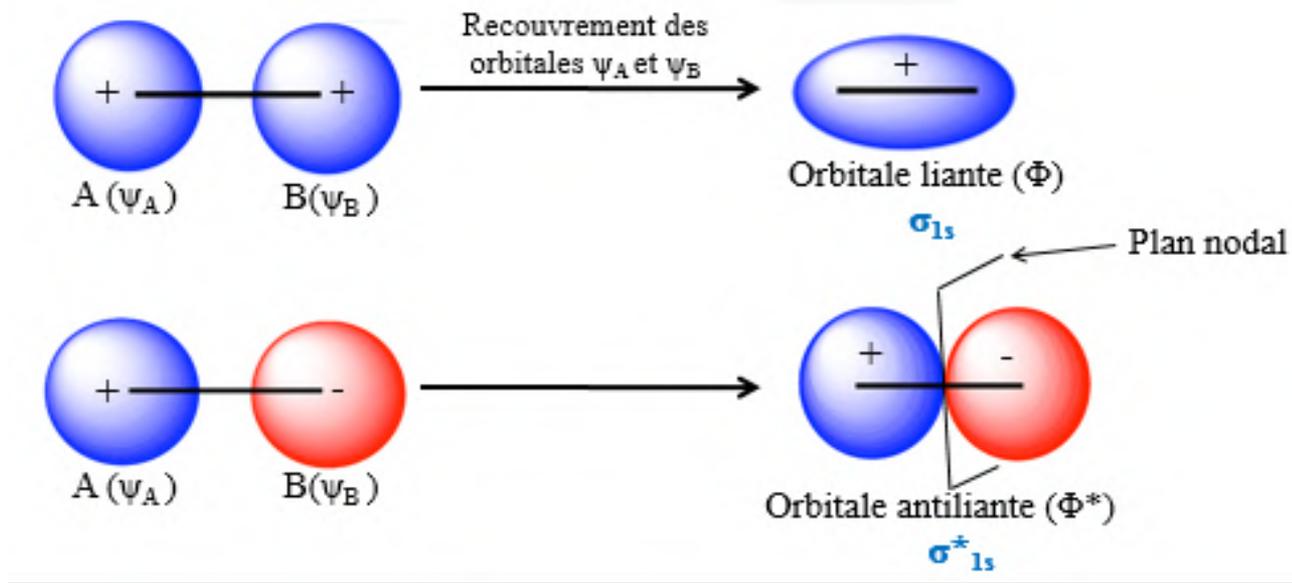
3) Types d' O.M. :

- ✓ O.M. liantes
- ✓ O.M. antiliantes

4) Nombre des électrons dans les O.M. est égal au nombre des électrons dans les O.A.

III- 1- 1) Combinaison des orbitales 1s dans H₂

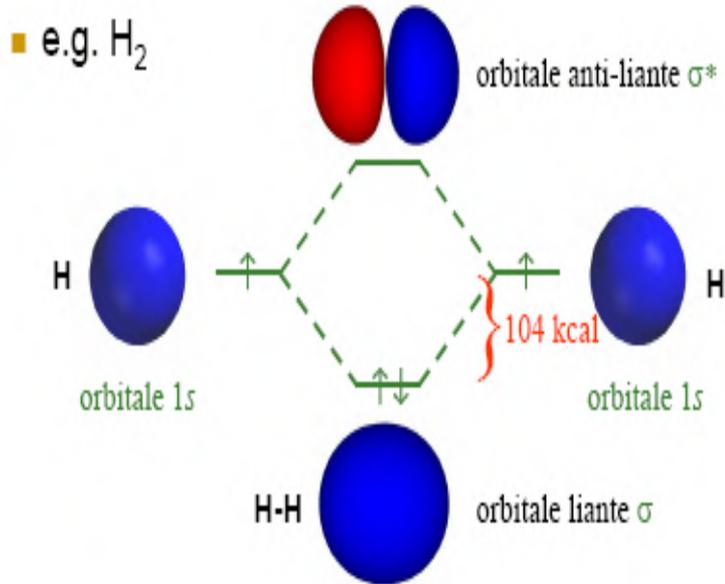
L'orbitale s est de symétrie sphérique: sa valeur en un point ne dépend que de la distance de ce point au noyau.



$1s(H_A) + 1s(H_B) \sigma_s$: recouvrement axial (σ) LIANT (fusion des lobes)

$1s(H_A) - 1s(H_B) \sigma^*_s$: recouvrement axial (σ^*) ANTILIAN (pas de fusion des lobes)

III- 1- 2) Diagramme des orbitales moléculaires de H₂.



σ_s : orbitale moléculaire liante
 σ_s^* : orbitale moléculaire antiliante

• Configuration électronique de H₂ : $\sigma_s^2, \sigma_s^{*0}$

• Indice de liaison N_l

$N_l = 1/2$ (nb e⁻ OM liantes – nb e⁻ OM antiliantes)

$N_l = 1/2$ (n – n*) = $1/2$ (2 – 0) = 1

1 seule liaison

Diagramme d'énergie des O.M.

• 2 O.A. ⇒ 2 O.M.

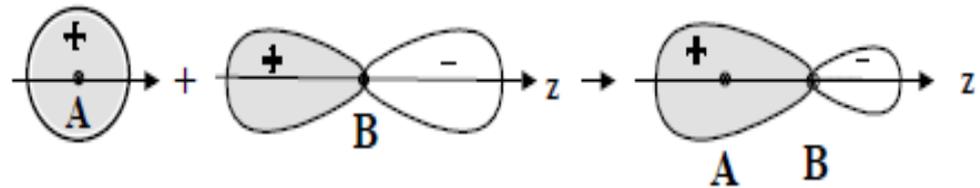
• Nombre des e⁻ dans les O.M. = nombre des e⁻ dans les O.A. = 2

• Les règles de Klechkowski, Hund et Pauli s'appliquent.

III- 2) Combinaison des orbitales s et p:

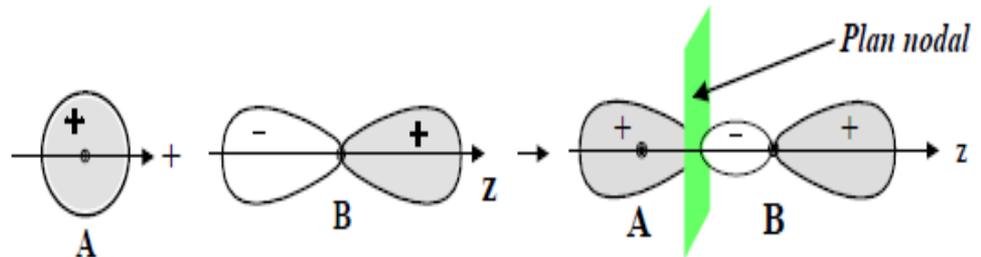
III- 2- 1) Recouvrement axial d'une orbitale s d'un atome A et d'une orbitale pz d'un atome B

✓ Recouvrement axial liant:



$s_{(A)} - p_{z(B)} \rightarrow \sigma_{sp}$: recouvrement liant (fusion des 2 lobes)

✓ Recouvrement axial antiliant

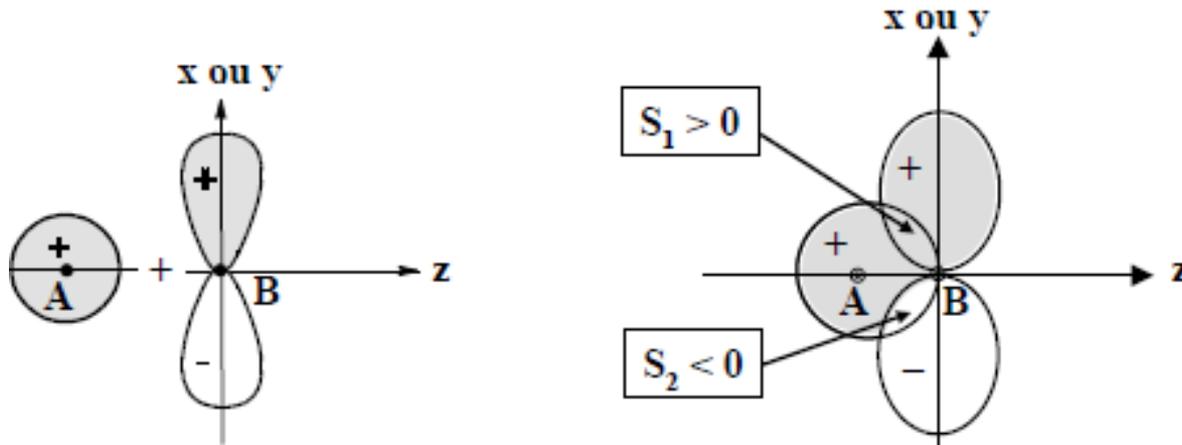


$s(A) + p_z(B) \rightarrow \sigma^*_{sp}$: recouvrement antiliant

III- 2- 2) Recouvrement entre une orbitale s et une p_x ou p_y

$s(A) + p_{x,y}(B) \rightarrow$ rien (pas de recouvrement)

les symétries des O.A. ne sont pas compatibles



L'intégrale de recouvrement : $S = S_1 + S_2 = 0$

\Rightarrow recouvrement NUL (non liant)

III- 2- 3) Applicatio: Cas du fluorure d'hydrogène HF

a) Données : $E_{1s}(\text{H}) = -13,6 \text{ eV}$; $E_{2s}(\text{F}) = -43 \text{ eV}$; $E_{2p}(\text{F}) = -20 \text{ eV}$

b) Combinaisons linéaires des O.A. :

- pas de combinaison linéaire entre $1s(\text{H})$ et $2s(\text{F})$, car $\Delta E > 12 \text{ eV}$
- pas de combinaison entre $1s(\text{H})$ et $2p_x$ ou $2p_y(\text{F})$, car le recouvrement est nul ($S = 0$)
- combinaison linéaire entre $1s(\text{H})$ et $2p_z(\text{F})$
 - $\Delta E = 6,4 \text{ eV}$
 - recouvrement axial non nul (recouvrement possible)

c) Le nombre des O.M. = le nombre des O.A. = 2

$1s(\text{H}) + 2p_z(\text{F}) \rightarrow \sigma_{sp}^*$: recouvrement antiliant

$1s(\text{H}) - 2p_z(\text{F}) \rightarrow \sigma_{sp}$: recouvrement liant

d) Forme des O.M. σ_{sp} et s_{sp}^*

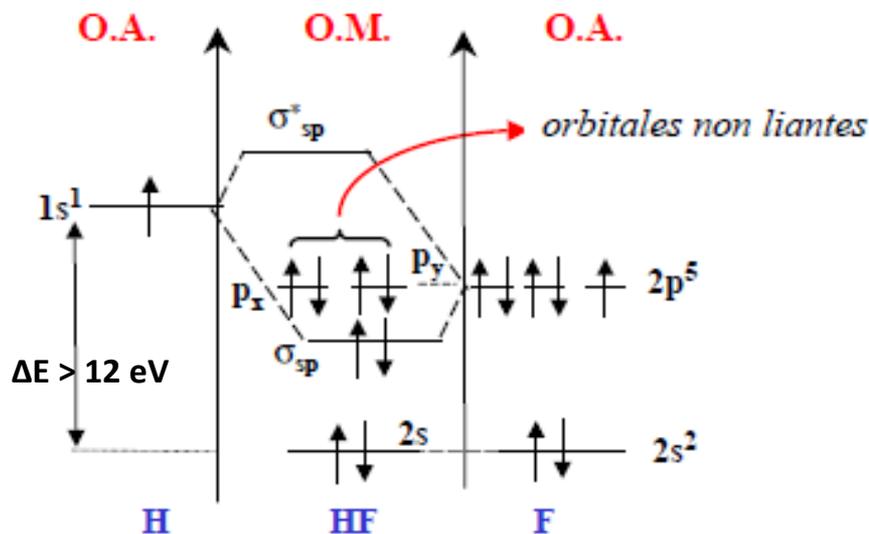
e) Diagramme d'énergie des O.M. de HF

Données en eV :

$$E_{1s}(\text{H}) = -13,6; E_{2s}(\text{F}) = -43; E_{2p}(\text{F}) = -20$$



Pas de combinaison linéaire entre $1s(\text{H})$ et $2s(\text{F})$ car $\Delta E > 12 \text{ eV}$



Configuration électronique: ... /
 $2s^2, \sigma_{sp}^2, (p_x^2, p_y^2), s^{*0}_{sp}$

$$\text{Indice de liaison } N_l = \frac{2-0}{2} = 1$$

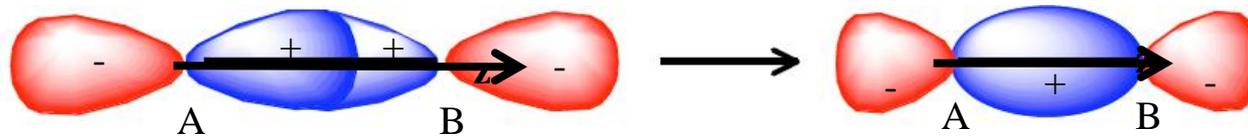
Liaison H-F polarisée: électrons liants plus proches de F que de H

$$\begin{matrix} +\delta & -\delta \\ \mathbf{H} & - \mathbf{F} \end{matrix} \quad \delta = 0,45$$

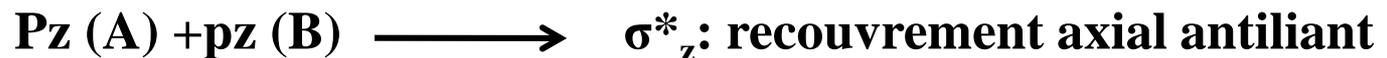
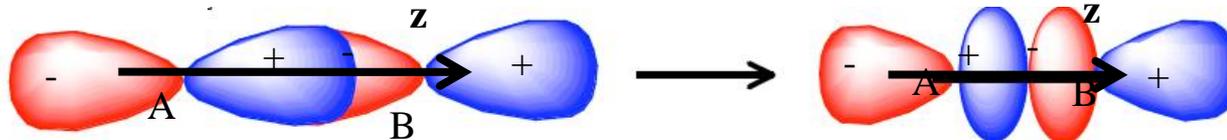
⇒ liaison covalente polaire.

III- 3) Recouvrement axial de deux orbitales p_z appartenant à deux atomes différents:

- Recouvrement axial liant

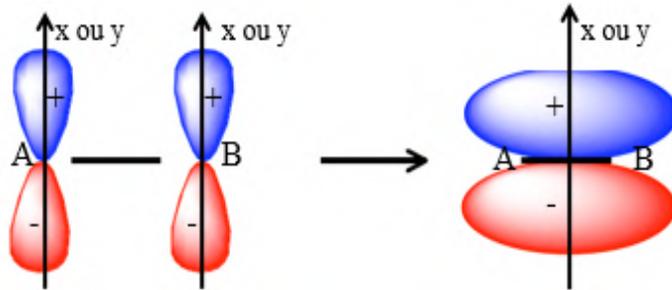


- Recouvrement axial antiliant



III- 4) Recouvrement latéral de deux orbitales p_x ou p_y appartenant à deux atomes différents

- Recouvrement latéral liant entre 2 orbitales parallèles.

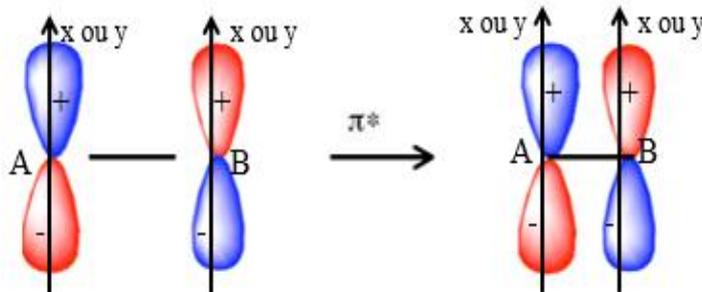


Recouvrement latéral (π) LIANT
(fusion de 2 fois 2 lobes)

π_x et π_y ont la même énergie



- Recouvrement latéral antiliant entre 2 orbitales parallèles.



Recouvrement latéral (π^*)
ANTILIANT

π^*_x et π^*_y ont la même énergie



III- 5) Diagramme énergétique des orbitale moléculaire (molécule diatomique homonucléaires):

III- 5- 1) Diagramme énergétique des O.M. sans interaction s-p:

- ✓ *la différence entre les niveaux d'énergie 2s et 2p, est grande. Le niveau d'énergie de l'O.M. σ_z (σ_p) se trouve plus bas que celui des deux O.M π_x et π_y .*
- ✓ Seules les O.A. de valence interviennent dans la formation de la liaison chimique: $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$
- ✓ Ce diagramme énergétique est valable pour les molécules de **type A_2 dont $Z_A > 7$.**
- ✓ **Ordre énergétique croissant: Le remplissage des O.M selon règles de stabilité, de Hund et de Pauli.**



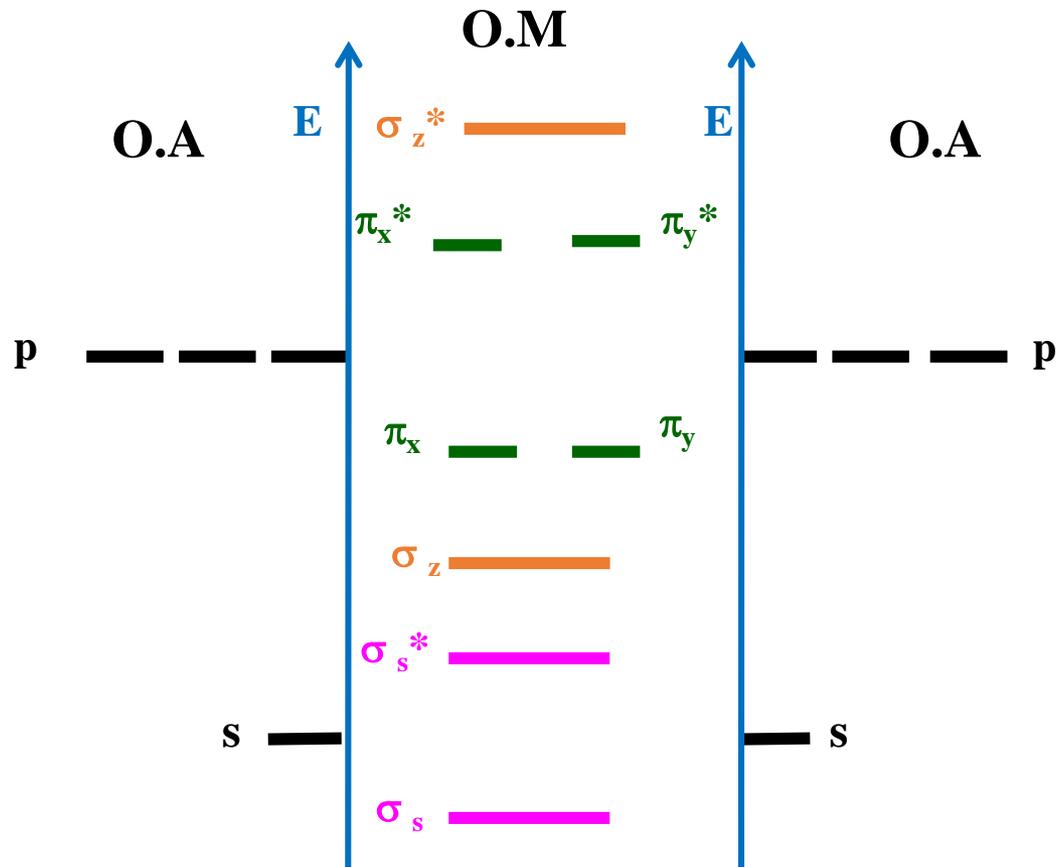


Diagramme énergétique des O.M. sans interaction s-p

III- 5- 2) Diagramme énergétique des O.M. avec interaction s-p

- ✓ la différence entre les niveaux d'énergie 2s et 2p, est faible
⇒ d'interaction s-p.
- ✓ L'ordre énergétique des orbitales moléculaires (O.M) n'est plus le même.

Inversion de l'ordre $\sigma_2 ; (\pi , \pi)$  $(\pi , \pi) ; \sigma_2$

- ✓ Valable pour les molécules de type A_2 dont $Z_A \leq 7$.
- ✓ L'ordre énergétique croissant des O.M est le suivant:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_x \pi_y \text{ (ou } \pi_{2p} \pi_{2p}) < \sigma_{2p} < \pi_x^* \pi_y^* \text{ (ou } \pi_{2p}^* \pi_{2p}^*) < \sigma_{2p}^*$$

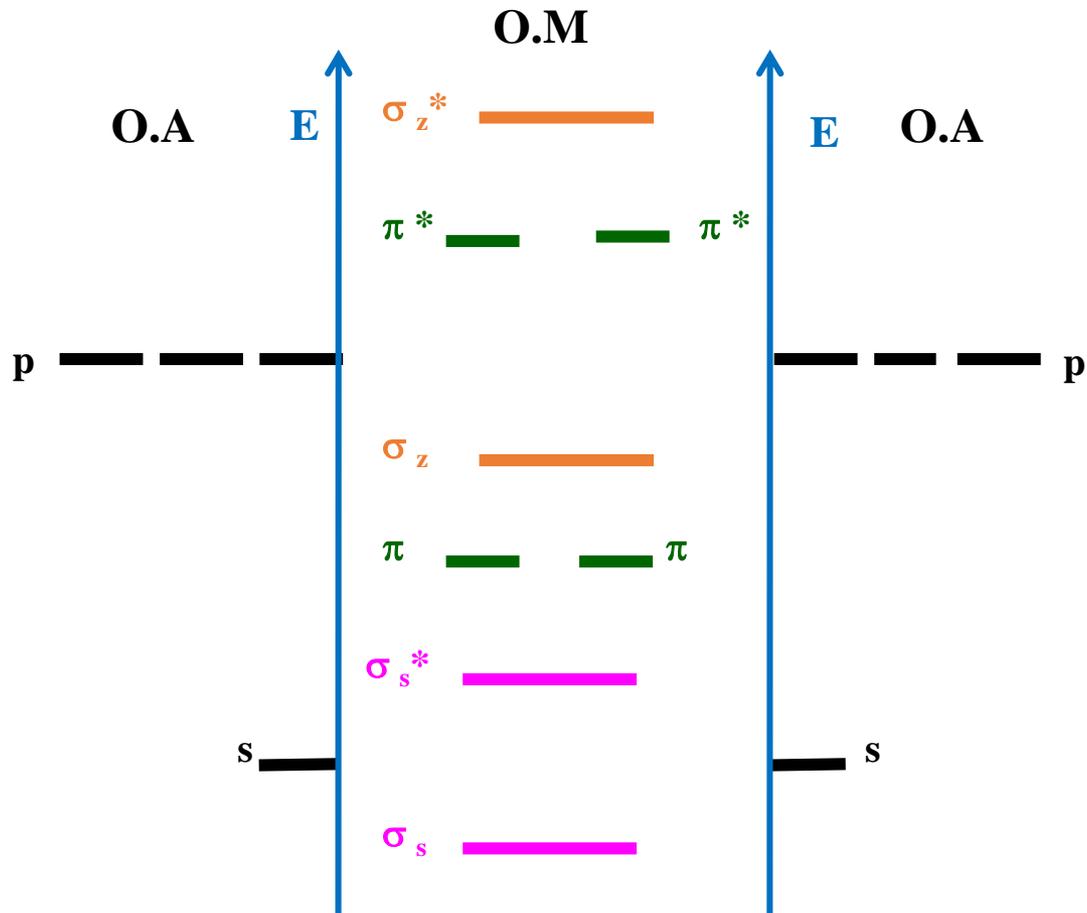


Diagramme énergétique des O.M. avec interaction s-p

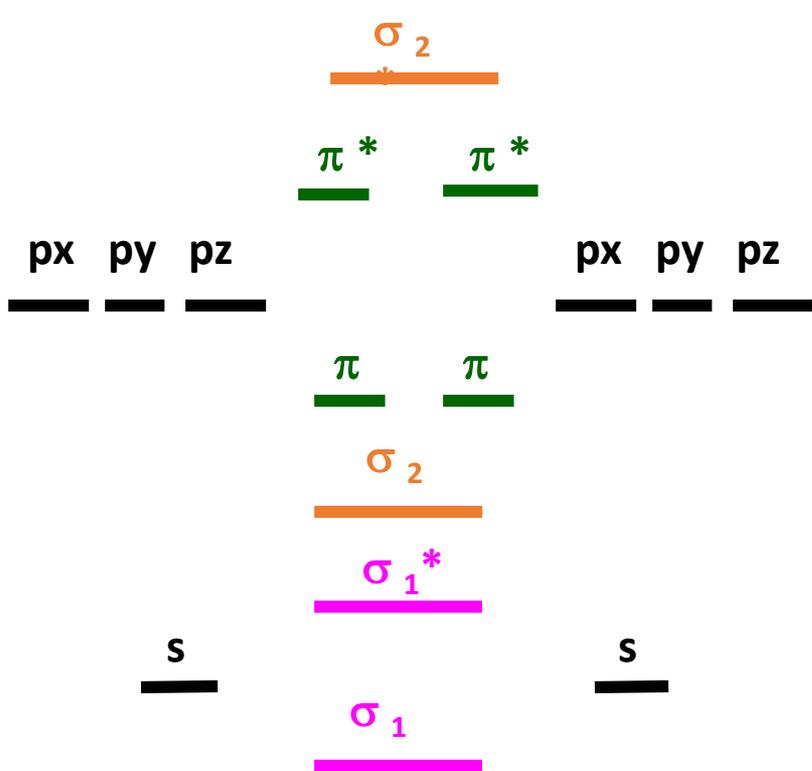


Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires sans interactions sp
 O_2 , F_2 et Ne_2

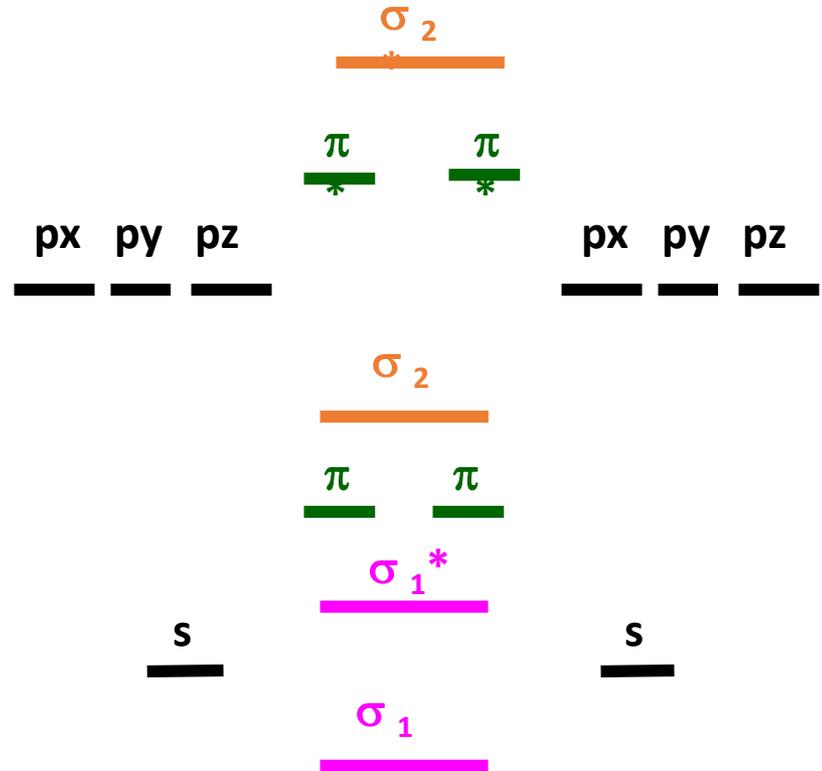


Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires avec interactions sp
 B_2 , C_2 et N_2

III- 5- 3) Diamagnétisme et paramagnétisme

Les électrons se comportent comme de petits aimants et selon leur arrangement vont conférer des propriétés magnétiques différentes à la matière.

a) DIAMAGNETISME

Si tous les électrons d'une molécules sont associés **par paires** (appariés) les moments magnétiques des électrons s'annulent deux à deux.

⇒ La substance ne possède alors pas de moment magnétique permanent.

En présence d'un champs magnétique extérieur ce type de substance est **repoussé par les pôles de l'aimant.**

b) PARAMAGNETISME

Les molécules possédant des électrons célibataires (non appariés) possèdent un moment magnétique non nul.

En présence d'un champ magnétique extérieur elle seront attirées par les pôles de l'aimant.

L'unité couramment employée pour exprimer le moment magnétique est le Magnéton de Bohr m_B

III- 6) Applications:

III- 6- 1) Dioxygène: O₂

a) On s'intéresse uniquement aux O.A. de valence des deux atomes OA et OB (ici 2s et 2p).

b) Données: $E_{2s}(O) = - 34 \text{ eV}$; $E_{2p}(O) = - 17 \text{ eV}$

c) Pas de combinaison linéaire entre 2s(OA) et 2pz(OB), car $\Delta E > 12 \text{ eV}$

d) Le nombre des O.M. = le nombre des O.A. = 8

- $2s(O_A) \pm 2s(O_B) \rightarrow \sigma_s \text{ et } \sigma_s^*$
- $2p_x(O_A) \pm 2p_x(O_B) \rightarrow \pi_x \text{ et } \pi_x^*$
- $2p_y(O_A) \pm 2p_y(O_B) \rightarrow \pi_y \text{ et } \pi_y^*$
- $2p_z(O_A) \pm 2p_z(O_B) \rightarrow \sigma_z \text{ et } \sigma_z^*$

e) Forme des orbitales moléculaires :

$\sigma_s \text{ et } \sigma_s^* \Rightarrow$ comme dans H₂

$(\pi_x \text{ et } \pi_y) \text{ et } (\pi_x^* \text{ et } \pi_y^*) \Rightarrow$ Recouvrement latéral liant et antiliant

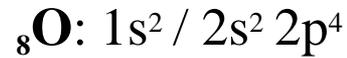
$\sigma_z \text{ et } \sigma_z^* \Rightarrow$ Recouvrement axial liant et antiliant

f) Ordre énergétique :

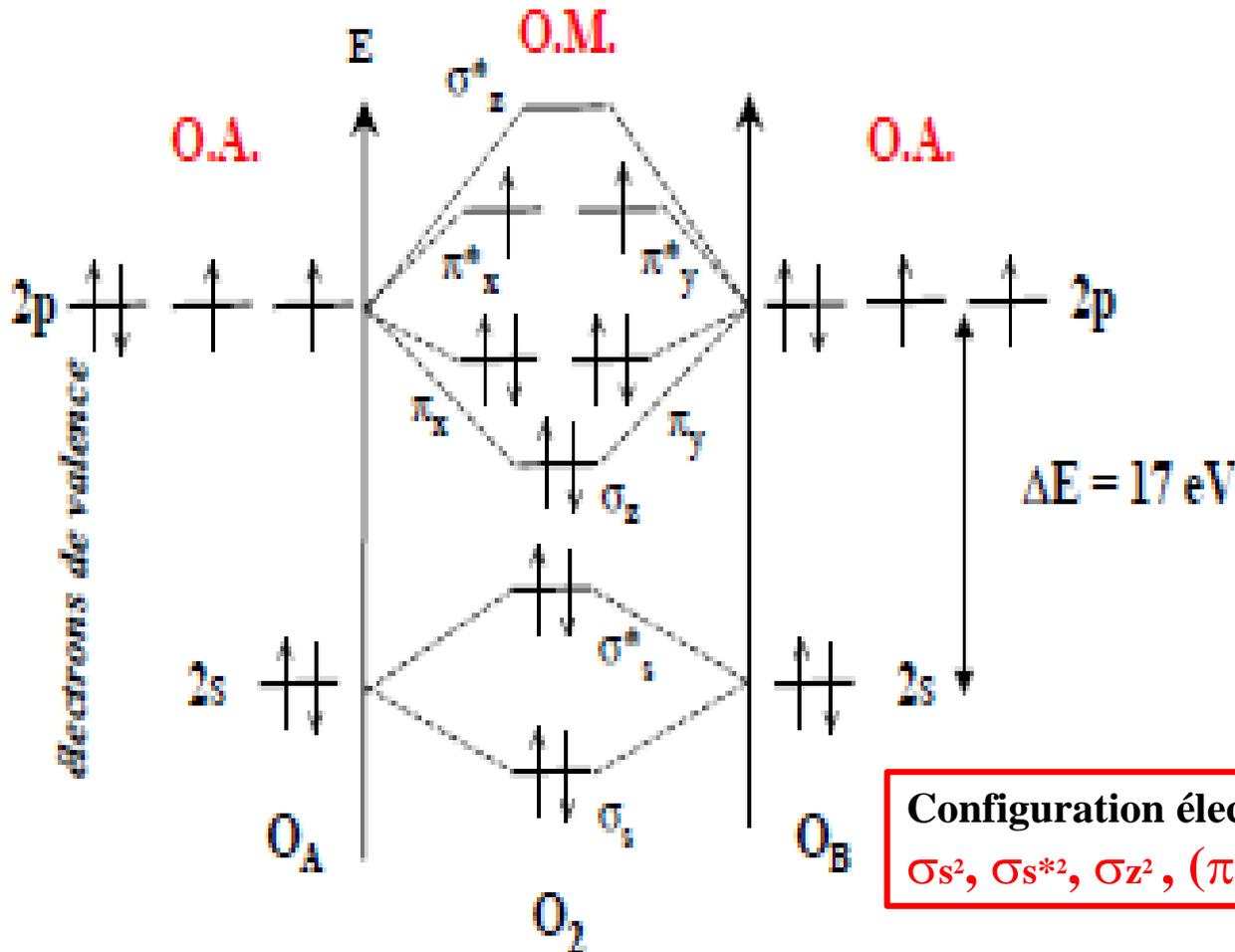
$$\sigma_s < \sigma_s^* < \sigma_z < \pi_x = \pi_y < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^*$$

f) Diagramme d'énergie des O.M. de O₂:

Cas $\Delta E_{(2s/2p)} > 12 \text{ eV}$

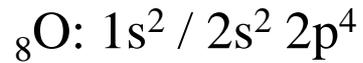


$\Delta E_{(2s/2p)} > 12 \text{ eV}$: pas de recouvrement entre 2s et 2p_z
 $\Rightarrow E(\sigma_z) < E(\pi_x, \pi_y)$

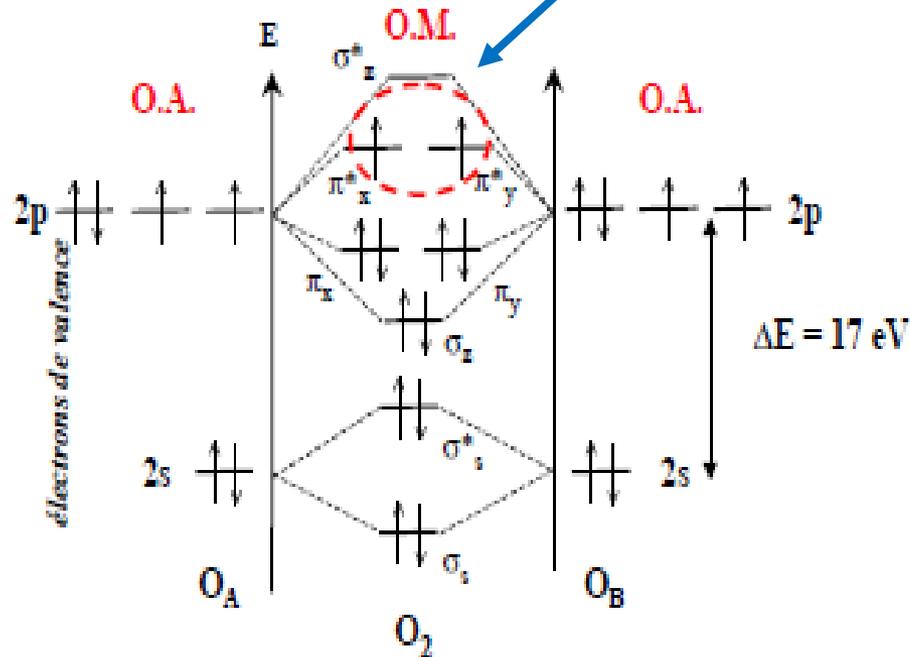


Configuration électronique de la molécule O₂ :
 $\sigma_s^2, \sigma_s^{*2}, \sigma_z^2, (\pi_x^2, \pi_y^2), (\pi_x^{*1}, \pi_y^{*1}), \sigma_z^{*0}$

Paramagnétisme: O₂



Molécule paramagnétique :
présence d'électrons célibataires



Configuration électronique de la molécule O₂ :



Indice ou ordre de liaison:

$$N_l = \frac{\text{nb électrons O.M.liantes} - \text{nb électrons O.M.antiliantes}}{2}$$

Dans O_2 l'indice de liaison est: $N_l = (8 - 4)/2$

$$N_l = 2$$

Lorsque l'indice de liaison N_l augmente:

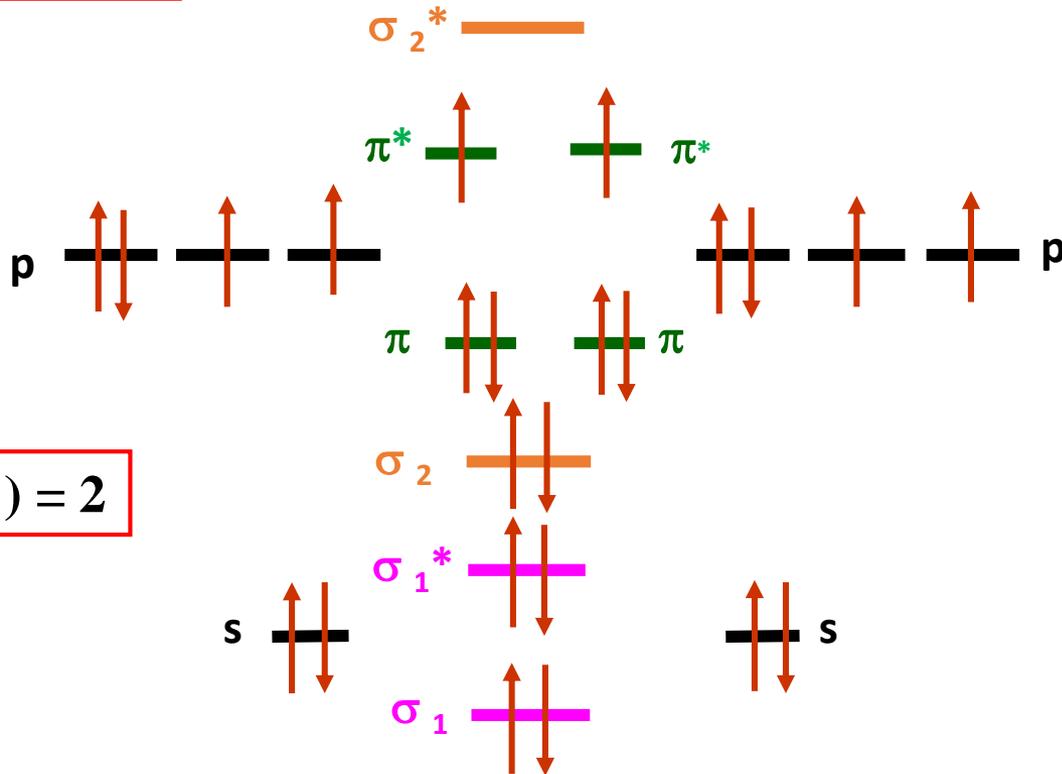
⇒ 1 - l'énergie de dissociation E_{diss} de la liaison augmente

⇒ 2 - la distance interatomique (longueur de liaison) diminue

Molécule	N_l	E_{diss} ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Longueur de liaison (Å)
F_2	1	153	1,41
O_2	2	494	1,21
O_2^+	2,5	652	1,12
N_2^+	2,5	853	1,12
N_2	3	945	1,10

Vérification expérimentale de la MOLECULE O₂

Sans interactions sp



$$n_1 = 1 / 2 (8 - 4) = 2$$

2 e- célibataires: PARAMAGNETIQUE

En présence de champ magnétique

⇒ attirées par les pôles de l'aimant.

Cela est bien vérifié expérimentalement

III- 6- 2) Diazote: N₂

a) On s'intéresse uniquement aux O.A. de valence (2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z) de 2 atomes d'azote.

b) Données : E_{2s}(N) = - 26 eV ; E_{2p}(N) = - 15 eV. Comme la différence d'énergie ΔE entre E_{2s} et E_{2pz} est inférieure à 12 eV, on doit aussi envisager les C.L.O.A. entre les orbitales 2s et 2pz.

c) Le nombre des O.M. = le nombre des O.A. = 8

- $2p_x(N_A) \pm 2p_x(N_B) \rightarrow \pi_x \text{ et } \pi_x^*$
- $2p_y(N_A) \pm 2p_y(N_B) \rightarrow \pi_y \text{ et } \pi_y^*$
- $2s(N_A) \pm 2s(N_B) \pm 2p_z(N_A) \pm 2p_z(N_B) \rightarrow \sigma_s, \sigma_s^*, \sigma_z \text{ et } \sigma_z^*$

d) L'expérience montre que l'énergie des O.M. suit l'ordre :

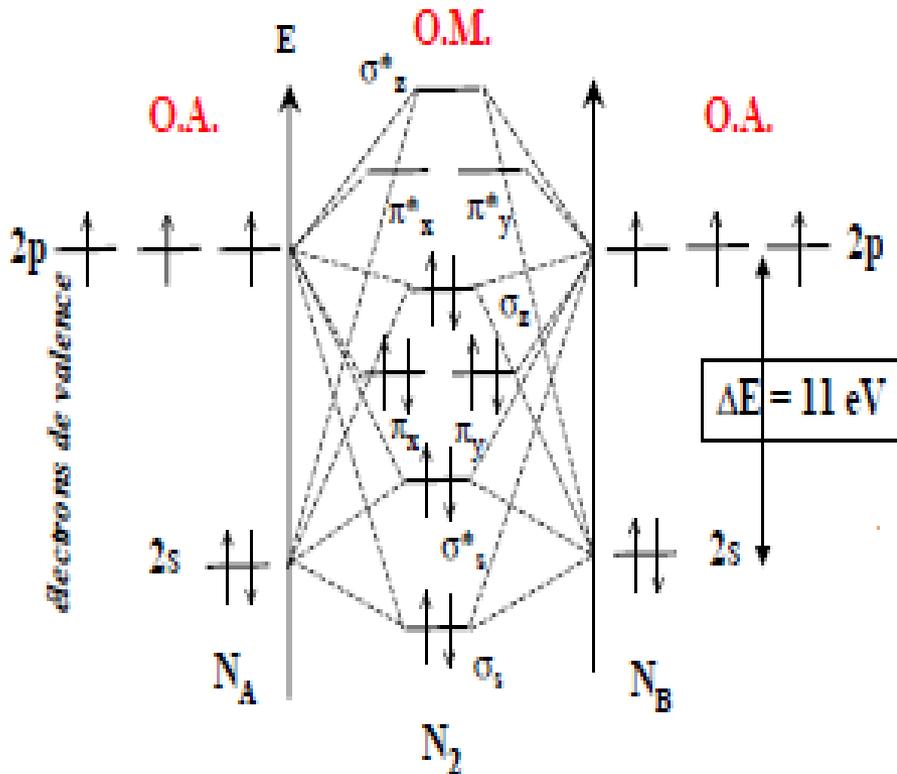
$$\sigma_s < \sigma_s^* < \pi_x = \pi_y < \sigma_z < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^*$$

e) Diagramme d'énergie des O.M. de N₂.

Azote: Z = 7 : 1s₂ / 2s₂ 2p₃

Données :

E_{2s}(N) = - 26 eV ; E_{2p}(N) = - 15 eV



$\Delta E_{(2p/2s)} = 11 \text{ eV}$

\Rightarrow recouvrement entre 2s et 2p_z

$\Rightarrow E(\pi_x, \pi_y) < E(\sigma_z)$

Configuration : $\sigma_g^2, \sigma_g^{*2}, (\pi_x^2, \pi_y^2), \sigma_z^2$

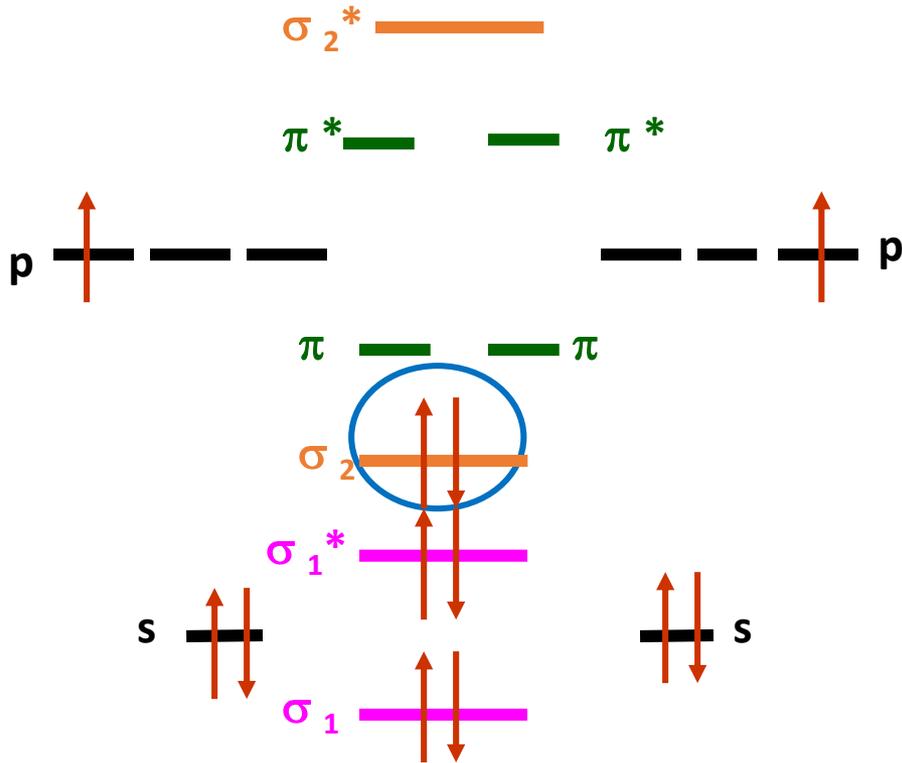
Dans N₂ : indice de liaison : $N_l = \frac{8-2}{2} = 3$

Représentation de Lewis : |N = N|

1 liaison σ_z axiale, 2 liaisons π latérales

Les 4 orbitales de type σ proviennent des combinaisons linéaires des 4 orbitales atomiques 2s(N_A), 2s(N_B), 2p_z(N_A) et 2p_z(N_B)

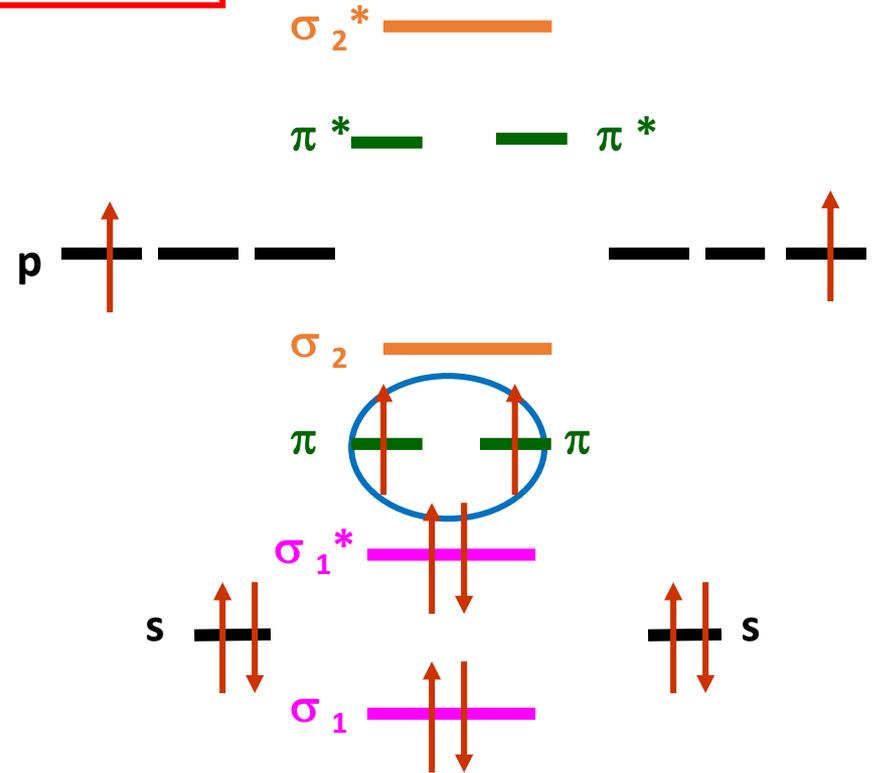
MOLECULE B₂



Application à la Molécule B₂
(supposée sans interactions sp)

DIAMAGNETIQUE

$$n_l = 1/2 (4 - 2) = 1$$



Application à la molécule B₂
(supposée avec interactions sp)

PARAMAGNETIQUE

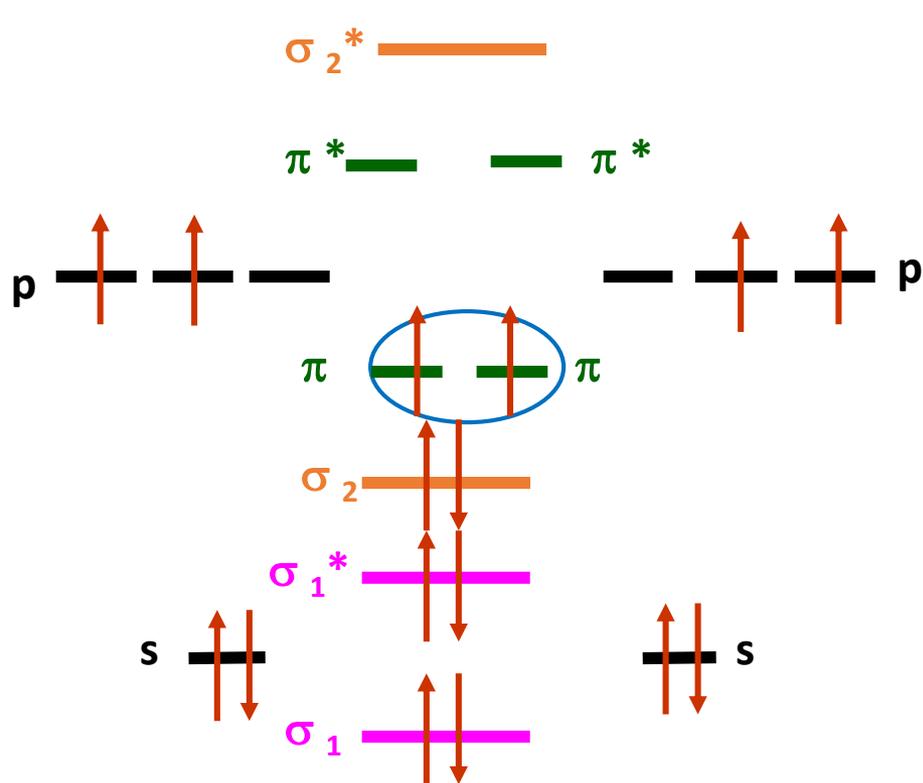
$$n_l = 1/2 (4 - 2) = 1$$

$$\text{Indice de liaison} : n_1 = 1 / 2 (4 - 2) = 1$$

- Expérimentalement, on constate que la molécule est paramagnétique donc possède 2 électrons célibataires.
- Si les interactions mixtes sp n'étaient pas présentes, la molécule aurait été diamagnétique (pas d'électrons célibataires).

⇒ Il y a donc bien des interactions mixtes de type sp.

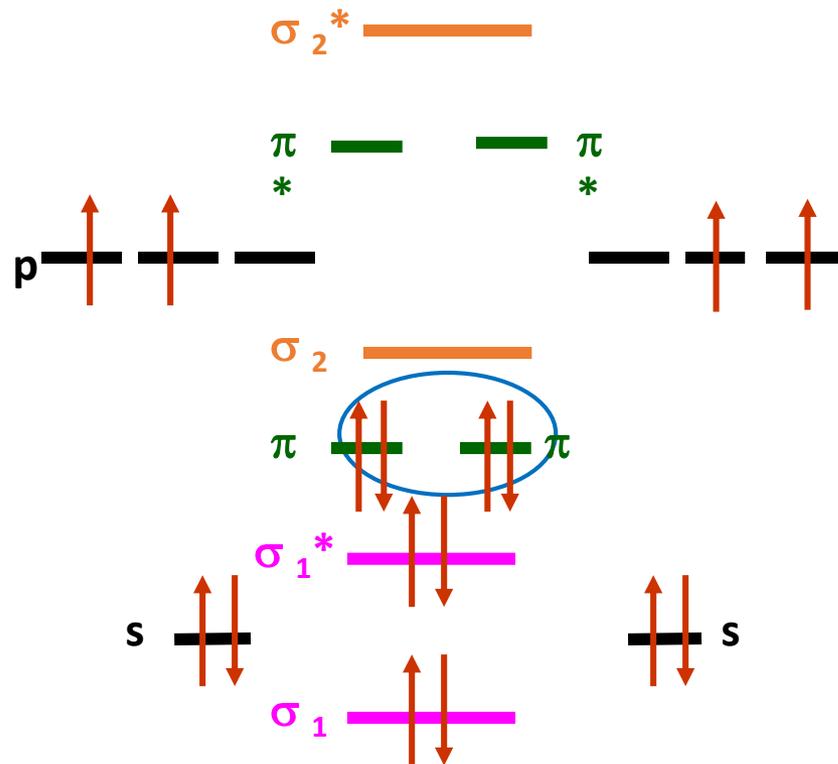
MOLECULE C₂



Application à la Molécule C₂
(supposée **sans interactions sp**)

PARAGNETIQUE

$$n_l = 1 / 2 (6 - 2) = 2$$



Application à la molécule C₂
(supposée **avec interactions sp**)

DIAMAGNETIQUE

$$n_l = 1 / 2 (6 - 2) = 2$$

$$\text{Indice de liaison} : n_1 = 1 / 2 (6 - 2) = 2$$

- Expérimentalement, on constate que la molécule est diamagnétique et ne possède pas d'électrons célibataires.
- Si les interactions mixtes sp n'étaient pas présentes, la molécule aurait été paramagnétique (2 électrons célibataires).

⇒ Il y a donc bien des interactions mixtes de type sp.