

Chapitre 4: La liaison chimique

Caractères généraux

Il y a liaison chimique entre deux atomes toutes les fois où les interactions qui s'exercent entre eux conduisent à de nouvelles entités structurales dont l'énergie est inférieure à la somme de celle des atomes pris isolément.

Caractères communs des liaisons:

Elles sont d'origine électronique
Elles font intervenir les électrons ou les OA périphériques de l'atome (électrons ou OA de valence)
Pour que le nouvel arrangement conduise à un édifice stable, son énergie doit être inférieure à la somme de celle des atomes pris séparément

Chap 10 (sauf sections 4, 5, et 13.. À voir un peu plus tard !)

Deux aspects de l'étude d'une liaison:

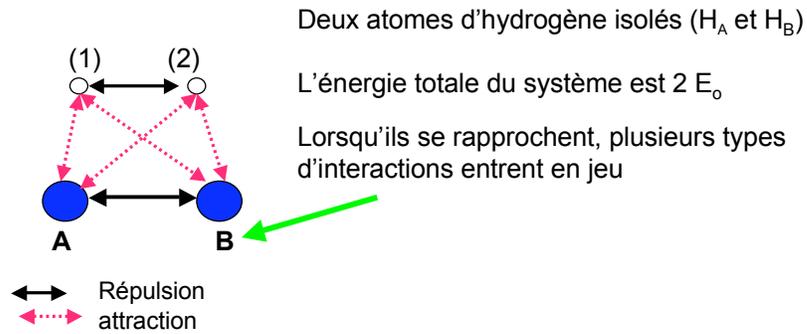
1. Le réarrangement électronique ou la formation de nouveaux types d'orbitales
2. Le calcul de l'énergie de liaison

Note:

En plus des liaisons dites fortes (50 kJ/mol), il existe des liaisons faibles (4 à 10 kJ/mol) qui sont en général intermoléculaires (liaison hydrogène, liaisons de van der Waals)

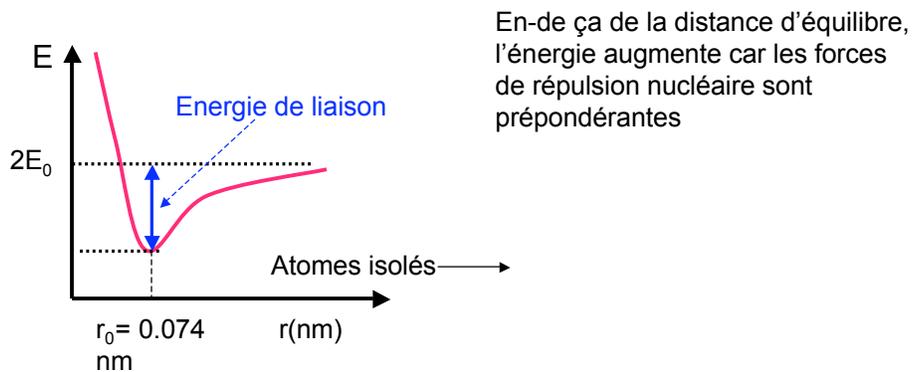
Liaison dans les modèles classiques
Exemple: molécule de dihydrogène (H₂)

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



3

Au départ les forces d'attraction sont prépondérantes, favorisant le rapprochement et entraînant une diminution d'énergie;
A partir d'une certaine distance, les forces de répulsion nucléaire 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



4

Liaison covalente dans le modèle de Lewis (1916)

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

Règle de l'octet:

Tendance de l'atome à s'entourer de 8 électrons (sauf pour H₂) pour acquérir la configuration très stable du gaz rare le plus voisin.

Insuffisances du modèle:

-n'explique pas le mécanisme de formation de la liaison, la nouvelle répartition des électrons au sein de la molécule (liaisons multiples)
-n'explique pas le rôle équivalent joué par les quatre liaisons dans des molécules comme le méthane CH₄

5

La molécule d'hydrogène dans le modèle ondulatoire

Les orbitales de l'atome d'hydrogène sont obtenues à partir de l'équation de Schrodinger qui décrit le mouvement d'un électron de charge négative autour d'un noyau de charge positive.

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

Il existe de nombreux programmes (commerciaux) permettant d'obtenir les fonctions d'onde et l'énergie associée pour des molécules comportant de nombreux électrons

Une méthode semi-quantitative utile (LCAO):
Linear Combination of Atomic Orbitals

6

Principes de la méthode LCAO

Fonction d'onde ou OA décrit le comportement de l'électron dans le champ du noyau

Pour décrire l'électron dans la molécule de dihydrogène H_2 , on détermine de même une fonction d'onde ou orbitale moléculaire OM monoélectronique qui possède les fonctions suivantes:

- Chaque OM décrit au maximum 2 électrons de spins antiparallèles (principe de Pauli)
- Les électrons occupent les niveaux en commençant par ceux de plus basse énergie
- Dans l'état fondamental, les électrons ont tendance à occuper un maximum de OM; les électrons non appariés ayant des spins parallèles (règle de Hund)
- l'énergie électronique totale de la molécule dans son état fondamental est la somme des énergies des OM monoélectroniques
- La fonction d'onde totale est le produit des fonctions d'onde monoélectroniques.

Chap 10.6 à 10.11

7

Même dans le cas le plus simple de la molécule H_2 , l'équation de Schrödinger est complexe et ne peut être résolue directement

Soient Ψ_A et Ψ_B , les fonctions d'onde atomiques 1s des 2 atomes d'hydrogène quand ils sont éloignés; dans l'approximation LCAO, on admet que l'OM monoélectronique de chaque électron doit « ressembler » à la fois Ψ_A et Ψ_B selon l'influence de l'un ou l'autre noyau. Elle doit être égale à une combinaison linéaire de ces 2 OA, de la forme

$$\Psi_{AB} = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B$$

c_A et c_B sont des constantes qui déterminent la proportion de chaque OA dans l'OM, ils découlent de la résolution de l'équation de Schrödinger et des conditions que doit vérifier l'OM.

De la normalisation des fonctions d'onde, il résulte deux types de fonctions d'onde moléculaires monoélectroniques:

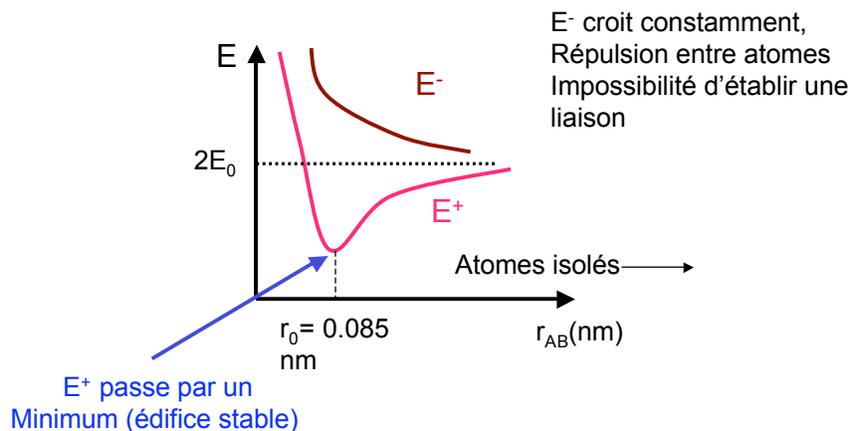
$$\Psi^+ = (\Psi_A + \Psi_B)C \quad \text{Pour } H_2: \quad C = 1/\sqrt{2}$$

$$\Psi^- = (\Psi_A - \Psi_B)C'$$

8

Aspect énergétique

E_0 étant l'énergie de l'OA 1s de chaque atome isolé, à l'OM Ψ^+ correspond une énergie $E^+ < E_0$ et à l'OM Ψ^- une énergie $E^- > E_0$.



9

Modèle LCAO

La fonction d'onde d'un électron d'une molécule peut être décrite par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques:

$$\Psi_{mol} = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B$$

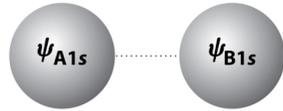
Comment déterminer c_A et c_B (constantes) ?

Principe variationnel

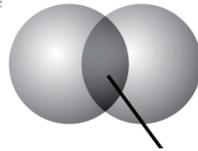
Etant donnée n'importe quelle fonction d'onde moléculaire satisfaisant les conditions limites, la valeur de l'énergie calculée pour cette fonction sera toujours égale ou supérieure à l'énergie réelle de l'état fondamental

10

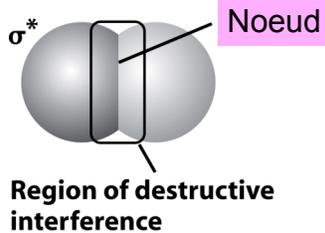
Exemple: combinaisons de deux orbitales 1s de l'atome H



Orbitales atomiques $1s_A, 1s_B$
pour deux atomes A et B



OM liante de la molécule AB



OM antiliante de AB

11

Orbitales moléculaires liante et antiliante sigma

A la fonction d'onde Ψ^+ , correspond une **densité électronique** $|\Psi^+|^2$.

Dans le cas d'une orbitale liante, la densité de probabilité est élevée au voisinage de chaque noyau A et B ainsi que entre les deux noyaux. Cette liaison correspond à la formation d'une structure stable

A la fonction d'onde Ψ^- correspond une densité électronique $|\Psi^-|^2$.

Dans le cas d'une orbitale antiliante, la densité de probabilité est réduite et nulle entre les deux noyaux, mais elle est élevée autour des noyaux. Ce type d'OM ne peut pas correspondre à une liaison. La valeur élevée de E^- reflète une très forte répulsion entre les noyaux. Il existe un **plan nodal** entre les deux noyaux

12

Dans l'état fondamental de la molécule, les deux électrons sont décrits par l'OM liante; leurs spins sont antiparallèles.

Dans cet état, l'énergie électronique totale du système est:

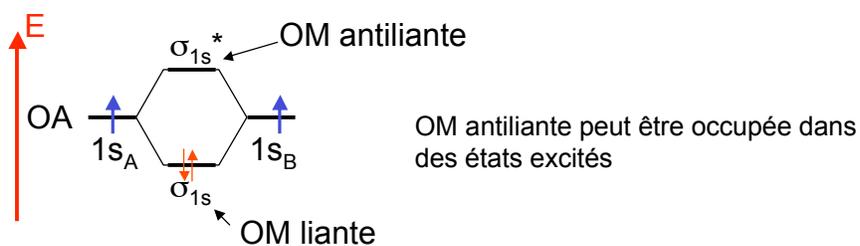
$$E_T = 2E^+$$

Fonction d'onde totale:

$$\Psi_T = \Psi^+(1) \cdot \Psi^-(2) = [\Psi_A(1) + \Psi_B(2)][\Psi_A(2) + \Psi_B(1)]$$

Diagramme énergétique

(pour une distance internucléaire égale à la longueur de liaison)

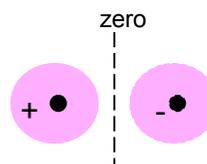


13

OM liante σ

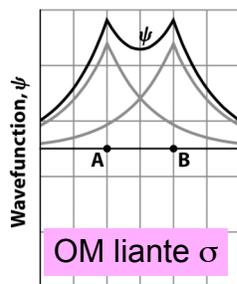


OM antiliante σ^*

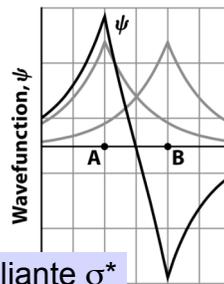


L'étiquette ' σ ' décrit une OM de symétrie cylindrique par rapport à l'axe de la liaison

La formation d'une liaison simple par *recouvrement axial* de 2 OA donne naissance dans tous les cas à une OM liante et une OM antiliante



OM liante σ



OM antiliante σ^*

Figure 10.14
Physical Chemistry for the Life Sciences, First Edition
© 2008 W. H. Freeman and Company

© 2008 W. H. Freeman and Company

14

Propriétés des orbitales moléculaires (OM)

- 1 Lorsque des atomes se groupent pour former une molécule, les orbitales atomiques ayant la même symétrie (forme) et la même énergie se combinent et forment des OM qui sont polycentriques.
- 2 Le nombre de OM d'une molécule est égal à la somme des orbitales atomiques des atomes
- 3 Une OM est antiliante ou liante selon que la fonction d'onde OM:
 - change de signe algébrique en passant d'un atome à l'autre
 - a une surface nodale ($\Psi_{MO} = 0$) coupant l'axe de la liaison
 - a une densité électronique nulle dans certaines régions entre les noyaux

15

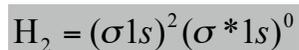
- 4 Une molécule est 'stable' si le nombre d'électrons liants est supérieur au nombre d'électrons antiliants

- les orbitales atomiques 2s se combinent pour former des OM σ_{2s} et σ_{2s}^* (comme les orbitales 1s);

- s'il y a des orbitales 2p sur des atomes différents, seules les orbitales de même symétrie se combinent pour former des OMs.

L'énergie de la liaison sera d'autant plus élevée que le recouvrement axial des OA est plus grand: principe du **recouvrement maximum** déterminant la longueur de la liaison

Pour H_2 , l'OM liante σ_s , occupée par deux électrons antiparallèles, se note:



16

Structure des molécules homonucléaires

Formation des OM à partir d'atomes possédant des OA 2s et 2p

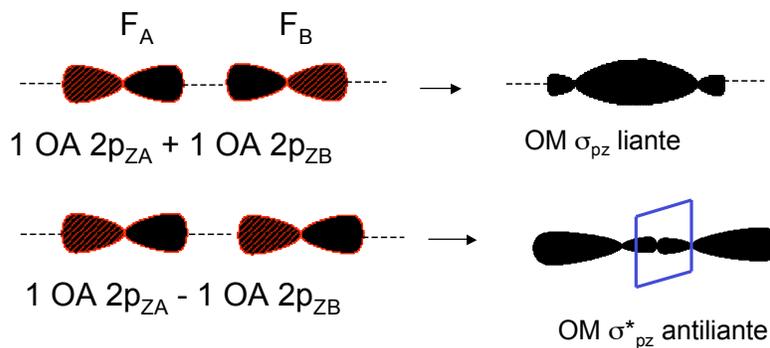
Liaison covalentes simples

Il y a 3 OA 2p, dégénérées pointant dans trois directions perpendiculaires
 Cas des atomes chez lesquels seule une des 3 OA 2p possède un électron célibataire,

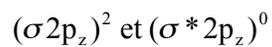
ex: la molécule de fluor F_2 . L'atome de fluor F possède 9 électrons; seule l'OA $2p_z$ avec 1 électron non apparié intervient dans la formation de la liaison covalente simple



17



Les deux OM σ_{pz} et σ_{pz}^* possèdent les mêmes propriétés que les OM σ_s et σ_s^* , à savoir un axe de symétrie passant par les deux noyaux et un plan de symétrie médiateur du segment joignant les 2 noyaux.
 On les note:



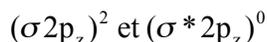
18

Liaisons multiples: Les liaisons pi

Si, en plus de l'OA $2p_z$, l'OA $2p_x$ ou les OA $2p_x$ et $2p_y$ possèdent des électrons non-appariés, on observe 2 types de recouvrement.

Exemple: molécule d'oxygène O=O

Par recouvrement axial des 2 OA $2p_z$, il se forme une OA σ_z liante et 1 OA σ_z^* antiliante, notées:



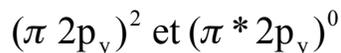
L'OA $2p_z$ de l'un des atomes et $2p_x$ ou $2p_y$ de l'autre, pointant dans des directions différentes, ne peuvent se recouvrir: les OM susceptibles de se former sont antiliantes

19

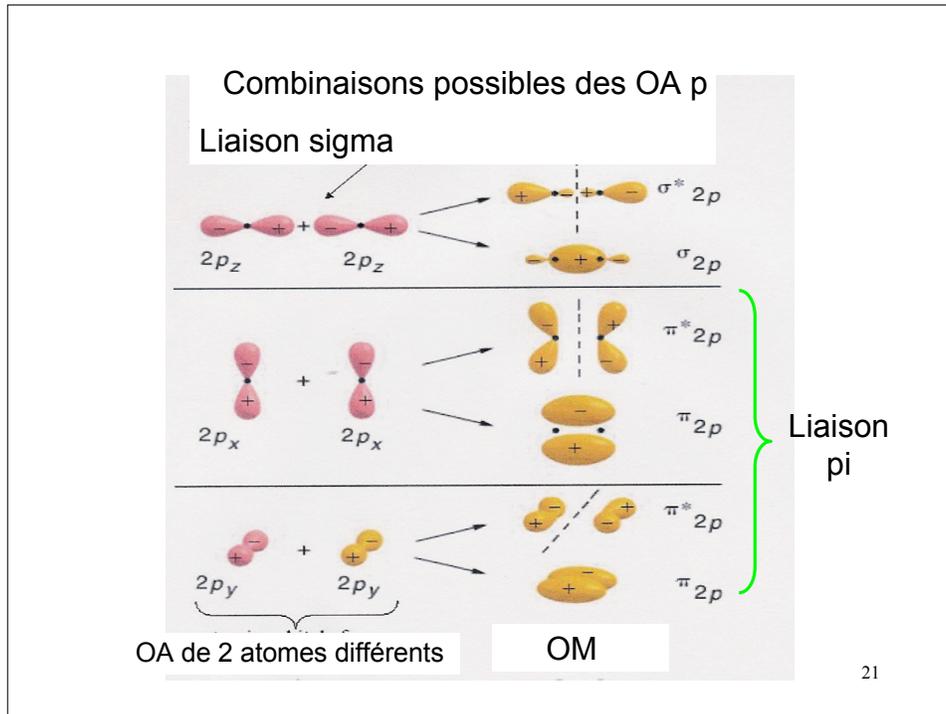
Les 2 OA p_y situées dans deux plans parallèles vont se recouvrir latéralement au dessus et au dessous de l'axe internucléaire, pour former:

- Une OM à forte concentration électronique entre les 2 noyaux (OM liante), elle présente un plan nodal passant par l'axe internucléaire et perpendiculaire à la direction des OA, C'est une OM π_y
- Une OM antiliante, densité électronique internucléaire très faible, deuxième plan nodal perpendiculaire au précédent, notée OM π_y^*

La liaison pi est notée:



20



Pour des molécules diatomiques homonucléaires, on utilise souvent une notation basée sur la symétrie:

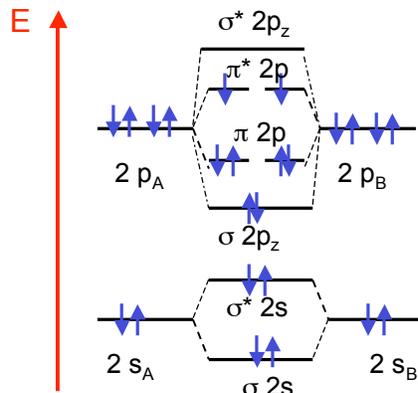
- 1) si les fonctions d'onde changent de signe, une inversion a lieu au milieu de la liaison: "ungerade" ou de symétrie u
- 2) s'il n'y a pas d'inversion: "gerade" ou de symétrie g

22

Diagrammes d'énergie

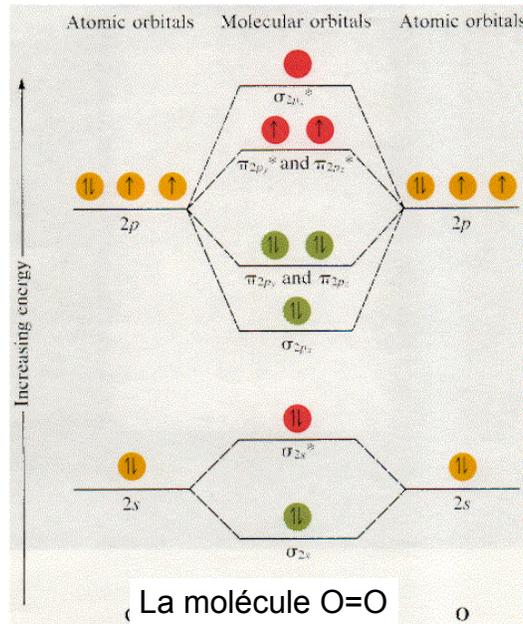
Valeurs relatives des énergies des OM ou diagramme d'énergie s'il n'y a pas d'interactions $\sigma_s - \sigma_{pz}$ (cas de O_2 ou F_2):

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_z < \pi 2p_x = \pi 2p_y < \pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y < \sigma^* 2p_z$$



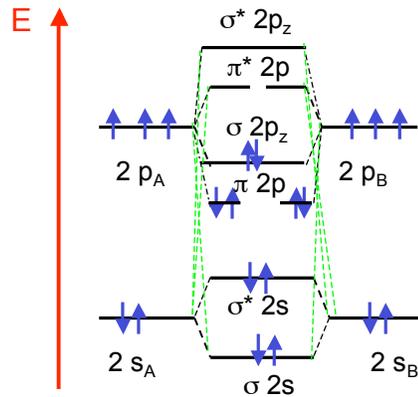
Les OM $\pi 2p_x$ et $\pi 2p_y$ ont la même énergie, elles sont dégénérées.

23

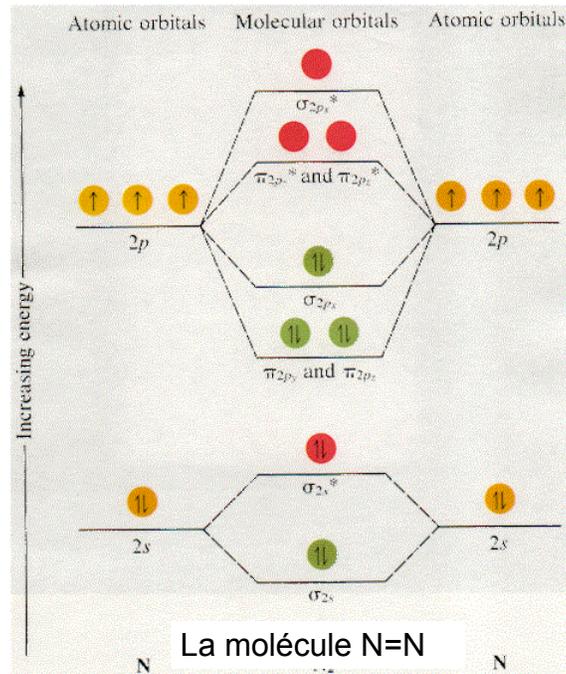


24

Valeurs relatives des énergies des OM ou diagramme d'énergie s'il y a des interactions σ^*2s et $\sigma 2p_z$ (cas de N_2)



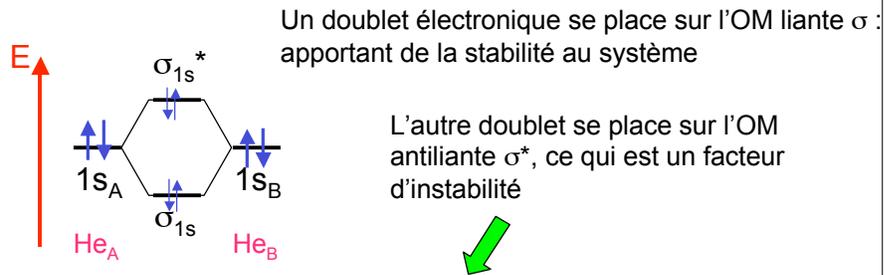
25



26

Caractère liant global et ordre de liaison

Envisageons la formation de la molécule He_2 .



Le caractère liant global du système est nul

Chimiquement la molécule He_2 n'existe pas

27

Ordre d'une liaison:

$$\frac{1}{2}[(\text{nombre d'électrons liants}) - (\text{nombre d'électrons non liants})]$$

Pour He_2 : ordre de liaison = 0

Pour H_2 : ordre de liaison = $\frac{1}{2}(2-0) = 1$ (énergie de liaison : 2.61 eV)

Pour O_2 : ordre de liaison = $\frac{1}{2}(6-2) = 2$ (énergie de liaison : 5.21 eV)

Plus l'ordre de la liaison est élevé, plus la liaison est stable

28

Diamagnétisme, paramagnétisme et structure électronique

définitions

L'électron d'un atome est animé d'un double mouvement de rotation:

autour du noyau atomique: **mouvement orbital**

autour de son axe: **mouvement de spin**

En conséquence, il existe un moment magnétique orbital et un moment magnétique de spin

Une molécule qui comporte un ou plusieurs électrons célibataires (spins parallèles) possède donc un moment magnétique permanent, résultante des deux moments orbital et de spin.

Dans la substance correspondante, l'orientation de la résultante est aléatoire, l'effet global est nul.

Placé dans un champ magnétique, l'ensemble des moments résultants va s'orienter parallèlement au champ inducteur, conférant à la substance un moment magnétique non-nul, de même sens que le champ inducteur

La substance est **paramagnétique**

29

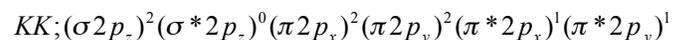
Les substances constituées d'atomes ou de molécules ne possédant pas d'électrons non-appariés, mais uniquement des doublets électroniques, n'ont pas de moment magnétique permanent.

Placées dans un champ magnétique, elles peuvent acquérir un moment magnétique induit par distorsion, en sens inverse du champ magnétique.

Ces substances sont **diamagnétiques**

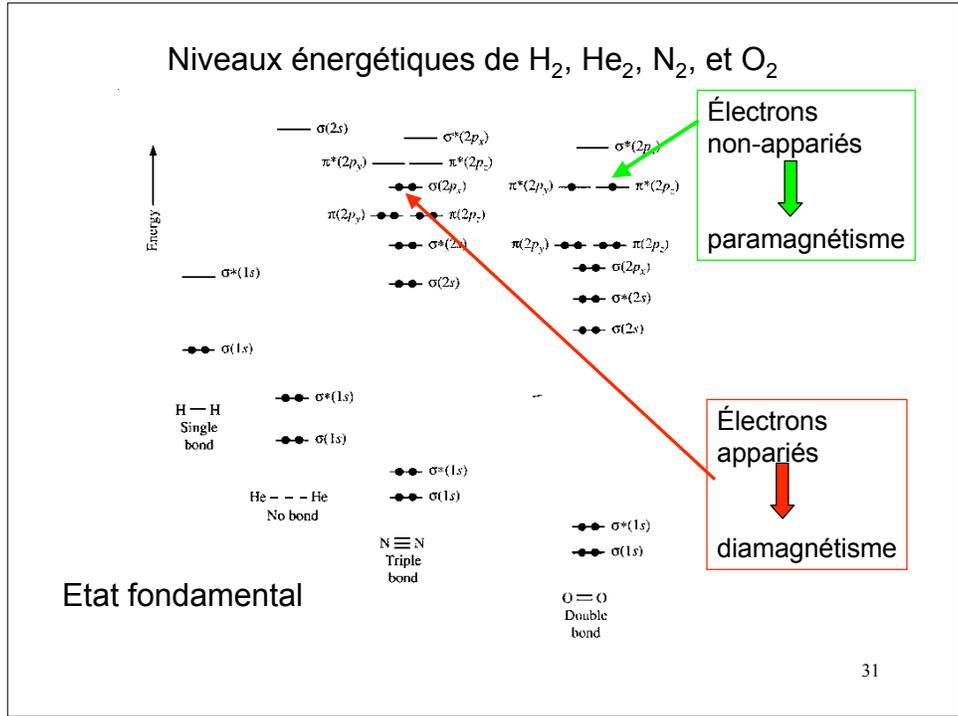
Expérimentalement, on sait que l'oxygène O_2 est paramagnétique, alors que le fluor F_2 ou le diazote N_2 sont diamagnétiques. La théorie des OM permet de prévoir ces propriétés.

Structure électronique de O_2



La règle de Hund et le fait que les énergies des OM π^*_x et π^*_y sont égales, ces deux OM sont occupées chacune par 1 électron de spins parallèles. O_2 possède donc deux électrons non appariés, expliquant son paramagnétisme élevé.

30



La réactivité biochimique de O₂ et N₂

N₂: ordre de liaison 3, tous les électrons sont appariés. Le di-azote est inerte
 La fixation de l'azote (conversion N₂ → NH₃) requiert beaucoup d'énergie métabolique prise en charge par certaines bactéries qui produisent une forme d'azote utilisable par les plantes

O₂: 1σ² 1σ*² 2σ² 1π⁴ 1π*² Ordre de liaison = 2
 Deux électrons non appariés. Le di-oxygène est un biradical donc réactif, oxydant

La haute réactivité de O₂ pose de nombreux problèmes:
 formation de O₂⁻ (ion superoxyde) O₂: 1σ² 1σ*² 2σ² 1π⁴ 1π*³ OL: 1.5

$$2\text{O}_2^- + 2\text{H}^+ \xrightarrow{\text{Dismutase superoxyde}} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$$

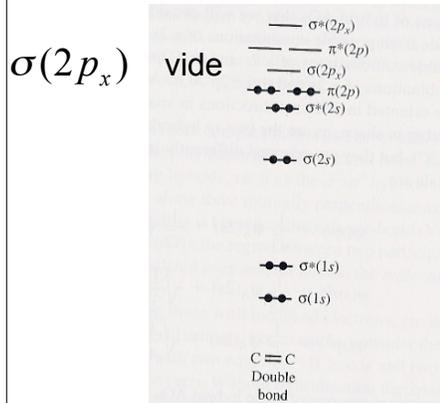
$$\downarrow \text{2 glutathione}_{\text{red}}$$

$$\text{H}_2\text{O} + 2\text{ glutathione}_{\text{ox}}$$

ROS (reactive oxygen species) O₂⁻, H₂O₂, ·OH.. Impliqués dans le développement des maladies cardiovasculaires, l'inflammation ...
 → Antioxydants (Vit C³²..)

Exemple:

La molécule C_2 existe en phase gazeuse. En assumant que l'ordre des OM de C_2 est le même que celui de N_2 , déterminer le placement des électrons de C_2 à l'état fondamental. La molécule C_2 est-elle paramagnétique ? On peut former C_2^+ en enlevant un électron de l'OM d'énergie la plus élevée. La liaison CC dans C_2^+ sera-t-elle plus grande ou plus petite que celle de C_2



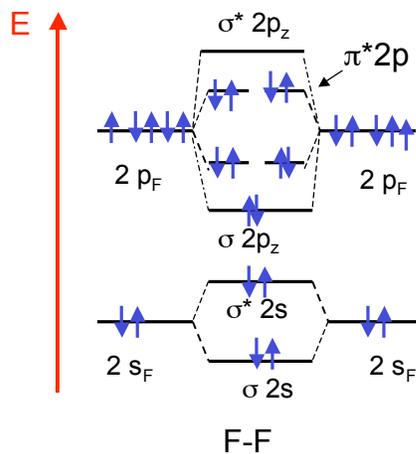
C_2 : ordre de liaison : 2

Tous les électrons sont appariés
Molécule diamagnétique

Pour former C_2^+ :
enlever un électron $\pi(2p)$ (orbitale liante)
Ordre de la liaison devient $3/2$, donc la
liaison est plus faible que celle de C_2

33

Construire le diagramme des orbitales moléculaires de F_2 dans son état fondamental. En déduire l'ordre de la liaison



$$OL = \frac{1}{2} (8-6) = 1$$

Les deux fluors sont reliés par une liaison simple de type σ ; les autres doublets électroniques constituent les paires libres du schéma de Lewis

34

Quelle est la première configuration excitée de F_2 ? Expliquer pourquoi le passage de la configuration fondamentale à la première configuration excitée s'accompagne d'un allongement de la liaison.

Il s'agit de la transition électronique $\pi^* 2p \rightarrow \sigma^* 2p$
La moins coûteuse en énergie

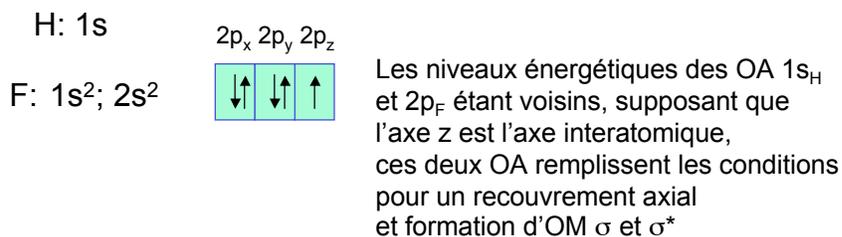
Le passage d'un électron sur une orbitale très antiliante déstabilise la molécule, d'où un allongement de la liaison

35

Molécules hétéronucléaires

Dans le cas où deux atomes différents, d'électronégativités différentes échangent une liaison, les OA possèdent des énergies très différentes; Seules les OA dont les énergies sont voisines et proprement orientées peuvent se recouvrir et former une liaison

Formation du fluorure d'hydrogène (HF)

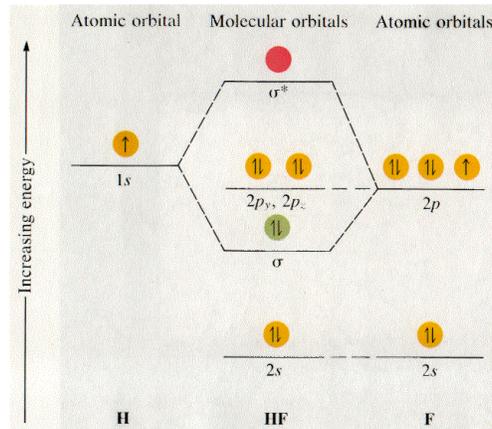


36

Structure électronique de HF $K(2s)^2(2\sigma)^2(2p_y)^2(2p_z)^2$

Les électrons 2s, 2p_x et 2p_y du fluor forment trois doublets non-liants (voir forme de Lewis)

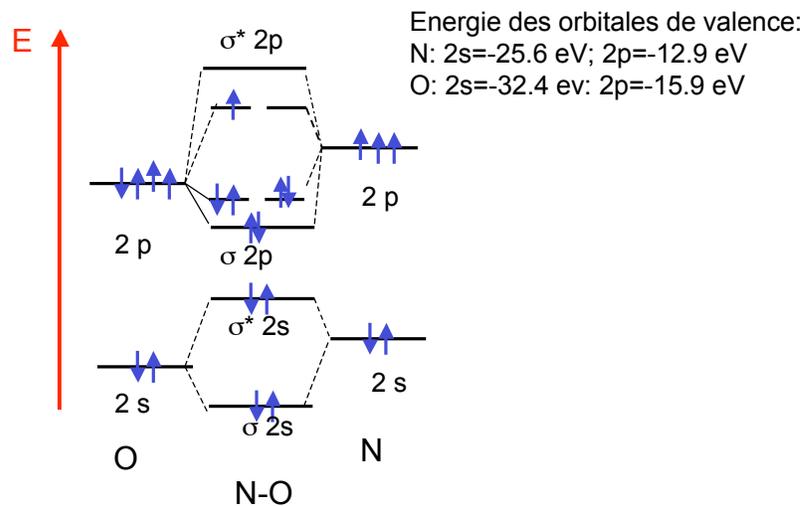
Diagramme énergétique



37

Exercice

a) Construire le diagramme des OM de NO.



38

b) En déduire les propriétés magnétiques et l'ordre de liaison de cette molécule

$$OL = \frac{1}{2}(8-3) = 2.5$$

Liaison intermédiaire entre liaison double et triple (électron célibataire est en résonance entre les deux atomes)

Présence d'un électron célibataire laisse préjuger que NO est paramagnétique

c) Comment évolue la distance N-O lorsqu'on passe de la molécule neutre au cation NO⁺ et à l'anion NO⁻ ?

NO⁺: perte d'un électron, OL = 3 (stabilisation), distance NO diminue

NO⁻: gain d'un électron de spin parallèle dans la deuxième orbitale antiliante, OL = 2 (déstabilisation), distance NO augmente

39

La biochimie de NO

NO est impliqué dans le système immunitaire, la défense contre l'inflammation ..

NO: $1\sigma^2 1\sigma^{*2} 2\sigma^2 1\pi^4 1\pi^{*1}$

HOMO: $1\pi^*$ (de caractère N prédominant)
L'électron non-lié est localisé vers N (non O)

LUMO: $2\sigma^*$ (de caractère N prédominant)

NO étant un radical a une durée de vie courte (1 à 5 s)

$\text{NO} + \text{O}_2^- \longrightarrow \text{ONOO}^-$ (ion peroxy-nitrite) ou ROS

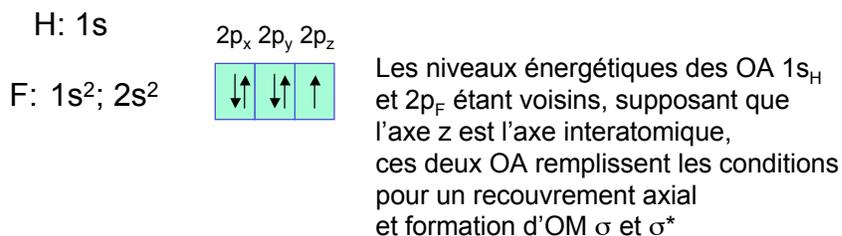
ONOO⁻ provoque des lésions de l'ADN, réagit avec les lipides, impliqué dans le développement ou la progression de maladies telles sclérose multiple, Alzheimer, Lou Gehrig,,

40

Molécules hétéronucléaires

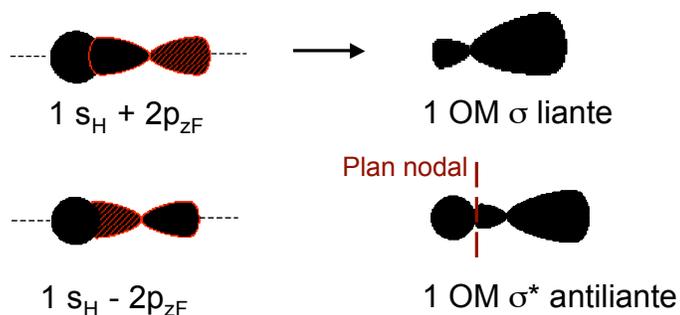
Dans le cas où deux atomes différents, d'électronégativités différentes échangent une liaison, les OA possèdent des énergies très différentes; Seules les OA dont les énergies sont voisines et proprement orientées peuvent se recouvrir et former une liaison

Formation du fluorure d'hydrogène (HF)



41

OM liante et antiliante de la molécule HF



L'OM σ liante présente une symétrie axiale, mais ne possède pas de plan de symétrie perpendiculaire à cet axe. Le nuage électronique est déplacé vers l'atome de fluor

42

Appliquons la **méthode** LCAO

La fonction d'onde de l'OM σ liante est de la forme:

$$\Psi_{HF} = c_H \Psi_H(1s) + c_F \Psi_F(2p_z) = \Psi_H(1s) + \lambda \Psi_F(2p_z)$$

La constante $\lambda > 1$ traduit le fait que l'OA $2p_z$ du fluor contribue plus que l'OA $1s$ de l'hydrogène à l'OM σ , puisqu'elle est plus stable, entraînant le déplacement du nuage électronique autour du fluor.

La fonction d'onde de l'OM σ^* antiliante est de la forme:

$$\Psi_{HF} = c_H \Psi_H(1s) - c_F \Psi_F(2p_z) = \Psi_H(1s) - \lambda' \Psi_F(2p_z)$$

$\lambda' < 1$; la participation de l'OA du fluor sera d'autant plus faible qu'elle a contribué plus à celle de l'OM sigma liante
L'OM antiliante a un plan nodal

43

A retenir

La théorie de Lewis et la formation de la liaison covalente

La combinaison de deux orbitales atomiques

- 1) n'est possible que si les OA ont des énergies voisines et sont de même symétrie
- 2) conduit à la formation d'une orbitale moléculaire (OM) liante stabilisante (basse énergie) et d'une OM antiliante déstabilisante (haute énergie)

Dans une OM, la densité électronique est maximale entre deux atomes se liant (liaison covalente), elle est nulle dans le cas d'une OM antiliante

Le remplissage électronique des OM obéit à la règle de Hund et au principe d'exclusion de Pauli

44

L'ordre de la liaison (OL) donne une information sur la force de la liaison covalente:

$$OL = \frac{1}{2} \left(\sum e^- \text{ liants} - \sum e^- \text{ antiliants} \right)$$

Le recouvrement axial de 2 OA aboutit à la formation d'une liaison de type sigma;

Le recouvrement latéral de 2 OA conduit à la formation d'une liaison de type pi

45

L'approximation de Born-Oppenheimer
relie (et sépare)
les mouvements nucléaires (vibration, rotation)
et les niveaux énergétiques électroniques

Equation de Schrodinger totale pour une molécule dépend des coordonnées de tous les atomes et de tous les électrons:

$$\hat{H}_{tot} \Psi_{tot} = E_{tot} \Psi_{tot}$$

En 1927 Born et Oppenheimer ont vu que comme les électrons sont beaucoup plus légers (> 1800 x) que les noyaux, ils se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux,

donc, pour les électrons, les noyaux sont immobiles.

46

En conséquence:

$$\hat{H}_{tot} = \hat{H}_{electrons} + \hat{H}_{noyaux}$$
$$\Psi_{tot} = \Phi_{electrons} + \Psi_{noyaux}$$

Donc pour une configuration particulière des noyaux, on peut résoudre l'équation de Schrodinger des électrons:

$$\hat{H}_{elec} \Phi_{elec} = E_{elec} \Phi_{elec}$$

Tout comme un atome, une molécule a beaucoup d'électrons et l'énergie moléculaire électronique dépend de la position des atomes.

47

A retenir

- Equation de Schrödinger pour une molécule diatomique
- Approximation de Born-Oppenheimer
- Le principe variationnel
- Obtention de OM à partir de AO
- Energie des OM
- Ordre de liaison
- Description des OM de molécules diatomiques homonucléaires

Chapitre 10, exercices: 10.24, 25, 26, 27, 30,
31, 32, 33

48