

Université Ferhat Abbas Sétif-1
Faculté de Technologie
Département d'Enseignement
de Base en Technologie (EBT)

Chapitre IV: Les Liaisons Chimiques

Dr CHALAL Djazia

**1^{ère} année LMD
2020-2021**

Lors de la formation d'une liaison chimique , seules les couches de valence (couches externes) non complètes qui entrent en contact

IV.1 La couche de valence

La couche de valence : appelée aussi couche périphérique est la dernière couche électronique d'un atome partiellement remplie. Elle est caractérisée par le nombre quantique principal (n) le plus élevé.

Les électrons de la couche de valence, appelés « électrons de valence », qui interviennent dans les liaisons chimiques

Exemple : couche de valence et le nombre d'électrons de valence

${}_1\text{H}$: 1S^1
la couche de valence contient 1 seul électron: 1e^- de valence

${}_8\text{O}$: 1S^2 2S^2 2P^4
la couche de valence contient 6 électrons: 6e^- de valence

${}_7\text{N}$: 1S^2 2S^2 2P^3
la couche de valence contient 5 électrons: 5e^- de valence

${}_6\text{C}$: 1S^2 2S^2 2P^2
la couche de valence contient 4 électrons : 4e^- de valence

IV.2 Model de LEWIS

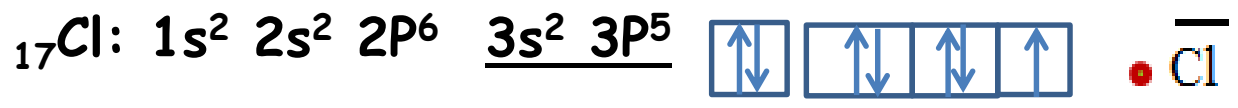
IV.2.1. Représentation de LEWIS pour les atomes

La représentation de Lewis schématise la structure électronique externe, ou couche de valence d'un atome.

On représente par :

- Des tirets (—) les électrons appariés ou doublet libre
- Des points (•) les électrons célibataires.
- Un rectangle (Lacune électronique) case quantique vide.

exemples

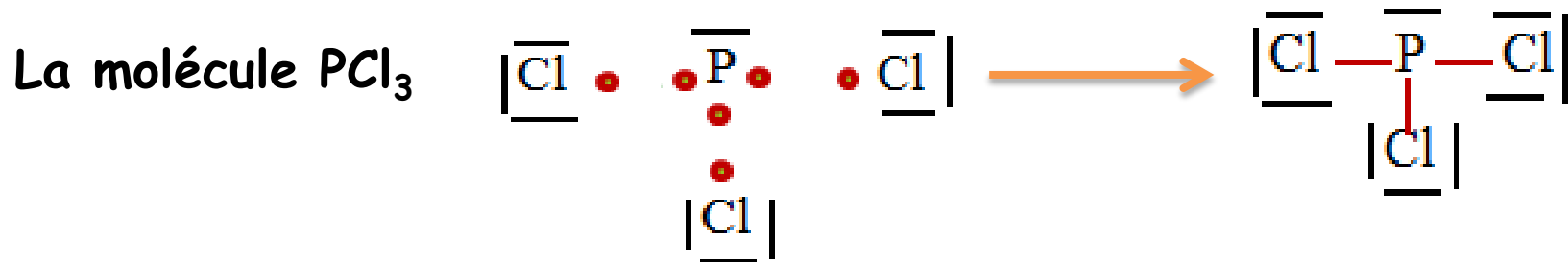
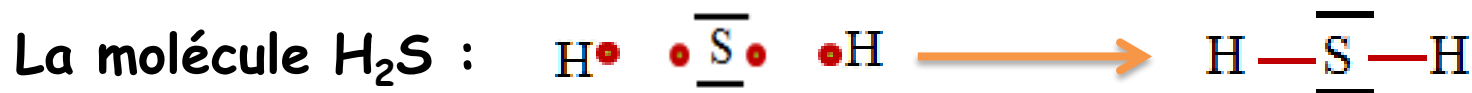


IV.2.2.Représentation de LEWIS pour les molécules

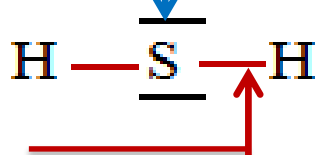
Pour représenter les molécules selon le model de Lewis, chaque atome fourni un e- de sa couche externe pour former la liaison :



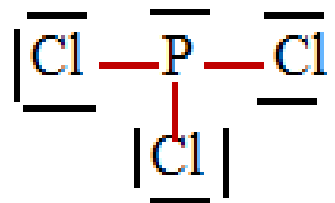
Examples:



Doublet non liants



Doublet liant



3 Doublets liants

10 Doublets non liants

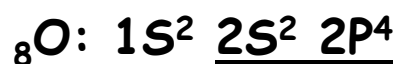
IV.3. Valence d'un atome

C'est le nombre d'électrons célibataires qui donne la valence de l'atome, c.à.d le nombre de liaison que peut former un atome.

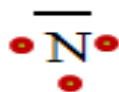
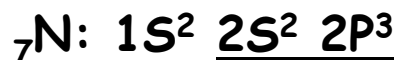
Exemples :



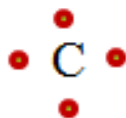
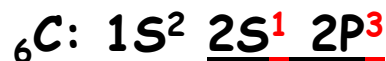
l'hydrogène possède 1 électron célibataire :
il est monovalent (1 seule liaison)



L'oxygène possède 2 électrons célibataires:
il est divalent (2 liaisons)



L'azote possède 3 électrons célibataires :
il est trivalent (3 liaisons)



le carbone possède 4 électrons célibataires
(à l'état excité): il est tétravalent (4 liaisons)

IV.4 Règle de l'octet

- Dans une molécule, les atomes (2ème et 3ème ligne de la classification périodique) s'associent de façon à ce que chacun d'entre eux soit entouré d'un octet d'électrons (8e-) (quatre doublets, liants ou non liants) au maximum.
- La stabilité maximale de la molécule est obtenue lorsque l'octet est atteint.
- A l'exclusion de l'atome d'hydrogène qui obéit à la règle du duet en s'entourant de 2 électrons au maximum.

IV.4.1. Limites de la règle de l'octet:

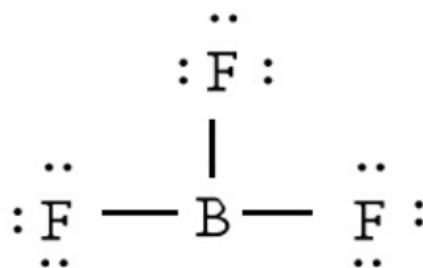
a. Atome entouré de moins de 8 électrons:

Dans certains molécules , Les atomes sont entourés de moins de 8 électrons et la molécule est stable

Exemple1: le BeH_2 $\text{H}-\text{Be}-\text{H}$

Le Be dans la molécule est entouré seulement de quatre électrons donc il est impossible de combler son octet et la molécule est stable.

Exemple2: le BF_3



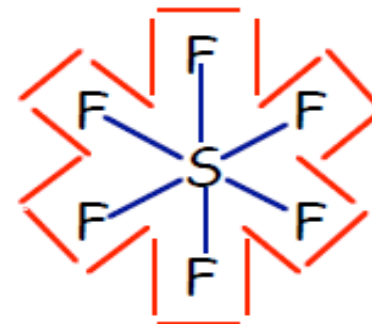
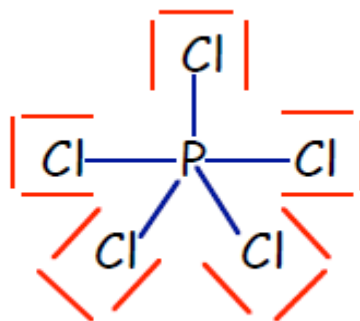
L'octet n'est respecté pour le bore B qui est entouré de 6 électrons moins de 8 électrons et la molécule BF_3 est très stable.

IV.4.2. Exception de la règle de l'octet: l'octet étendu

b. Atome entouré de plus de 8 électrons:

Les atomes de la 3ème période du tableau périodique, peuvent s'entourer de plus de huit électrons en raison de la disponibilité des orbitales (s, p et d). Ils peuvent donc outrepasser la règle de l'octet. On a donc un octet étendu ou l'hypervalence.

Exemple : PCl_5 , SF_6



PCl₅: P est entouré de 5 doublets (10 électrons) > 8 électrons

SF₆: S est entouré de 6 doublets (12 électrons) > 8 électrons

Les atomes P et S ont plus de 8 électrons sur leur couche de valence. La règle de l'octet n'est plus satisfaite. (**composés hypervalents**).

IV.5. La liaison chimique

Définition

La liaison chimique est un phénomène physique qui lie les atomes entre eux en échangeant ou en partageant un ou plusieurs électrons.

La **liaison chimique** résulte du rapprochement de deux ou plusieurs atomes jusqu'à **une certaine distance** .

La **liaison chimique** entre les atomes A et B ne peut se former que lorsque **l'énergie** de la molécule(A-B)soit plus faible que celle des deux atomes séparés.

□ La liaison chimique est donc caractérisée par une distance **d** et une énergie **E**.

IV.7. Caractéristiques de la liaison chimique

La liaison chimique, associant deux atomes A et B, est caractérisée par sa distance internucléaire (d_{AB}) et par son énergie (E).

IV.7.1 Longueur de liaison

La longueur d'une **liaison** (d_{AB}) se définit comme la distance internucléaire séparant les noyaux des atomes A et B à l'équilibre. Elle dépend de la taille des atomes isolés.

IV.7.2 la multiplicité de la liaison

La liaison multiple résulte du partage de plusieurs paires d'électrons par deux atomes, exemple: $2\text{HC}=\text{CH}_2$, $|\text{N}\equiv\text{N}|$

IV.7.3 Energie de liaison E

l'énergie de liaison E_{AB} , caractérise l'énergie à fournir pour dissocier la molécule AB à l'état gazeux en deux radicaux $\text{A}\cdot$ et $\text{B}\cdot$.

IV.7. Caractéristiques de la liaison chimique

Molécule AB	Distance d_{AB} (pm)	Energie E_{AB} (Kj/mol)
H—H	74	436
H—C	109	415
H—N	101	390
C—C	154	345
C=C	134	615
C≡C	120	818

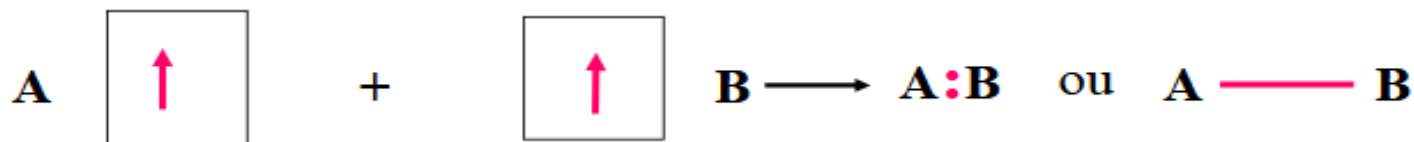
- Pour deux éléments donnés A et B, la distance d_{AB} dépend de la taille des atomes
- la longueur de liaison d_{AB} , est d'autant plus courte que la multiplicité de liaison est grande: $d(C-C) > d(C=C) > d(C\equiv C)$
- L'énergie d'une liaison AB est d'autant plus forte que la distance internucléaire d_{AB} est courte: $E(C\equiv C) > E(C=C) > E(C-C)$

IV.8 Les type de liaisons chimiques

Il existe trois types de liaisons chimiques: covalente, dative et ionique .

IV.8 .1 Liaison covalente

chacun des deux atomes A et B participe avec un seul électron:



Exemples:



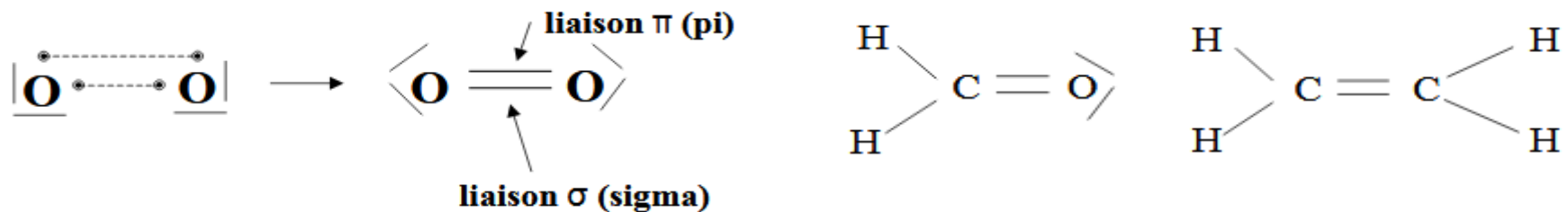
Le dichlore et le dihydrogène se forme par une liaison covalente pure, il y a un partage équitable d'électrons.

IV.8 Les type de liaisons chimiques

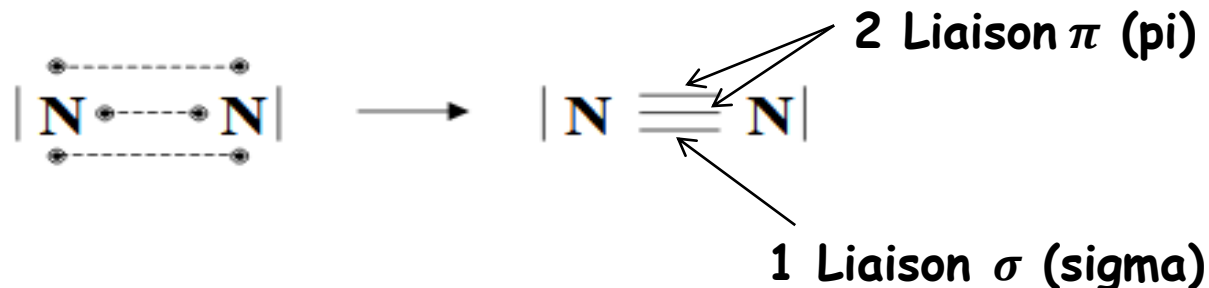
IV.8 .1.1 Liaisons covalentes multiples

Deux atomes peuvent s'unir entre eux par plusieurs liaisons simultanément, on parle alors de **liaisons multiples**. Il existe les liaisons double et triple qu'on symbolise par des traits.

Exemple 1: (**liaison covalente double**) dans O_2 , CH_2O , C_2H_4



Exemple 2: (**liaison covalente triple**) dans N_2



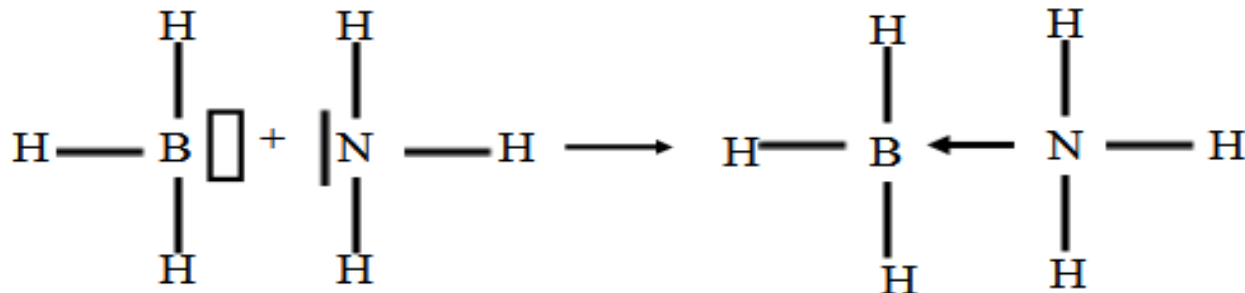
IV.8 .2 Liaison dative ou de coordinence

C'est une mise en commun d'électrons entre un atome A (donneur) qui fournit les deux électrons de sa couche externe à l'atome B (accepteur) qui reçoit ce doublet dans sa case quantique vide.

La liaison dative est identique à la liaison covalente, cependant, elle est représentée par une flèche du donneur(A) à l'accepteur(B).



Exemple: le trifluorure de bore BF_3 et l'ammoniac NH_3 forment un composé d'addition par une **liaison dative**



IV.8.3 Liaison ionique

C'est une liaison entre deux atomes ayant une très forte différence d'électronégativité. Il y a un transfert **total d'un ou de plusieurs électrons** de l'élément le **moins électronégatif** vers l'élément **le plus électronégatif**, entraînant la formation de deux ions.

- L'atome qui donne les électrons devient positif (un cation).
- L'atome qui reçoit les électrons devient négatif (un anion).
- La molécule de chlorure de sodium (**NaCl**) est **ionique**.



IV.9. Polarisation des liaisons

IV.9.1 Molécules polaires et non polaires

Dans la molécule homodiatomique X_2 ($X-X$): exemple: H_2, Cl_2, F_2 , le doublet électronique mis en commun est également partagé c'est à dire

Densité électronique est symétrique et la molécule est dite apolaire.

Dans la molécule hétérodiatomique BA ($B-A$): exemple HCl , où A est plus électronégatif que B , le doublet est fortement attiré par A .

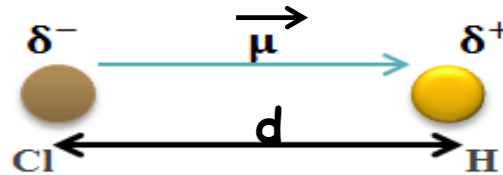
Densité électronique est disymétrisée et la molécule est dite polaire.

Trois types de liaisons chimiques identifiables selon la valeur de la différence d'électronégativité $\Delta\chi$. $\Delta\chi = \chi_{\text{Atome A}} - \chi_{\text{Atome B}}$

Valeur de $\Delta\chi$	Type de liaison chimique
$\Delta\chi < 0,4$	Liaison covalente non polaire
$0,4 < \Delta\chi < 1,7$	Liaison covalente polaire (charges partielles)
$\Delta\chi > 1,7$	Liaison ionique (charges totales)

IV.9.2 Moment électrique moléculaire: Moment dipolaire

- ❑ Le **moment dipolaire** ou moment électrique (μ) est le vecteur qui résulte entre deux charges de signes opposés (δ^+ et δ^-), et distantes de d .
- ❑ Le moment dipolaire dirigé du pôle positif vers le pôle négatif (sens en chimie) dans une liaison polaire et donné par la relation ci dessous.



$$\mu = |\delta q| \times d$$

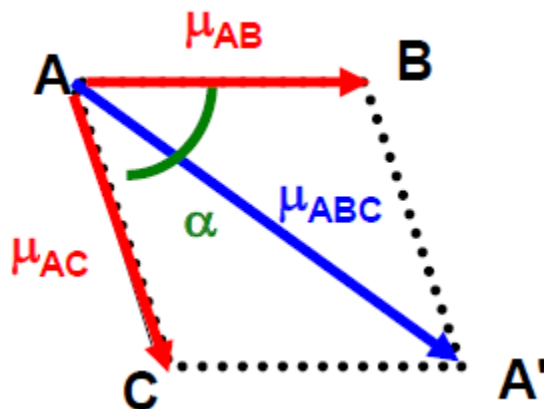
μ : en Debye (D) ou C.m
 $1D = 3.33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

d = la distance entre les centres des atomes H et Cl en (m)

q = la charge en coulomb (C),

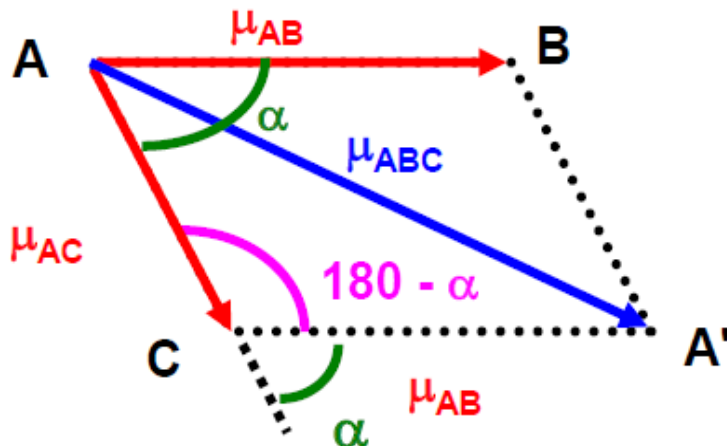
- ❑ Le moment dipolaire (μ) d'une molécule apolaire est nul (0).

IV.9.3 Moment dipolaire des molécules polyatomiques



- ❑ Dans une molécule poly-atomique, on peut attribuer à chaque liaison un moment dipolaire, appelé **moment de liaison**.
- ❑ Le moment **dipolaire totale** ou **global** de la molécule est égale à la somme géométrique des **moments des liaisons**.

Pour calculer le moment globale de la molécule, on applique le théorème de Pythagore généralisé dans le triangle ACA' :



$$\cos(180 - \alpha) = -\cos(\alpha)$$

$$\mu_{ABC}^2 = \mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 - 2\mu_{AB}\mu_{AC} \cos(180 - \alpha)$$

$$\mu_{ABC} = \mu_g = \sqrt{\mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 + 2\mu_{AB}\mu_{AC} \cos \alpha}$$

$$\mu_g = 2 \mu \cos \frac{\alpha}{2}$$

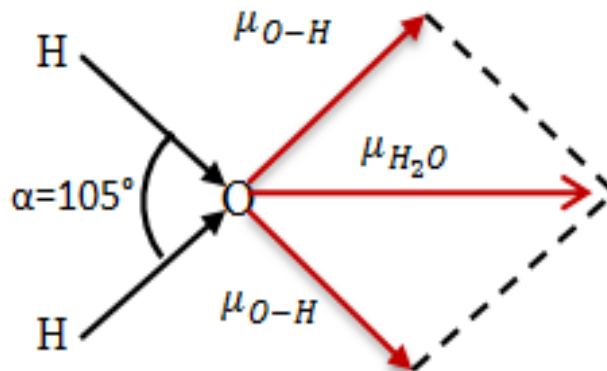
(si les deux liaisons AB et AC sont identiques
exemple : la molécule d'eau H_2O)

Exemple

Le moment dipolaire de la molécule d' H_2O .

l'angle $\text{H}\hat{\text{O}}\text{H}$ a pour valeur expérimentale 105° , $\mu_{\text{O}-\text{H}} = 1,51\text{D}$.

Les moments dipolaire pour chaque liaison est orienté de O vers H.

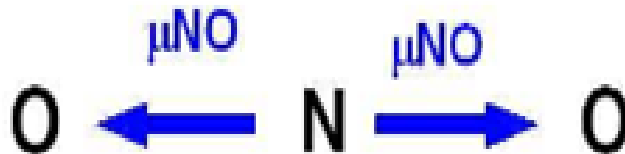


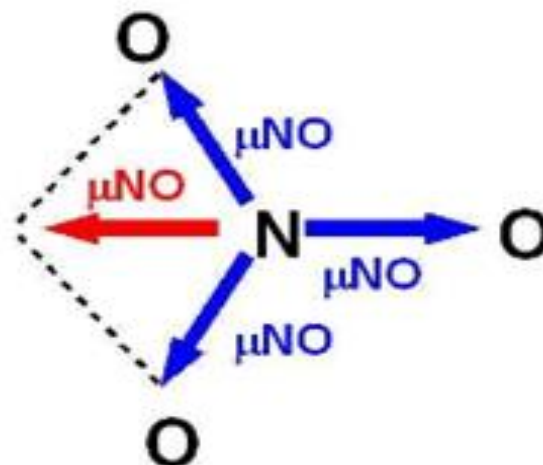
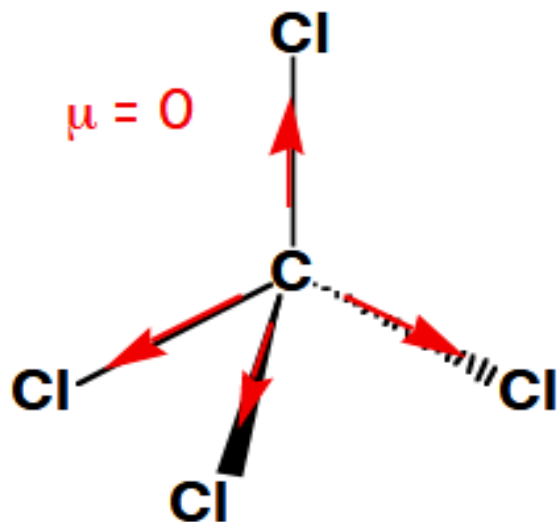
$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \mu_{\text{O}-\text{H}} \times \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) = 2 \times 1,51 \times \cos\left(\frac{105^\circ}{2}\right)$$

$$\Rightarrow \mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1,84 \text{ D}$$

IV.9.4. Influence de la géométrie sur les moments dipolaires globaux

- ❑ Les moments dipolaires des liaisons peuvent s'annuler les uns les autres dans une molécule **polyatomique** pour des **raisons géométriques**, le moment global résultant sera **nul** et la molécule est **apolaire**.
- ❑ Les molécules linéaires symétriques de type AX₂ (NO_2^+) ne posséderont pas de moment dipolaire puisque les moments des liaisons s'annulent mutuellement.





- les moments des liaisons s'annulent mutuellement pour les molécules symétriques de type AX_3 (NO_3^-) ou AX_4 (CCl_4)

La présence de **liaisons polarisées** n'implique pas l'existence d'un **moment dipolaire global** de la molécule, en effet les moments dipolaires des liaisons peuvent s'annuler les uns les autres pour des **raisons géométriques**.

IV.9.5 Caractère ionique d'une liaison

Le caractère ionique I_{AB} ou ionicité est déterminé par la relation:

$$(\%i) = 100 \times \frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_{\text{th}}}$$

Le moment dipolaire théorique considère que la liaison est ionique pure , ($\mu_{\text{théo}} = e \times d$); $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$

Le moment dipolaire expérimentale est une grandeur mesurable, ($\mu_{\text{exp}} = \delta e \times d$).

Si $\delta = 0$, la liaison est purement covalente apolaire

Si $\delta = 1$, la liaison est ionique

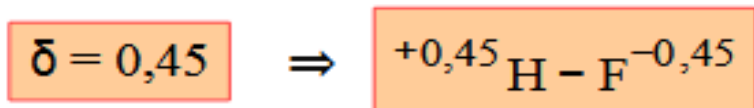
Si $0 < \delta < 1$, la liaison est dotée de la dualité de caractère:
($\delta\%$ ionique et $100 - \delta\%$ covalent)

Exemple: caractère ionique de la molécule HF

$$\mu_{\text{réel}} = 1,98 \text{ D} = 6,60 \cdot 10^{-30} \text{ C.m} \quad \mu_i = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot d_{(\text{m})} = 14,72 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$$

$$d = 0,92 \text{ \AA} = 0,92 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad \mu_i = 4,8 \cdot d_{(\text{\AA})} = 4,42 \text{ D}$$

$$(\% \text{ i}) = \frac{\mu_{\text{réel}}}{\mu_i} \times 100 = \frac{1,98}{4,42} \times 100 = 45 \%$$



la molécule HF est ionique à 45% et 55% covalente

IV.10 Limites et insuffisances du modèle de Lewis

Le modèle de Lewis :

- permet d'interpréter d'une façon satisfaisante les mécanismes fondamentaux de formation et de rupture des liaisons.
- n'explique pas les propriétés magnétiques des molécules ou des ions moléculaires.
- n'apporte pas d'éléments sur l'orientation géométrique des liaisons, la différence de comportement entre les liaisons σ et les liaisons π .
- La structure de Lewis d'une molécule ne donne aucune indication sur sa géométrie spatiale.

IV.11 Modèle VSEPR (Valence Shell Electron Pair Répulsion) Géométrie des édifices covalents (Règles de GILLESPIE)

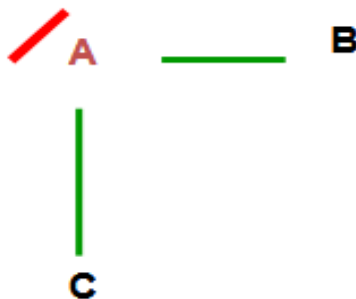
La **théorie VSEPR** (Répulsion des paires électroniques de la couche de valence) est basée sur la répulsion des paires électroniques de la couche de valence et permet une prévision qualitative de la géométrie de la molécule.

IV.11.1 Principe et Intérêt de la Méthode

Dans une molécule (ABC) , l'atome central est entouré par des doublets d'électrons.

Doublets de liaison :X

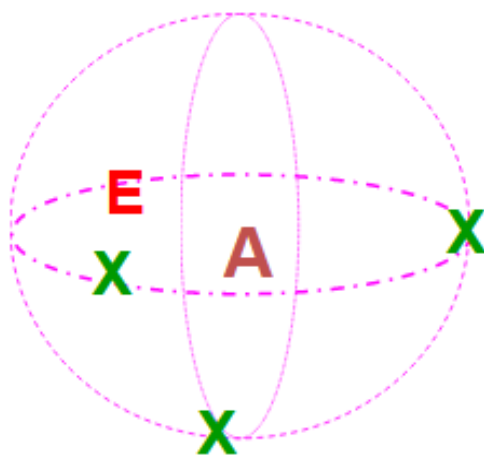
Doublets libres :E



Ces doublets électriquement chargés se repoussent entre eux.

IV.11.1 Principe et Intérêt de la Méthode

Ces doublets vont se placés le **plus loin possible** les uns des autres sur une sphère centré sur l'atome A .



On obtient alors une **figure de répulsion** différente(géométrie de la molécule) selon le nombre de doublets .

IV.11.2 Forme des molécules

• Nomenclature : molécule AX_mE_n

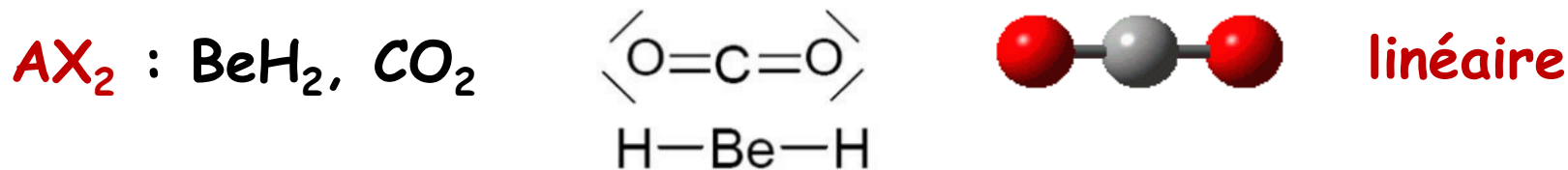
A : atome central ;

X : atome lié à A par liaison covalente et m leur nombre

E : doublet libre sur A et n leur nombre

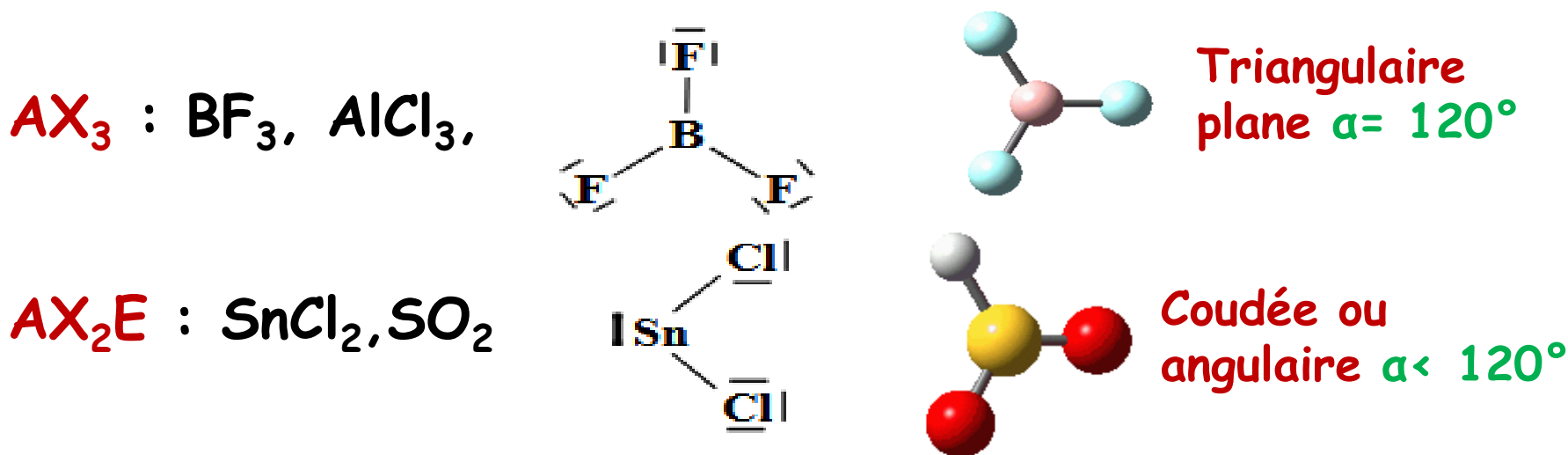
$n+m$	forme	angle
2	Linéaire	180°
3	Triangulaire	120°
4	Tétraédrique	$109,47^\circ$
5	Bipyramide Trigonale	90° et 120°
6	octaédrique	90°
7	Bipyramide Pentagonale	72° et 90°

▪ $m + n = 2$ Géométrie de base linéaire



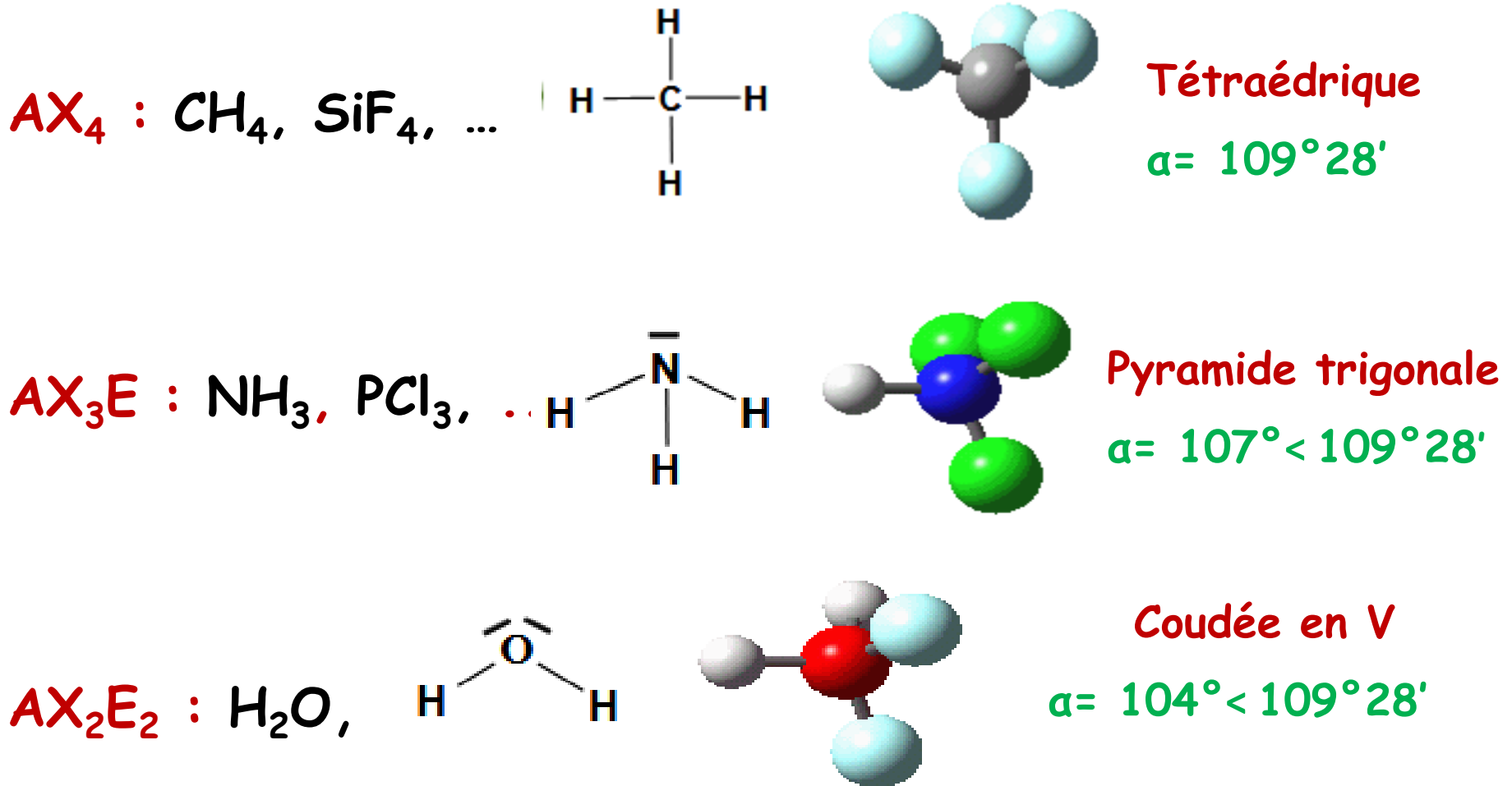
Éloignement maximal des doublet liants $\alpha = 180^\circ$ forme linéaire

▪ $m + n = 3$ Géométrie de base triangulaire plane



Volume des doublet libres sur l'atome central > Volume des doublet liants $\Rightarrow \alpha < 120^\circ$

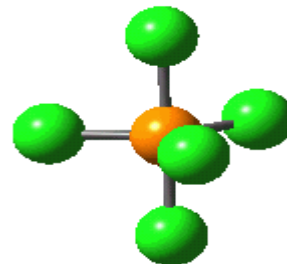
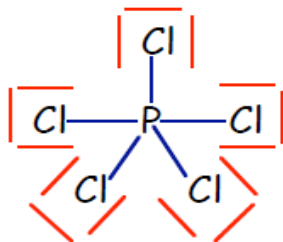
▪ $m + n = 4$: Géométrie de base tétraédrique



doublet libres sur l'atome central **O** > des doublet libre sur l'atome **N**
 $\Rightarrow$ les **forces répulsives plus grandes** et **l'angle diminue** en conséquence

▪ $m + n = 5$: Géométrie de base Bipyramide trigonale

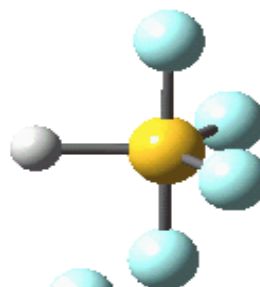
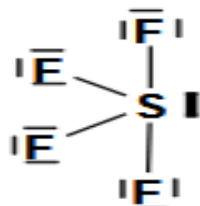
AX5 : PCl5



Bipyramide à base triangulaire

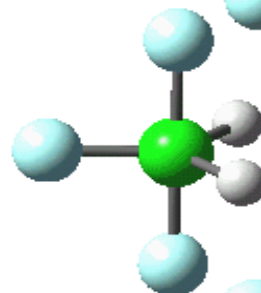
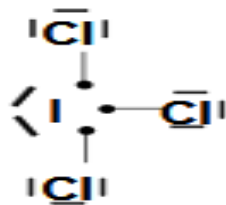
$\alpha = 120^\circ$, $\beta = 90^\circ$

AX4E : SF4



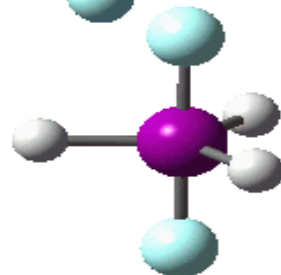
papillon

AX3E2 : ICl3



En « T »

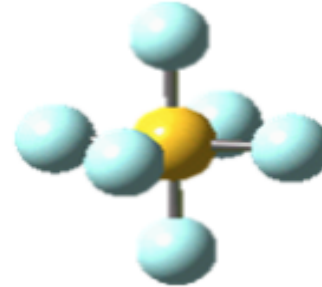
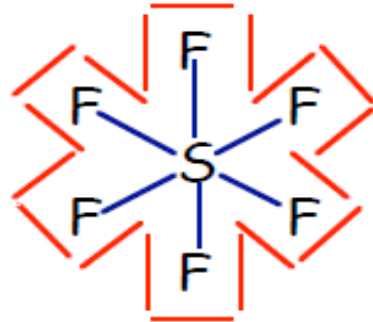
AX2E3 : XeF2



linéaire

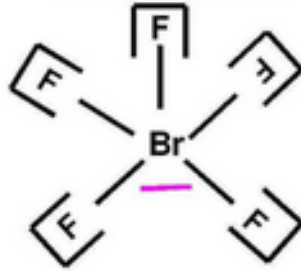
▪ $m + n = 6$: Géométrie de base octaédrique

AX6 : SF₆



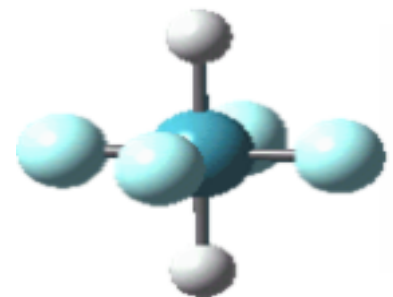
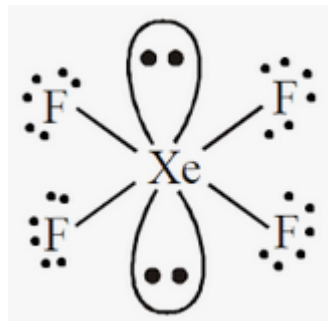
molécule octaédrique
 $\alpha = 90^\circ$

AX5E : BrF₅



Pyramide à
base carrée

AX4E2 : XeF₄

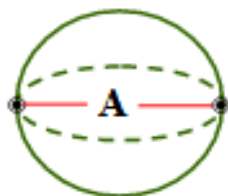


Plane carrée

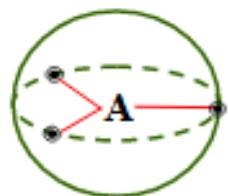
Résumé

Fig. Répulsion

AX_mEn; géométrie



2 doublets AX₂
linéaire : $\alpha = 180^\circ$



3 doublets AX₃
triangle plan : $\alpha = 120^\circ$, mais aussi AX₂E₁
 $\Rightarrow \alpha < 120^\circ$



4 doublets AX₄
tétraèdre : $\alpha = 109^\circ 28'$, mais aussi AX₃E₁ et AX₂E₂ $\Rightarrow \alpha < 109^\circ 28'$



5 doublets AX₅
 $\alpha = 120^\circ$, $\beta = 90^\circ$
bipyramide à base triangulaire, mais aussi : AX₄E₁, AX₃E₂ et AX₂E₃



6 doublets AX₆
octaèdre : $\alpha = 90^\circ$,
mais aussi : AX₅E₁, AX₄E₂, AX₃E₃ et AX₂E₄

IV.12 Théorie des orbitales moléculaires

IV.12.1 La liaison dans le modèle ondulatoire

Rappel orbitales atomiques

Dans le modèle ondulatoire de l'atome, à une combinaison des trois nombres quantiques n , l et m , correspond :

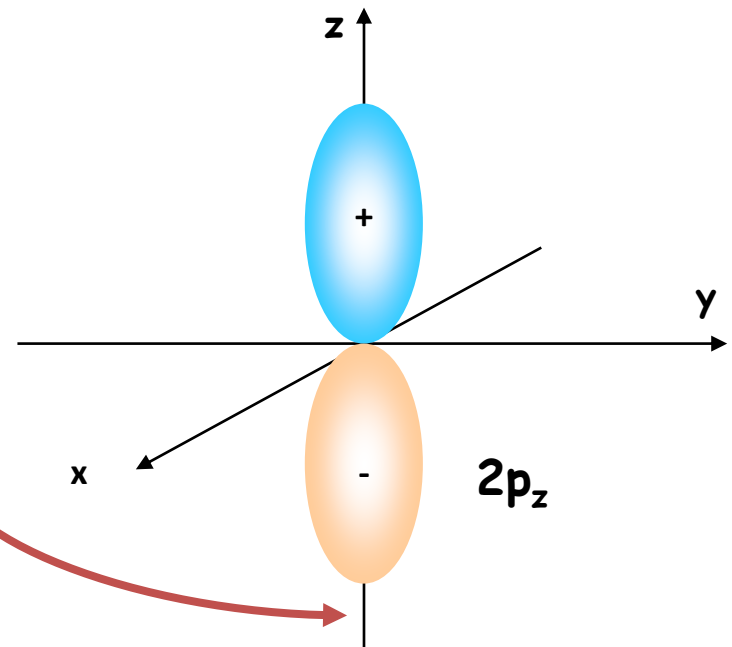
- un niveau d'énergie
- une orbitale atomique

- ❑ Le comportement de l'électron est entièrement décrit par une fonction , **fonction d'onde** ou **orbitale atomique** .
- ❑ L'orbitale permet de déterminer **la probabilité de présence de l'électron** qui est représentée par une surface qui délimite le volume à l'intérieur duquel existe une très forte probabilité de présence de l'électron .
- ❑ Une orbitale atomique est occupée par un maximum de deux électrons de **spins opposés**.

$n = 1, l = 0, m = 0$



$n = 2, l = 1, m = +1$



IV.12.2 Méthode: C.L.O.A.: (Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques).

- ❑ Lors de la formation d'une liaison covalente **les orbitales atomiques** se rapprochent et se transforment par recouvrement en **orbitales moléculaires**. Ces orbitales moléculaires sont des fonctions d'onde et sont une solution de l'équation de Schrödinger : $H\Psi = E\Psi$
- ❑ Les solutions Ψ de l'équation de Schrödinger pour une molécule A-B sont des **Combinaisons Linéaires des Orbitales Atomiques (C.L.O.A)** correspondant aux électrons de valence des atomes de A et B séparés.
- ❑ La méthode CLOA appliquée aux 2 orbitales atomiques (OA) de la couche de valence donne naissance à deux orbitales dites orbitale moléculaires (OM):

une **orbitale liante** correspond à une liaison stable.

une **orbitale anti-liante** correspond à une liaison déstabilisée.

IV.12.3 Caractéristiques des orbitales moléculaires

- ❑ Les orbitales moléculaires obtenues par combinaison linéaire d'orbitales atomiques sont:
 - d'énergies voisines ($\Delta E < 12 \text{ eV}$)
 - de symétries compatibles (recouvrement non nul)

- ❑ Le nombre des orbitales moléculaires (O.M) est égal au nombre des orbitales atomiques (O.A)

- ❑ Le nombre des électrons dans les (O.M) est égal au nombre des électrons dans les (O.A)

IV.12.4 Règles de remplissage des orbitales moléculaires en électrons

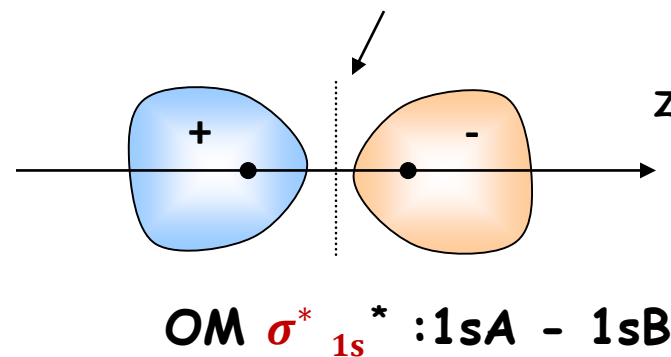
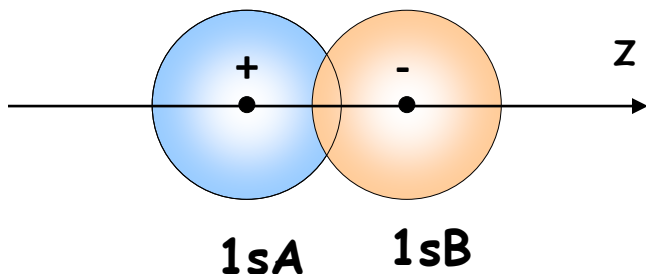
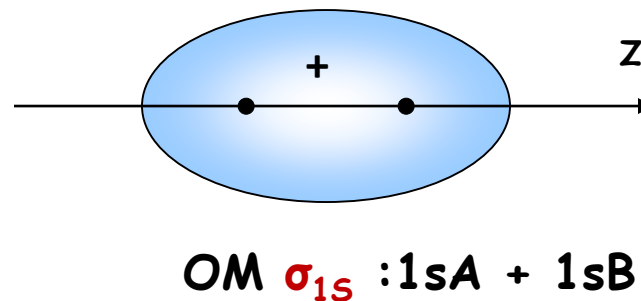
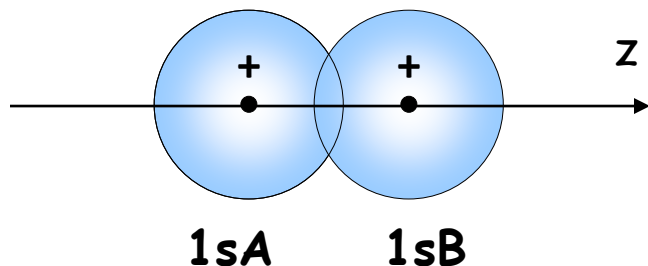
Le remplissage des orbitales moléculaires (OM) s'effectue selon les trois règles suivantes :

La règle de Klechkowski : remplir les orbitales par énergie croissante .

Le principe d'exclusion de Pauli : une orbitale moléculaire ne peut contenir au maximum que deux électrons, ceux-ci possédant des spins opposés.

La règle de Hund les électrons occupent le maximum d'orbitales moléculaires de même énergie.

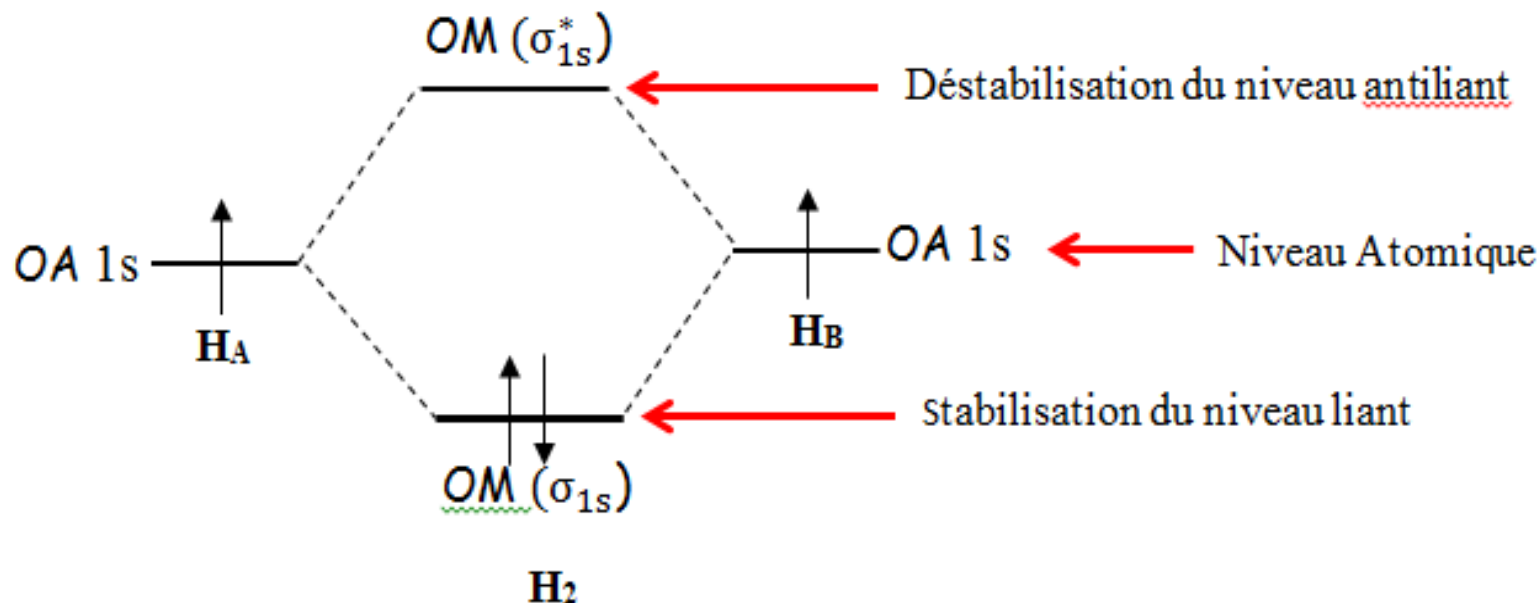
IV.12.5 Combinaison de deux atome d'hydrogène



OM σ_{1s} : 1s(HA) + 1s(HB): recouvrement axial σ_{1s} **liant** (fusion des lobes)

OM σ^*_{1s} : 1s(HA) + 1s(HB): recouvrement axial σ^*_{1s} **antiliant** (pas de fusion des lobes)

IV.12.6 Diagramme des orbitales moléculaires de dihydrogène



la configuration électronique du dihydrogène(H_2) est : $(\sigma_{1s})^2$
 pour l'atome H : (σ_{1s}) .

Ordre de la liaison (OL):

$$OL = 1/2 [n_{\text{électrons liants}} - n_{\text{électrons antiliants}}]$$

$OL(H_2) = 1/2 [2 - 0] = 2/2 = 1$, soit: **1 liaison σ** entre les H

IV.12.7 Types de recouvrement des orbitales atomiques

Il existe deux types de **recouvrement** :

- **Axial** pour former la liaison σ
- **Latéral** pour former la liaison π .

A élément de 2^{ème} période ou 3^{ème} période

ns np_z



Recouvrement axial

O.M. σ et σ^*

np_x np_y

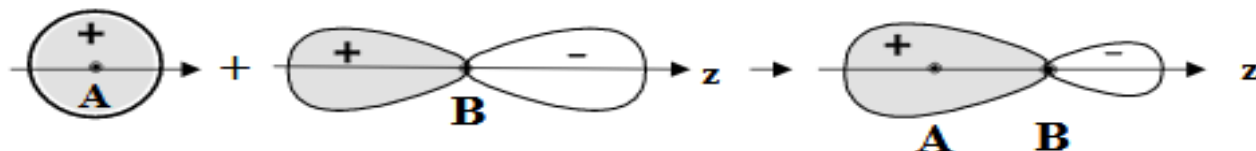


Recouvrement latéral

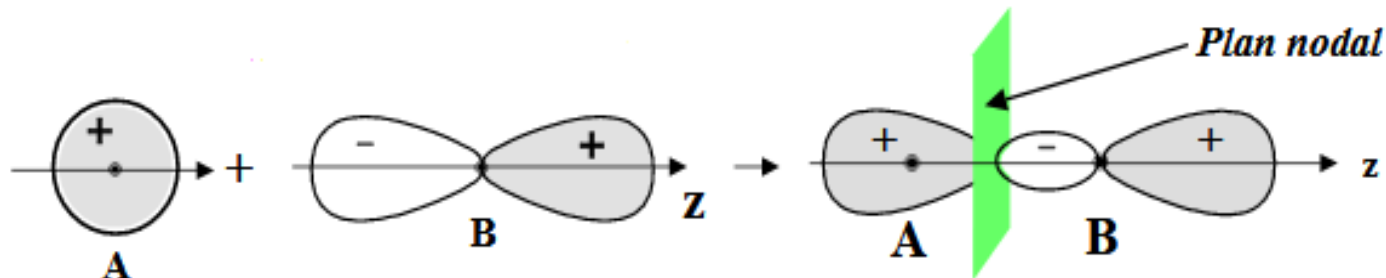
O.M. π et π^*

IV.12.7.1 Recouvrement axial

a. Combinaison des orbitales s et p

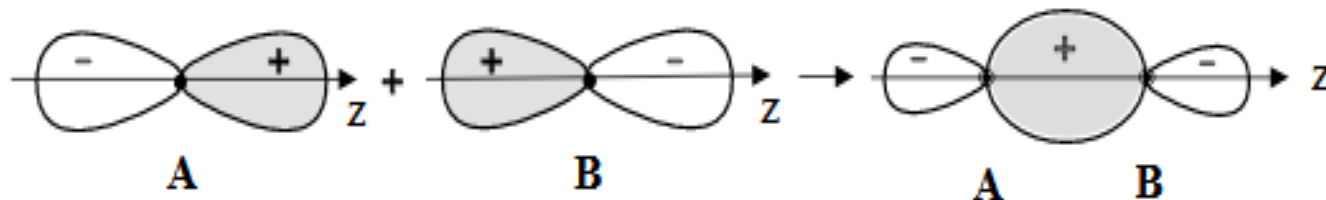


$S_{(A)} - P_{(B)} \rightarrow \sigma_{sp}$: recouvrement **axial liant** (Fusion des deux lobes de même signe)

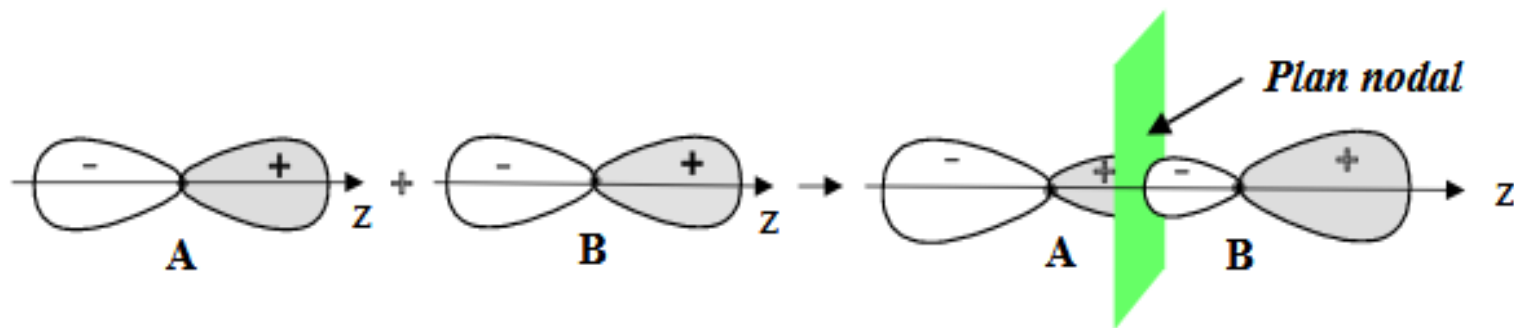


$S_{(A)} + P_{(B)} \sigma^*_{sp}$: recouvrement **axial antiliant** (pas de fusion, les deux lobes se rapprochent dans un sens opposé)

b. Combinaison de deux orbitales p_z



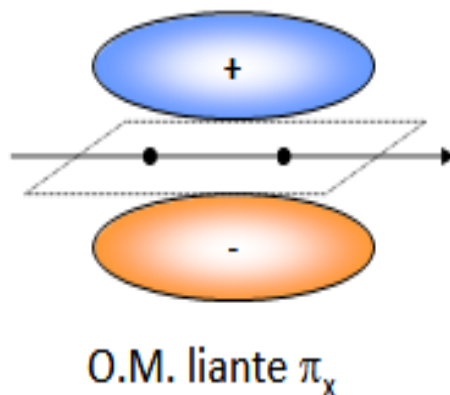
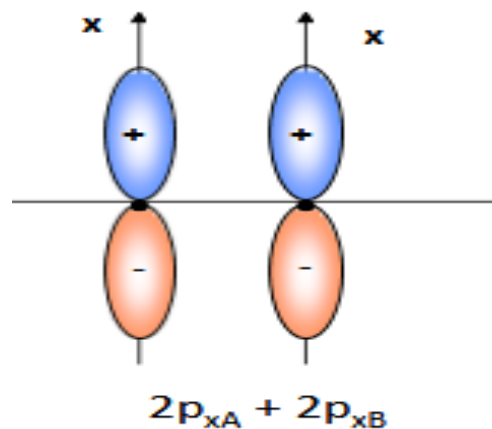
$p_{(A)} - p_{(B)} \rightarrow \sigma_z$: recouvrement **axial liant** (Fusion des deux lobes de même signe)



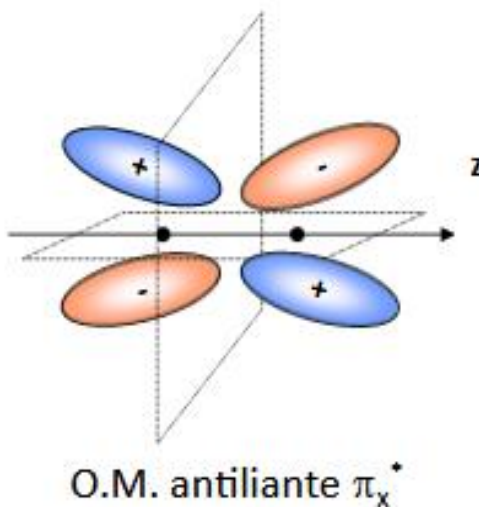
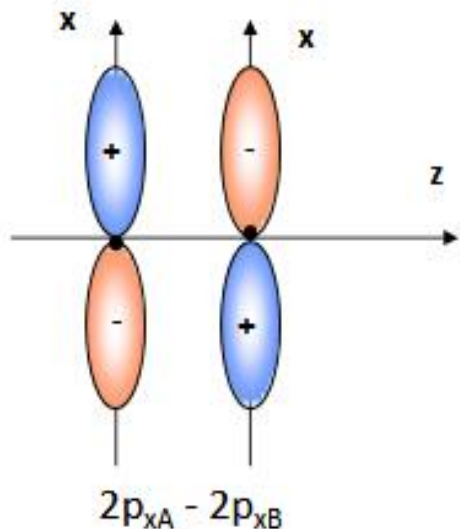
$p_{(A)} + p_{(B)} \rightarrow \sigma_z^*$: recouvrement **axial anti liant** (pas de fusion des lobes)
Rapprochement en sens inverse.

IV.12.7.2 Recouvrement latéral

a. Combinaison des orbitales Px ou Py



Recouvrement **latéral (π) liant**
(fusion 2 à 2 les lobes de même signe)



Recouvrement **latéral (π) anti liant** (pas de fusion des lobes)

IV.12.8 Diagramme d'énergie des OM symétrique

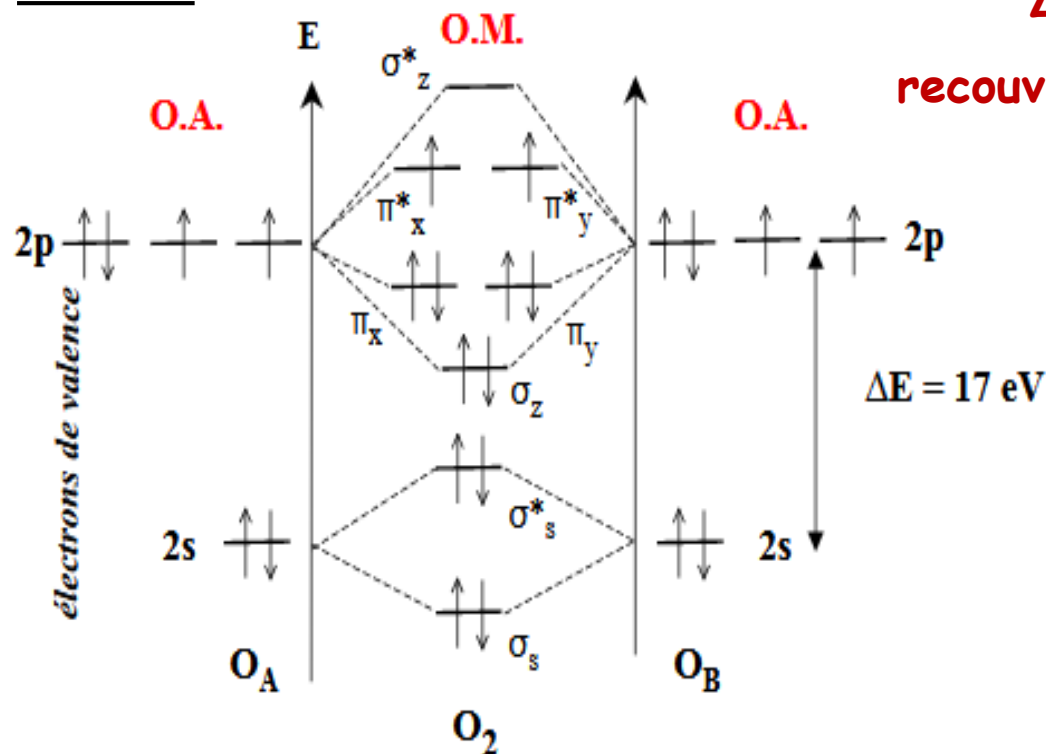
a. cas de la molécule O_2

${}_8O: 1s^2 \underline{2s^2} \underline{2p^4}$

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

$\Delta E > 12\text{eV} \Rightarrow$ pas de

recouvrement 2s et 2pz de (O)

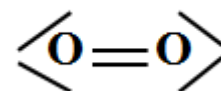


$$E\pi_{2px} = E\pi_{2py}$$

Configuration électronique $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2pz})^2 (\pi_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2px}^*)^1 (\pi_{2py}^*)^1$

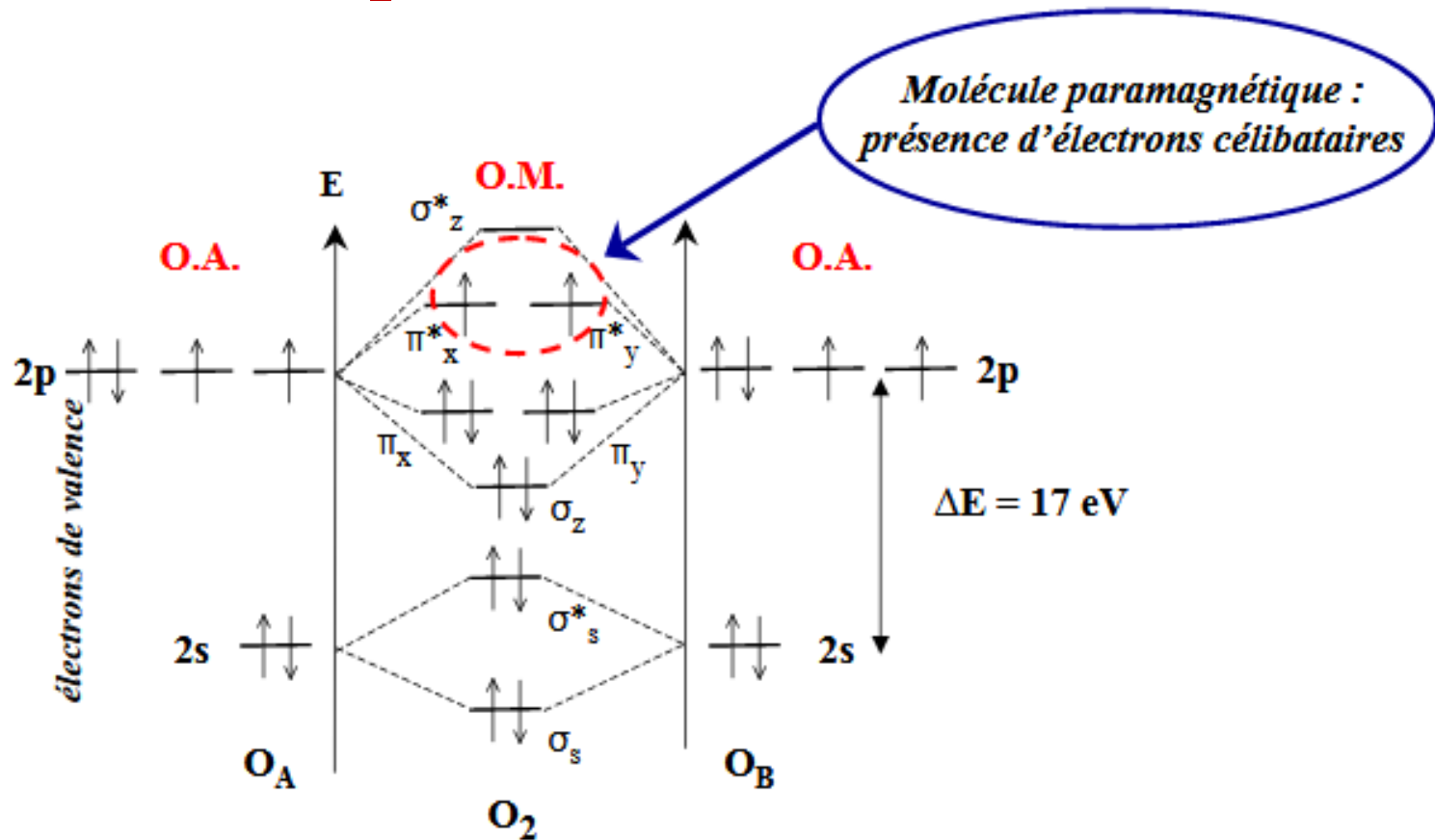
Configuration simplifiée: $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2pz})^2 (\pi_{2px} = \pi_{2py})^4 (\pi_{2px}^*)^1 (\pi_{2py}^*)^1$:

Ordre de liaison : $OL = 1/2 (8 - 4) = 2$



IV.12.8 Diagramme d'énergie des OM

a. cas de la molécule O_2



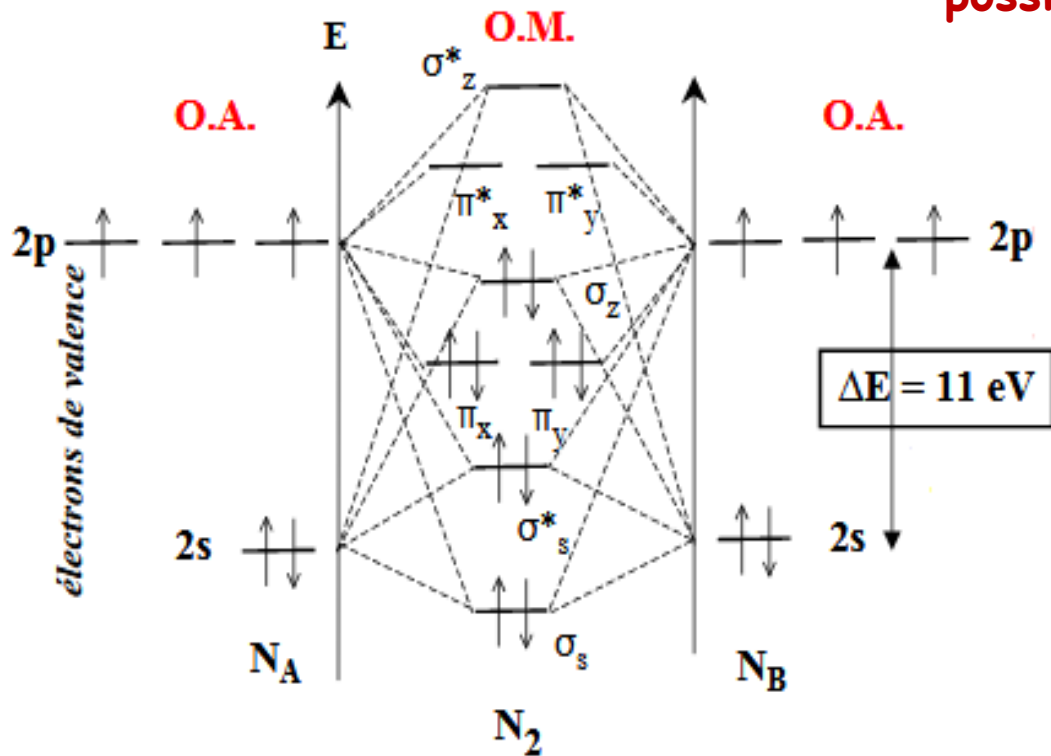
Apparition des électrons célibataires dans les orbitales π_{2px}^* et π_{2py}^* qui justifie le paramagnétisme de la molécule de dioxygène observé expérimentalement ce qui limite la représentation de Lewis (les $2e^-$ célibataires n'apparaissent pas dans la structure de lewis).

b. cas de la molécule N₂

${}_7\text{N}: 1s^2 \underline{2s^2 2p^3}$

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

$\Delta E = 11\text{eV} \Rightarrow$ recouvrement possible entre $2s$ et $2p_z$ de (N)
 $\Rightarrow E(\pi_x, \pi_y) < E(\sigma_z)$



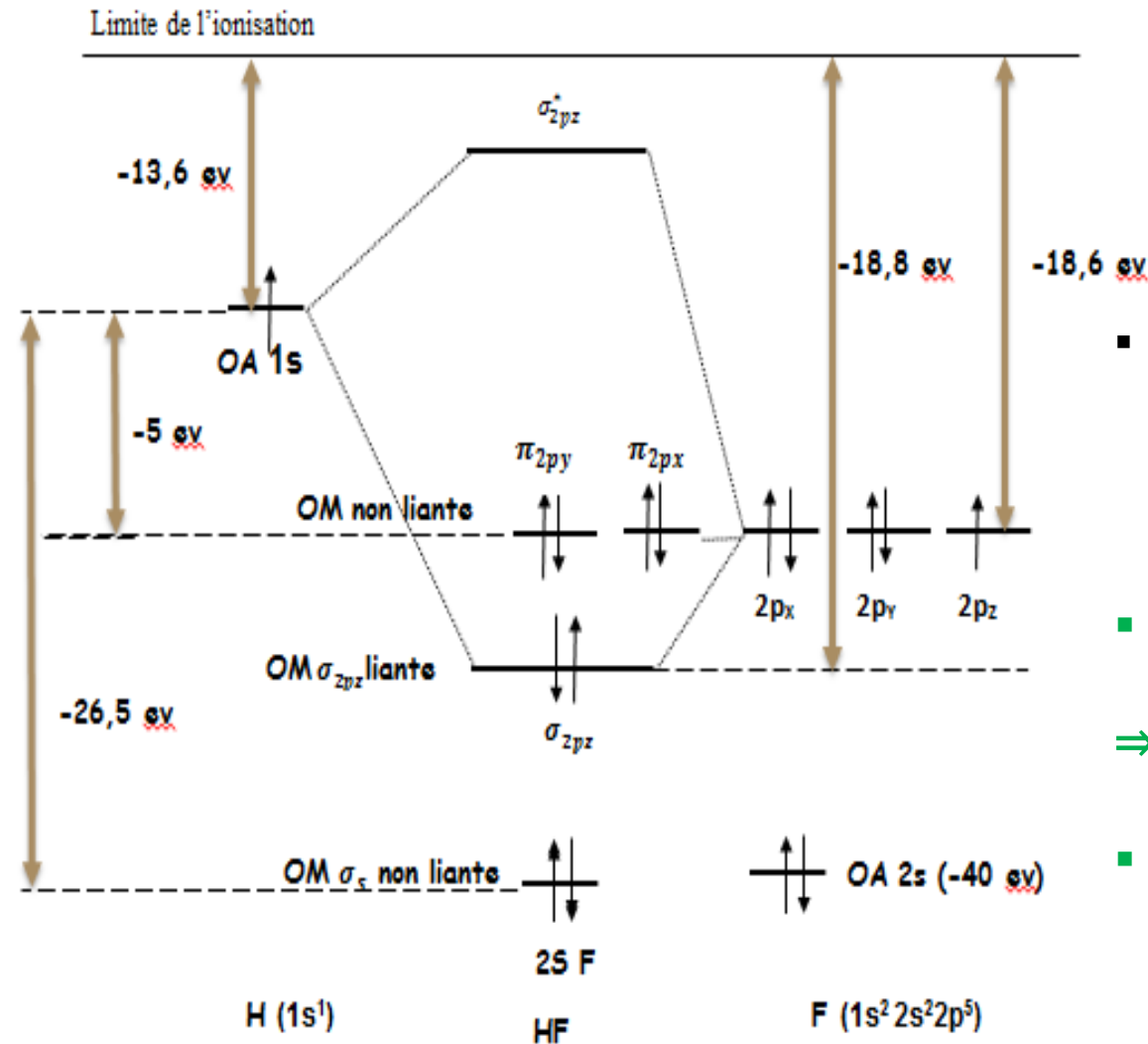
Configuration électronique de N₂ : $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 (\sigma_{2pz})^2$

Ordre de liaison : $OL = 1/2 (8 - 2) = 3 \quad |\text{N} \equiv \text{N}|$

- Ce diagramme aussi appelé **diagramme corrélié** due à faible différence d'énergie entre ns , np .

IV.12.9 Diagramme d'énergie des OM asymétriques

a. cas de la molécule HF



- $E_{2s}(F) = -40\text{eV}$; $E_{1s}(H) = -13,6\text{eV}$, $\Delta E > 12\text{eV} \Rightarrow$ pas de recouvrement entre 2s(F) et 1s(H)
- Recouvrement axial entre 1s(H) et 2p_z (F) ($\Delta E < 12\text{eV}$) $\Rightarrow$ OM σ_{2pz}
- Recouvrement latéral nul entre 1s (H) et 2p_x, 2p_y et les π_{2px} , π_{2py} sont non liantes

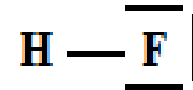
a. cas de la molécule HF

Configuration électronique de HF : $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2pz})^2 (\pi_{2px} = \pi_{2py})^4$



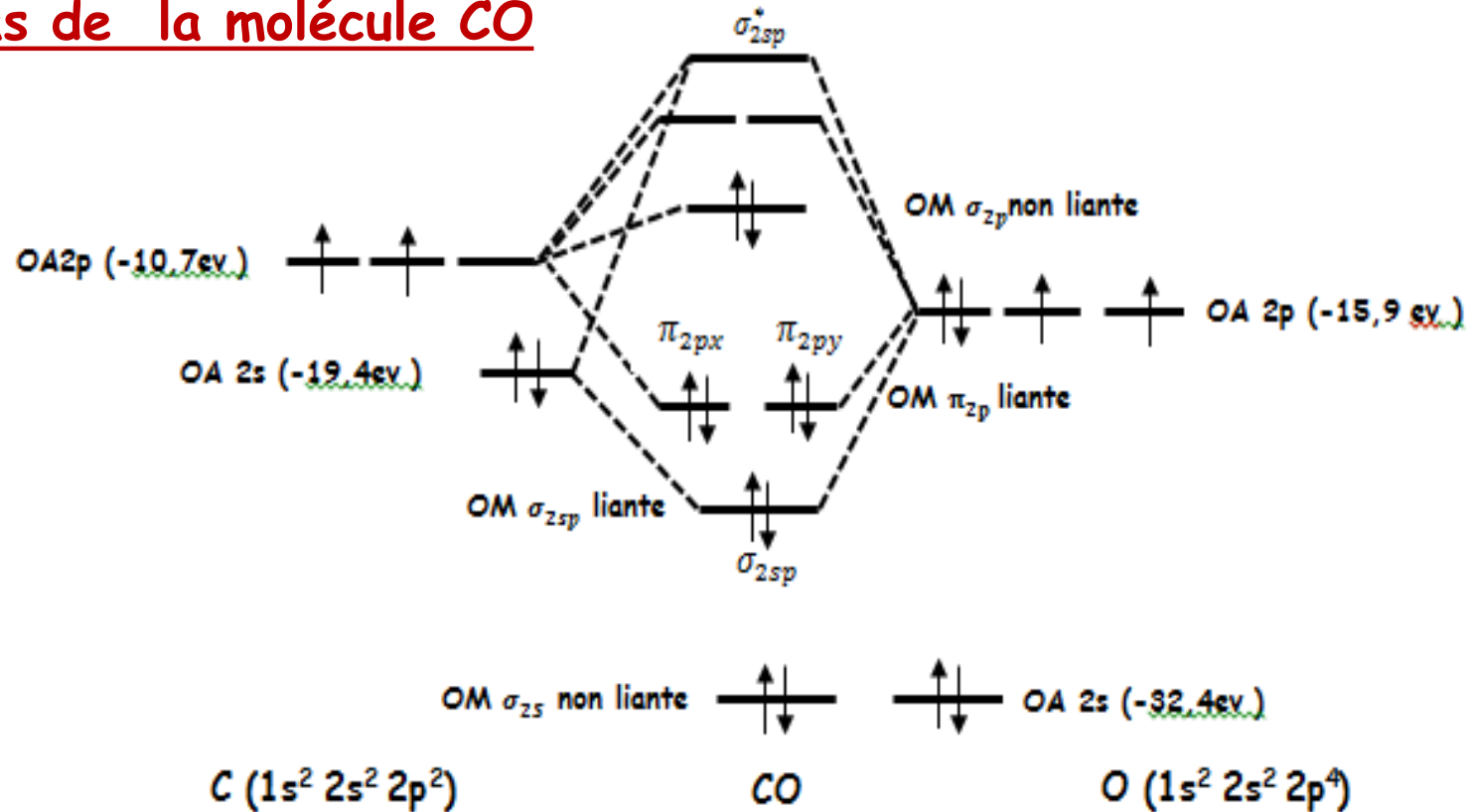
Liante non liante non liante

Ordre de liaison : $OL = 1/2 (2) = 1$



- L'orbitale liante vient donc de l'OA $2p_z$, de F, de plus **faible énergie** que OA de $1s$ de H et les deux électrons de la liaison H-F sont beaucoup plus proches du fluor qu'à l'atome d'hydrogène.
- LA liaison est donc très polarisée et a un moment dipolaire (μ) orienté de H vers F de valeur : $\mu = 1,82 \text{ D}$.

b. cas de la molécule CO



- $E_{2s}(O) = -32,4 \text{ eV}$; $E_{2s}(C) = -19,4 \text{ eV}$, $\Delta E > 12 \text{ eV} \Rightarrow$ pas de recouvrement $\Rightarrow OM \sigma_{2s}$ non liante
- $E_{2s}(C) = -19,4 \text{ eV}$; $E_{2p_z}(O) = -15,9 \text{ eV}$ Recouvrement possible $\Rightarrow OM \sigma_{2sp}$ en dépit de la présence d'une $2p_z(C)$
- $2p_z(C)$: peut se lier avec orbitale $2p_z(O)$ mais l'orbitale est non liante.
- $2p(O)(x \text{ ou } y)$: combinaison avec $2p(C)(x \text{ et } y) \Rightarrow OM \pi_{2px}, \pi_{2py}$ liantes.

b. cas de la molécule CO

Configuration électronique de CO : $(\sigma_{2s})^2 (\pi_{2px} = \pi_{2py})^4 (\sigma_{2pz})^2$

↓
Liante

↓
liante

↓
non liante

Ordre de liaison OL = $1/2(6) = 3$ $|\text{C}^{\ominus} \equiv \text{O}^{\oplus}|$

- Les atomes C et O portent chacun un doublet non liant.
- L'oxygène a donc cédé un électron à C dans la mise en commun des électrons.
- La molécule est donc anormalement polarisée $-\delta$ sur C, et étant donné que C, est peu électronégatif, il va donner très facilement son électron lors d'une réaction avec les métaux de transition (par exemple les cations Fe^{2+}).