

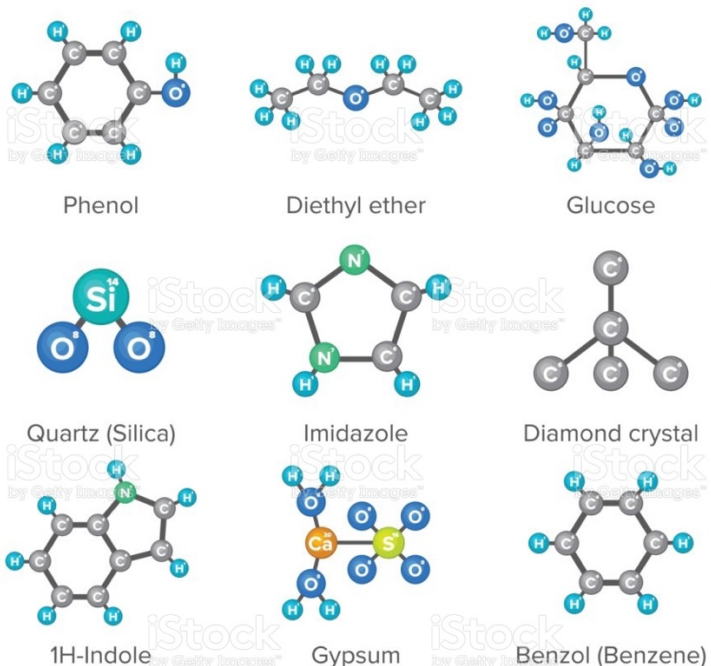
La liaison chimique

Notions générales

Dans tous les cas, les atomes au sein d'un système tendent à s'organiser pour minimiser l'énergie de ce système. On sait que les gaz inertes sont très stables, car toutes leurs sous-couches occupées sont entièrement remplies. Ils existent donc sous forme monoatomique. Afin de minimiser leur énergie, les autres atomes ont tendance à perdre ou à gagner des électrons pour atteindre la configuration du gaz inerte qui les suit ou qui les précède dans la classification périodique.

I. Liaison : définition

Ensemble de forces assurant les liens entre atomes permettant de former des molécules. Le système qui résulte est plus stable (a une énergie plus basse) que celle des atomes séparés. Selon la nature et l'énergie de la liaison.



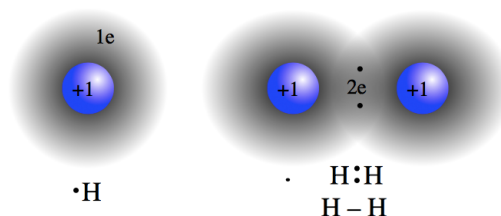
les composés formés présentent des propriétés variées :

- Réactions chimiques (quand le chlore et le sodium réagissent pour former NaCl, il y a transfert d'électrons entre les deux atomes).
- Propriétés physiques de la matière (les composés métalliques présentent une conduction électrique et thermique)

1- a-Liaison covalente : (non métal—non métal)

Une mise en commun de 2 (ou plus) électrons appartenant à deux atomes. Elle peut être simple ou multiple, entre atomes identiques ou différents.

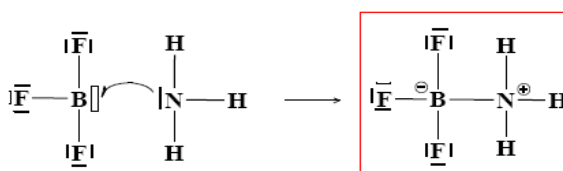
Un atome neutre d'hydrogène, possède un seul électron. Deux atomes d'hydrogène s'associent en donnant chacun leur électron pour former une liaison covalente. Dans cette liaison covalente, les électrons se retrouvent partagés entre les deux atomes d'hydrogène. Lorsque la liaison covalente se forme, on n'a plus deux atomes d'hydrogène distincts mais une seule molécule H₂



b-Liaison covalente de coordinence (dative).

Dans ce cas deux atomes partagent 2 électrons (le doublet assurant la liaison est issu d'un seul atome). C'est une liaison entre un atome qui possède un doublet libre et un atome qui comporte une lacune électronique

Exp : le trifluorure de bore BF₃ et l'ammoniac NH₃ forment un composé d'addition.



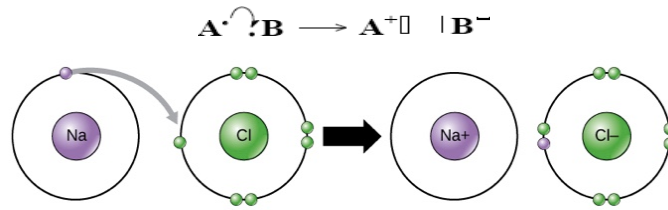
Quelques longueurs et énergies de liaisons sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Liaison	Longueur de la liaison (pm)	Énergie de liaison (kJ/mol)	Liaison	Longueur de la liaison (pm)	Énergie de liaison (kJ/mol)
H—H	74	436	C—O	143	360
H—C	110	414	C=O	120	736*
H—N	100	389	C—Cl	178	339
H—O	97	464	N—N	145	163
H—S	132	368	N=N	123	418
H—F	92	565	N≡N	110	946
H—Cl	127	431	N—O	136	222
H—Br	141	364	N=O	120	590
H—I	161	297	O—O	145	142
C—C	154	347	O=O	121	498
C=C	134	611	F—F	143	159
C≡C	120	837	Cl—Cl	199	243
C—N	147	305	Br—Br	228	193
C=N	128	615	I—I	266	151
C≡N	116	891			

*La valeur de l'énergie de liaison C = O dans CO₂ est tout à fait différente ; elle est de 799 kJ/mol.

2- Liaison ionique : (non métal—métal)

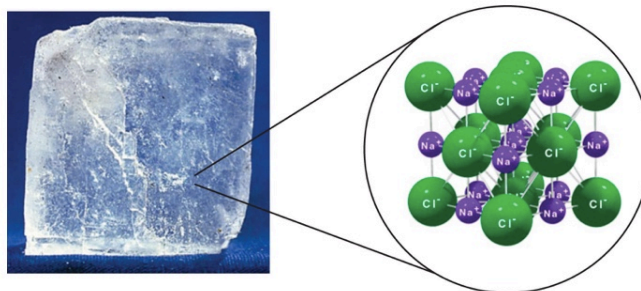
La liaison ionique s'établit entre deux éléments d'électronégativité **très différente**. Cette liaison se forme par un transfert complet d'un ou de plusieurs électrons d'un élément très électropositif vers un élément très électronégatif, elle représente la force d'attraction qui lie l'ion A⁺ à l'ion B⁻.



Le schéma ci-dessus montre comment un électron est transféré du sodium au chlore pour former les ions Na^+ et Cl^- . Une fois la paire d'ions formée, il se crée une forte attraction électrostatique entre eux qui conduit à la formation d'une liaison ionique.

Lorsque le chlorure de sodium est dissout dans l'eau, il produit une solution qui conduit l'électricité, ce qui prouve qu'il est composé d'ions Na^+ et Cl^- . Le chlorure de sodium solide est un matériau très solide, dont le point de fusion est voisin de 800°C . Les forces responsables de cette grande stabilité thermique sont dues à l'attraction électrostatique entre des ions très rapprochés et de charges opposées.

Contrairement aux composés covalents, on ne peut pas parler de molécule pour un composé ionique. En effet, dans la nature NaCl n'existe pas sous forme d'unité individuelle mais sous la forme d'une structure cristalline composée de plusieurs ions Na^+ et Cl^- ordonnés alternativement dans l'espace. La formule brute NaCl se réfère à l'unité formulaire de ce composé.

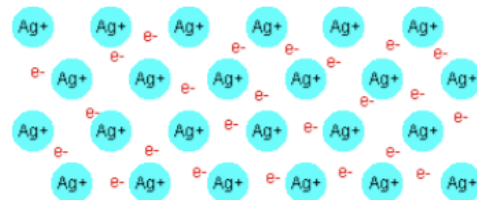


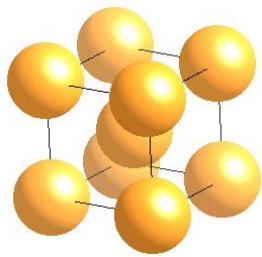
Un cristal de chlorure de sodium à l'échelle atomique

3- Liaison métallique : (métal—métal)

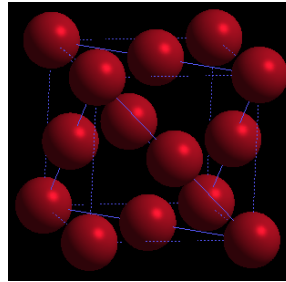
Tous les atomes métalliques partagent des électrons entre eux : les électrons de valence constituent un nuage électronique, dans lequel ces e^- se comportent comme les particules d'un gaz.

Un métal peut être décrit comme un assemblage d'ions positifs baignant dans un nuage (ou mer) électronique faible et dont les électrons sont facilement mobiles, d'où la grande conductibilité électrique des métaux

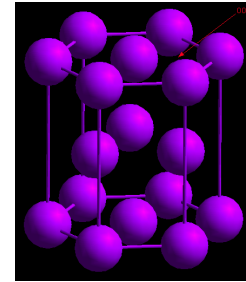




Structure
Cubique centrée
Ba, Fe, Cr, V, Mo, W...



Structure
Cubique à faces centrées
Al, Ni, Cu, Ag, Au



Structure Hexagonale
compacte
Mg, Ca, Sr, Ti, Co...

4- Polarisation d'une liaison (liaison iono-covalente):

Dans le cas d'une liaison covalente pure : les deux atomes identiques se partagent également les e⁻ ; Si les deux atomes d'une liaison A-B n'ont pas la même électronégativité, par exemple $\chi_A > \chi_B$, le plus électronégatif des deux, ici A, attire à lui les électrons de la liaison plus fortement que l'autre ; de ce fait, le nuage électronique est dissymétrique. Les électrons liant ont une probabilité de présence plus importante dans le voisinage de l'atome le plus électronégatif. C'est le cas du chlorure d'hydrogène HCl, dans lequel les deux électrons liants sont en moyenne plus souvent sur le chlore que sur l'hydrogène.

L'atome le moins électronégatif a donc en moyenne autour de lui moins d'un électron sur les deux qui constituent la liaison, c'est-à-dire qu'il est déficitaire en électron; il est alors porteur d'une charge partielle $+\delta e$, avec $0 < \delta < 1$. L'atome le plus électronégatif, au contraire, est excédentaire en électron et porte une charge partielle opposée $-\delta e$. On dit que la liaison est polarisée.

Liaison covalente pure (molécule neutre)	Liaison covalente polarisée (molécule polaire)	Liaison ionique (molécule polaire)

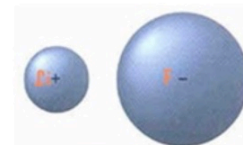
Exemples :



Liaison covalente pure

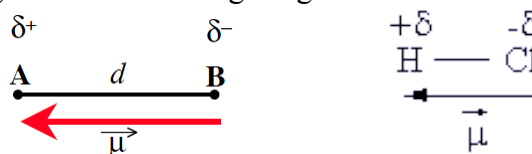


Liaison polarisée



Liaison ionique

Exp : dans le cas de HCl : les électrons sont plus proches du chlore que de l'hydrogène. Il en résulte que la zone proche du chlore aura une charge négative supérieure à la charge de son noyau ($-\delta$) et l'hydrogène aura une charge négative inférieure à son noyau ($+\delta$).



L'orientation du moment dipolaire s'effectue vers les atomes les moins électronégatifs.

Il en résulte un moment dipolaire.

$$\|\vec{\mu}\| = |\text{charge}| \cdot \text{distance} \quad \|\vec{\mu}\| = |e \cdot \delta| \cdot d$$

δ : charge partielle

d : distance entre les deux atomes

μ : est exprimée en Debye : $1 \text{ D} = 3,33564 \times 10^{-30} \text{ C X m}$

-Si les électronégativités sont proches, la liaison sera covalente.

-Si les électronégativités sont différentes, la liaison prend un caractère ionique.

Si la liaison est purement IONIQUE : $\Rightarrow \delta = 1 ; [A^+ ; B^-]$

Détermination du pourcentage de caractère ionique (% i) d'une liaison covalente A-B polaire (A et B sont des éléments monovalents).

Le pourcentage de caractère ionique (% i) d'une liaison A-B est lié à la valeur de δ :

- si $\delta = 0$: la liaison est covalente à 100 % $\Rightarrow (\% i) = 100 \delta = 0 \%$

- si $\delta = 1$: la liaison est ionique à 100 % $\Rightarrow (\% i) = 100 \delta = 100 \%$

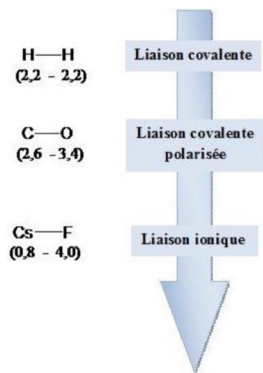
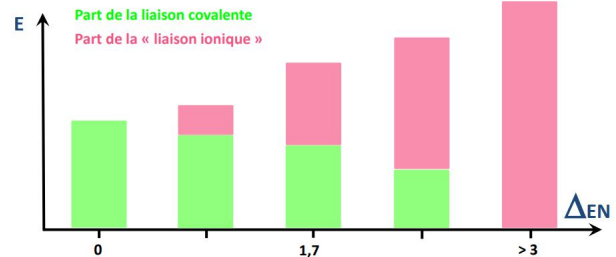


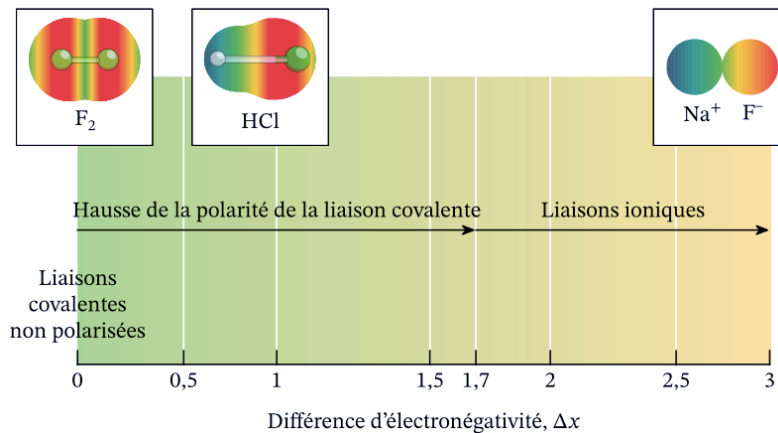
Fig. 1. Passage de la liaison covalente vers la liaison ionique. L'électronégativité de certains exemples a été donnée entre parenthèse.

Électronégativité

En pratique, la liaison entre deux atomes A et B sera intermédiaire entre la liaison purement covalente A-B, et la liaison purement ionique $A^+B^- \Rightarrow$ un caractère ionique partiel accroît la force de la liaison et donc son énergie.



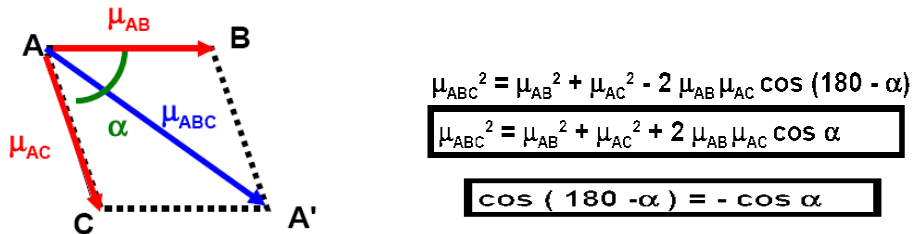
Liaison	R(Å)	μ (D)	%ionique	ΔX
H-F	0,92	1,98	45	1,9
H-Cl	1,28	1,03	17	0,9
H-Br	1,43	0,78	11	0,7
H-I	1,62	0,38	5	0,4
H-O	0,96	1,51	33	1,4
H-S	1,33	0,78	12	0,4
H-N	1,01	1,30	27	0,9



La polarisation des liaisons chimiques est un phénomène continu et graduel. On passe de la covalente pure (0%), par la covalente polarisée à la liaison ionique pure (100%).

Cas des molécules polyatomiques :

Le moment dipolaire est calculé à partir de la somme vectorielle (géométrique) des moments dipolaires partiels (de chacune des liaisons). Il peut être nul par compensation des moments dipolaires partiels dans les molécules symétriques (dépend de la **géométrie de la molécule**).



H₂ non polaire, car même électronégativité de H et H

CS₂ non polaire car même électronégativité de C et S

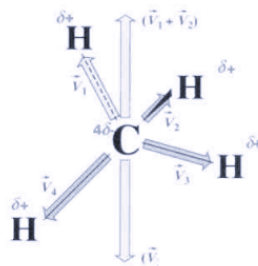
CO₂ non polaire car dipôles s'annulent (structure linéaire) O=C=O

CH₄ non polaire car dipôles s'annulent (structure tétraédrique)

HCl polaire, car électronégativités différentes de H et Cl

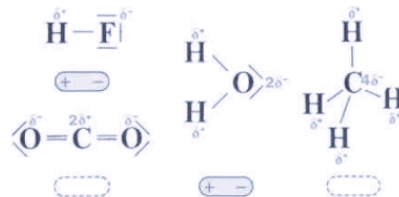
H₂O polaire, car dipôle résultant non nul (molécule coudée)

NH₃ polaire, car dipôle résultant non nul (structure de pyramide aplatie, N au sommet)



Le méthane CH₄ a un dipôle résultant nul

Les molécules polaires se comportent souvent comme si formées d'un unique dipôle, le dipôle résultant



Représentation des molécules :

Le diagramme de Lewis nous permet de montrer toutes les paires d'électrons d'un atome, ion, molécules, ... provenant de la couche de valence.

Lorsqu'un atome s'associe pour donner une molécule, il a tendance à saturer sa couche externe et à prendre la configuration électronique du gaz rare le plus proche. Pour les deuxième et troisième périodes (sous-couches ns et np occupées, avec n = 2 ou 3), la règle de l'octet s'applique : les atomes tendent à s'entourer de huit électrons pour acquérir la configuration du gaz inerte qui suit (ns²np⁶).

Au-delà de la troisième période (sous-couches ns, np et (n-1)d occupées), il faut distinguer les éléments du bloc p et ceux du bloc d. En effet, pour un élément de configuration de valence

$ns^2(n-1)d^{10}np^x$, les électrons d ne sont pas des électrons de valence, et la règle de l'octet s'applique. La formation de HBr est absolument similaire à celle de HCl.

Pour les métaux de transition, en revanche, les sous-couches d sont de valence, et la règle des 18 électrons s'applique : un atome tend à acquérir la configuration du gaz inerte qui le suit, soit $ns^2 (n-1)d^{10} np^6$.

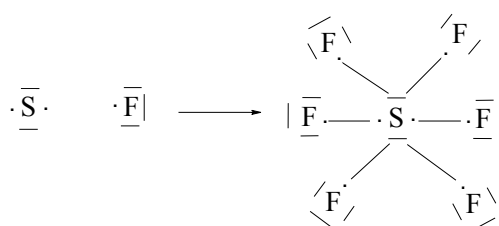
Exceptions au principe de Lewis

a. L'hypervalence :

La règle de l'octet n'est pas confirmée pour tous les cas.

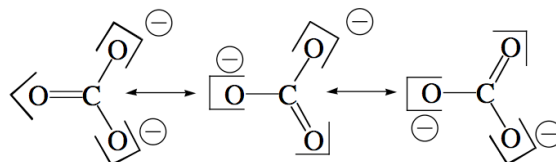
Au-delà de la 2ème période, la présence de sous-couches 3d, 4d, ... permet la promotion d'électrons de valence vers d'autres configurations. En conséquence, elles justifient l'existence des formules : PCl_5 ; SF_4 ; SF_6

Exp : SF_6



b. La résonance :

Lorsqu'une molécule est décrite par plusieurs formules de Lewis, aucune n'est adéquate. La structure réelle est intermédiaire entre celles-ci. On dit que ce sont des formules limites et que la structure réelle est une superposition pondérée de toutes ces formules, que la molécule résonne entre toutes ses structures. On définit ainsi le concept de résonance.



Limites et insuffisances du modèle de Lewis :

Le diagramme de Lewis permet d'expliquer la formation d'une simple, double ou triple liaison mais il ne peut pas, nous renseigner sur le type de liaison ni sur la géométrie de la molécule.

Ce modèle n'explique pas :

- le mécanisme de formation de la liaison : la nouvelle répartition des électrons au sein de la molécule (liaisons multiples, résonance)
- la différence de comportement entre les liaisons σ et les liaisons π .
- comment explique l'existence de PCl_5 (composé hypervalent)
- le caractère paramagnétique de certaines molécules telles que O_2 ne s'explique pas par le modèle de Lewis.

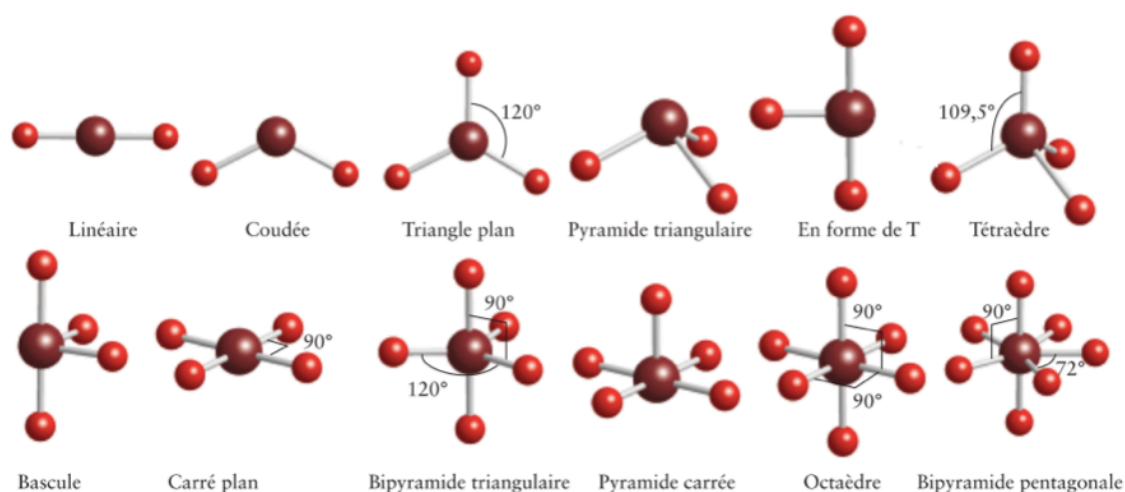
Cette théorie est complétée par la théorie de Gillespie (**V.S.E.P.R**) et la **Théorie des orbitales moléculaires**.

II. Prédiction de la géométrie des molécules : théorie de Gillespie (Théorie de la répulsion des paires électroniques des couches de valence : R.P.E.V (VSEPR))

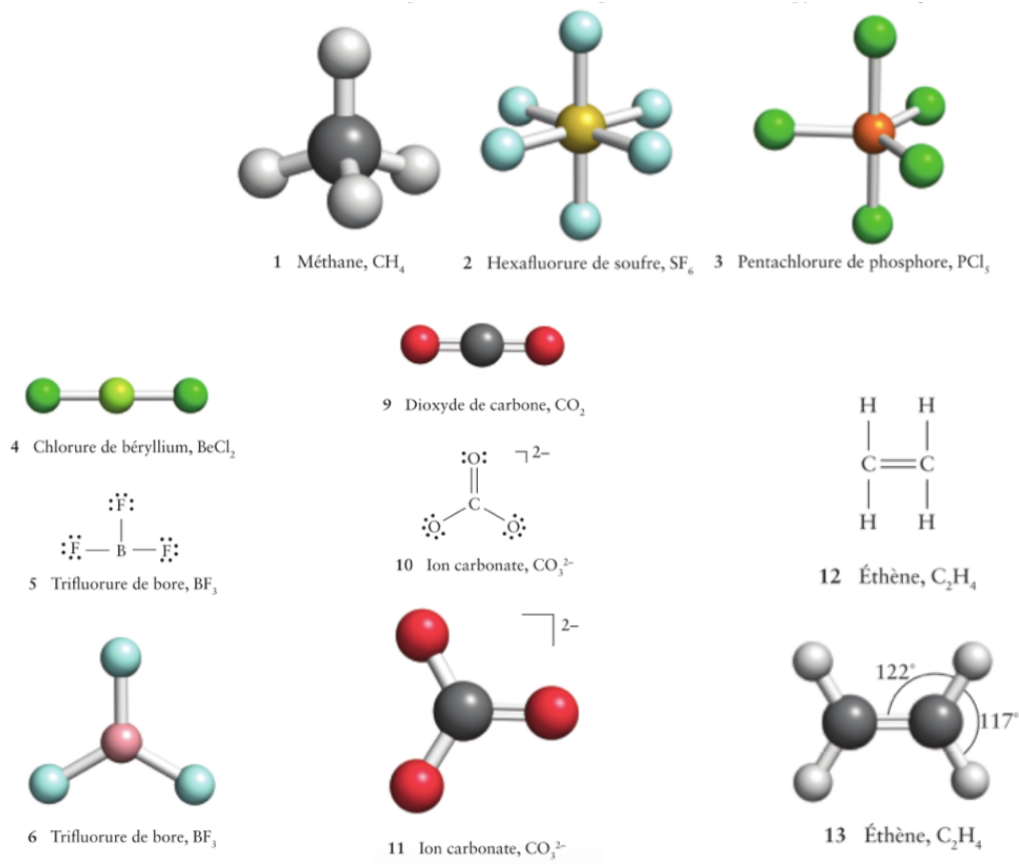
L'objectif de la VSEPR est de prévoir la géométrie des molécules de type AX_nE_m à partir du nombre de doublets électroniques mis en jeu autour de l'atome central A (n nombre d'atomes liés à A et m est le nombre de doublets libres).

Les doublets électroniques s'arrangent pour que les répulsions soient les plus faibles. Selon le nombre de doublets libres et le nombre d'atomes X, les formes géométriques possibles qui correspondent à la répulsion minimale sont données dans le tableau ci-dessous.

Nombre de doublets	Arrangement	Type de molécule	Géométrie	Exemple
2	Linéaire	AX_2	linéaire	BeH_2
3	Triangulaire	AX_3	Triangle équilatéral	BF_3
		AX_2E	Forme en V (angle $< 120^\circ$)	
4	Tétraèdre	AX_4	Tétraèdre	CH_4
		AX_3E	Pyramide trigonale (angle $< 109^\circ 28'$)	NH_3
		AX_2E_2	Forme en V (angle $< 109^\circ 28'$)	H_2O
5	Bipyramide Trigonale	AX_5	Bipyramide trigonale	PCl_5
		AX_4E	Tétraèdre irrégulier	SF_4
		AX_3E_2	molécule en T	ClF_3
		AX_2E_3	linéaire	XeF_4
6	Octaèdre	AX_6	Octaèdre	SF_6
		AX_5E	Pyramide à base carrée	IF_5
		AX_4E_2	Plan carré	XeF_4



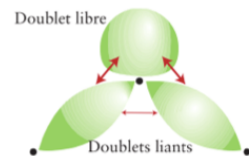
Quelques exemples :



Les molécules ayant des doublets libres sur l'atome centrale :

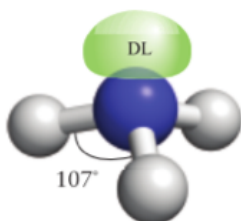
Pour expliquer le fait que les angles de liaison des molécules qui ont des doublets libres sont en général inférieurs aux prévisions, le modèle VSEPR considère que les doublets libres ont un effet plus fortement répulsif que les électrons des liaisons. Cela signifie que les doublets libres rapprochent les uns des autres les atomes liés à l'atome central.

On peut rationaliser cet effet en remarquant que le nuage électronique d'un doublet libre peut s'étendre sur un plus grand volume que celui d'un doublet liant parce qu'un doublet liant (ou plusieurs doublets liants d'une liaison multiple) est maintenu en place par deux atomes, et non par un seul



En résumé, l'ordre des intensités des répulsions est doublet libre-doublet libre > doublet libre-atome > atome-atome.

Exemple : la molécule NH₃



la formule VSEPR de la molécule NH₃ : AX₃E

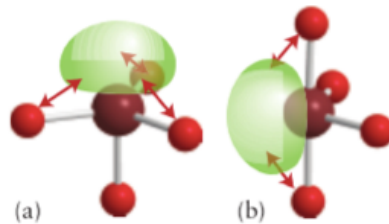
sa figure de répulsion : tétraèdre

sa forme : pyramide triangulaire

(DL est le doublet libre), angle HNH inférieur à 109,5°)

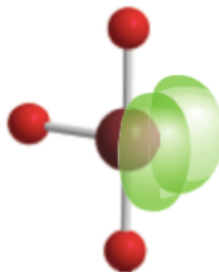
Cette théorie nous permet de prédire la position d'un doublet libre. Exemple, la figure de répulsion de la molécule AX_4E est une bipyramide triangulaire, mais il y a deux emplacements différents possibles pour le doublet libre :

- *Un doublet libre axial* se trouve sur l'axe de la molécule, où il repousse fortement les doublets électroniques des trois liaisons équatoriales qui sont à 90° de la position axiale.
- *Un doublet libre équatorial* se trouve sur l'équateur de la molécule, sur le plan perpendiculaire à l'axe moléculaire, où il ne repousse fortement que les deux doublets électroniques des deux liaisons axiales

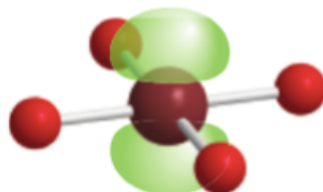


L'énergie la plus faible est obtenue si le doublet libre est équatorial, ce qui donne une molécule en forme de bascule (b).

Dans une molécule AX_3E_2 comme ClF_3 ; les doublets électroniques sont aussi disposés en bipyramide triangulaire, mais deux doublets sont des doublets libres. Ces doublets sont les plus éloignés s'ils occupent deux des trois positions équatoriales, mais en s'écartant légèrement l'un de l'autre. Le résultat est une molécule en forme de T.



Considérons maintenant une molécule AX_4E_2 , dont les doublets sont disposés en octaèdre, deux d'entre eux étant des doublets libres. Les deux doublets libres sont le plus éloignés s'ils sont à l'opposé l'un de l'autre, et la molécule est carrée plane.



Les étapes à suivre pour prédire la forme (géométrie) d'une molécule :

Étape 1 Trouvez le nombre d'atomes et de doublets libres présents sur l'atome central en dessinant une structure de Lewis de la molécule.

Chaque atome F devrait avoir trois doublets électroniques libres, ce qui laisse quatre atomes et un doublet électronique libre sur l'atome central.



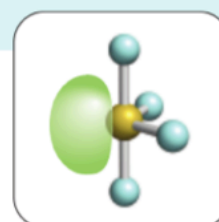
Étape 2 Identifiez la figure de répulsion autour de l'atome central, en tenant compte des atomes et des doublets libres.

Comme il y a cinq régions de forte densité électronique (4 liaisons et un doublet libre) sur l'atome S, la figure de répulsion est une bipyramide triangulaire.



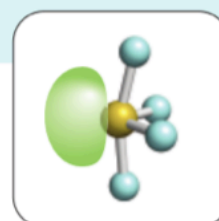
Étape 3 Localisez les atomes et identifiez la forme moléculaire, AX₄E.

Pour minimiser les répulsions des doublets, le doublet libre occupe un emplacement équatorial. SF₄ est en forme de bascule.



Étape 4 Laissez les molécules se déformer pour que les doublets libres soient aussi éloignés que possible les uns des autres et des liaisons.

Les atomes s'écartent légèrement du doublet libre.



III. Théorie des orbitales moléculaires : Méthode C.L.O.A. (Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques).

III. 1. Formation de la liaison dans H₂

- **Dans le modèle de Lewis (1916)**

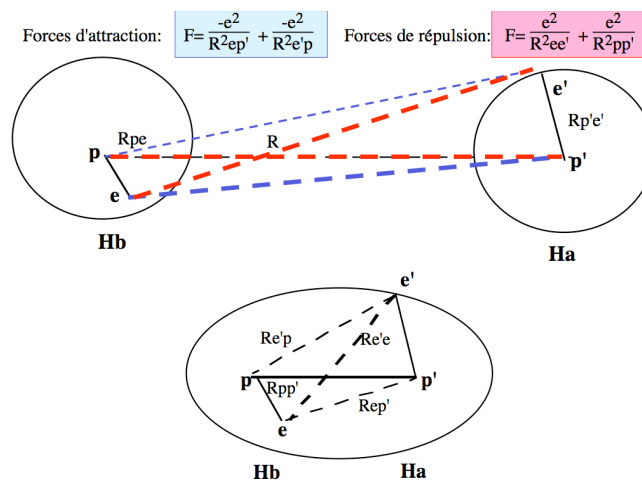
Les deux atomes d'hydrogène mettent en commun leurs électrons 1S pour former un doublet électronique appartenant à chacun des atomes (liaison covalente).

La méthode (CLOA) est une théorie à laquelle on fait souvent appel pour décrire les liaisons.

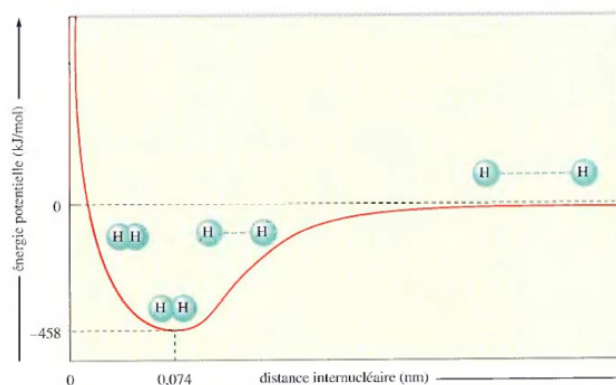
- **La molécule d'hydrogène dans le modèle ondulatoire**

Par des études spectroscopiques, il a été établi que la molécule est constituée de deux atomes d'hydrogène, liés à une distance de 0.74 Å ; Pour séparer les atomes (rompre la liaison) il faut fournir une énergie de 436 kJ/mol

Au départ les forces d'attraction (proton-électron) sont prépondérantes (prédominante), favorisant le rapprochement et entraînant une diminution d'énergie ; A partir d'une certaine distance, les forces de répulsion (proton-proton et électron-électron) entrent en jeu et finissent par équilibrer les forces d'attraction. L'énergie passe par une valeur minimale qui correspond à l'établissement d'une liaison



les nuages électroniques se recouvrent et les e⁻ s'échangent entre les deux atomes.



Variation de l'énergie potentielle en fonction de la distance qui sépare les noyaux des atomes d'Hydrogène.

On considère que la valeur de l'énergie est nulle quand les atomes sont infiniment éloignés l'un de l'autre.

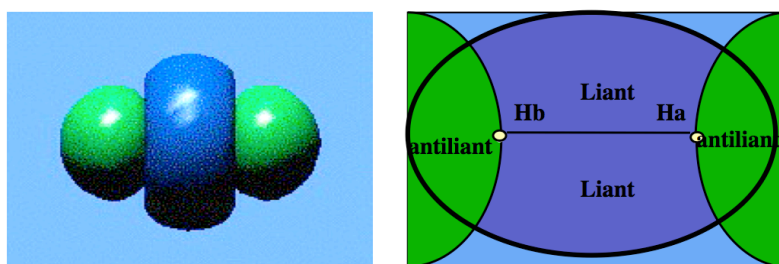
A très faible distance, l'énergie augmente de façon très rapide, à cause de l'importance des forces de répulsion qui accompagnent le rapprochement des noyaux.

La longueur d'une liaison est la distance qui sépare les noyaux quand le niveau énergétique du système est le plus bas.

Comment caractériser la liaison chimique qui s'est formée ? : localisation des e

A cause du caractère ondulatoire, les électrons ne peuvent être localisés : le carré de la fonction d'onde d'une O.M indique la probabilité de présence de l'e ;

- La probabilité de trouver les électrons entre les deux noyaux est plus grande que la probabilité de trouver les électrons au-delà des noyaux.
- La région entre les noyaux est liante ; la région au-delà des noyaux est antiliante.



La liaison chimique est due à une augmentation de la concentration en électrons entre les noyaux.

Les orbitales moléculaires sont les solutions de l'équation de Schrödinger décrivant le mouvement d'électrons d'une molécule comportant deux noyaux, ou plus

Le recouvrement de deux orbitales atomiques donne naissance à deux orbitales moléculaires.

Cas de la molécule du dihydrogène H₂, lorsqu'on résout les équations de la mécanique quantique, on trouve deux solutions, ou deux orbitales moléculaires,

$$\text{soit : } \begin{aligned} \text{OM1} &= 1S_A + 1S_B \\ \text{OM2} &= 1S_A - 1S_B \end{aligned}$$



La combinaison linéaire des 2 orbitales atomiques H_A et H_B conduit aux orbitales moléculaires de H_2 .

L'orbitale OM_1 , $\underline{\Psi_s}$ (σ_{1s}) : permet l'établissement de cette liaison elle est appelée orbitale liante.

L'orbitale OM_2 $\underline{\Psi_a}$ (σ^*_{1s}): s'oppose à l'établissement de cette liaison est appelée orbitale antiliante.

III. 2. Règles générales.

Construction du diagramme d'énergie des orbitales moléculaires.

La répartition des électrons de la molécule dans les orbitales moléculaires suit les règles données pour les orbitales atomiques : respecte les principes de construction et d'exclusion (Pauli) et la règle de Hund.

- remplissage prioritaire des niveaux d'énergie les plus bas (remplissage par énergie croissante);
- dans chaque orbitale, il ne peut y avoir qu'un seul électron d'un spin donné : chaque orbitale est doublement occupée par deux électrons de spin différents.
- sur un même niveau : remplissage du plus grand nombre possible d'orbitales avec des spins parallèles (Règle de Hund).

1) Les orbitales moléculaires sont obtenues par combinaison linéaire d'orbitales atomiques : • d'énergies voisines ($DE < 12$ eV)

- de symétries compatibles (recouvrement non nul)

2) Le nombre des orbitales moléculaires (O.M.) est égal au nombre des orbitales atomiques (O.A.) utilisées dans la combinaison linéaire.

3) Types d' O.M : O.M. liantes
 O.M. antiliantes

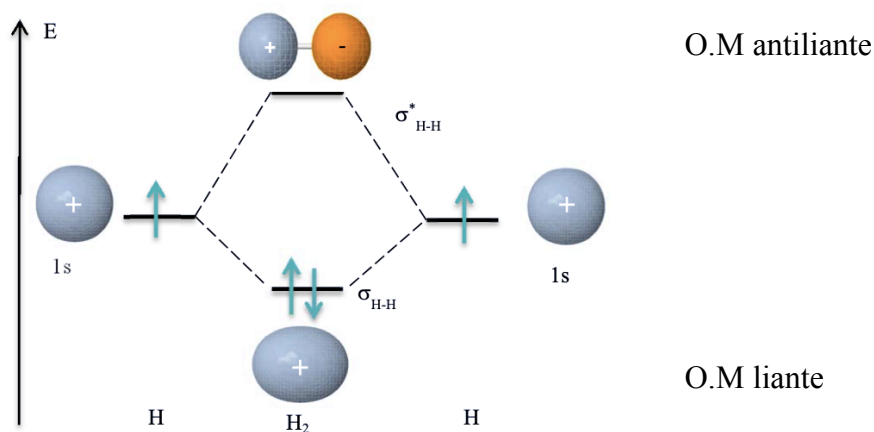
4) Le nombre des électrons dans les O.M. est égal au nombre des électrons dans les O.A.

5) la liaison σ est plus forte que la liaison π

III. 3. Diagramme énergétique des O.M

- **Molécules diatomiques homonucléaires :**

a) **Construction du diagramme d'énergie de H_2**



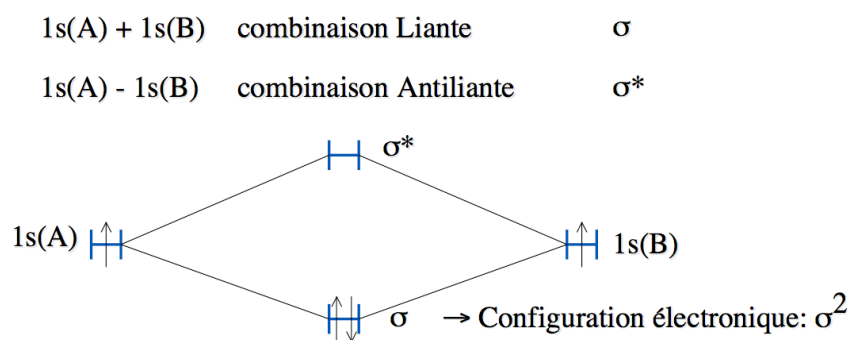


Diagramme énergétique de l'orbitale moléculaire H_2 .

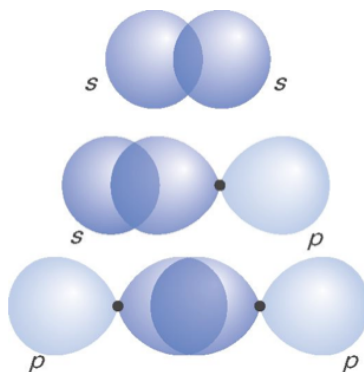
la symétrie des O. A joue un rôle très important dans la formation de la liaison :

- Recouvrement possible ou non
- La nature de l'O.M formée (sigma ou pi)

b) Orbitales moléculaires sigma

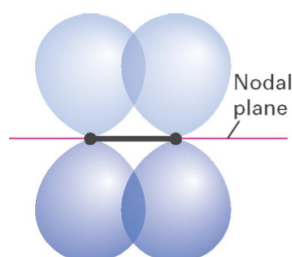
Orbitales moléculaires présentant une symétrie autour de l'axe nucléaire :

Recouvrement de deux OA S recouvrement d'une O.A s et une O.A p ou recouvrement de deux OA p orientées suivant l'axe internucléaire.



c) Recouvrement latéral : orbitales moléculaires pi

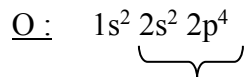
Lorsque l'on approche deux atomes, on a 2 orbitales p orientées suivant l'axe internucléaire et 4 orbitales p perpendiculaires à cet axe et parallèles deux à deux : possibilité de former des orbitales par recouvrement latéral pour ces 4 OA p.



Les OM formées par recouvrement latéral sont appelées pi (π)

d) Liaison entre deux atomes polyélectroniques OM σ - π :

Exp



Electrons de valence, participent à la formation de la molécule.

Deux types d'orbitales moléculaires seront formés :

2 orbitales s \implies formation de 2 OM sigma (1 liante et 1 anti liante)

6 orbitales p \implies formation de 2 OM sigma (1 liante et 1 anti liante)
et de 4 OM pi (2 liantes, 2 antiliantes)

Les combinaisons se feront entre orbitales proches en énergie.

• **Association des 2 O.A 2S :**

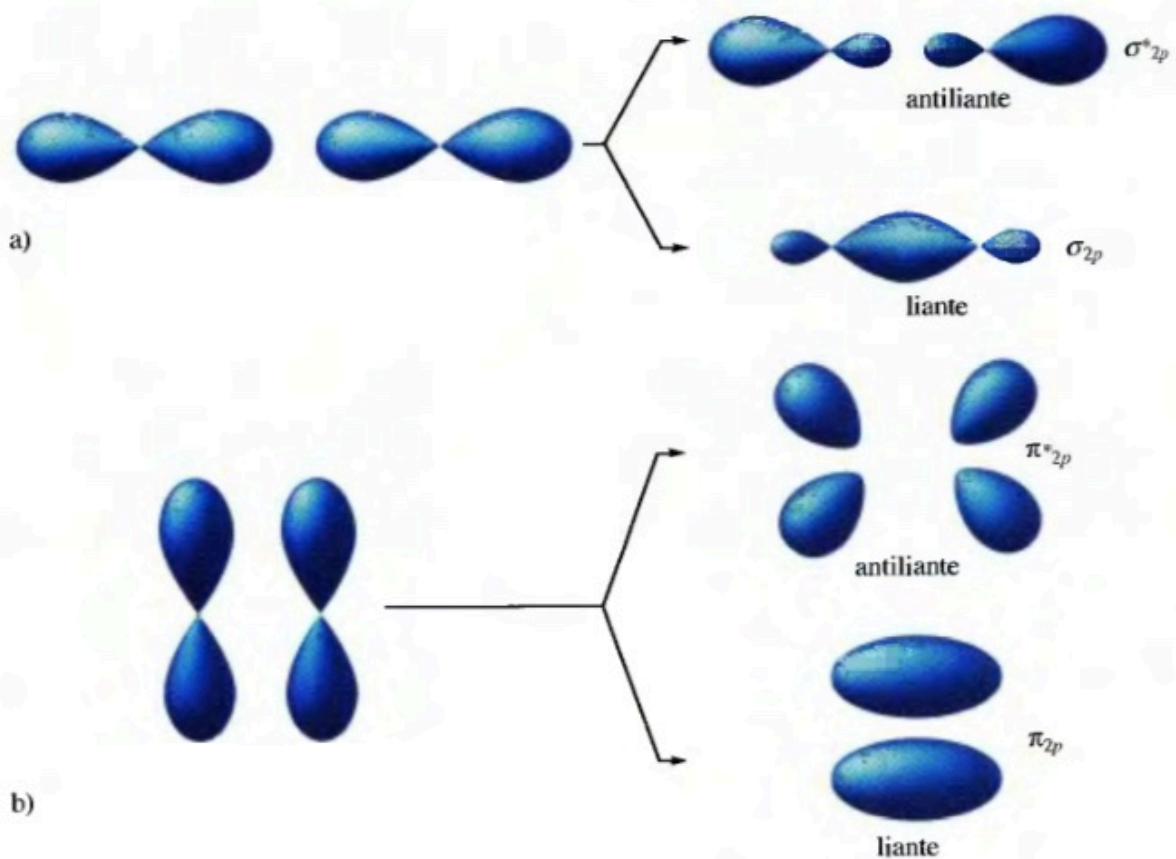
C'est la même chose que dans le cas de molécule de H₂ :



• **Association des O.A 2p :**

Le principe du recouvrement maximum, implique que le recouvrement axial entre 2 OA ayant un même axe génère une liaison sigma plus forte.

Cette implication ne peut être remplie que pour un seul type d'O.A P: P_y (a).



Les orbitales atomiques Pz peuvent se recouvrir latéralement pour former 2 O.M π : liante et antiliante (b).

La même représentation des O.M liantes et antiliantes est obtenue dans le cas du recouvrement des O.A Px.

Les niveaux d'énergies des recouvrements de ces deux O.A (Pz et Px) sont équivalents \rightarrow les liaisons issues de ces recouvrements sont identiques.

Remarque : les liaisons issues du recouvrement des O.A 2s et 2Py sont plus fortes que celles issues du recouvrement 2Px et Pz

Exp1: Molécule d'O₂ : O : $1s^2 2s^2 2p^4$
 Ceux qui vont Participer à la liaison

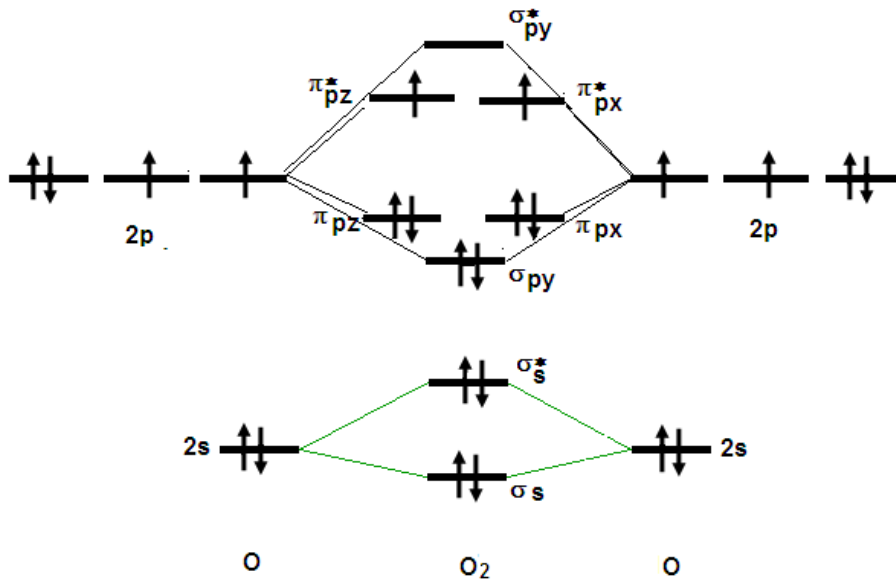


Diagramme énergétique de l'orbitale moléculaire O₂

un biradical (molécule paramagnétique avec 2 e⁻ célibataires)

Configuration électronique de O₂ : $\sigma_s^2, \sigma_s^{*2}, \sigma_{py}^2, \pi_{px}^2 = \pi_{pz}^2, \pi_{px}^{*1} = \pi_{pz}^{*1}, \sigma_{py}^{*0}$.

Indice de liaison

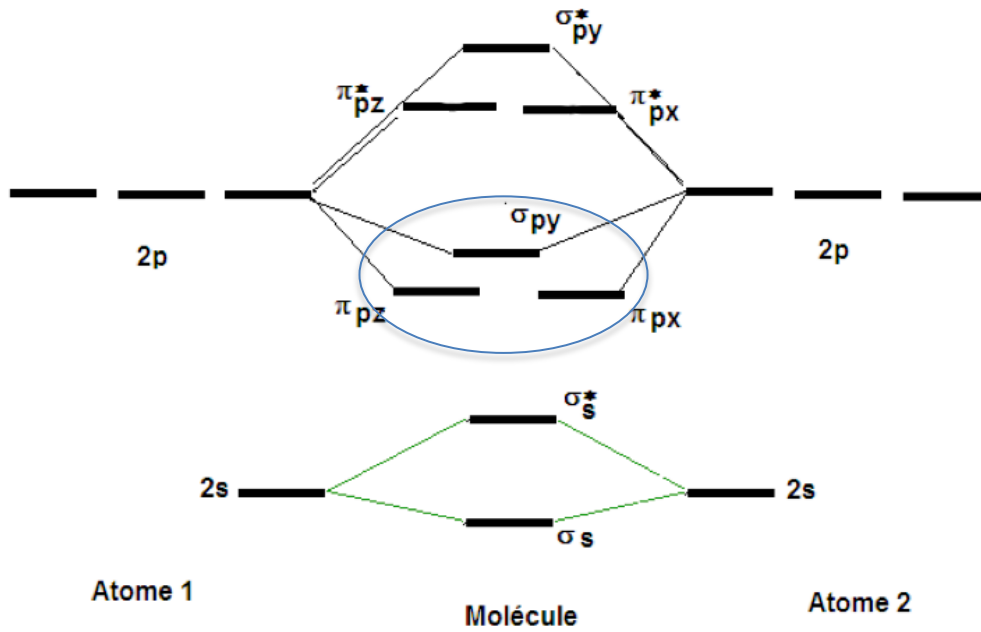
$$OL = \frac{Nb e^- (OM liantes) - Nb e^- (OM antiliantes)}{2}$$

Exemple : H₂ n=1 (une seule liaison)
He₂ n= 0 (pas de liaison, la molécule n'existe pas)

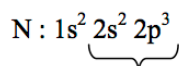
Plus l'indice est grand, plus la molécule est stable.

-Cas où il y'a recouvrement sp

Le diagramme énergétique, dans le cas d'un recouvrement s-p (dans le cas des orbitales s et p proches énergétiquement), a la même allure que le précédent, à l'exception d'une inversion entre les niveaux de l'OM σ_{py} et les deux OM π_{px} et π_{pz} :



Exp: Molécule de N₂ :



Ceux qui vont Participer à La liaison

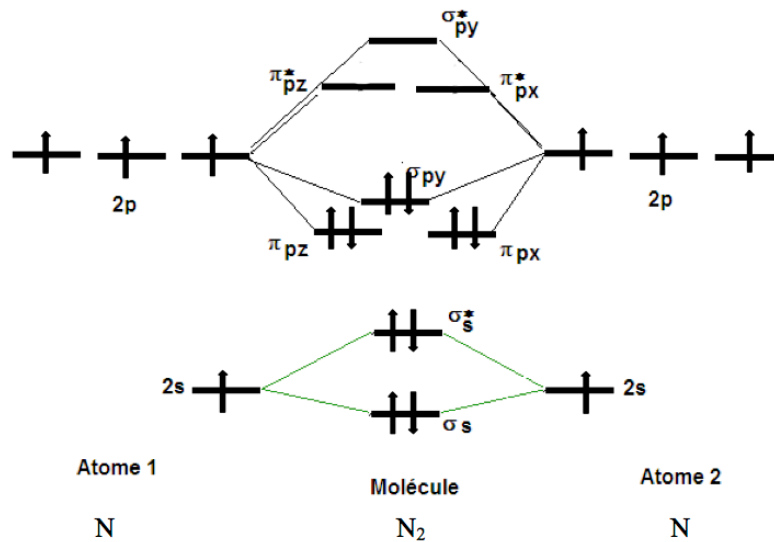


Diagramme énergétique de l'orbitale moléculaire N₂

(Molécule diamagnétique : tous les e⁻ sont appariés)

Configuration électronique de N₂ : $\sigma_s^2, \sigma_s^{*2}, \pi_{px}^2 = \pi_{pz}^2, \sigma_{py}^2, \pi_{px}^{*0} = \pi_{pz}^{*0}, \sigma_{py}^{*0}$.

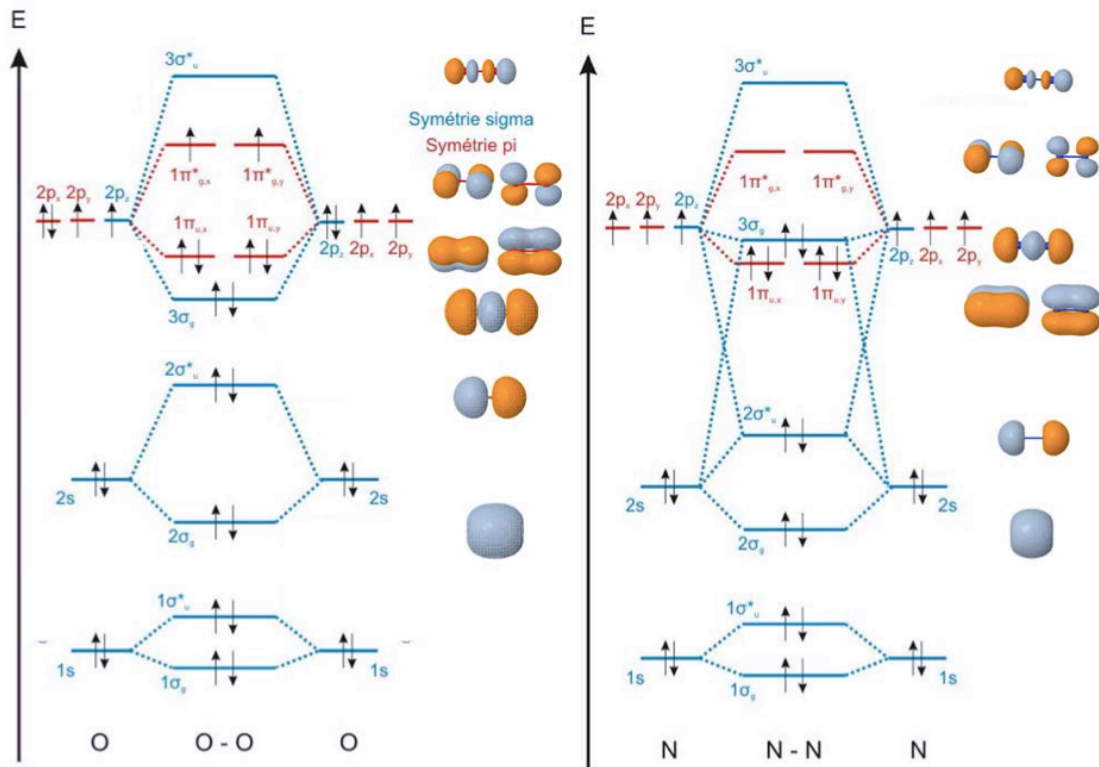
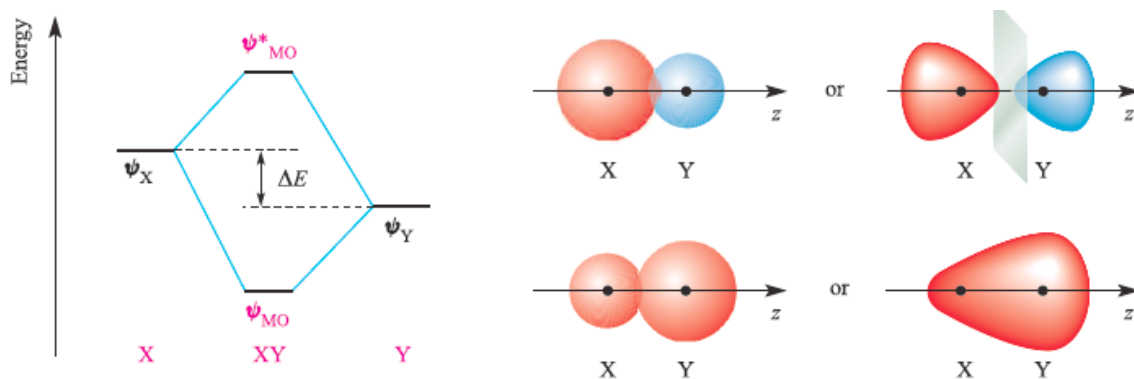


Diagramme énergétique de l'orbitale moléculaire O₂ et N₂ avec la représentation des O.M.

• **Molécules diatomiques hétéronucléaires :**

Les O.M des molécules diatomiques hétéronucléaires diffèrent de celles des molécules diatomiques homonucléaires dans la mesure où les O.A des deux atomes contribuent de façon inégale. La contribution la plus importante à une O.M liante provient normalement de l'atome le plus électro-négatif (Y) :

la probabilité de présence des e de la liaison est donc plus grande au voisinage de cet atome. L'atome le moins électro-négatif (X) contribue plus à l'orbitale antiliante, cela signifie que la probabilité de présence des e antiliants est plus grande au voisinage de cet atome.



Le monoxyde d'azote :

Le diagramme sera semblable à celui de N_2 (selon le nombre d'électrons de valence des deux atomes), mais à partir de niveaux d'énergie d'OA différents et donc avec des niveaux d'énergie d'OM différents. L'exemple type est celui de NO, le monoxyde d'azote.

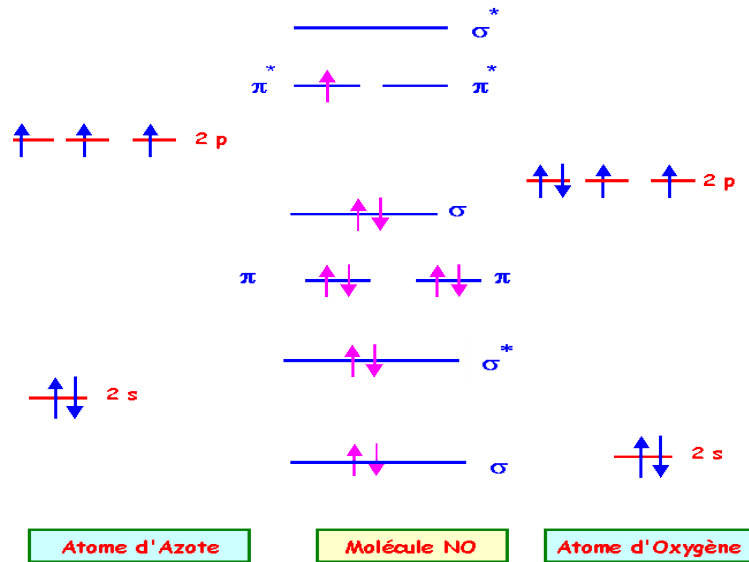


Diagramme énergétique qualitatif des orbitales moléculaires de NO

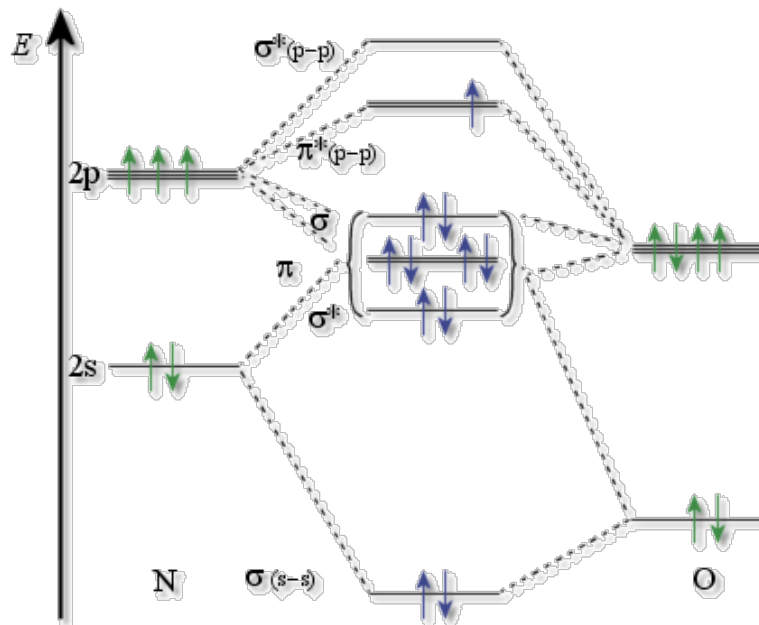


Diagramme énergétique de l'orbitale moléculaire NO
Avec les interactions s-p

Le fluorure d'hydrogène :

Pour illustrer ces principes généraux, considérons une molécule diatomique hétéronucléaire simple, HF. Les orbitales de valence disponibles pour la formation d'O.M sont l'1s de H et les orbitales 2s et 2p de F.

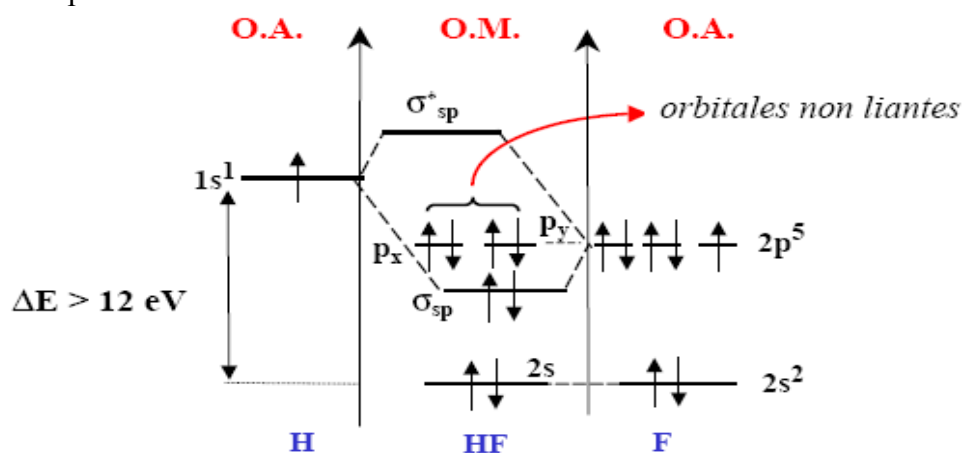


Diagramme énergétique de l'orbitale moléculaire HF

Longueurs de quelques liaisons

liaison	type de liaison	longueur de la liaison (pm)	énergie de liaison (kJ/mol)
C—C	simple	154	347
C=C	double	134	614
C≡C	triple	120	839
C—O	simple	143	358
C=O	double	123	745
C—N	simple	143	305
C=N	double	138	615
C≡N	triple	116	891

Energie de liaison moyennes (Kj/mol)

liaisons simples				liaisons multiples			
H—H	432	N—H	391	I—I	149	C=C	614
H—F	565	N—N	160	I—Cl	208	C≡C	839
H—Cl	427	N—F	272	I—Br	175	O=O	495
H—Br	363	N—Cl	200	S—H	347	C=O*	745
H—I	295	N—Br	243	S—F	327	C≡O	1072
		N—O	201	S—Cl	253	N=O	607
C—H	413	O—H	467	S—Br	218	N=N	418
C—C	347	O—O	146	S—S	266	N≡N	941
C—N	305	O—F	190	Si—Si	266	C≡N	891
C—O	358	O—Cl	203	Si—H	393	C=N	615
C—F	485	O—I	234	Si—C	360		
C—Cl	339	F—F	154	Si—O	452		
C—Br	276	F—Cl	253				
C—I	240	F—Br	237				
C—S	259	Cl—Cl	239				
		Cl—Br	218				
		Br—Br	193				