

CHAPITRE VI

LIAISONS CHIMIQUES

1. La liaison covalente dans la théorie de LEWIS

On désigne par liaison toutes les interactions mises en jeu pour maintenir les atomes ensemble formant ainsi des molécules stables.

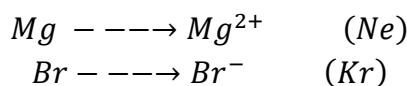
Considérations :

- Plus la liaison chimique est forte, plus l'énergie nécessaire pour la rompre est grande;
- Le système formé est stable quand son énergie est minimale ;
- Quand deux atomes s'unissent, le système formé (molécule) a une énergie plus basse que celle des deux atomes isolés ;
- Les électrons des atomes participant aux liaisons sont les électrons des couches ou électrons de valence.

Les gaz rares (ns^2np^6) sont les éléments les plus stables ; leur structure correspond à un minimum d'énergie; et delà, on déduit **la règle de l'octet**.

Règle de l'octet : un atome ou un ion qui présente une structure électronique similaire à celle des gaz rares, soit 08 électrons, dans la couche de valence, présentera une stabilité importante. En d'autres termes : « *pour former un ensemble stable, les atomes tendent à échanger des électrons de façon à acquérir la configuration électronique des gaz rares* ».

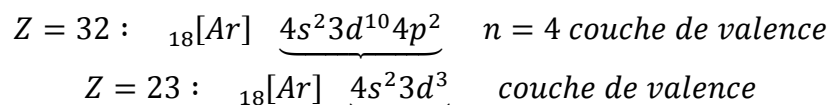
Exemple :



1.1.Couche de valence :

C'est la couche l plus externe occupée par les électrons (la couche dont le n le plus élevé). Si une sous couche interne n'est pas totalement remplie, on considère cette sous-couche comme faisant partie de la couche de valence.

Exemple :



C'est cette couche qui est à l'origine des propriétés chimique des éléments.

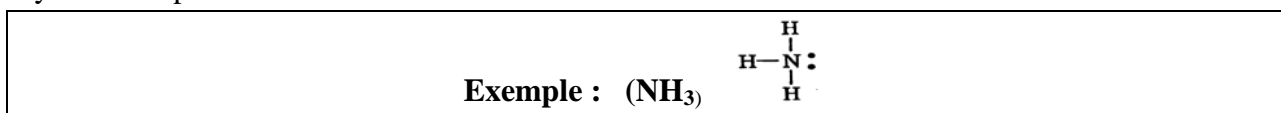
- **Les électrons de valence** : sont les électrons appartenant à la couche de valence.

1.2. Les différents types de liaisons :

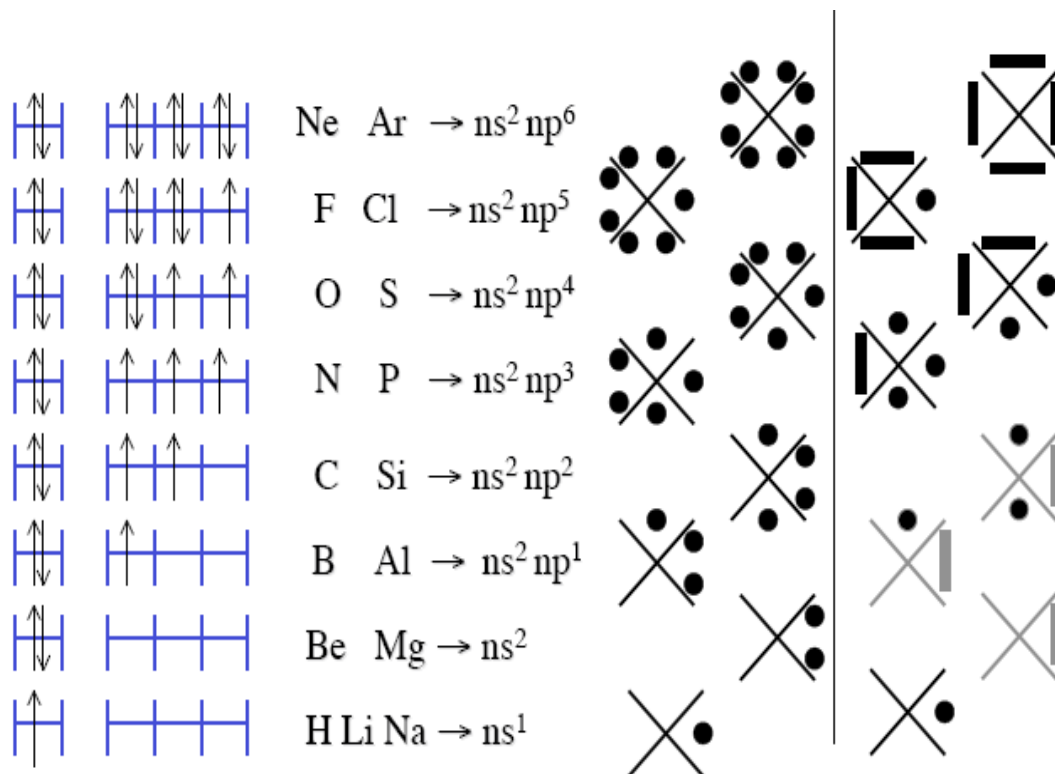
- Liaison covalente** : elle résulte de la formation d'une paire d'électrons à spin opposés appartenant aux deux atomes (CH_4).
- Liaison dative ou liaison covalente de coordination** : c'est une liaison covalente entre deux atomes pour lesquels les deux électrons partagés dans la liaison proviennent du même atome (NH_4^+).
- Liaison ionique** : elle se forme entre des ions signe opposés (les liaisons purement ionique n'existent pas (C'est une limite de la liaison covalente) ($NaCl$)).
- Liaison polarisée** : c'est une liaison partiellement covalente. On la considère entre deux éléments d'électronégativité différente.

1.3. Diagramme de LEWIS (modèle de la liaison covalente) :

Ce modèle est commode pour représenter simplement la molécule. Il ne considère que les électrons de valence qui participent effectivement aux liaisons. La liaison covalente est symbolisée par un tiret.

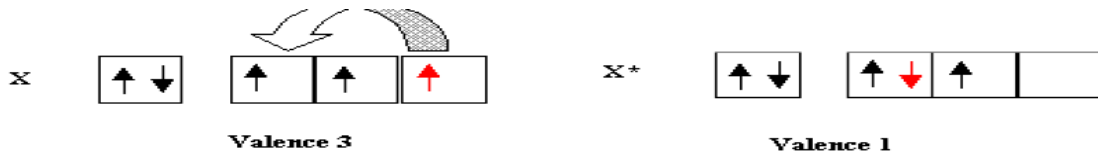


Structure de LEWIS des atomes

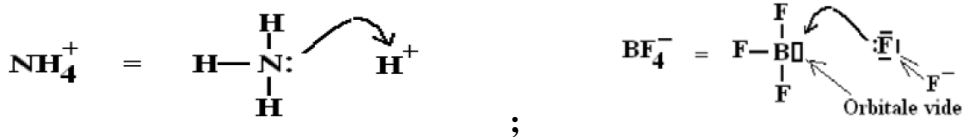
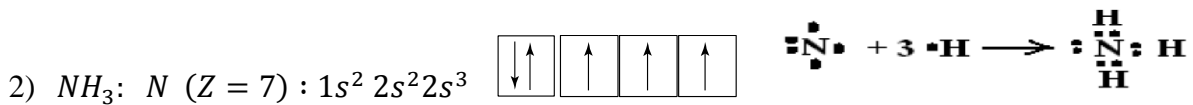
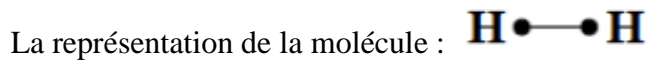


Remarque :

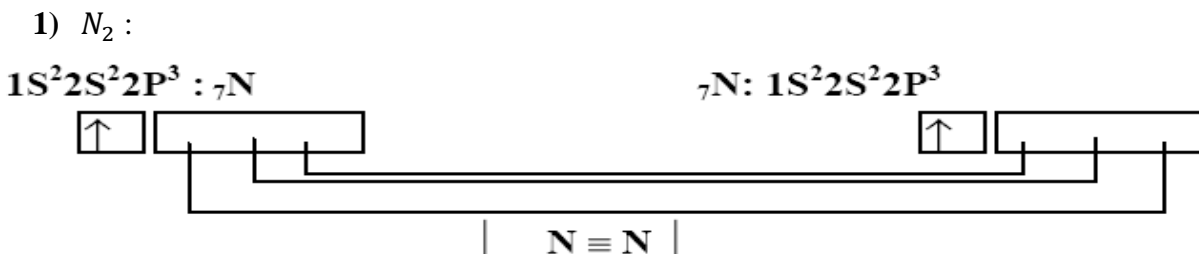
Les états excités sont signalés par des étoiles (*) placées en exposant. Le nombre d'étoiles correspond au nombre d'excitations. Toutes les excitations envisagées permettent d'augmenter la valence de l'atome. Il est parfois intéressant de diminuer celle-ci. Cela est possible par le mécanisme inverse. Au lieu de désappairier des doublets pour obtenir des électrons célibataires, il est possible d'appairier des électrons célibataires pour obtenir des doublets et ainsi diminuer la valence.



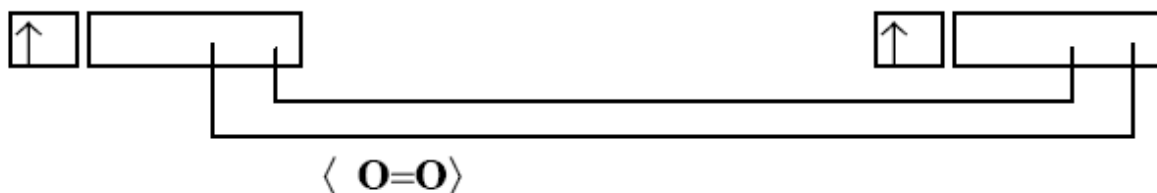
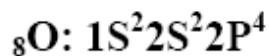
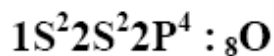
Exemples :



Il peut arriver que deux atomes s'unissent entre eux par plusieurs liaisons simultanément ; on parle de liaisons multiples. Il existe seulement 03 types de liaison : simple, double et triple.

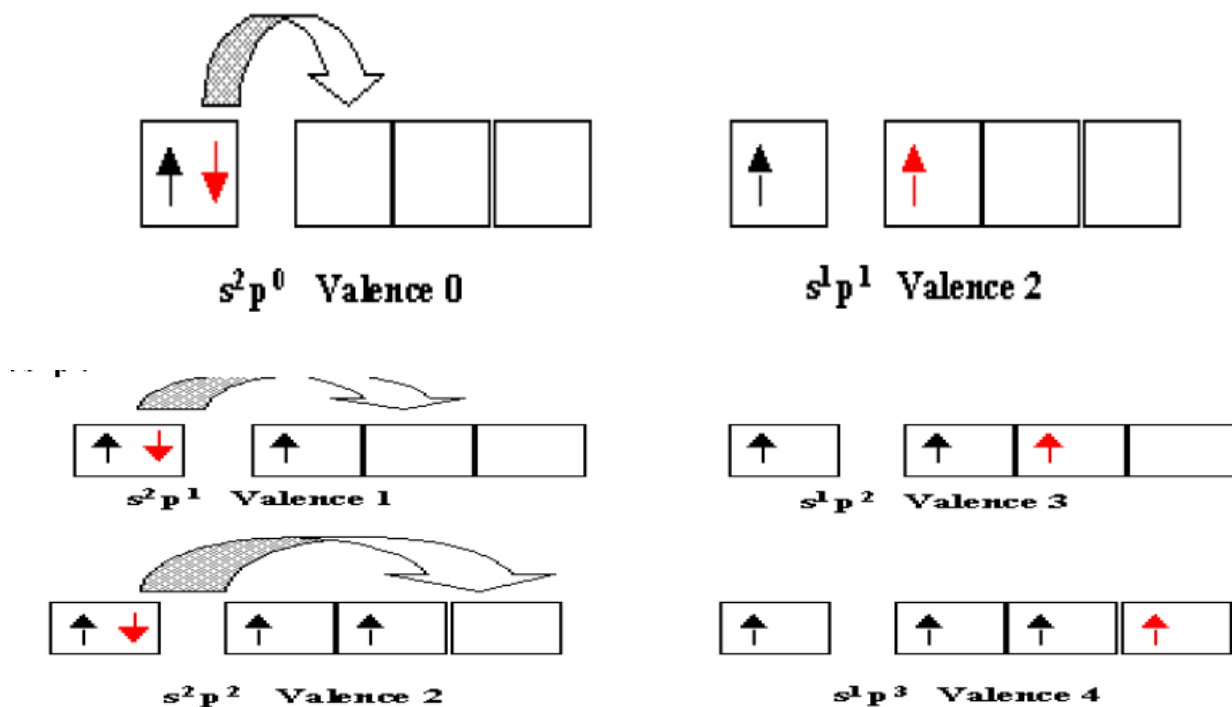


2) O_2 :

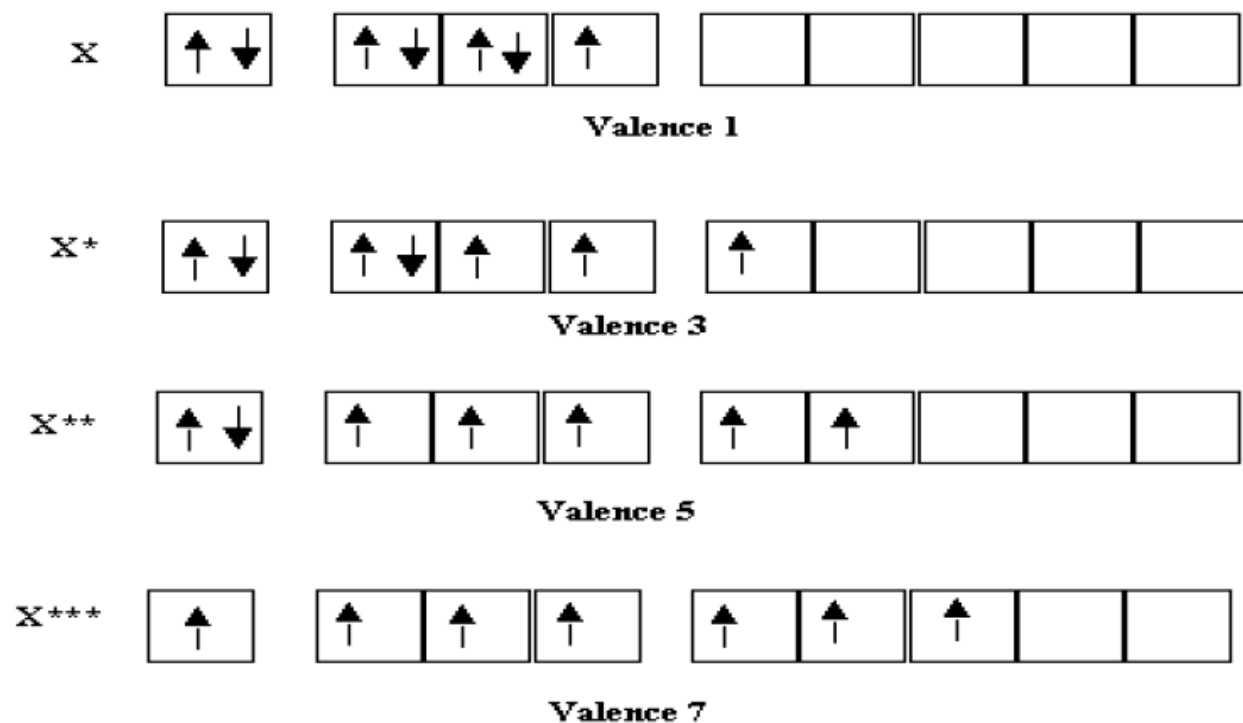


• *Notions de valence excitations des atomes :*

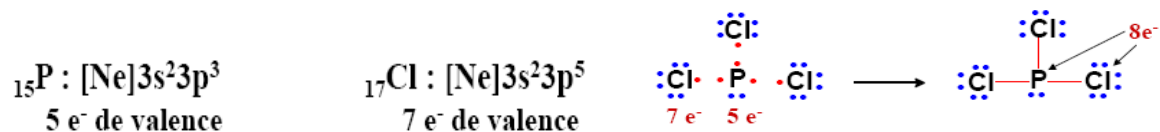
Pour avoir le schéma des molécules selon LEWIS, l'état fondamental 'est pas suffisant pour toutes les possibilités ; alors on est amener à modifier le schéma de Lewis pour pouvoir obtenir plus facilement les liaisons voulues. Ces modifications correspondent à la création des états excités. Dans le modèle de Lewis ce sont les électrons célibataires qui forment les liaisons chimiques.



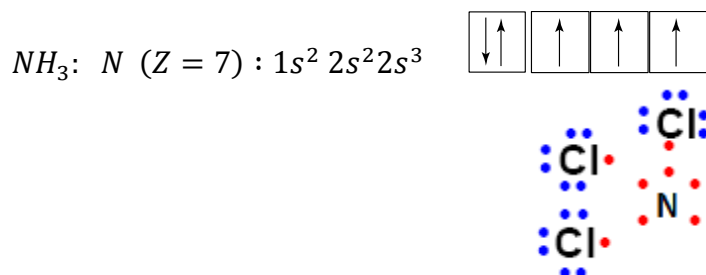
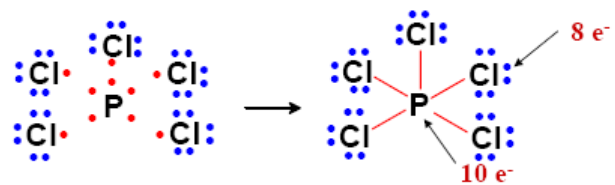
D'autres éléments peuvent avoir plusieurs valences comme les halogènes et acquérir les valences 3, 5 et 7 par l'excitation successive sur les sous niveaux (d):



Formation de PCl_3 ; PCl_5 ; NCl_3 ; $NC l_5$



En utilisant la sous couche (d), la valence du phosphore passe à 8 (8 électrons célibataires) :



Le (NCl_5) n'existe pas car la sous couche (2d) n'existe pas et l'excitation des électrons est impossible.

- **Techniques de construction des schémas de Lewis des molécules**
- **Charge formelle**

Si on a des problèmes pour voir ces charges formelles une règle simple permet leur calcul à priori.

$$q = n - l - 2 \cdot e$$

Avec :

n = nombre d'électron de la couche de valence de l'atome considéré dans son état normal isolé.

l = nombre de liaisons formé par l'atome considéré dans la molécule étudiée.

e = nombre de doublets libres pour l'atome considéré dans la molécule étudiée.

- **Détermination rapide des schémas de Lewis**

1. On suppose que l'atome central peut utiliser tous les électrons présents sur sa couche de valence pour contracter des liaisons avec les atomes latéraux. Ce qui signifie l'existence d'un état excité hypothétique. Donc on compte tous les électrons de la couche de valence de l'atome central. **Soit (C) ce nombre.**
2. Dans le cas des ions moléculaires la charge de l'ion est supposée être celle de l'atome central. On ajoute donc autant d'électrons à l'atome central qu'il y a de charges négatives. Inversement on enlève autant d'électrons à l'atome central qu'il y a de charges positives. On ajoute (ou enlève) donc la charge (**Q**) de l'ion au nombre (**C**) trouvé précédemment. Soit (**N**) le nombre trouvé.

$$N = C \pm Q$$

3. On suppose que les atomes latéraux n'utilisent que leurs électrons célibataires pour se lier à l'atome central. Cela revient à dire qu'ils s'unissent à lui par une liaison simple s'il possède 1 électron célibataire, double s'ils en possèdent 2 et triple s'ils en possèdent 3.
4. Sur la base des règles précédentes, on construit un premier schéma de Lewis moléculaire, faisant apparaître les diverses liaisons simples ou multiples unissant l'atome central aux autres atomes.
5. On dénombre ensuite les électrons appartenant à l'atome central engagés dans des liaisons. Ce nombre est égal au nombre total des liaisons puisqu'on a supposé qu'il n'y avait que des liaisons de covalence normales dans lesquelles chaque atome fournit un électron. Soit (**L**) le nombre trouvé.
6. Retrancher ensuite le nombre total des électrons de liaison (**L**) du nombre total d'électrons de l'atome central (**N**). Le nombre (**E**) obtenu correspond au nombre d'électrons de l'atome central non utilisés pour des liaisons.

$$E = N - L$$

Il suffit de diviser ce nombre par deux (2) pour obtenir le nombre de doublets libres de l'atome central.

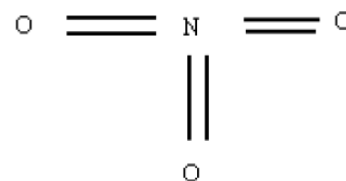
7. On complète ensuite le schéma de Lewis moléculaire en y faisant figurer les doublets libres de l'atome central ainsi que ceux des atomes latéraux. On y fait aussi figurer les éventuelles charges formelles.
8. Le schéma obtenu correspond souvent à une forme mésomère de faible poids statistique, voire à une forme impossible. On corrigera donc le schéma obtenu par des déplacements électroniques judicieux pour obtenir une forme plus représentative à haut poids statistique.

Exemple :

L'ion NO_3^-

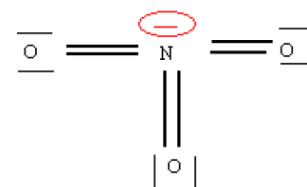


- Une charge négative : (Q = 1)
- $N = C + Q = 5 + 1 = 6$
- Schéma de Lewis moléculaire provisoire :

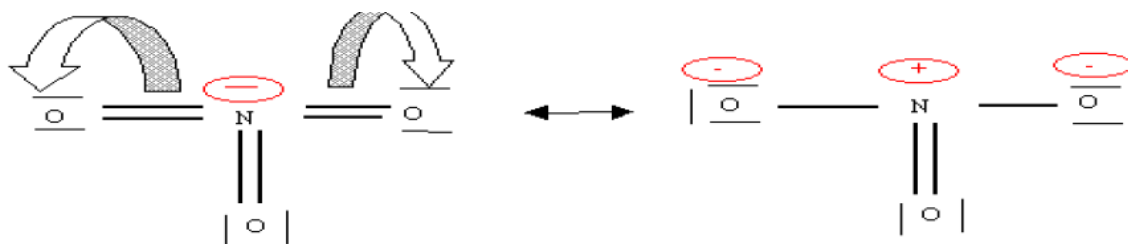


Le nombre d'électrons engagé dans des liaisons L est de 6, puisqu'il y a 6 liaisons et que chaque atome y contribue à égalité. L'atome d'azote utilise donc tous ses électrons pour faire des liaisons et ne possède donc pas de doublets libres $E = N - L = 6 - 6 = 0$

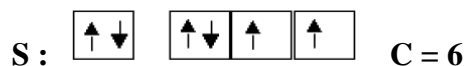
Il suffit d'ajouter les doublets libres des atomes d'oxygène et à faire figurer les charges formelles pour obtenir la structure de Lewis moléculaire complète.



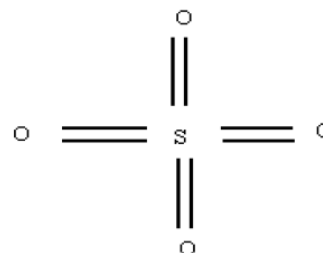
La structure obtenue par cette technique possédera toujours un maximum de liaisons. Ici on obtient 6 liaisons autour de l'azote, ce qui est impossible puisqu'en tant qu'élément de la deuxième période il ne peut en avoir que 4 au maximum. De plus l'électronégativité n'est pas respectée puisque l'oxygène (O) est plus électronégatif que l'azote (N) ; c'est l'oxygène (O) qui devrait porter la charge négative. Par des déplacements électroniques, en respectant les l'électronégativité de l'oxygène et de l'azote on aura :



L'ion SO_4^{-2}

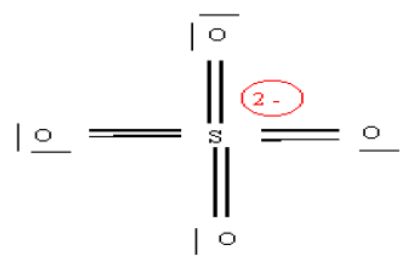


- Charge négative : $Q = 2$
- $N = 6 + 2 = 8$ électrons impliqués dans les liaisons.
- Schéma provisoire :
- Il y a quatre doubles liaisons : $L = 8$
- $E = N - L = 8 - 8 = 0$. Le soufre ne possède pas de doublets libres.

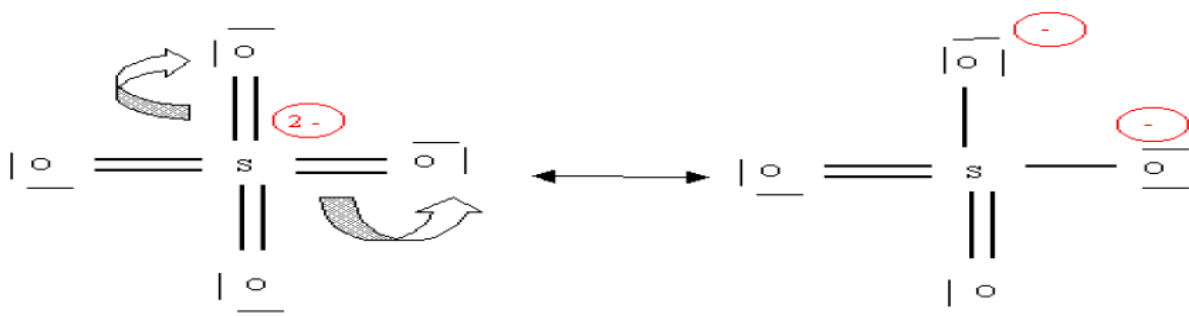


On a :

- 16 paires d'électrons
- 8 paires de liaisons
- 8 doublets libres
- $q_O = 6 - 4 - 2 = 0$; $q_S = 6 - 8 = -2$



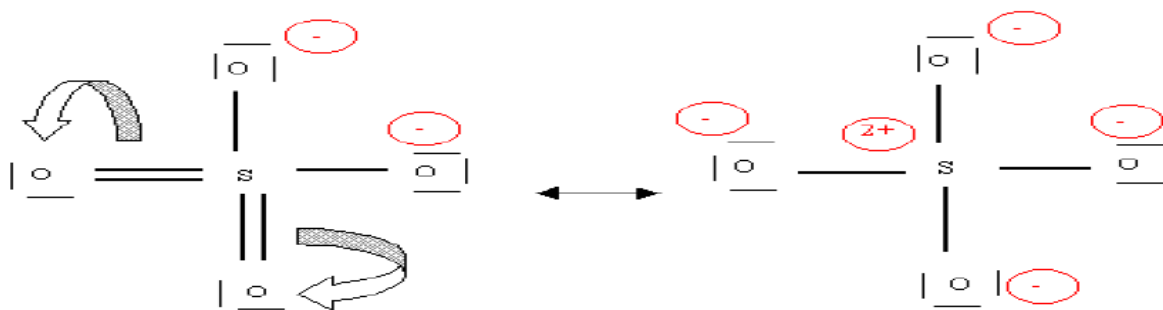
Cette structure possède huit (8) liaisons, chose qui n'est pas impossible puisque le soufre (S) est de la 3^{ème} période. En tenant compte de l'électronégativité du soufre et de l'oxygène on peut écrire :



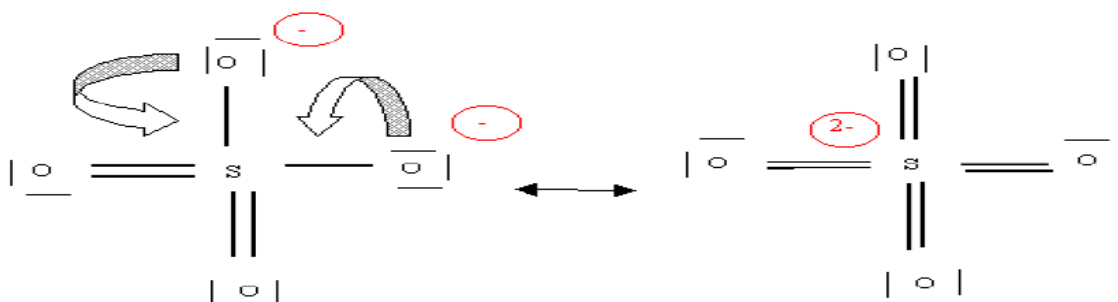
C'est une forme parmi d'autres formes mésomères, mais les autres formes ont un poids statistiquement faible. Six autres formes mésomères peuvent exister.



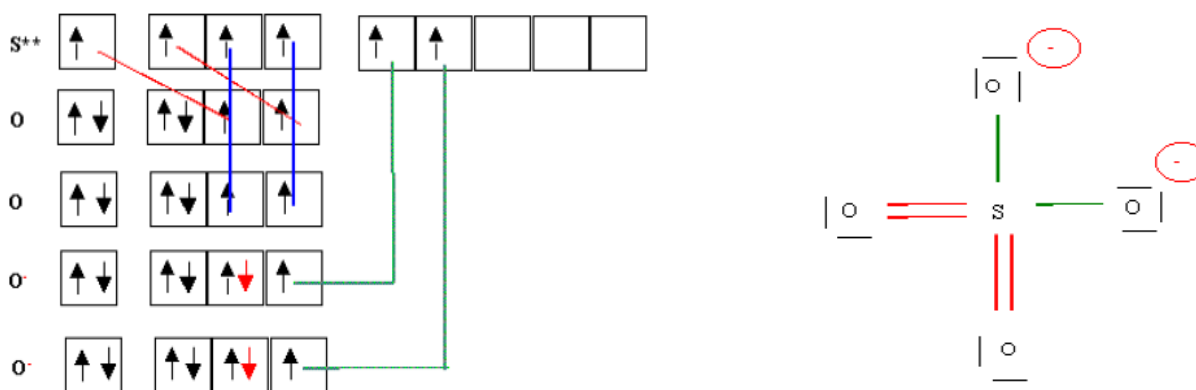
Exemple : une forme à quatre liaisons simples :



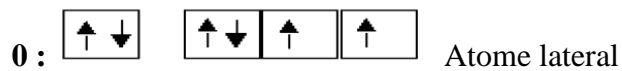
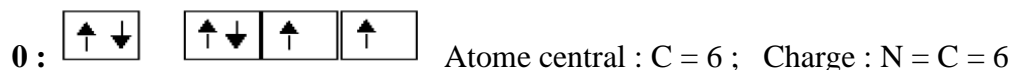
Ou une forme à quatre double liaisons :



Il reste de vérifier le schéma de Lewis par l'utilisation des cases quantiques pour la forme la plus représentative :



La molécule d'ozone O_3



Prévision de nombre total de paires : $3 * 6 = 18$ soit 9 paires

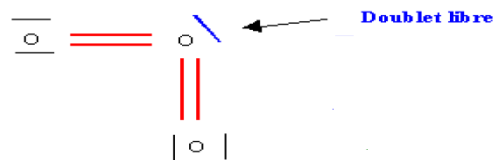
- Shema de Lewis provisoire :
 2 double liaisons soit 4 liaison et $L = 4$
 $E = N - L = 6 - 4 = 2$
 $E/2 = 1$; donc l'atome central possède un doublet libre :



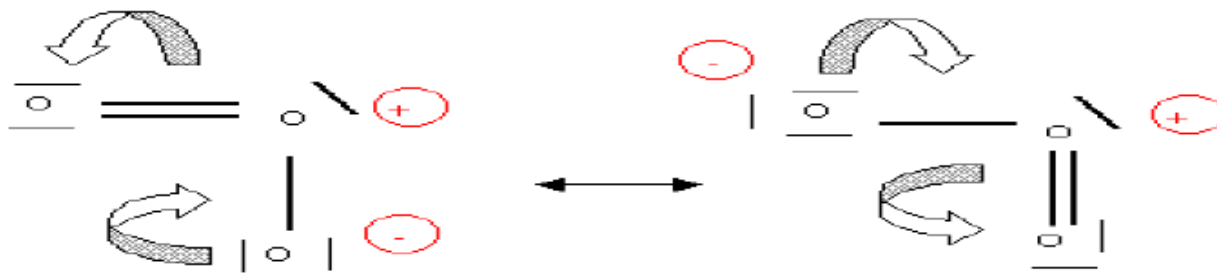
- Pas de charge formelle : $q_o = 6 - 4 - 6 = 0$ (Atome central)

$$q_o = 6 - 4 - 6 = 0 \text{ (Atome lateral)}$$

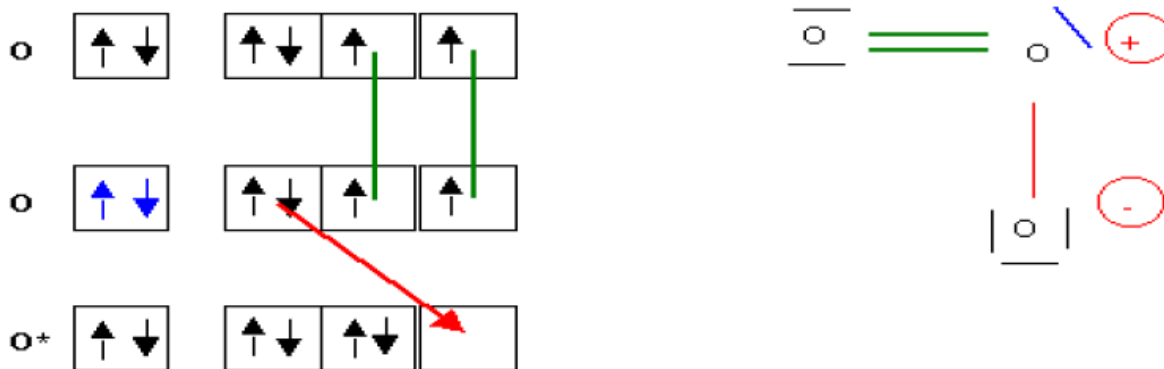
Cette structure est impossible. L'oxygène porte cinq (05) liaisons chose qui est impossible. On fait un déplacement électronique :



Ou bien deux autres formes mésomères :



La vérification par les cases quantiques du schéma de Lewis :



II . Liaison covalente polarisée, moment dipolaire et le caractère ionique partiel de la liaison

Lorsque la liaison est formée, par des atomes de même espèce ($A_2, X_3 \dots$) il y a répartition symétrique du nuage électronique assurant la liaison covalente. La liaison est alors *non-polaire*.

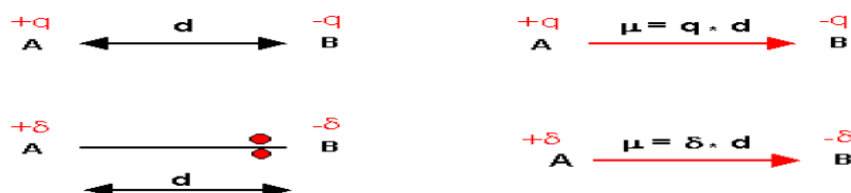
Quand la liaison n'est pas symétrique l'atome le plus électronégatif reçoit un excès d'électrons et acquière une charge positive négative. Inversement, l'autre atome perd des électrons et acquière une charge positive. La molécule est considérée comme un *dipôle électrique*, on dit que la *liaison est polarisée*.



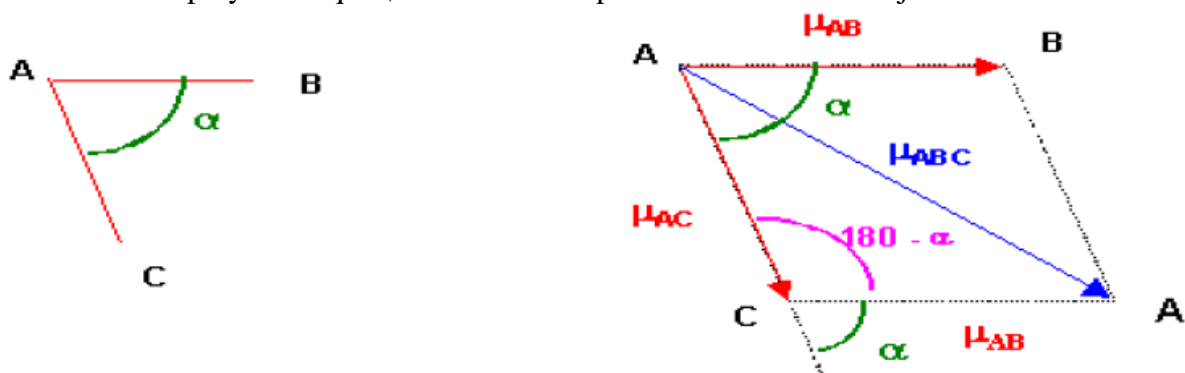
Cette liaison polarisée possède un moment dipolaire (μ) qui est une grandeur vectorielle caractérisée par :

- Une direction : celle d la liaison ;
- Sens : du pole (+) vers pole (-) ;
- Intensité : $\mu = q * d$
 - q : charge électrique
 - d : distance séparant les deux charges

Il est exprimé en Coulomb.mètre (C.m) ou en DEBYE (D) avec $1 D = 3,33. 10^{-30} C. m$



Pour les atomes poly-atomiques, les moments dipolaires des liaisons s'ajoutent vectoriellement



Théorème de Pythagore : Le triangle ACA' :

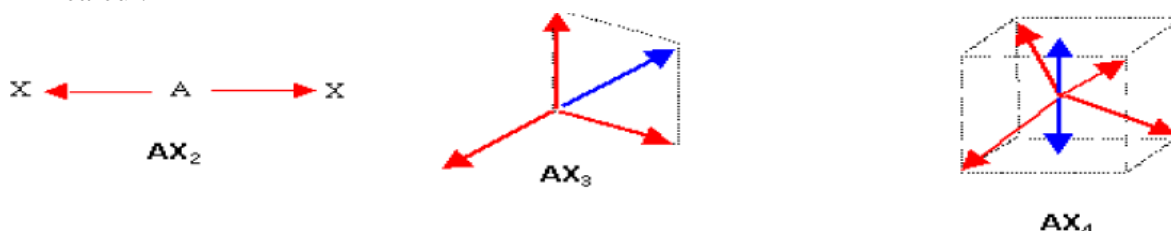
$$\mu_{ABC}^2 = \mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 - 2 \cdot \mu_{AB} \cdot \mu_{AC} \cos(180 - \alpha)$$

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

A priori, on peut calculer le moment dipolaire global d'une molécule si l'on connaît les moments dipolaires partiels associés à chaque liaison ou inversement calculer les moments dipolaires de liaisons si on connaît le moment dipolaire global.

Remarque :

1. La présence de liaison polarisée 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. On peut citer les molécules linéaires symétriques de type AX₂ ne peuvent pas avoir de moment dipolaire puisque les moments des liaisons s'annulent mutuellement. Il en sera de même pour les molécules symétriques de type AX₃ ou AX₄. On peut assez facilement le voir graphiquement. On peut aussi le vérifier par le calcul.



2. Cette méthode est assez approximative. D'une part les moments dipolaires de liaisons donnés par les tables ne sont que des valeurs moyennes, d'autre part l'environnement influe sur leurs valeurs. Ainsi la présence de doublets libres modifie parfois sensiblement la valeur des moments dipolaires globaux, en effet le doublet libre possède lui aussi son propre moment dipolaire partiel et il faudrait normalement en tenir compte dans le calcul du moment global. Dans la pratique on néglige cet effet et on ne tient pas compte des doublets libres ce qui peut parfois modifier sensiblement le résultat.

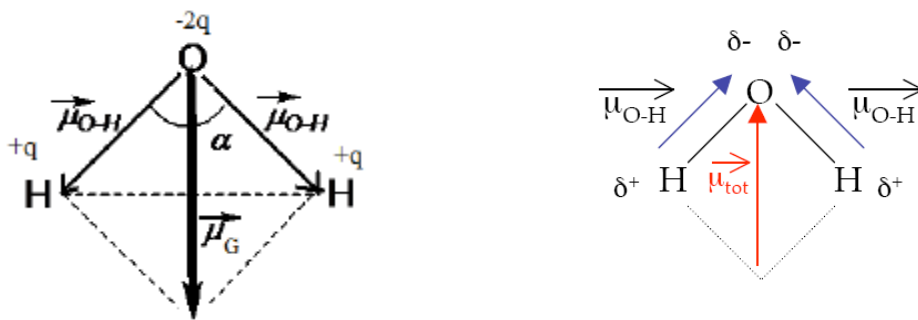
II.1. Ionicité des liaisons

On exprime l'ionicité d'une liaison par son pourcentage d'ionicité. Il est donné par la relation :

$$C.I = \frac{\mu_{exp}}{\mu_{theorique}} \cdot 100 = \frac{q \cdot d}{e \cdot d} \cdot 100 = \frac{q}{e} \cdot 100$$

Exemple :

Calculer μ_{OH} et le caractère ionique partielle de cette liaison dans la molécule d'eau (H_2O) sachant que $d(O, H) = 0,958 \text{ \AA}$, $H\hat{O}H = 105^\circ$, $\mu_{HOH} = 1,87D$



$$\cos \frac{\alpha}{2} = \frac{\mu_{H_2O} / 2}{\mu_{O-H}} \Rightarrow \mu_{O-H} = \frac{\mu_{H_2O}}{2 \cdot \cos \frac{\alpha}{2}} = \frac{1,87}{2 \cdot 0,609} = 1,535 D = 5,06 \cdot 10^{-30} C \cdot m$$

$$\mu_{O-H} = q \cdot d \Rightarrow q = \frac{\mu_{O-H}}{d} = \frac{5,06 \cdot 10^{-30}}{0,958 \cdot 10^{-10}} = 5,28 \cdot 10^{-20} \text{ Coulomb}$$

$$C.I = \frac{q}{e} = \frac{5,28 \cdot 10^{-20}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 0,33$$

Le caractère ionique partiel est de 33%.

2^{ème} méthode :

$$\mu_{tot} = \mu_1 + \mu_2 \Rightarrow \mu_{tot}^2 = (\mu_1 + \mu_2)^2 \Rightarrow \mu_{tot}^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2$$

$$\text{On a : } \mu_1 = \mu_2 \Rightarrow \mu_{tot}^2 = 2 \cdot \mu_1^2 + 2\mu_1^2 \cos \alpha$$

III. Géométrie des molécules :

Méthodes de V.S.E.P.R ou Gillespie

Elle permet de prévoir de manière simple la forme géométrique des molécules à partir de leur schéma de Lewis.

V.S.E.P.R signifie : *Valence Shell Electronic Pairs Repulsion* ou *Repulsion des Paires*

Electronique de la Couche de Valence.

Gillespie est basée sur la répartition des doublets électroniques autour d'un noyau centrale et de leur répulsion. En fonction du nombre de doublets autour du noyau centrale on obtient plusieurs formes géométriques de la molécule :

- Deux doublets vont se placer aux deux extrémités d'un diamètre de la sphère. La figure de répulsion est un segment de droite.
- Trois doublets vont se placer sur un plan équatorial de la sphère, dans des directions correspondant à celles d'un triangle équilatéral à 120° les unes des autres.
- Quatre doublets vont se placer sur la surface de la sphère, dans des directions correspondant à celles d'un tétraèdre à $109,5^\circ$ les unes des autres.
- Cinq doublets vont se placer sur la surface de la sphère, dans des directions correspondant à celles d'un bipyramide à base triangulaire. Les trois premiers se plaçant à 120° les uns des autres sur un plan équatorial, les deux autres venant se placer de part et d'autre de ce plan.
- Six doublets vont se placer sur la surface de la sphère, dans des directions correspondant à celles d'une bipyramide à base carrée ou octaèdre, les quatre premiers se plaçant aux sommets d'un carré dans un plan équatorial, les deux autres venant se placer de part et d'autre de ce plan.

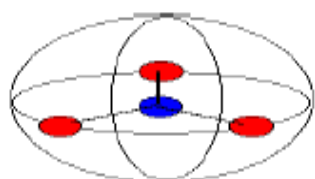
**3 doublets**

Figure de répulsion : Triangle équilatéral
3 angles de 120°
Figure plane
Tous les sommets sont équivalents

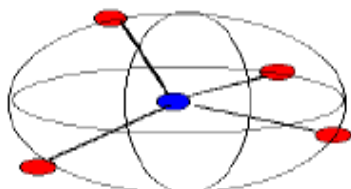
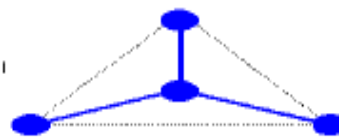
**4 doublets**

Figure de répulsion : Tétraèdre
Angles de $109^\circ 27'$
Figure inscrite dans un cube
Tous les sommets sont équivalents

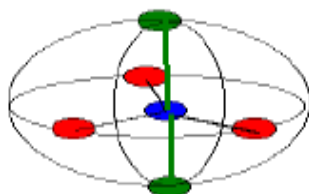
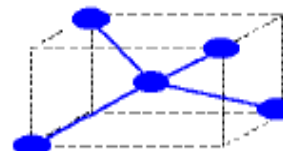
**5 doublets**

Figure de répulsion : bi-pyramide à base triangulaire
Angles de 120° et de 90°
Les sommets ne sont pas équivalents :
Sommets de type équatorial
Sommets de type axial

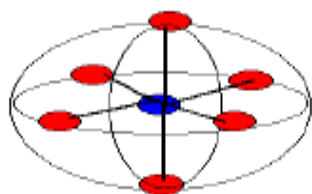
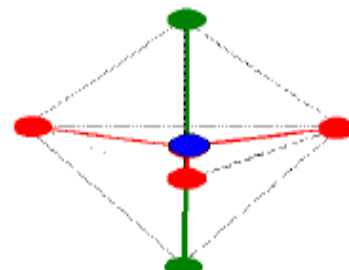
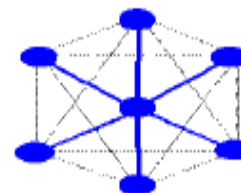
**6 doublets**

Figure de répulsion : Octaèdre
Angles de 90°
Tous les sommets sont équivalents



Détermination de la Géométrie

Un modèle moléculaire sera décrit par la forme suivante :



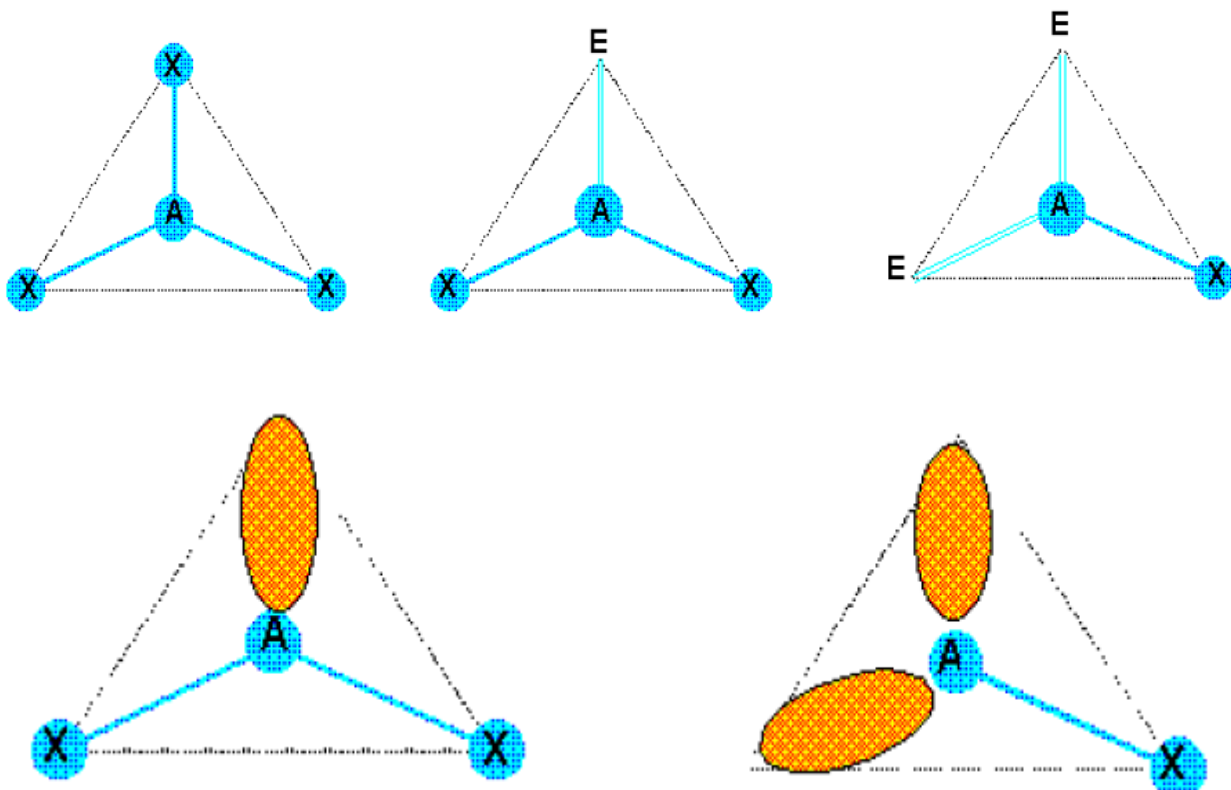
Où : **A** désigne l'atome central,
n : désigne le nombre de doublets liants
m : désigne le nombre de doublets non-liants

Ainsi, en fonction de $n+m$ on prévoit la géométrie de la molécule.

$n+m = 2$	forme linéaire	$\alpha = 180^\circ$
$n+m = 3$	forme triangulaire	$\alpha = 120^\circ$
$n+m = 4$	forme tétraédrique	$\alpha = 109.5^\circ$
$n+m = 5$	forme bipyramide à base triangulaire	$\alpha = 90^\circ \text{ et } 120^\circ$
$n+m = 6$	Forme octaèdre	$\alpha = 90^\circ$

a. $n+m = 3$

Figure de répulsion : Triangle équilatéral
 Types moléculaires : AX_3 - AX_2E - AXE_2



La molécule AX_3 est bien une molécule triangulaire plane.

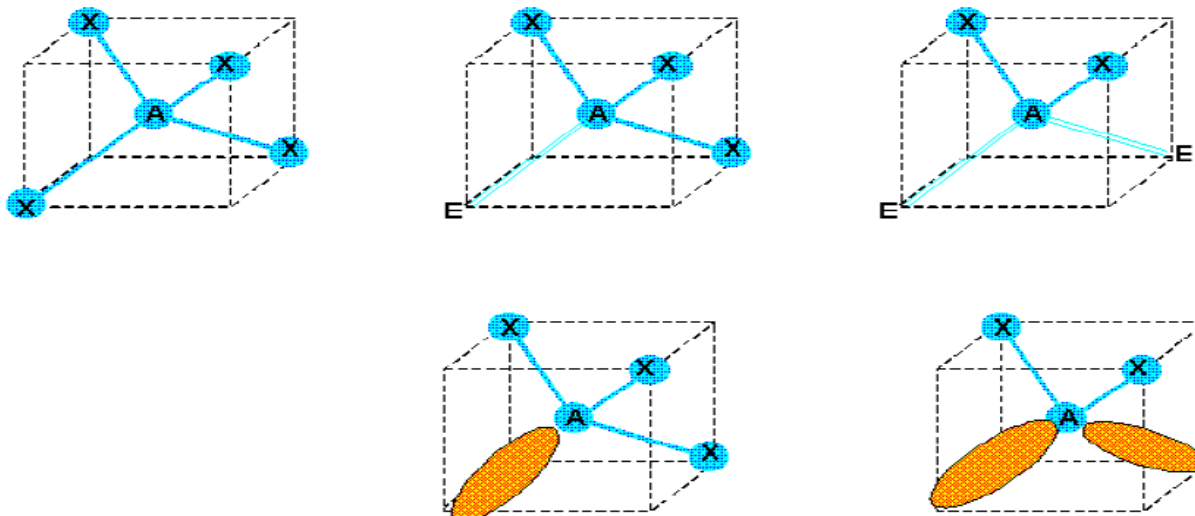
La molécule AX_2E aura la forme d'un V avec un angle de 120° .

La molécule AXE_2 sera linéaire.

b. $n+m = 4$

Figure de répulsion : Tétraèdre

Types moléculaires : AX_4 , AX_3E , AX_2E_2 , AXE_3



La molécule de type AX_4 est bien tétraédrique

La molécule de type AX_3E est en réalité un tétraèdre amputé d'un de ses sommets, la molécule sera donc en fait pyramidale.

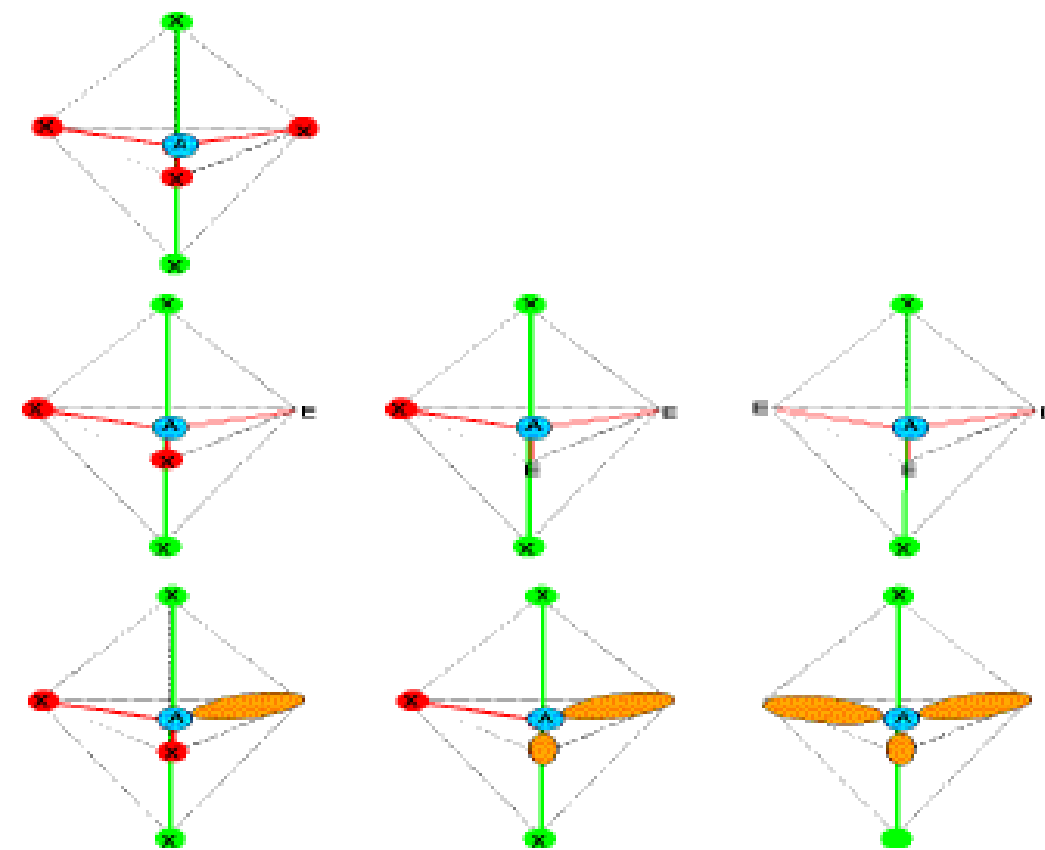
La molécule de type AX_2E_2 aura la forme d'un V avec un angle de $109,5^\circ$.

La molécule de type AXE_3 (non représentée) sera bien évidemment linéaire.

c. $n+m = 5$

Figure de répulsion : Bi-pyramide à base triangulaire

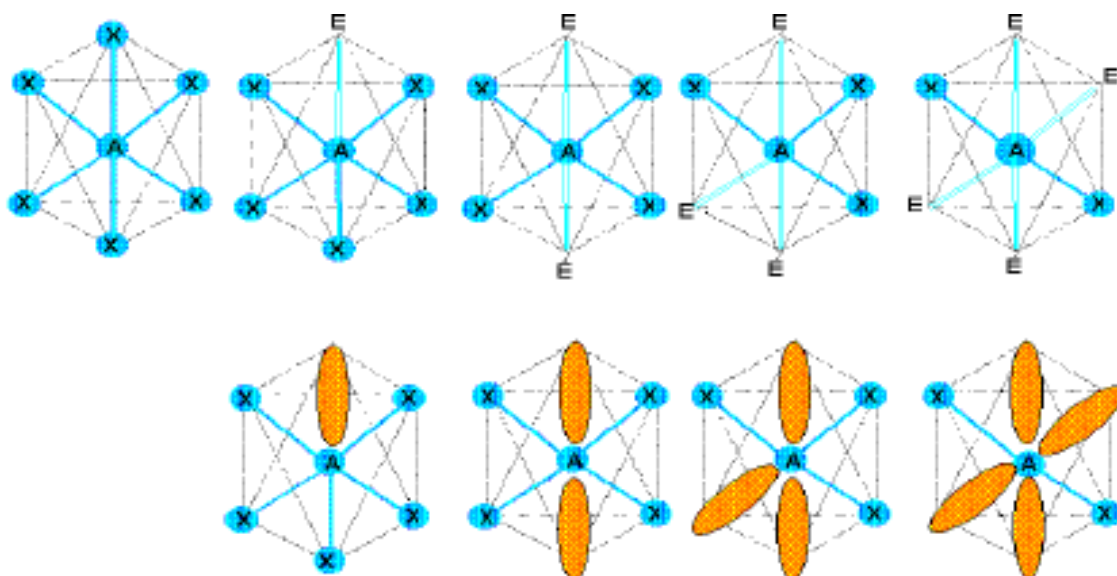
Types moléculaires : AX_5 , AX_4E , AX_3E_2 , AX_2E_3 , AXE_4



d. $n+m = 6$

Figure de répulsion : Octaèdre

Types moléculaires : AX₆, AX₅E, AX₄E₂, AX₃E₃, AX₂E₄, AXE₅



Les figures obtenues montre que :

- La molécule AX₆ sera octaédrique
- La molécule AX₅E aura la forme d'une pyramide à base carrée.
- La molécule AX₄E₂ sera plan carrée.
- La molécule AX₃E₃ aura la forme d'un T.
- La molécule AX₂E₄ sera linéaire.

Tableau récapitulatif des formes géométrique des molécules

p	n	m	type	Figure de répulsion	Géométrie	Angles	Exemples
2	2	0	AX ₂	Droite	Linéaire	180	<u>BeCl</u> ₂ , <u>CO</u> ₂ , <u>H</u> <u>C</u> <u>N</u>
2	1	1	AXE	Droite	Linéaire	180	
3	3	0	AX ₃	Triangle équilatéral	Triangle équilatéral	120	<u>B</u> <u>F</u> <u>3</u> , <u>Al</u> <u>Cl</u> <u>3</u>
3	2	1	AX ₂ E	Triangle équilatéral	Coudée Forme de V	120	<u>S</u> <u>O</u> <u>2</u> , <u>Sn</u> <u>Cl</u> <u>2</u> , <u>O</u> <u>3</u>
3	1	2	AXE ₂	Triangle équilatéral	Linéaire	180	
4	4	0	AX ₄	Tétraèdre	Tétraèdre	109,5	<u>CH</u> <u>4</u> , <u>NH</u> <u>4</u> ⁺ , <u>SO</u> <u>4</u> ²⁻
4	3	1	AX ₃ E	Tétraèdre	Pyramide déformée	109,5	<u>NH</u> <u>3</u> , <u>H</u> <u>3</u> <u>O</u> ⁺
4	2	2	AX ₂ E ₂	Tétraèdre	Coudée Forme de V	109,5	<u>H</u> <u>2</u> <u>O</u> , <u>H</u> <u>2</u> <u>S</u>
4	1	3	AXE ₃	Tétraèdre	Linéaire	180	
5	5	0	AX ₅	Bi-pyramide triangle	Bi-pyramide triangle	120 et 90	<u>PCl</u> <u>5</u>
5	4	1	AX ₄ E	Bi-pyramide triangle	Pyramide déformée	120 et 90	<u>SF</u> <u>4</u> , <u>I</u> <u>e</u> <u>Cl</u> <u>4</u>
5	3	2	AX ₃ E ₂	Bi-pyramide triangle	Forme de T	90	<u>ICl</u> <u>3</u> , <u>Cl</u> <u>F</u> <u>3</u>
5	2	3	AX ₂ E ₃	Bi-pyramide triangle	Linéaire (3 atomes)	180	<u>I</u> <u>3</u> ⁻ , <u>Xe</u> <u>F</u> <u>2</u> , <u>ICl</u> <u>2</u> ⁻
5	1	4	AXE ₄	Bi-pyramide triangle	Linéaire (2 atomes)	180	
6	6	0	AX ₆	Octaèdre	Octaèdre	90	<u>SF</u> <u>6</u>
6	5	1	AX ₅ E	Octaèdre	Pyramide carrée	90	<u>Br</u> <u>F</u> <u>5</u> , <u>IF</u> <u>5</u>
6	4	2	AX ₄ E ₂	Octaèdre	Carrée (plane)	90	<u>Xe</u> <u>F</u> <u>4</u> , <u>Br</u> <u>F</u> <u>4</u> ⁻
6	3	3	AX ₃ E ₃	Octaèdre	Forme de T	90	
6	2	4	AX ₂ E ₄	Octaèdre	Linéaire	180	

IV. La liaison chimique dans le modèle quantique

IV.1. Théorie des orbitales moléculaires (Méthode LCAO)

Dans l'atome, chaque électron est décrit par une orbitale atomique Ψ . Dans la molécule, chaque électron sera décrit par une fonction d'onde Φ qui est une orbitale moléculaire. La théorie des orbitales moléculaires repose sur les principes suivants analogues à ceux qui se rapportent aux atomes.

1°) le carré du module $|\Phi|^2$ représente la densité de probabilité de présence de l'électron. La fonction doit de plus être normée. $\int \Phi^* \Phi d\tau = 1$

2°) A chaque fonction d'onde Φ correspond une énergie bien définie.

3°) le principe d'exclusion de PAULI s'applique à tout système électronique tant atomique que moléculaire.

Remarque : la résolution rigoureuse de l'équation de Schrodinger est possible pour un système monoélectronique, mais le problème est beaucoup plus difficile que celui de l'atome d'hydrogène à cause de la perte de la symétrie sphérique et les calculs sont considérablement plus conséquents. A défaut d'une solution exacte du problème, nous cherchons une solution approchée. Parmi ces méthodes d'approximations, nous choisissons la méthode générale L.C.A.O. (Linear Combinations of Atomic Orbitals). L'étude de l'ion moléculaire (He_2^+) va nous permettre d'introduire simplement les notions fondamentales d'orbitales liantes et antilliantes.

Traitement de l'ion (He_2^+) par la méthode L.C.A.O.

Nous supposons que la fonction d'onde Φ , qui décrit l'électron dans (He_2^+), est une combinaison linéaire des orbitales atomiques ψ_A et ψ_B de deux atomes d'hydrogène isolés, A et B.

On a $\Phi = C_A \psi_A + C_B \psi_B$ et chacune des fonctions ψ_A et ψ_B est une orbitale atomique 1S. Les coefficients réels C_A et C_B sont inconnus ; d'où $H\Phi = E\Phi$

Avec H est l'Hamiltonien monoélectronique et E l'énergie de l'électron dans l'ion moléculaire. En multipliant les deux membres de l'équation par la fonction Φ et en intégrant dans tout l'espace :

$$\int \Phi H \Phi d\tau = \int \Phi E \Phi d\tau = E \int \Phi \Phi d\tau \text{ Puisque } E = \text{constante}$$

D'où :

$$E = \frac{\int_{\infty} \Phi H \Phi d\tau}{\int_{\infty} \Phi \Phi d\tau} = \frac{\langle \Phi / H \Phi \rangle}{\langle \Phi / \Phi \rangle} = \frac{\int_{\infty} (C_A \psi_A + C_B \psi_B) H (C_A \psi_A + C_B \psi_B) d\tau}{\int_{\infty} (C_A \psi_A + C_B \psi_B)(C_A \psi_A + C_B \psi_B) d\tau}$$

$$\langle \Phi / \Phi \rangle = C_A^2 \langle \psi_A / \psi_A \rangle + C_B^2 \langle \psi_B / \psi_B \rangle + 2C_A C_B \langle \psi_A / \psi_B \rangle$$

Avec $S = \langle \psi_A / \psi_B \rangle$ mesure l'importance du recouvrement entre les orbitales. D'où :

$$\langle \Phi / \Phi \rangle = C_A^2 + C_B^2 + 2C_A C_B S$$

Puisque ψ_A et ψ_B sont normées donc : $\langle \psi_A / \psi_A \rangle = 1 = \langle \psi_B / \psi_B \rangle$

$$\langle \Phi / H\Phi \rangle = C_A^2 \langle \psi_A / \psi_A \rangle + C_B^2 \langle \psi_B / \psi_B \rangle + C_A C_B \langle \psi_A / H\psi_B \rangle + C_A C_B \langle \psi_B / H\psi_A \rangle$$

On pose : $\langle \psi_A / \psi_A \rangle = H_{AA} = \langle \psi_B / \psi_B \rangle = H_{BB}$ et $\langle \psi_A / H\psi_B \rangle = H_{AB} = \langle \psi_B / H\psi_A \rangle = H_{BA}$ à cause de la symétrie. On a donc :

$$\langle \Phi / H\Phi \rangle = C_A^2 H_{AA} + C_B^2 H_{BB} + 2C_A C_B H_{AB}$$

D'où :

$$E = \frac{C_A^2 H_{AA} + C_B^2 H_{BB} + 2C_A C_B H_{AB}}{C_A^2 + C_B^2 + 2C_A C_B S}$$

Les meilleures valeurs des coefficients C_A et C_B seront celles qui minimisent l'énergie E car les états moléculaires trouvés doivent être des états stables.

Remarque : comme toute combinaison linéaire de ψ_A et ψ_B donne un niveau d'énergie associé, inférieur au niveau énergétique des atomes d'hydrogène pris séparément, le maximum de E sera un minimum par rapport à C_A et C_B , et la condition mathématique s'écrira :

$$\frac{\partial E}{\partial C_A} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial E}{\partial C_B} = 0$$

Ce calcul, appelé calcul des variations, conduit à deux valeurs du rapport : $\frac{C_A}{C_B}$

$$\frac{C_A}{C_B} = +1 \quad \text{et} \quad \frac{C_A}{C_B} = -1$$

D'où : $\Phi_+ = C_A(\psi_A + \psi_B)$ et $\Phi_- = C_A(\psi_A - \psi_B)$

La résolution de l'équation de SCHRÖDINGER donne deux valeurs d'énergies :

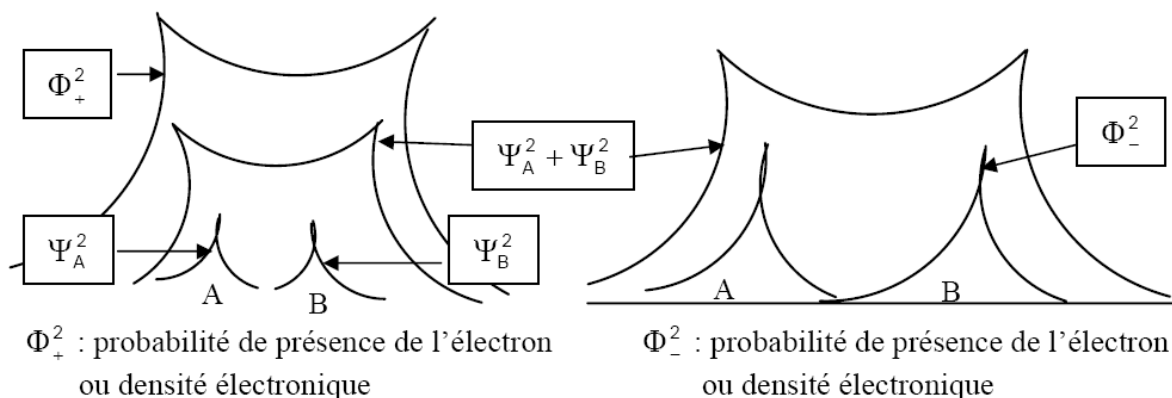
$$E_+ = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S} \quad \text{et} \quad E_- = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S}$$

Et

$$C_A = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \quad \text{et} \quad C_B = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$$

et les orbitales moléculaires sont : $\Phi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\psi_A + \psi_B)$ fonction symétrique (orbitale moléculaire liante).

$$\Phi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\psi_A - \psi_B) \text{ fonction antisymétrique (orbitale moléculaire antiliante).}$$



a- Formation et nature des liaisons :

Dans le modèle de Lewis la liaison résultait de la mise en commun d'un doublet électronique entre deux atomes, cette idée simple reste grossièrement valable dans le modèle quantique dans lequel la liaison chimique résultera du recouvrement de deux orbitales atomiques pour donner deux orbitales moléculaires. Il existe deux types de recouvrements qui conduiront à deux types de liaisons différentes. Dans cette partie nous développerons seulement les liaisons faisant intervenir des orbitales atomiques de type s ou p.

• Recouvrement axial : Liaison σ

Ce type de recouvrement concerne les orbitales atomiques de type s et p



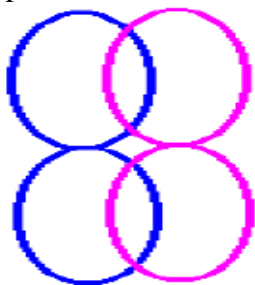
Recouvrement axial s - s

Recouvrement axial s - p

Recouvrement axial p - p

• Recouvrement latéral conduisant à des liaisons de type π

Ce type de recouvrement ne concerne que les orbitales p.

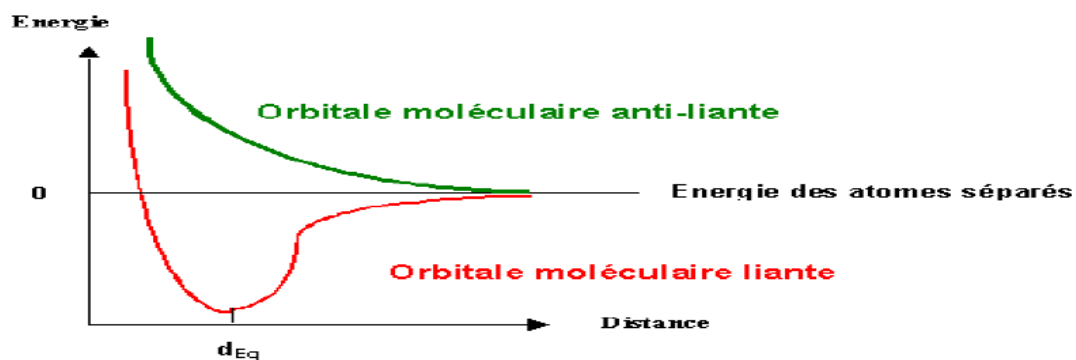


Recouvrement latéral p - p

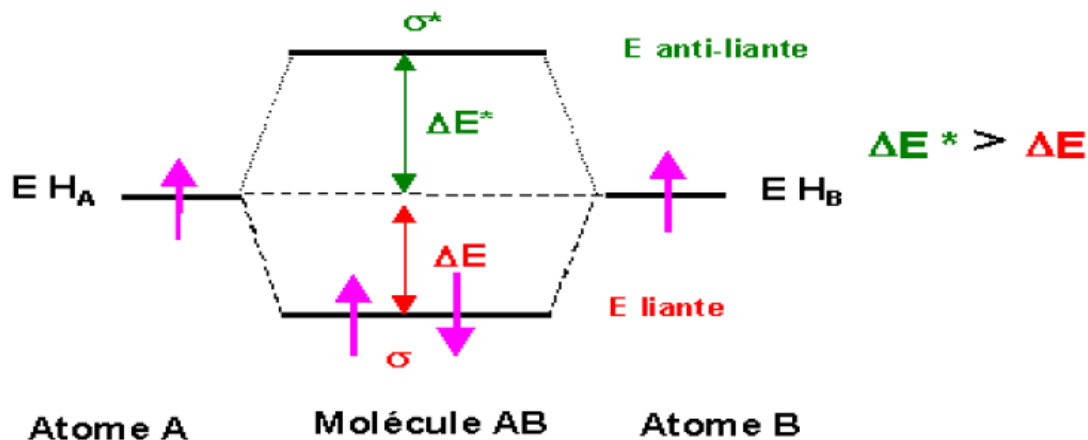
Les liaisons σ et π sont deux types de liaisons différentes, en général les liaisons de type σ sont plus fortes que les liaisons de type π , car elles correspondent à un meilleur recouvrement.

b. Aspect énergétique :

La résolution complète de l'équation de Schrödinger conduit à la valeur des énergies des deux orbitales moléculaires. On trouve que l'énergie de l'orbitale liante est plus basse que celle des atomes séparés ce qui correspond bien à une stabilisation. Inversement l'orbitale anti-liante correspond à une énergie plus élevée ce qui correspond à une déstabilisation.



En définitive, en se recouvrant les deux orbitales moléculaires de même énergie donnent naissance à deux orbitales moléculaires d'énergies différentes, l'une liante stabilisée et l'autre anti-liante déstabilisée. On peut montrer et nous l'admettons que la déstabilisation de l'orbitale anti-liante est supérieure à la stabilisation de l'orbitale liante. Par convention les orbitales sont désignées par la lettre σ ou π et on met une étoile * en exposant pour les orbitales anti-liantes.



Les flèches symbolisent comme d'habitude les électrons participant aux liaisons. Ces électrons vont se répartir dans les orbitales moléculaires en respectant les règles de Hund et de Pauli comme pour les atomes. On peut donc mettre les deux électrons dans l'orbitale moléculaire liante σ . L'énergie de la molécule sera plus faible que celle des deux atomes séparés et la molécule H_2 existera donc de préférence à des atomes d'Hydrogène libres.

On définit l'indice de liaison n_l comme étant la moitié de la différence entre le nombre d'électrons liants n et le nombre d'électrons anti-liant n^* : $n_l = 1/2 (n - n^*)$

Dans le cas de H_2 : $n_l = 1/2 (2 - 0) = 1$ on retrouve la liaison simple du modèle de Lewis.

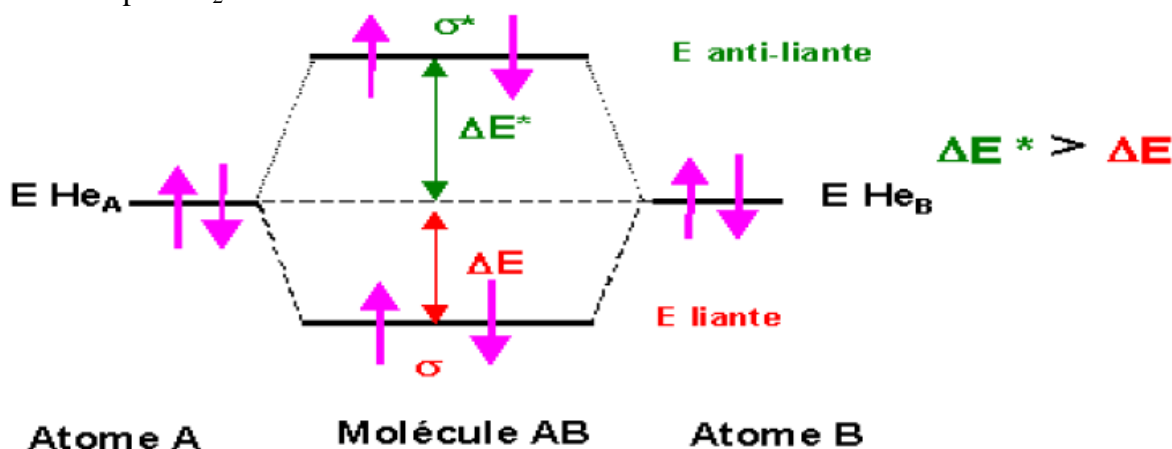
En général, on définit le caractère liant global :

$$\text{Caractère liant global} = (\text{nombre d'électrons liants} - \text{nombre d'électrons antiliants}) / 2$$

IV.2. Généralisation aux molécules diatomique homo-nucléaires :

Les résultats obtenus pour la molécule H_2 sont généralisés aux autres molécules diatomiques homonucléaires He_2 , Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , F_2 et Ne_2 .

La molécule He_2 : les orbitales atomiques (O.A) à considérer sont les orbitales 1s de He occupées par deux électrons puisque la configuration de He est $1s^2$. Le schéma sera identique à celui obtenu pour H_2 .



Calcul de l'indice de liaison : $nl = 1/2 (2 - 2) = 0$

L'indice de liaison est nul, cela signifie qu'il ne se forme pas de liaison entre les deux atomes d'Hélium. Ce fait est confirmé par l'expérience ; l'Hélium est un gaz inerte qui ne forme pas de molécules. Si on tient compte du fait que $\Delta E^* > \Delta E$ on voit même que He_2 est moins stable que les deux atomes d'Hélium séparés, la formation d'une molécule correspondrait à une déstabilisation et la molécule ne peut donc exister.

La molécule Li_2 : La configuration de Li est $1s^2 2s^1$; nous devrions donc considérer deux types d'orbitales atomiques différentes 1s et 2s. En fait les orbitales atomiques de cœur 1s ne participent pas aux propriétés chimiques et donc aux liaisons. Nous ne ferons intervenir que les orbitales atomiques de la couche de valence pour construire les liaisons comme nous l'avons fait dans le cadre du modèle de Lewis. Nous avons donc à considérer le recouvrement de deux orbitales 2s de même énergies et sphériques toutes les deux, le recouvrement sera donc axial et donnera naissance à deux orbitales atomiques de type s comme dans le cas de H_2 . Le schéma est totalement identique à celui obtenu pour H_2 il suffit de remplacer 1s par 2s. L'indice de liaison est donc 1.

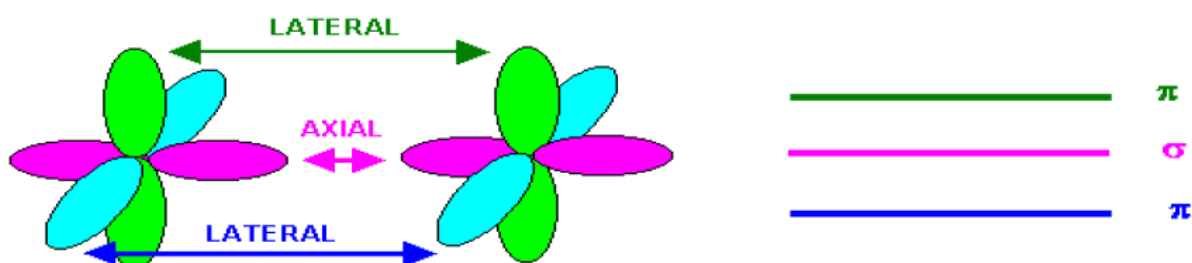
La molécule Be_2 : La configuration de Be est $1s^2, 2s^2$. Seules les orbitales atomiques 2s participeront aux liaisons, nous retrouvons un cas totalement similaire à He_2 . La molécule Be_2 ne pourra pas exister.

Le cas des molécules B_2, C_2, N_2, O_2, F_2 et Ne_2 :

A partir de B_2 , les orbitales atomiques de type (p) vont faire leur apparition. La configuration de B est $1s^2, 2s^2, 2p^1$.

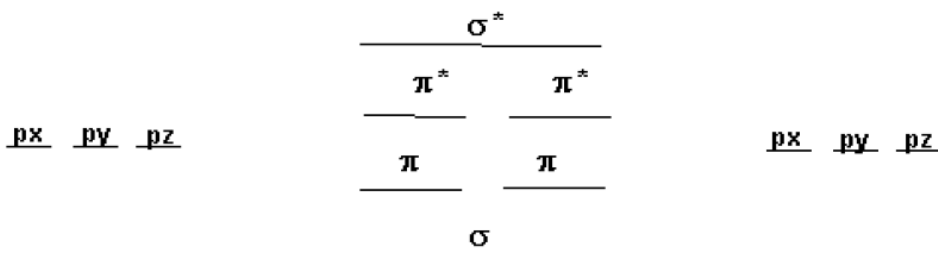
Nous allons devoir faire intervenir deux types d'orbitales atomiques : 2s et 2p. Il en sera de même pour les autres molécules de cette série. La situation est donc un peu plus complexe que précédemment.

- les interactions entre orbitales (s) sont obligatoirement des recouvrements axiaux conduisant à des orbitales σ .
- les interactions entre orbitales (p) sont soit axiales, soit équatoriales. Nous aurons les deux types d'orbitales moléculaires σ et π . Etant donné la forme géométrique des orbitales p leur rapprochement conduira à la formation d'une liaison σ et de deux liaisons π .



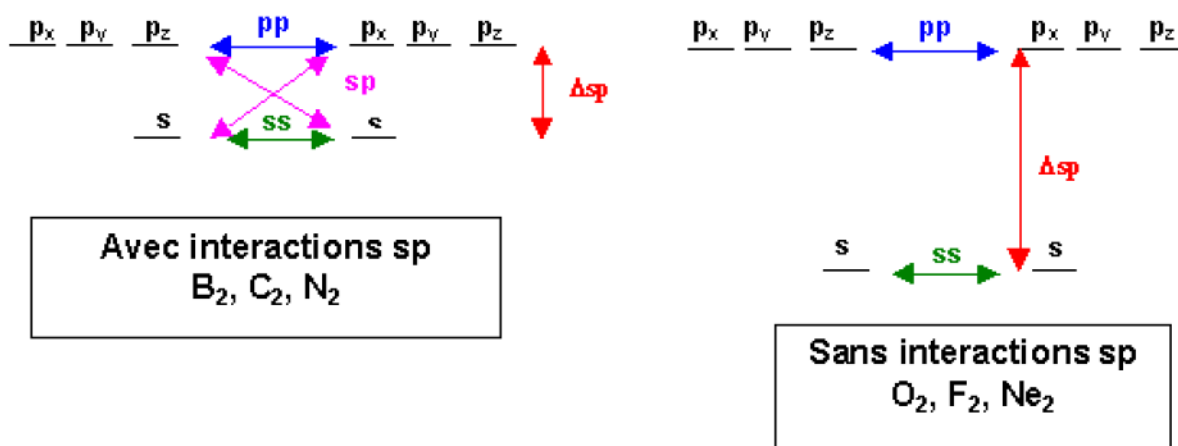
La liaison σ étant plus "solide" en raison d'un meilleur recouvrement que la liaison π son énergie sera plus basse. Les deux liaisons π étant identiques elles posséderont la même énergie. Enfin à chaque orbitale moléculaire liante correspond une orbitale moléculaire anti-liante.

On obtient le classement suivant :



Interactions entre orbitales atomiques s et p :

Les orbitales s et p ont des énergies différentes, une règle générale veut que seules des orbitales atomiques d'énergies proches puissent interagir entre elles pour former des orbitales moléculaires. Il existera donc des interactions ss, des interactions pp et éventuellement des interactions sp. Ces interactions mixtes sp n'interviendrons que si l'écart Δsp entre les niveaux s et p est suffisamment petit, en pratique nous admettrons que de telles interactions sp existent pour B_2, C_2 et N_2 alors qu'elles n'existent pas pour O_2, F_2 et Ne_2 .



Dans le cas où des interactions sp existent, le diagramme énergétique des orbitales moléculaires est légèrement modifié et l'ordre des O.M n'est plus le même.

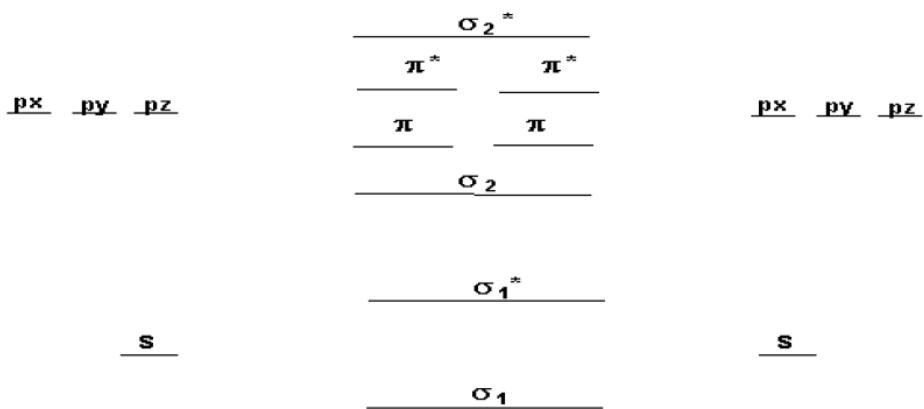


Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires sans interactions sp O₂, F₂ et Ne₂

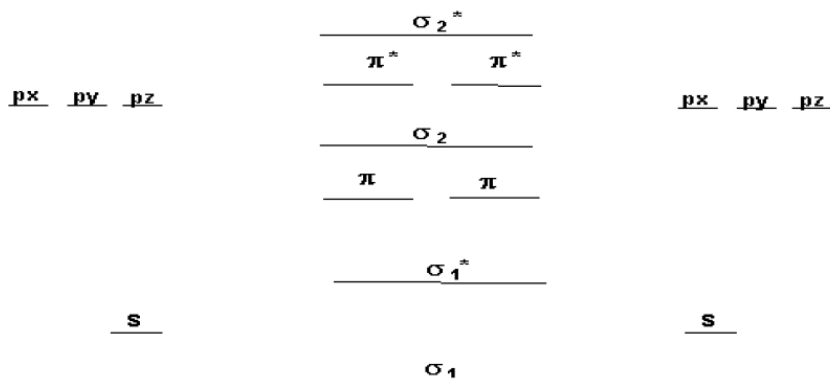
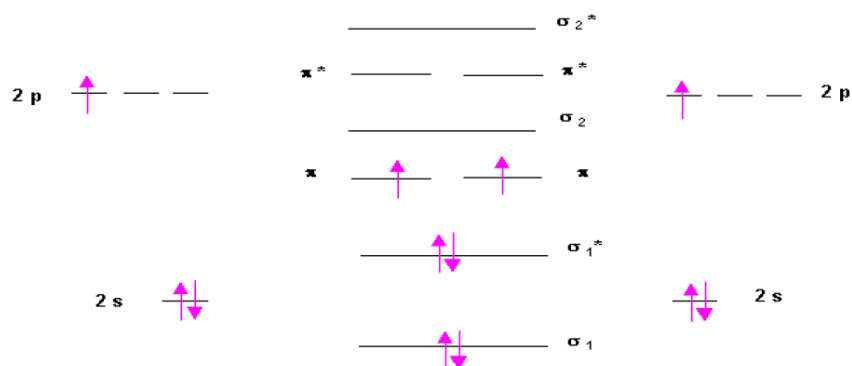


Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires avec interactions sp B₂, C₂ et N₂

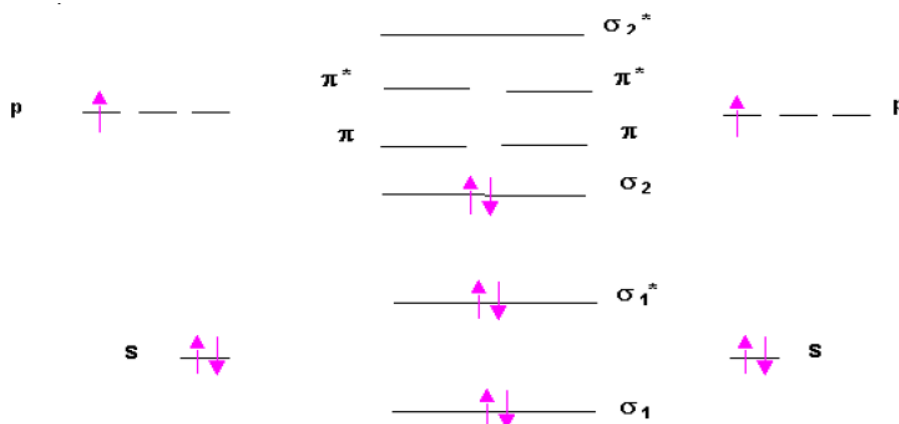


Application à la molécule B₂ (avec interaction sp)

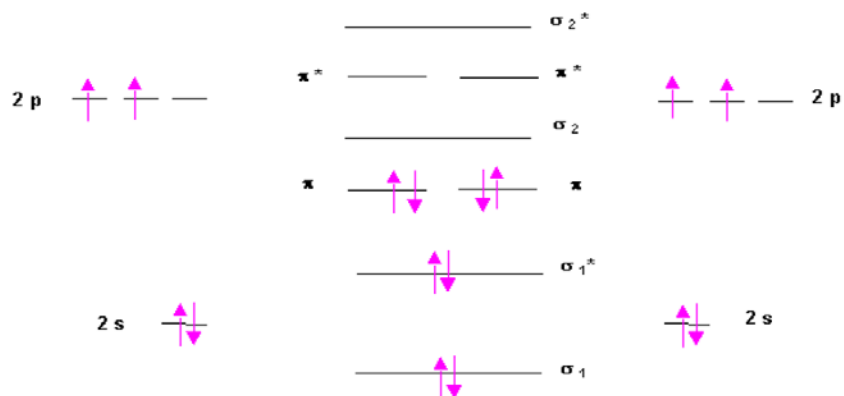
Indice de liaison : $n_l = \frac{1}{2}(4 - 2) = 1$

La molécule possède 2 électrons célibataires et est **paramagnétique**

Cela confirmé expérimentalement. Si les interactions sp n'étaient pas présentes, la molécule aurait été **diamagnétique** (pas d'électrons célibataires).



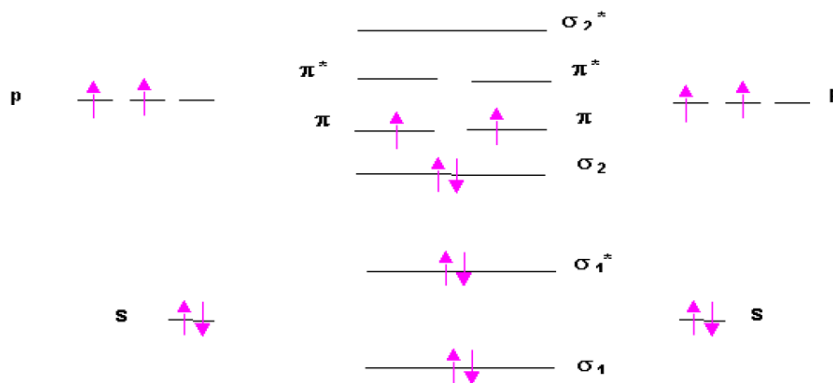
Molécule B₂ (supposée sans interaction sp) : **Diamagnétique**



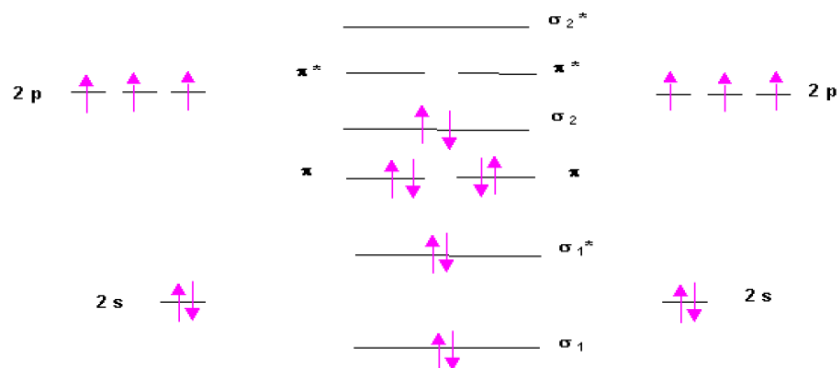
Application à la molécule C₂ (avec interaction sp)

Indice de liaison : $n_l = \frac{1}{2}(6 - 2) = 2$

La molécule ne possède pas d'électrons célibataires et est diamagnétique. Cela est confirmé expérimentalement. Les interactions sp n'étaient pas présentes, la molécule aurait été paramagnétique (2 électrons célibataires)

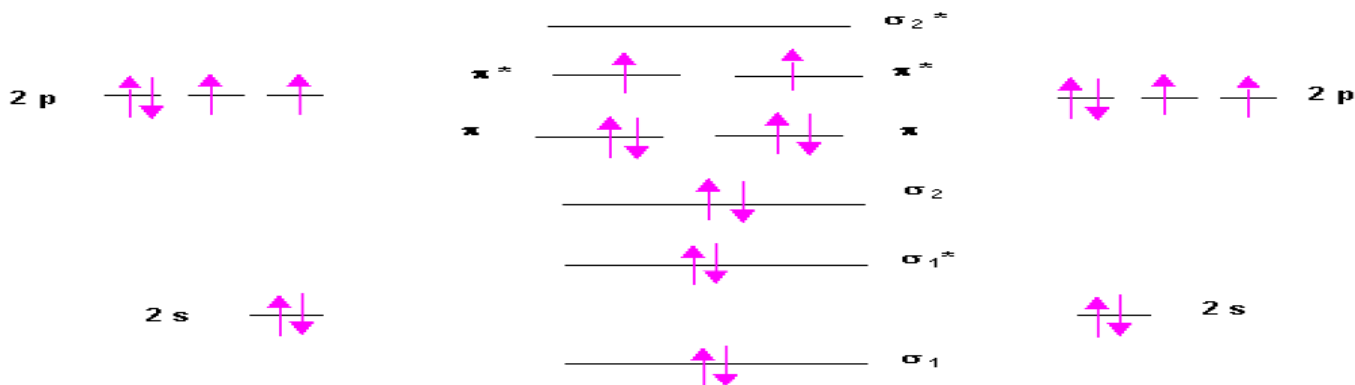


Molécule C_2 (supposée sans interactions sp) : **Paramagnétique**



Application à la molécule N_2 (avec interaction sp)

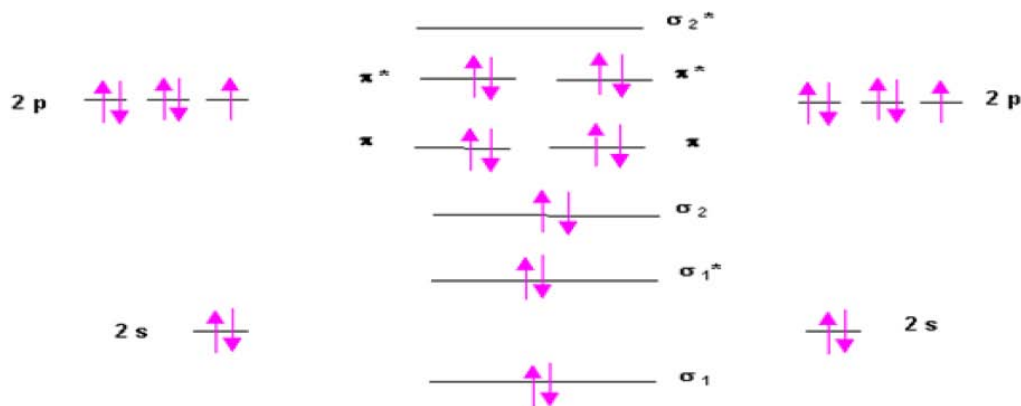
Indice de liaison $n_l = \frac{1}{2}(8 - 2) = 3$



Application à la molécule O_2 (sans interactions sp)

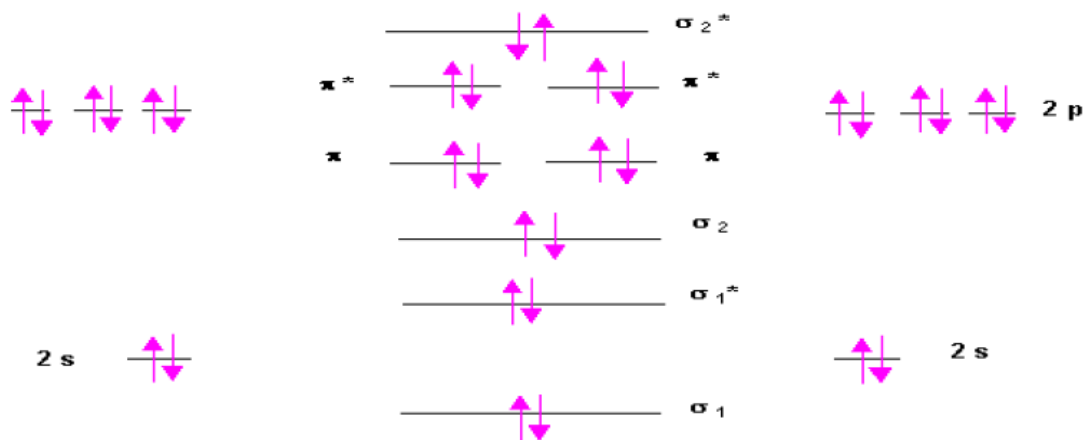
Indice de liaison : $n_l = \frac{1}{2}(8 - 4) = 2$

La molécule possède deux électrons célibataires et est paramagnétique. Cela confirmé expérimentalement.



Application à la molécule F_2 (sans interactions sp)

Indice de liaison : $n_l = \frac{1}{2}(6 - 4) = 1$



Application à la molécule Ne_2 (sans interactions sp)

Indice de liaison : $n_l = \frac{1}{2}(6 - 6) = 0$

La molécule Ne_2 n'existera pas. Cela est conforme à l'expérience. Le néon (Ne) est un gaz rare, ne donne pas de molécule et n'existe qu'à l'état atomique.

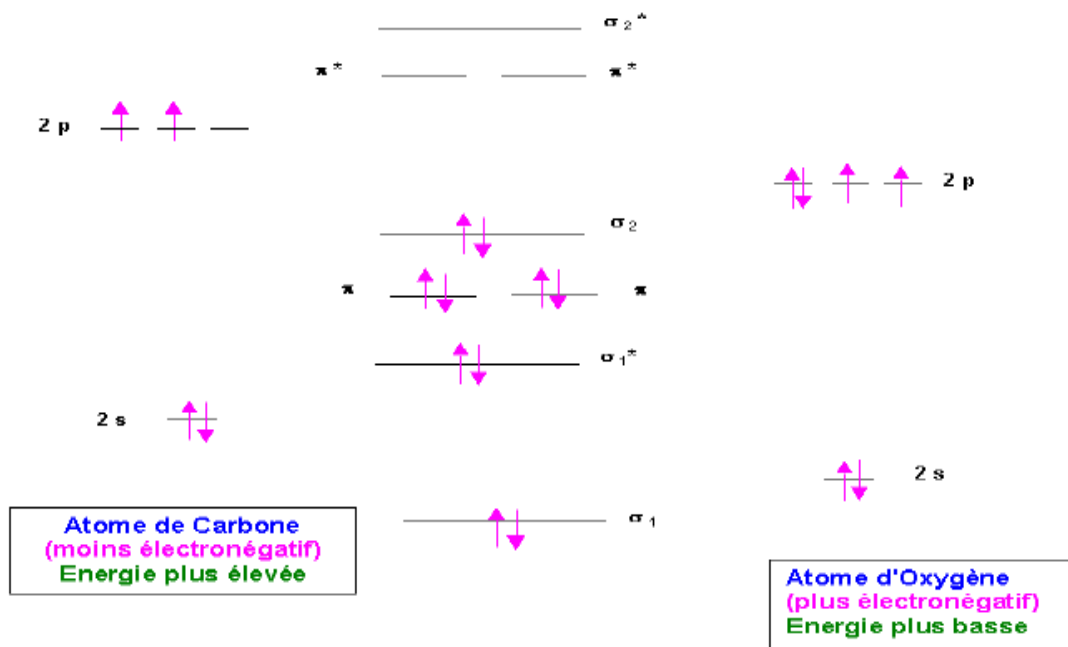
Généralisation aux molécules hétéro-nucléaire A-B

Nous allons supposer que les résultats obtenus pour les molécules homonucléaires A_2 peuvent au moins qualitativement être généralisés aux molécules hétéronucléaires AB. Une complication supplémentaire va apparaître car les orbitales atomiques utilisées ne sont plus identiques et présentent des énergies différentes. **Une règle générale veut que les atomes les plus électronégatifs qui retiennent fortement leurs électrons possèdent des orbitales atomiques d'énergie plus basse pour un niveau donné que les atomes moins électronégatifs.**

Les interactions entre orbitales atomiques n'étant importante que si leurs énergies sont proches, il y aura ici apparition de véritables niveaux non liants correspondants aux doublets libres des schémas de Lewis. En toute rigueur la construction des schémas de corrélation des orbitales moléculaires nécessite donc la connaissance préalable des niveaux d'énergies des orbitales atomiques pour prévoir lesquels pourront interagir entre eux et lesquels ne seront pas concernés par la formation des liaisons. On peut toutefois se donner une idée correcte de la molécule quand les deux atomes concernés ont des électronégativités relativement proches.

Exemple : la molécule de CO :

Nous supposons que les électronégativités de C et O sont suffisamment proches pour que leur niveau respectif s et p puissent interagir entre eux. Nous supposons de plus que des interactions sp sont possibles. On peut alors construire le schéma de corrélation des orbitales moléculaires suivants :



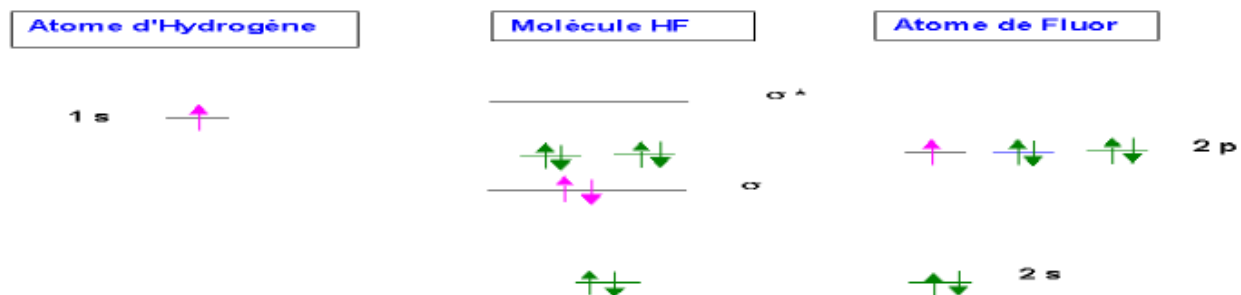
Molécule CO (avec interaction sp)

$$\text{Indice de liaison : } n_l = \frac{1}{2}(8 - 2) = 3$$

La molécule est isoélectronique (avec 10 électrons)

La molécule HF

Ici les électronégativités sont très différentes et seuls les niveaux 2 p de l'atome de Fluor pourront interagir avec le niveau 1s de l'atome d'Hydrogène. Un seul des trois niveaux p du Fluor intervient, l'interaction avec le niveau 1 s de H sera axiale et conduira à la formation de deux orbitales moléculaires de type σ . Le schéma de corrélation des orbitales moléculaires est alors le suivant :



La molécule HF

Les niveaux 2s, p_y et p_z du fluor sont non-liants et leur énergie n'est pas affectée par la formation de la molécule.

IV.3. molécules poly-atomiques ou théorie de l'hybridation des orbitales atomiques

Le cas des molécules à plus de deux atomes est bien entendu plus complexe que celui des molécules diatomiques. La principale difficulté supplémentaire consiste à faire intervenir la géométrie moléculaire. L'utilisation des orbitales atomiques normales ne permet pas d'expliquer les formes géométriques différentes de molécules faisant intervenir des orbitales atomiques identiques.

Pour tourner cette difficulté on fait appel à la notion *d'hybridation des orbitales atomiques*.

On peut montrer mathématiquement (et nous l'admettons) que toute combinaison linéaire de deux ou plusieurs fonctions d'ondes solutions de l'équation de Schrödinger est elle-même solution de cette équation de Schrödinger. C'est cette propriété mathématique qui est à la base de la technique d'hybridation des orbitales atomiques.

Nous n'allons pas entrer dans le détail de cette technique mathématique mais nous allons illustrer simplement son intérêt.

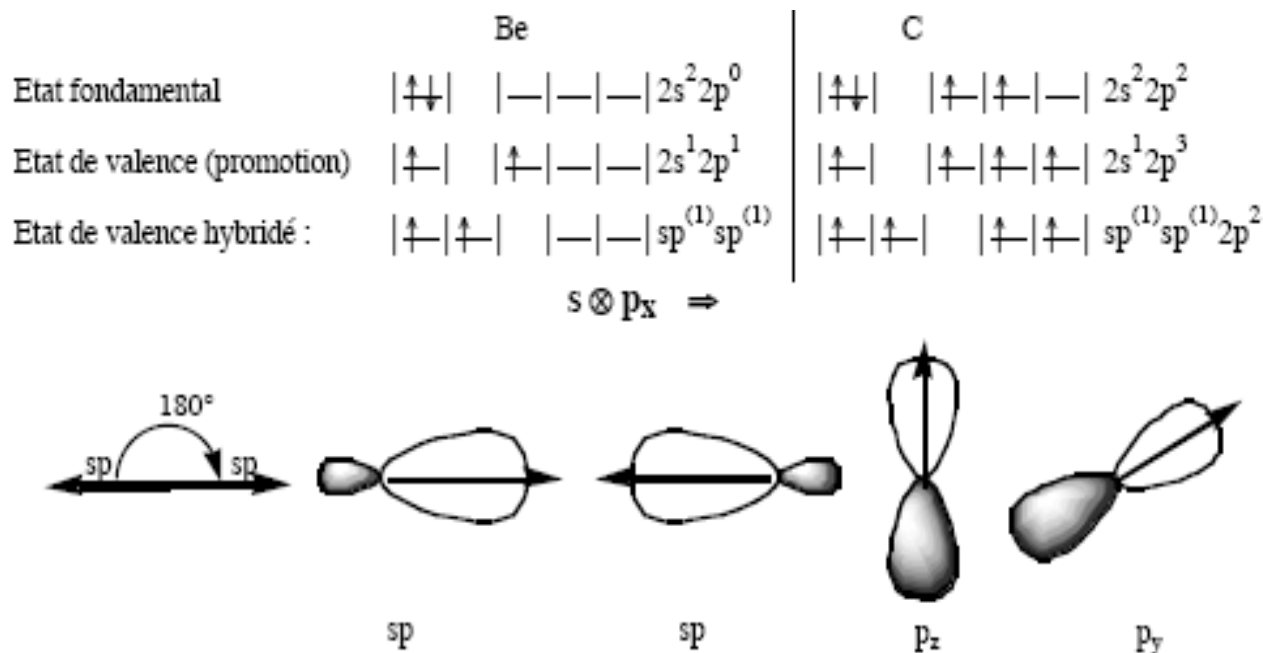
On commence par identifier les orbitales atomiques intervenant dans les liaisons envisagées. A chaque orbitale atomique est associée une fonction mathématique et une forme géométrique propre. On détermine la forme géométrique réelle de la molécule soit expérimentalement soit par application de la méthode V.S.E.P.R. On connaît donc la géométrie des liaisons de la molécule (l'angle qu'elles font entre elles). On détermine ensuite mathématiquement la combinaison linéaire des orbitales atomiques initiales qui conduiront à de nouvelles orbitales appelées orbitales hybrides dont la forme géométrique correspondra à la forme réelle de la molécule étudiée. Ce tour de "passe-passe" mathématique permet ensuite d'expliquer la formation des orbitales moléculaires par recouvrement de ces orbitales atomiques hybrides.

Il existe trois types d'hybridation adaptés à la description de la géométrie des molécules

IV.3.1. L'hybridation sp (linéaire ou digonale) :

Cette première forme d'hybridation correspond à un mélange de l'orbitale s et d'une orbitale p, les deux autres restant inchangées (d'où le nom sp). Un tel mélange remplace deux des fonctions initiales par deux hybrides colinéaires pointant le long d'un segment de droite. Ces deux fonctions sont donc bien adaptées à la description des molécules linéaires telles que BeCl₂, l'acétylène, HCN,.....

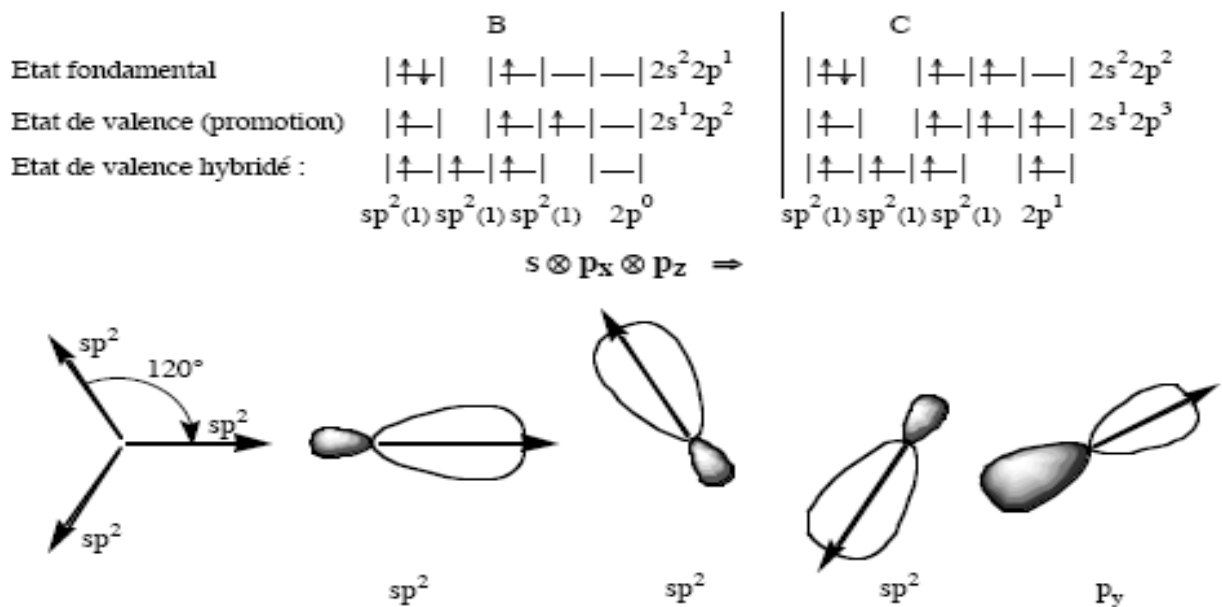
Considérons les couches de valence des atomes de béryllium et de carbone



Représentation symbolique des hybrides sp

IV.3.12. L'hybridation sp² (trigonale) :

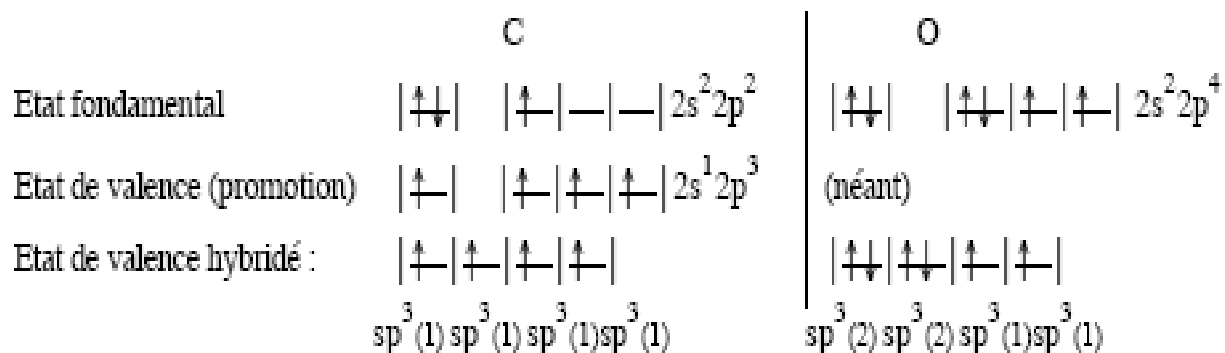
Elle correspond à un mélange de l'orbitale s et de deux orbitales p, la troisième restant inchangée (d'où le nom sp²). Un tel mélange remplace trois des fonctions initiales par trois hybrides coplanaires pointant vers le sommet d'un triangle équilatéral. Elles sont donc bien adaptées à la description des molécules planes telles que les dérivés du bore ou les composés à liaison double comme l'éthylène, le formaldéhyde (H₂CO),.....



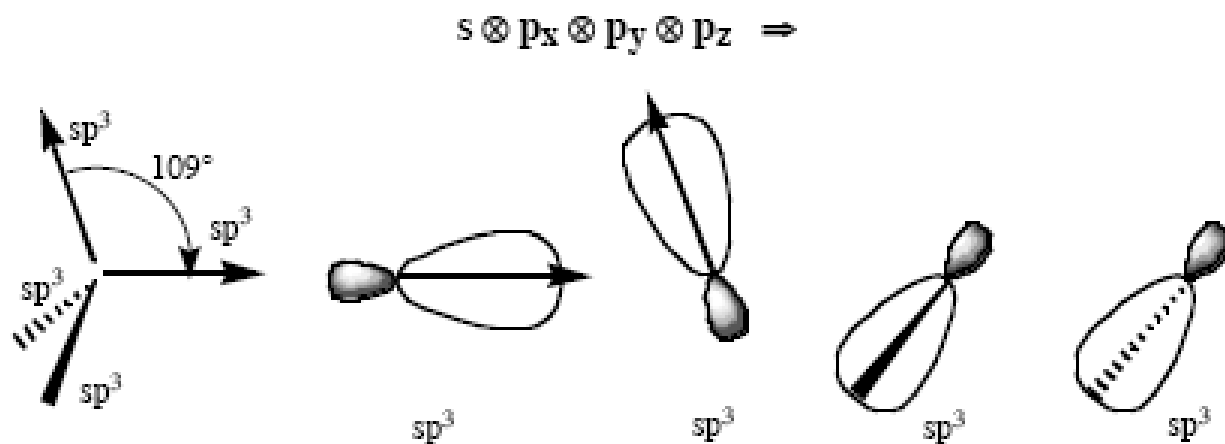
Représentation symbolique des hybrides sp²

IV.3.12. L'hybridation sp³:

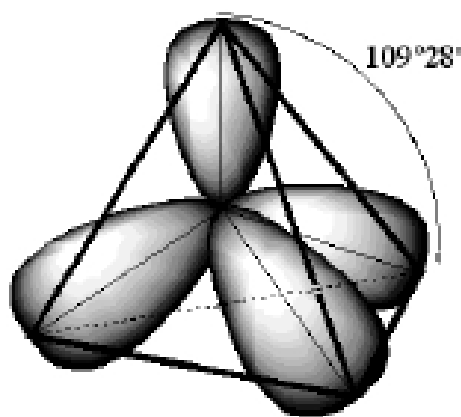
Cette hybridation correspond à un mélange de l'orbitale s et des trois orbitales p (d'où le nom sp³). Un tel mélange remplace les quatre fonctions initiales par quatre hybrides pointant vers le sommet d'un tétraèdre. Ces nouvelles fonctions sont donc tout à fait adaptées à la démarche décrite précédemment et s'applique à toutes les structures moléculaires impliquant des atomes à environnement tétraédrique. Prenons l'exemple de l'atome de carbone et de l'atome de l'oxygène.



Les paires électroniques de l'oxygène correspondent ainsi à des hybrides sp³ doublement occupés.



Soit globalement :



Représentation symbolique des hybrides sp^3

Autre types d'hybridations :

Pour obtenir les autres types de géométrie moléculaire AX5 et AX6, nous ferons appel à des orbitales hybrides faisant intervenir des orbitales atomiques de type d. sp^3d pour AX5 et sp^3d^2 ou d^2sp^3 pour AX6. Le tableau ci-dessous récapitule les différents types d'hybridation les plus fréquemment rencontrés et la géométrie moléculaire correspondante dans la méthode V.S.E.P.R.

Nombre de voisins	Type principal moléculaire	Figure de répulsion	Hybridation
2	AX ₂	Droite	sp
3	AX ₃	Triangle équilatéral	sp ²
4	AX ₄	Tétraèdre	sp ³
5	AX ₅	Bi-ovramide triangle	sp ³ d
6	AX ₆	Octaèdre	sp ³ d ² ou d ² sp ³

EXERCICES**Exercice 1 :**

1. Donner la notation de Lewis des molécules et ions suivants :



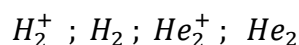
2. Quels sont parmi ces composés ceux qui ne respectent pas la règle de l'Octet ?

3. En se basant sur les structures électroniques des atomes de soufre et de phosphore, expliquer la formation des molécules SF_6 et PCl_5 .

4. Prévoyez les différentes valences possibles du phosphore. Les deux chlorures PCl_3 et PCl_5 existent. Expliquer pourquoi on ne connaît que le composé NCl_3 alors que le composé NCl_5 n'existe pas.

Exercice 2 :

Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires (O M) et la structure électronique moléculaire des espèces chimiques suivantes :



2. Calculer leur nombre de liaisons.

3. Attribuer à chaque molécule ou ion moléculaire, une longueur de liaison et une énergie de dissociation :

$$l(\text{Å}) : 0,74 ; 1,06 ; 1,08 \quad E_{\text{diss}}(\text{J/mol}) : 251 ; 256 ; 432$$

4. Classer ces espèces chimiques par ordre de stabilité.

Exercice 3 :

La famille du carbone ($Z=6$) comporte dans l'ordre les éléments suivants :

C, Si, Ge, Sn, Pb.

- Donner la configuration électronique :

1. De l'atome de carbone à l'état fondamental.

2. De l'atome de germanium (Ge) à l'état fondamental et de l'ion Ge^{2+} .

3. D'un atome X, sachant qu'il appartient à la même période que celle du germanium (Ge) et au groupe VI_B.

4. Classer par ordre croissant le rayon atomique des éléments suivants : C, Si, Ge, Sn, Pb.

5. Expérimentalement, on constate que la molécule C_2 est diamagnétique. Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires de cette molécule en justifiant votre réponse. C ($Z=6$).

Exercice 4

La famille du bore B ($Z=5$) comporte dans l'ordre les éléments suivants :

B ; Al ; Ga ; In.

1. Donner la configuration électronique

a) De Al, Ga et In à l'état fondamental.

b) D'un élément X, sachant qu'il appartient à la même période que celle de l'aluminium et au groupe chimique I_A .

c) D'un élément Y, sachant qu'il appartient à la même période que celle de l'aluminium et au groupe chimique VII_A .

2. A quelles familles appartiennent les éléments X et Y ?

3. Peut-on prévoir la nature de la liaison dans la molécule XY. Justifier votre réponse.

4. Comment varie l'énergie d'ionisation des éléments de la famille du bore ?

5. Comparer les énergies d'ionisation des éléments Y, Al et X.

6. Donner le diagramme énergétique des orbitales atomiques de la molécule de B_2 . En déduire la configuration électronique de B_2 . Prévoir les propriétés magnétiques de B_2 .

Exercice 5

Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) de la molécule de N_2 et CN.

2. En déduire les propriétés magnétiques de N_2 et CN.

3. Comparer la stabilité des espèces chimiques suivantes en justifiant vos réponses.

N_2 et N_2^+ ; CN et CN^-

Exercice 6 :

1. Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) des molécules hétéro-nucléaire de : CO ; CO^+ et CO^- .

2. En déduire leur configuration électronique et leur indice de liaison.

3. Laquelle, parmi ces espèces, celle qui a la plus courte liaison ?

4. Indiquer leur propriété magnétique.

Exercice 7

Classer les éléments suivants par ordre des électronégativités croissantes :

C ($Z=6$) ; N ($Z=7$) ; O ($Z=8$) ; F ($Z=9$) ; S ($Z=16$) ; Cl ($Z=17$) ; Se ($Z=34$) ; Br ($Z=35$) ; I ($Z=53$).

2. Connaissant l'électronégativité des atomes H (2,2), F(4), Cl(3,1), K(0,8), prévoir le caractère principal (ionique, polaire, covalent) des liaisons dans les molécules suivantes :

K-F ; H-F ; K-Cl ; H-Cl et H-H.

3. Calculer le pourcentage ionique et le pourcentage covalent des liaisons dans ces molécules.

Dans le tableau suivant, sont données la valeur en Å de leur distance internucléaire (d) et celle en Debye (D) de leur moment dipolaire (μ). On sait que $1 \text{ e Å} = 4,8\text{D}$

	KF	KCl	HF	HCl	H ₂
$d(\text{Å})$	2,17	2,67	0,92	1,27	0,95
$\mu_{\text{exp}}(\text{D})$	9,62	10,10	1,82	1,07	0

4. Donner le diagramme énergétique de la formation HF

Exercice 8

1. On considère les molécules HF, HCl, HBr et HI. Si la liaison entre l'hydrogène et l'halogène était purement ionique, quelle serait en unité Debye, la valeur du moment dipolaire de chacune de ces molécules.

On donne les longueurs de liaisons en angströms (Å) :

	H-F	H-Cl	H-Br	H-I
$d(\text{Å})$	0,92	1,27	1,40	1,61

2. En fait, on trouve expérimentalement les valeurs suivantes des moments dipolaires exprimées en unités Debye.

$$\mu_{\text{H-F}} = 1,82\text{D} \quad \mu_{\text{H-Cl}} = 1,07\text{D} \quad ; \quad \mu_{\text{H-Br}} = 0,79\text{D} \quad ; \quad \mu_{\text{H-I}} = 0,38\text{D}$$

Ces valeurs étant différentes de celles trouvées précédemment, on est amené à supposer que la liaison est partiellement ionique. Ce qui se traduit par l'écriture $H^{\delta+}X^{\delta-}$.

Calculer les valeurs de (δ) pour les quatre molécules considérées.

Quelle remarque peut-on faire concernant la série des halogénures d'hydrogène proposés ?

Exercice 9:

Dans la molécule d'eau, l'angle $\text{H}\hat{\text{O}}\text{H}$ a pour valeur expérimentale 105° .

1. Calculer le moment dipolaire de cette molécule, en considérant qu'il est égal à la somme vectorielle des moments dipolaires des deux liaisons O-H.

2. Calculer le pourcentage ionique de la liaison O-H dans H₂O.

On donne $\mu_{\text{O-H}} = 1,51\text{D}$ et $l_{\text{O-H}} = 0,96 \text{ Å}$.

Exercice 10 :

Donner le diagramme énergétique, la structure électronique, l'ordre de liaison et la nature des liaisons de la molécule N₂.

Exercice 11:

1. Etablir le diagramme énergétique des orbitales moléculaires pour CN, sachant que la différence d'énergie des orbitales 2s et 2p est faible. En déduire la configuration électronique, l'ordre de liaison et la nature des liaisons dans les composés : CN, CN⁺ et CN⁻
2. Lesquelles sont paramagnétiques et lesquelles sont diamagnétiques ?
3. Donner la formule développée pour chacun des composés.