

DEUXIEME PARTIE : LES MOLECULES



Chapitre 6 : LA LIAISON CHIMIQUE DANS LE MODELE QUANTIQUE

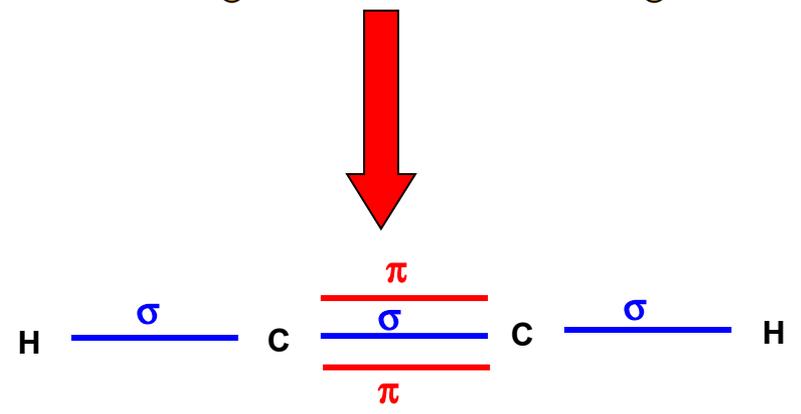
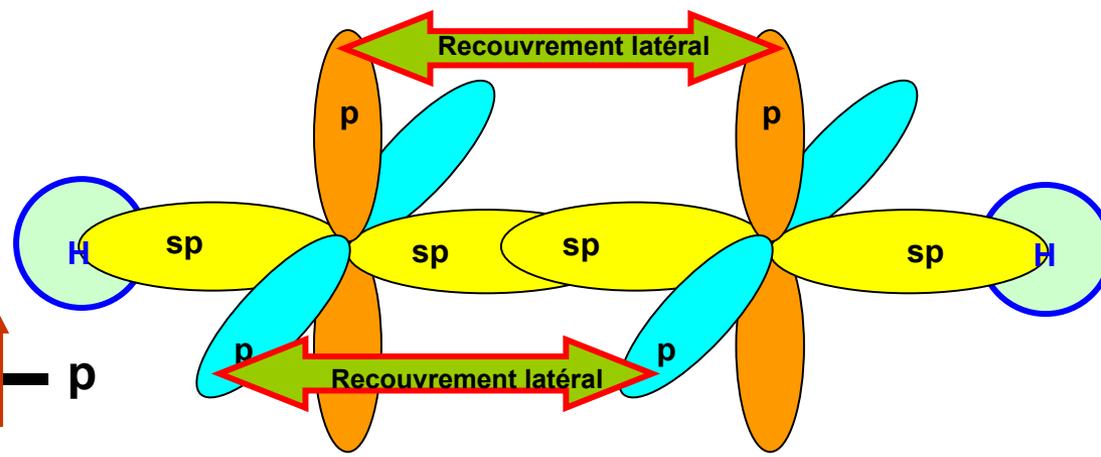
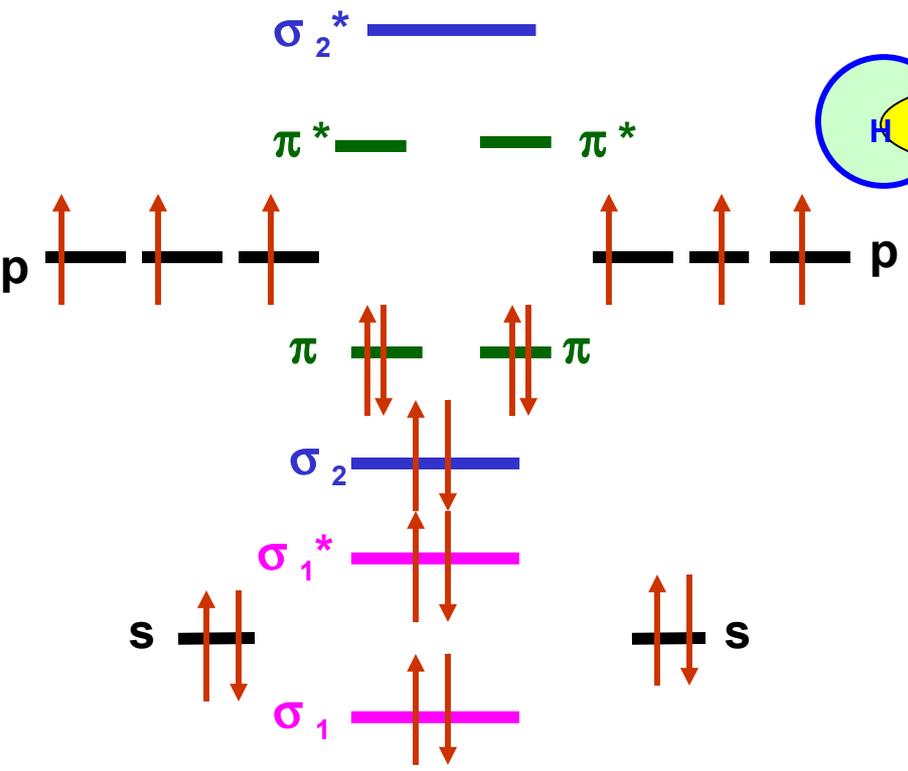
Cette page (et tous les documents qui y sont attachés) est mise à disposition sous un [contrat Creative Commons](#).

Vous pouvez l'utiliser à des fins pédagogiques et **NON COMMERCIALES**, sous certaines réserves dont la citation obligatoire du nom de son auteur et l'adresse <http://www2.univ-reunion/~briere> de son site d'origine pour que vos étudiants puissent y accéder.

Merci par avance de respecter ces consignes. Voir contrat...

LA LIAISON CHIMIQUE DANS LE MODELE QUANTIQUE

CHAPITRE 6



Molécule d'Acétylène

Application à la Molécule N_2

Comme pour l'atome il existe une **équation de Schrodinger moléculaire dont la résolution fournit les fonctions d'ondes décrivant le comportement des électrons dans la molécule.**

La résolution exacte de cette équation n'est possible que dans le cas le plus simple, celui de la molécule de dihydrogène H_2 .

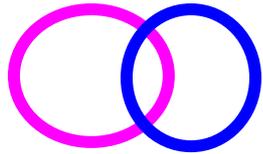
Des méthodes de résolution approchées existent pour les autres molécules

Aspect physique de la liaison

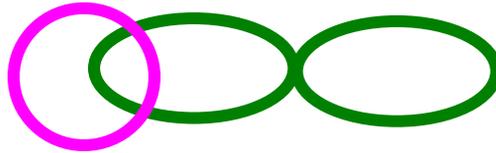
La liaison chimique se fait par recouvrement d'orbitales atomiques conduisant à la formation d'orbitales moléculaires.

Il existe deux types de recouvrements différents qui correspondront à deux types différents de liaisons.

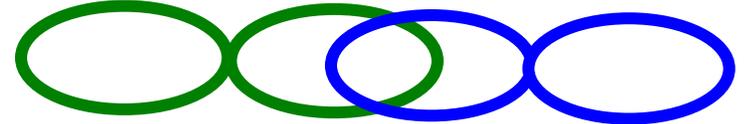
Recouvrement axial
conduisant à des liaisons de type σ



type s - s

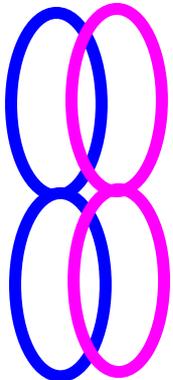


type s - p



type p - p

Recouvrement latéral
conduisant à des liaisons de type π



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.

On peut s'en souvenir en disant que le s de sigma correspond au s de solide.

Aspect mathématique : La méthode C.L.O.A

Cette méthode consiste à considérer que la fonction d'onde moléculaire est une **C**ombinaison **L**inéaire des **O**rbitales **A**tomiques.

Molécule de dihydrogène H_2

H_A Orbitale Atomique $1s_A \implies \Psi_A$

H_B Orbitale Atomique $1s_B \implies \Psi_B$

$H_A - H_B$ Orbitale Moléculaire Ψ_{AB}

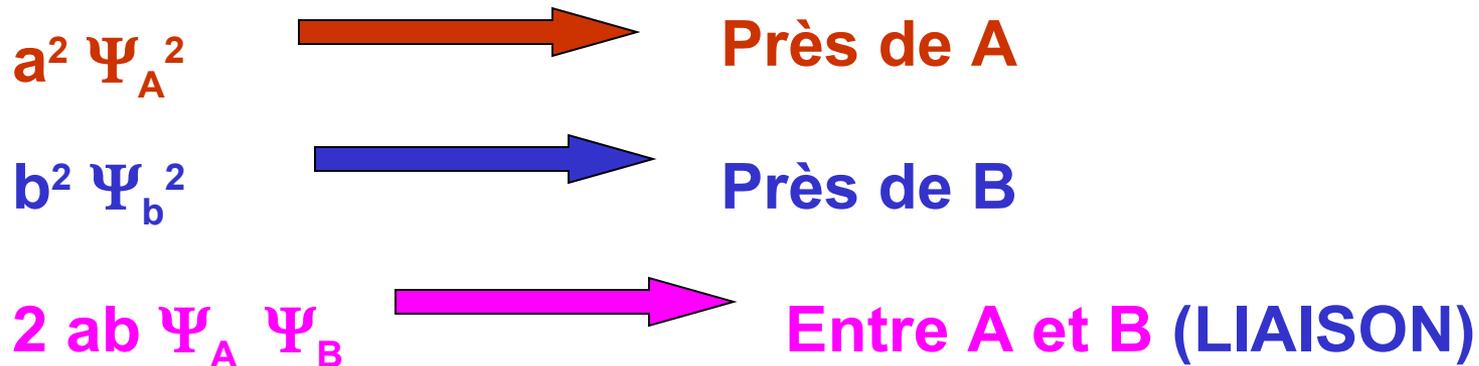
$$\Psi_{AB} = a \Psi_A + b \Psi_B$$

$$\Psi_{AB} = a \Psi_A + b \Psi_B$$

En réalité seul le carré de la fonction d'onde possède un sens physique (probabilité de présence).

$$\Psi_{AB}^2 = (a \Psi_A + b \Psi_B)^2 = a^2 \Psi_A^2 + 2 ab \Psi_A \Psi_B + b^2 \Psi_B^2$$

Probabilité de trouver l'électron



Pour des raisons de symétrie les atomes A et B jouent le même rôle et il n'y a donc pas de raison que l'électron soit plus près de A que de B ou inversement.

La probabilité de trouver l'électron près de A est donc égale à la probabilité de le trouver près de B.

$$a^2 \Psi_A^2 = b^2 \Psi_B^2$$

De plus dans ce cas les orbitales Ψ_A et Ψ_B sont totalement identiques (orbitales 1s toutes deux) et il n'y a pas lieu de les distinguer, on a donc :

$$a^2 = b^2$$



$$b = \pm a$$

$$\Psi_{AB} = a \Psi_A + b \Psi_B$$

$$b = \pm a$$

On aura donc deux solutions pour Ψ_{AB} :

$$\Psi_{AB} = a \Psi_A + a \Psi_B = a (\Psi_A + \Psi_B)$$

Si $b = +a$

$$\Psi_{AB} = a \Psi_A - a \Psi_B = a (\Psi_A - \Psi_B)$$

Si $b = -a$

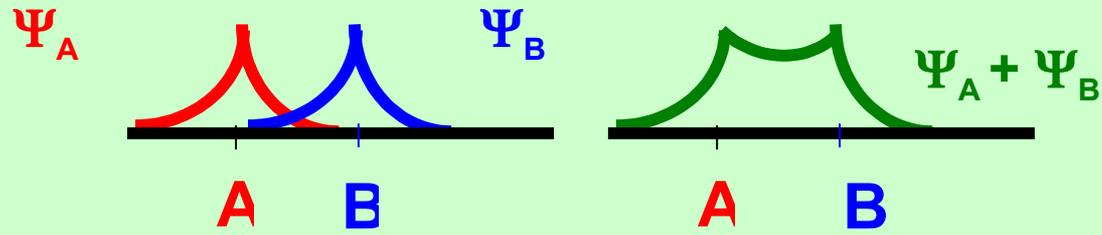
Ces deux expressions seront simultanément solutions de l'équation de Schrödinger.

On obtient donc deux orbitales moléculaires à partir des deux orbitales atomiques.

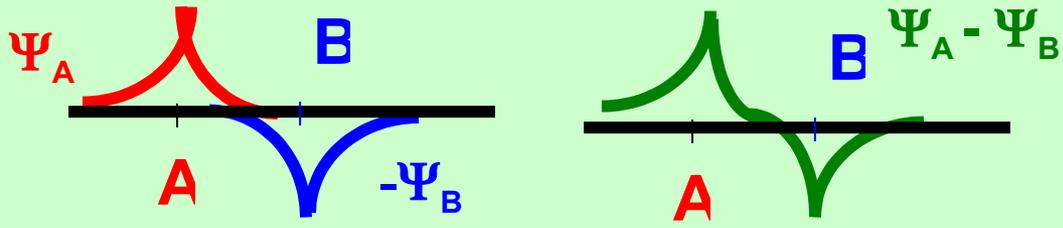
la fonction $(\Psi_A + \Psi_B)$ est appelée **liante** car elle correspond à un **renforcement** de la probabilité de présence de l'électron **entre** les atomes A et B ce qui correspond à la **création de la liaison**.

-inversement la fonction $(\Psi_A - \Psi_B)$ est appelée **anti-liante** car elle correspond à une **diminution** de la probabilité de présence de l'électron **entre** les atomes A et B ce qui correspond à la **destruction de la liaison**.

Représentation graphique



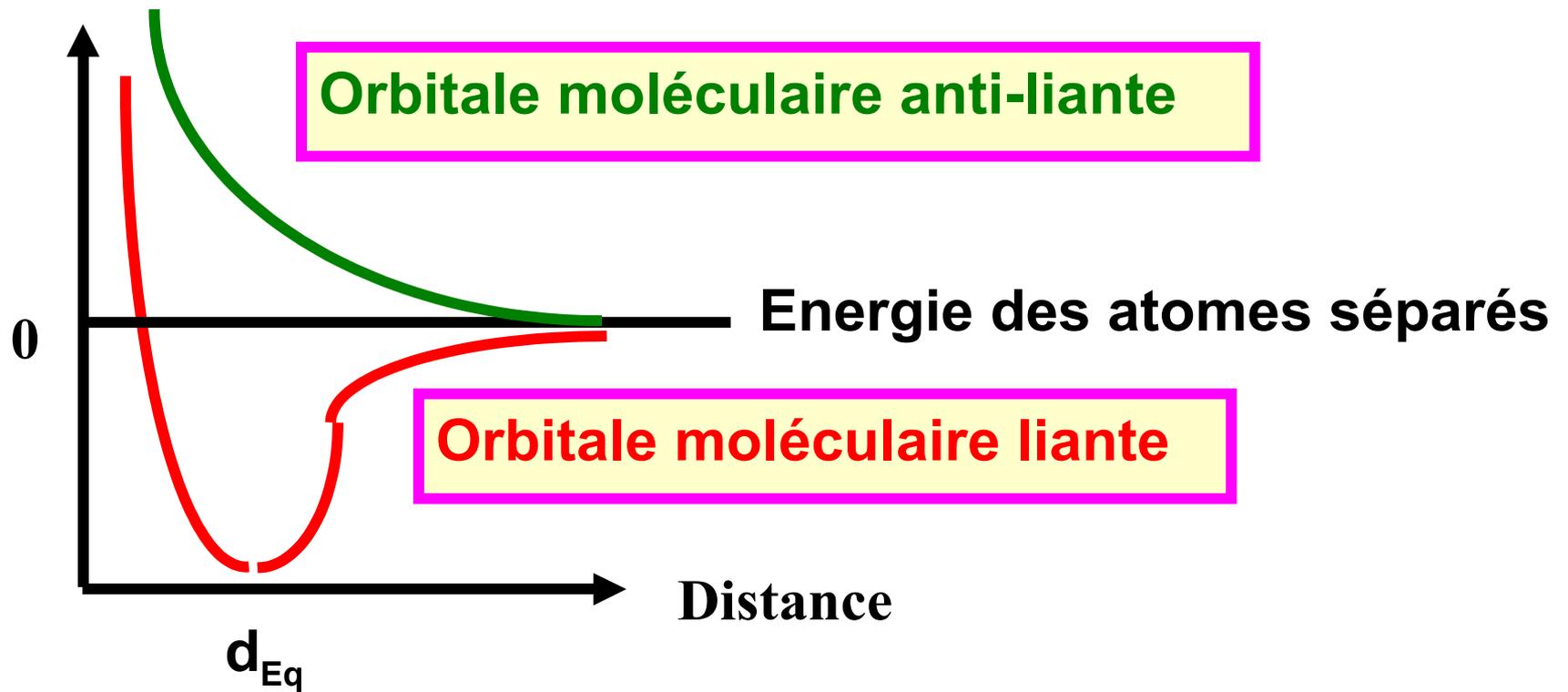
Formation de l'orbitale moléculaire liante



Formation de l'orbitale moléculaire anti-liante

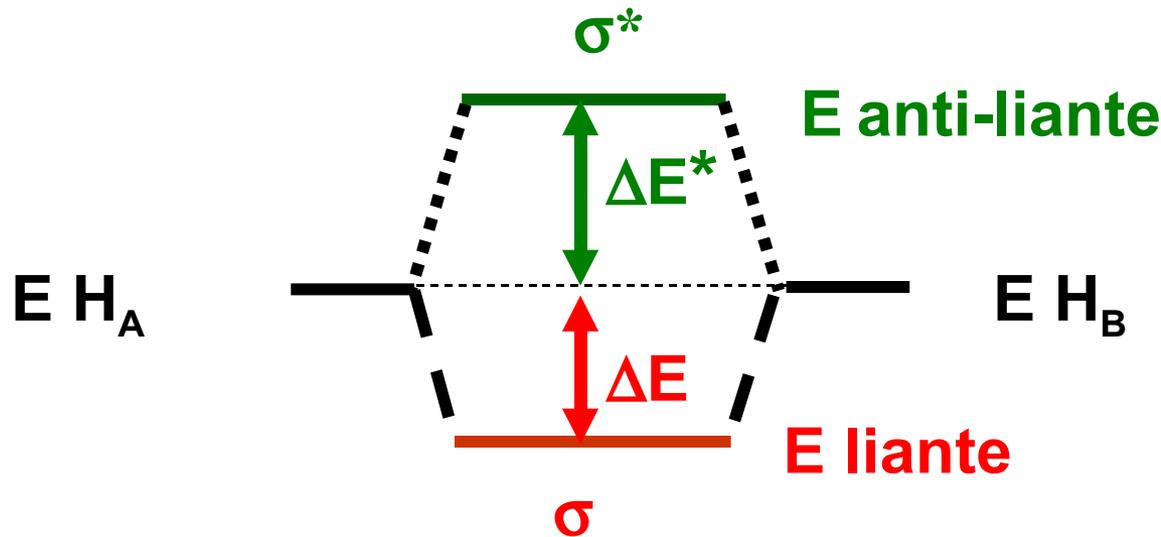
Aspect Energétique

Energie



En définitive, en ce recouvrant les **deux orbitales atomiques 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.



$$\Delta E^* > \Delta E$$

Atome A

Molécule AB

Atome B

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 orbitales atomiques correspondent à des niveaux d'énergie des électrons dans l'atome.

De la même manière, les orbitales moléculaires correspondent à des niveaux d'énergie moléculaires.

Des transitions électroniques entre niveaux moléculaires pourront avoir lieu.

Les différences d'énergie entre niveaux moléculaires correspondent à l'émission (ou l'absorption) de photons des domaines U.V et Visible.

Les spectres obtenus sont caractéristiques des molécules et pourront être utilisés pour leur identification : Spectroscopie U.V - VISIBLE

Les diverses règles de remplissage utilisées pour les atomes seront aussi valables pour les molécules.

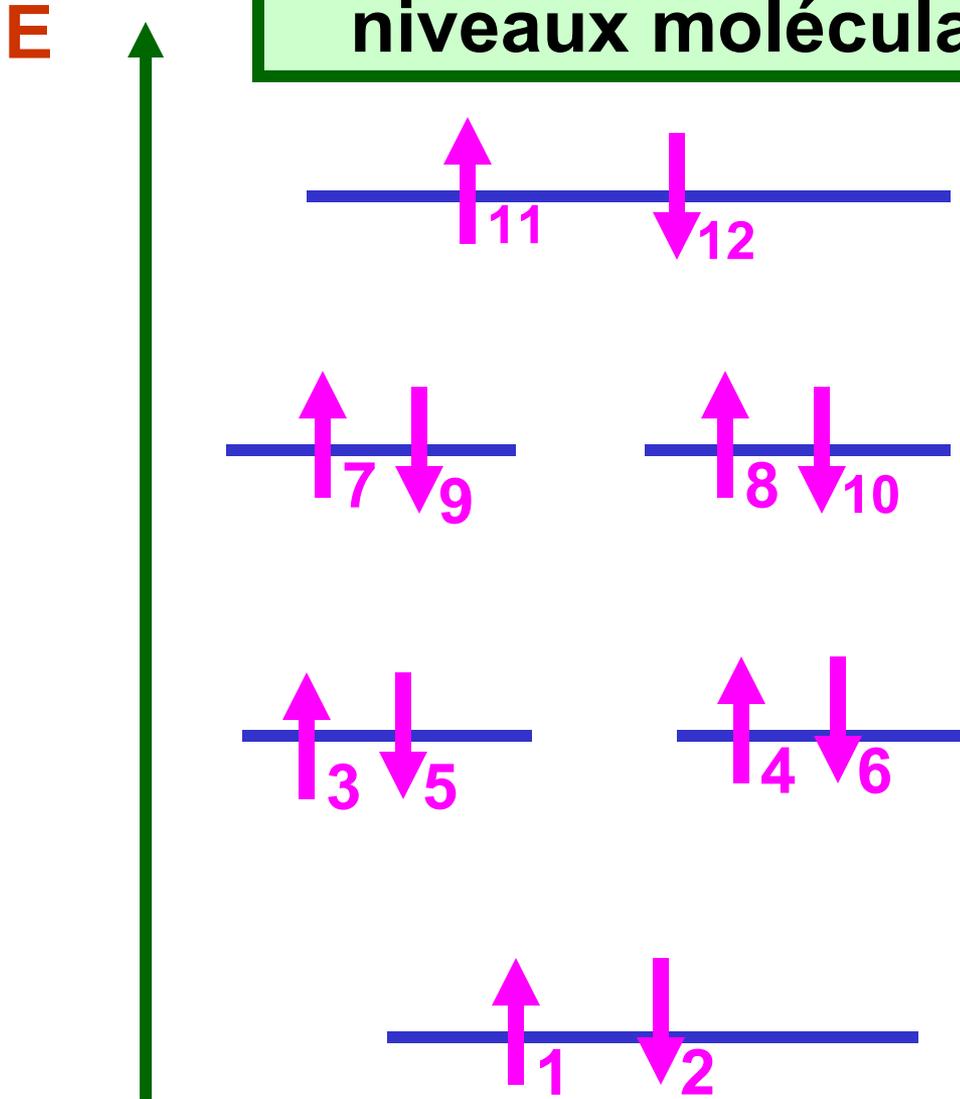
Principe de Pauli :

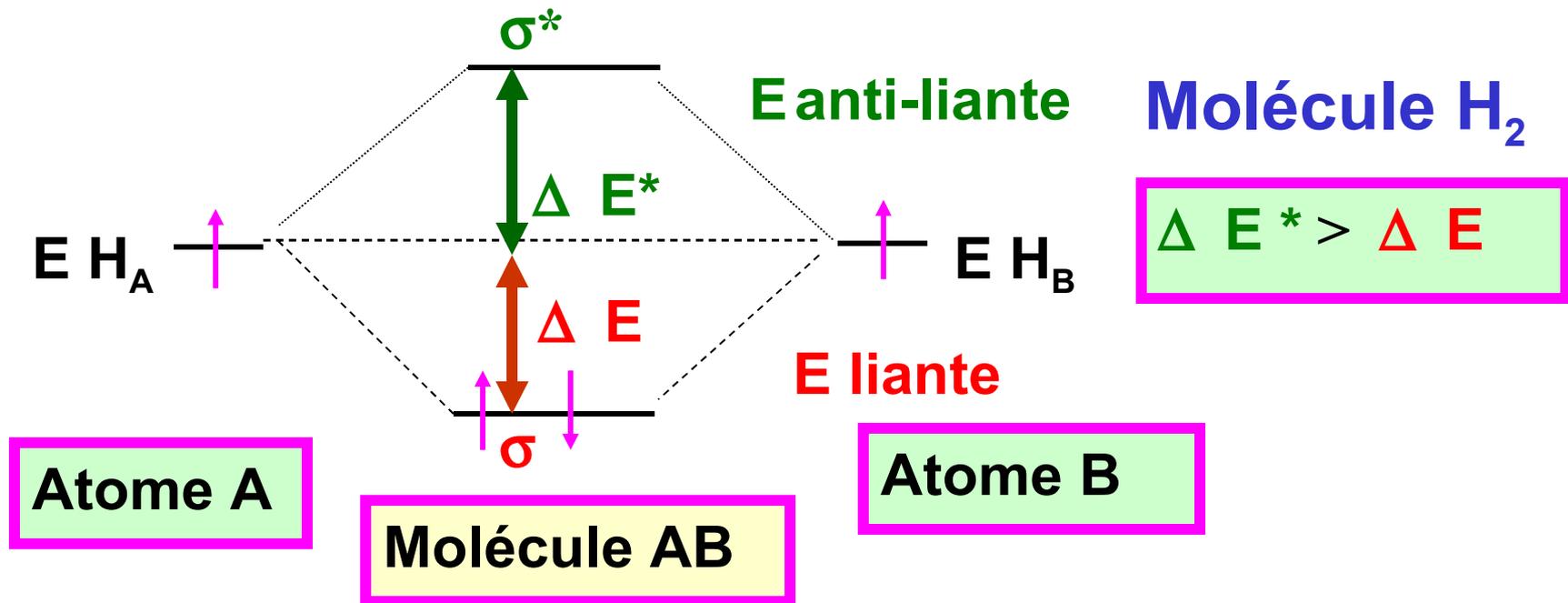
Une orbitale moléculaire donnée contient au maximum 2 électrons.

Règle de Hund :

On place un électron dans chaque orbitale moléculaire de même énergie avant d'apparier deux électrons sur un même niveau.

Exemple d'ordre de remplissage des niveaux moléculaires par les électrons





L'énergie de la molécule H₂ sera plus faible que celle des deux atomes H_A et H_B séparés et la molécule 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^* :

$$n_l = \frac{1}{2} (n - n^*)$$

Dans le cas de H₂ : $n_l = \frac{1}{2} (2 - 0) = 1$ on retrouve la liaison simple du modèle de Lewis.

Généralisation aux molécules diatomique homonucléaires

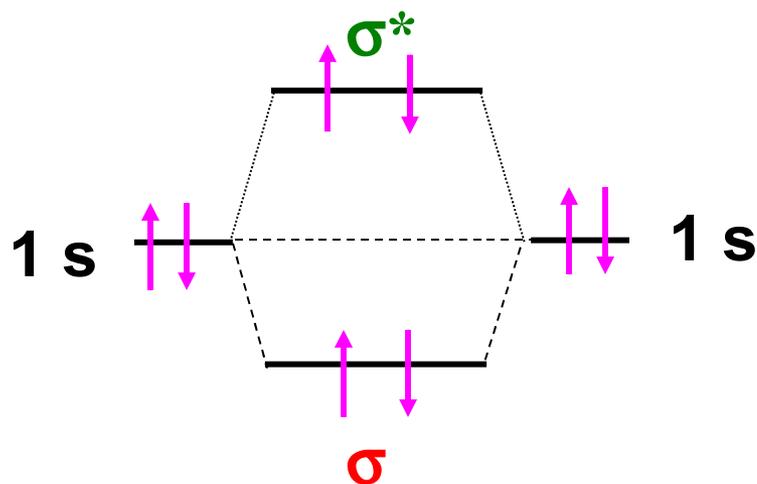
Nous admettrons que les résultats obtenus pour H_2 sont généralisables aux autres molécules diatomiques homonucléaires He_2 , Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , F_2 et Ne_2 par exemple.

Les orbitales moléculaires seront obtenues par recouvrement d'orbitales atomiques.

Seules les orbitales atomiques de la couche de valence des atomes seront concernées par la formation des liaisons et donc la formation des orbitales moléculaires.

Les orbitales atomiques (O.A) à considérer sont les orbitales 1s de He occupées par deux électrons puisque la configuration de He est 1s².

Le schéma sera identique à celui obtenu pour H₂.



Calcul de l'indice de liaison :

$$n_l = 1/2 (2 - 2) = 0$$

He₂ moins stable que He

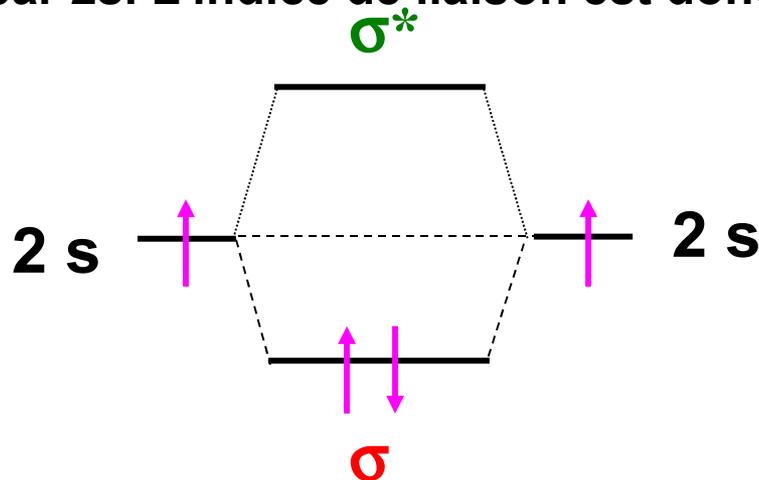
N'existe donc pas

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.

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.



Calcul de l'indice de liaison :

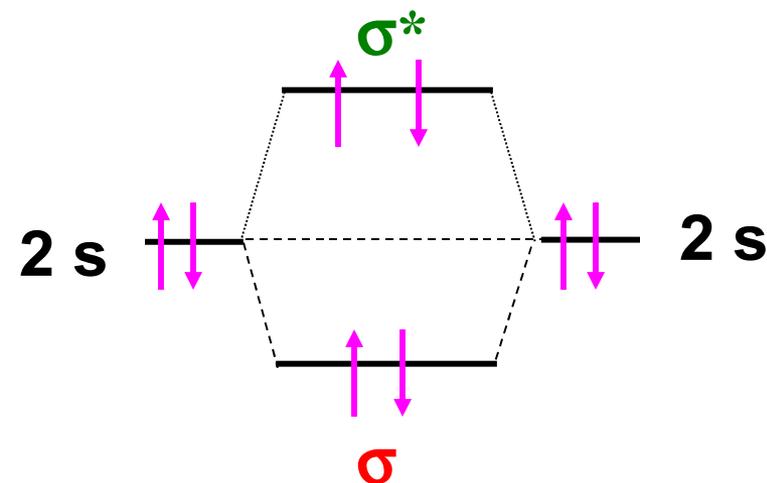
$$n_l = 1/2 (2 - 0) = 1$$

La configuration de Be est $1s^2, 2s^2$.

Seules les orbitales atomiques 2s participent aux liaisons

Nous retrouvons un cas totalement similaire à He_2 .

La molécule Be_2 ne pourra donc exister.



Calcul de l'indice de liaison :

$$n_l = 1/2 (2 - 2) = 0$$

Be_2 moins stable que Be

N'existe donc pas

Cas de B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , F_2 et Ne_2 :

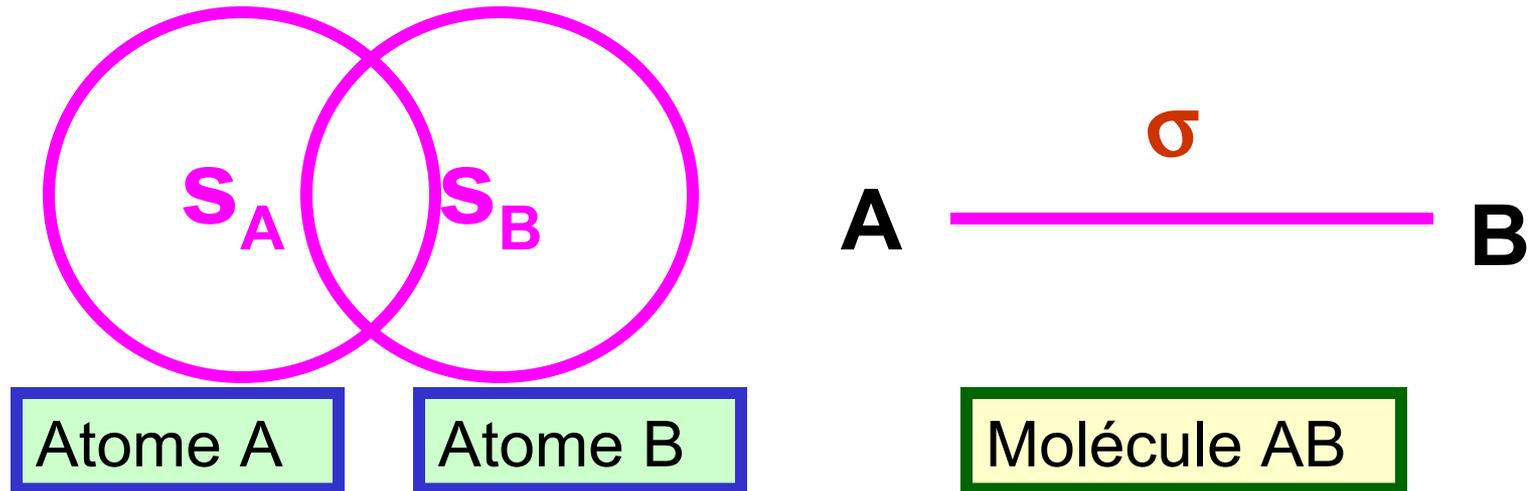
La configuration de B est $1s^2, 2s^2, 2p^1$.

A partir de B_2 , les orbitales atomiques de **type p** vont faire leur apparition.

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.

Interactions entre orbitales **S**

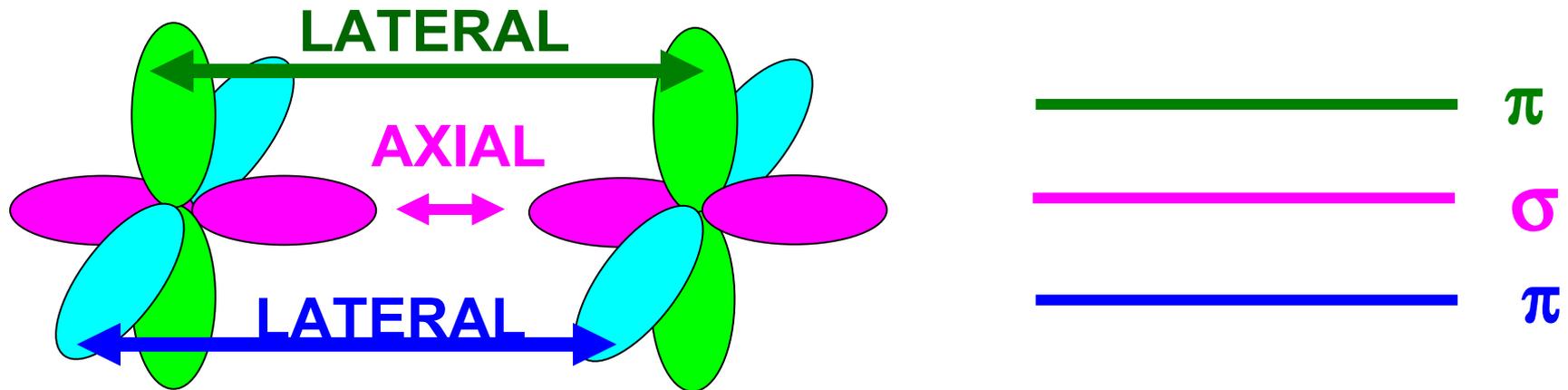


Les interactions entre orbitales **S** sont obligatoirement des recouvrement **axiaux** conduisant à des orbitales moléculaire de type **σ** .

Les interactions entre orbitales p sont soit axiales, soit équatoriales.

Nous aurons donc les deux types d'orbitales moléculaires σ et π .

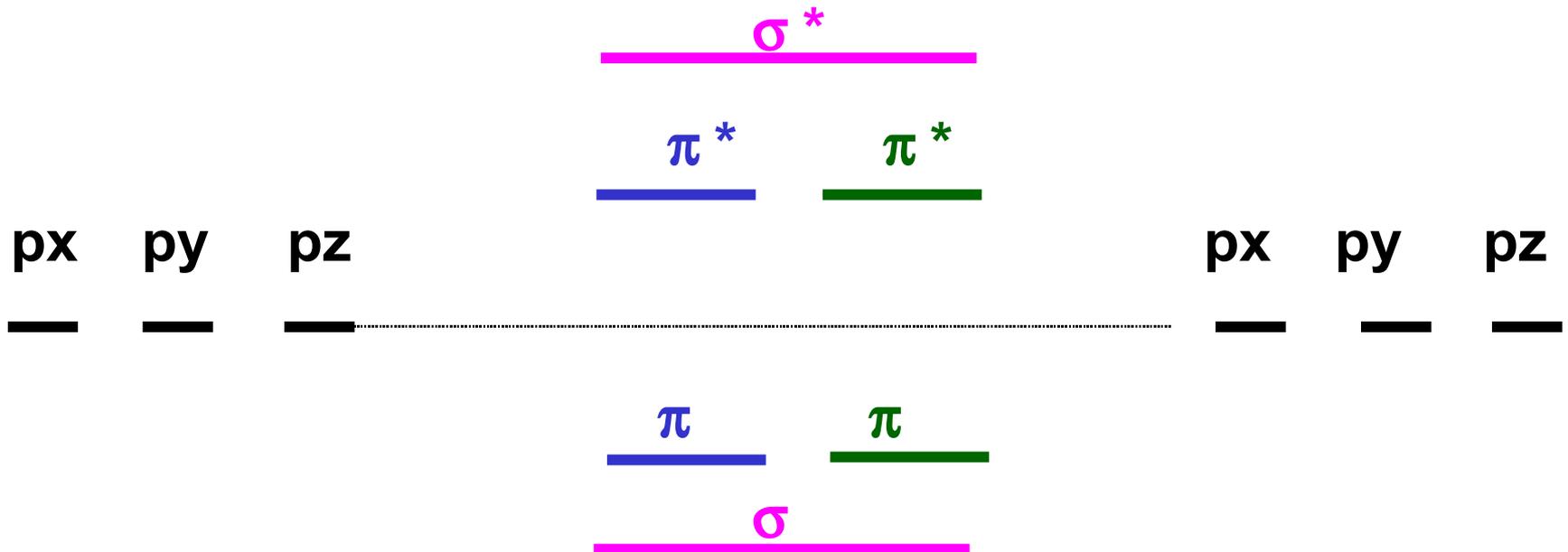
Etant donné la forme géométrique des orbitales p, leur rapprochement conduira à la formation d'une liaison σ et de deux liaisons π .



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.

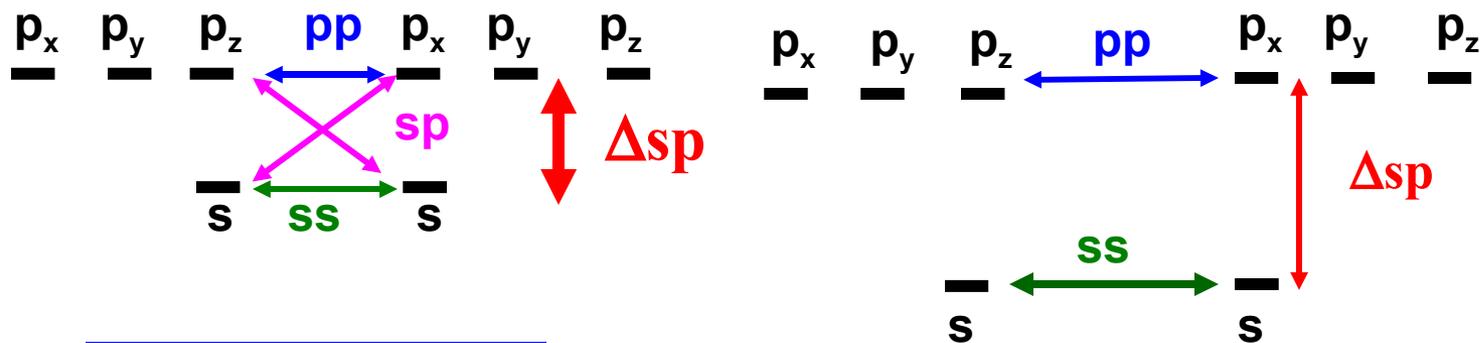


Interactions entre orbitales atomiques s et p :

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'interviendront 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 .



Avec interactions sp
 B_2 , C_2 , N_2

Sans interactions sp
 O_2 , F_2 , Ne_2

Dans le cas où des interactions **sp** existent, le diagramme énergétique des orbitales moléculaires est légèrement modifié.

L'ordre énergétique des orbitales moléculaires (O.M) n'est plus le même.

Sans interactions sp (O_2 , F_2 , Ne_2)

σ_1 ; σ_1^* ; σ_2 ; (π, π) ; (π^*, π^*) ; σ_2^*

Avec interactions sp (B_2 , C_2 , N_2)

σ_1 ; σ_1^* ; (π, π) ; σ_2 ; (π^*, π^*) ; σ_2^*

Le diagramme obtenu n'est plus symétrique

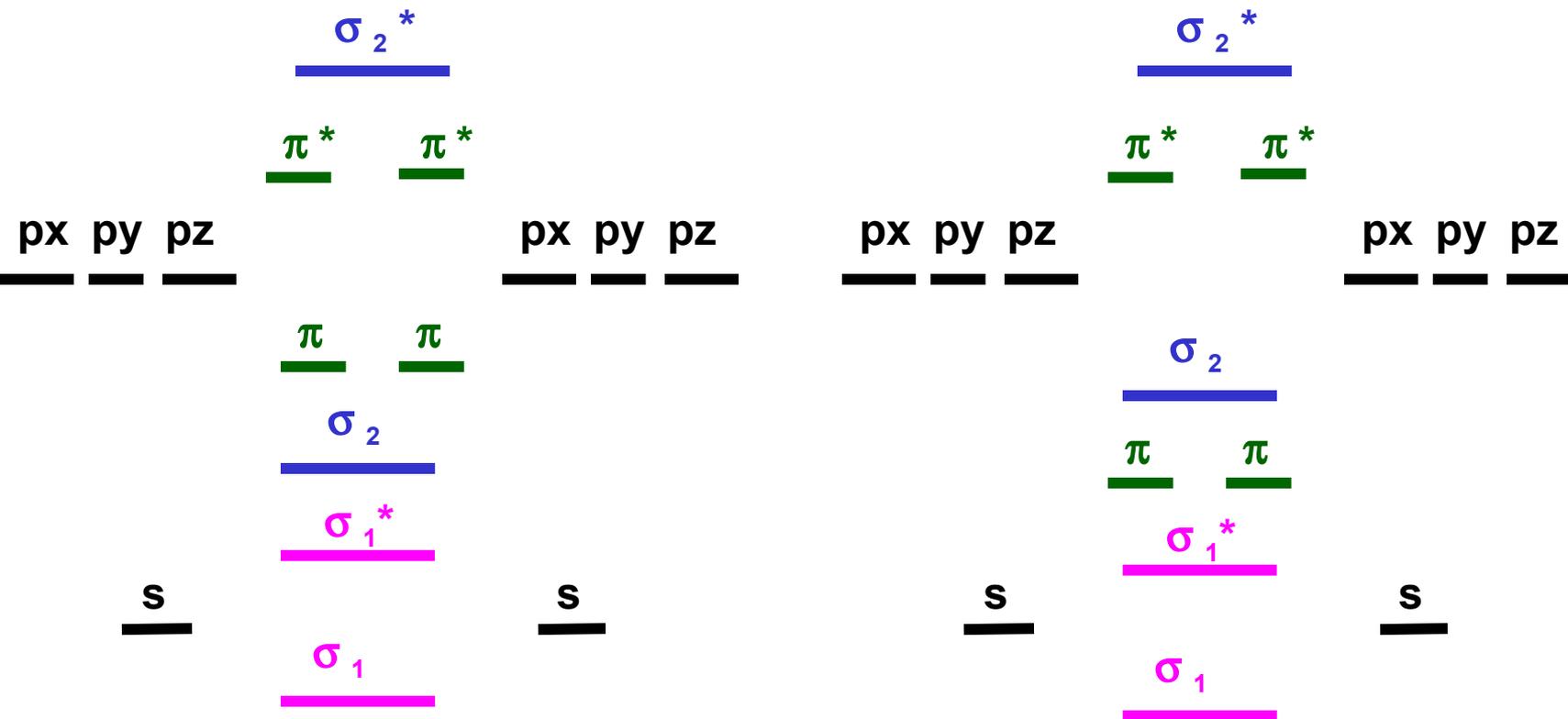


Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires
sans interactions sp
 O₂, F₂ et Ne₂

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

DIAMAGNETISME et PARAMAGNETISME

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

DIAMAGNETISME

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

La substance ne possède alors pas de moment magnétique permanent.

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

PARAMAGNETISME

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

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

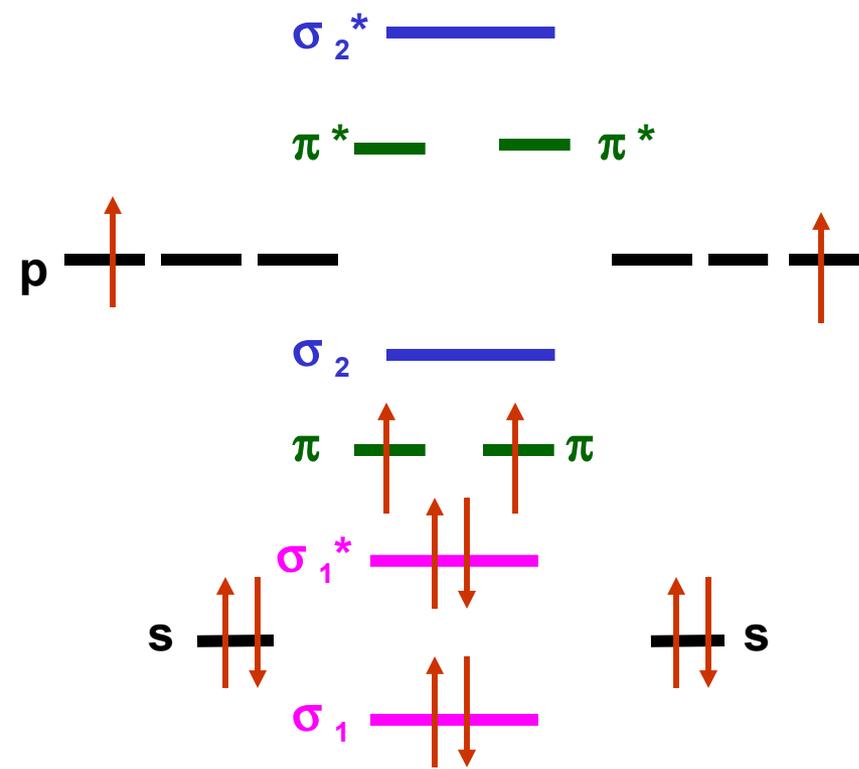
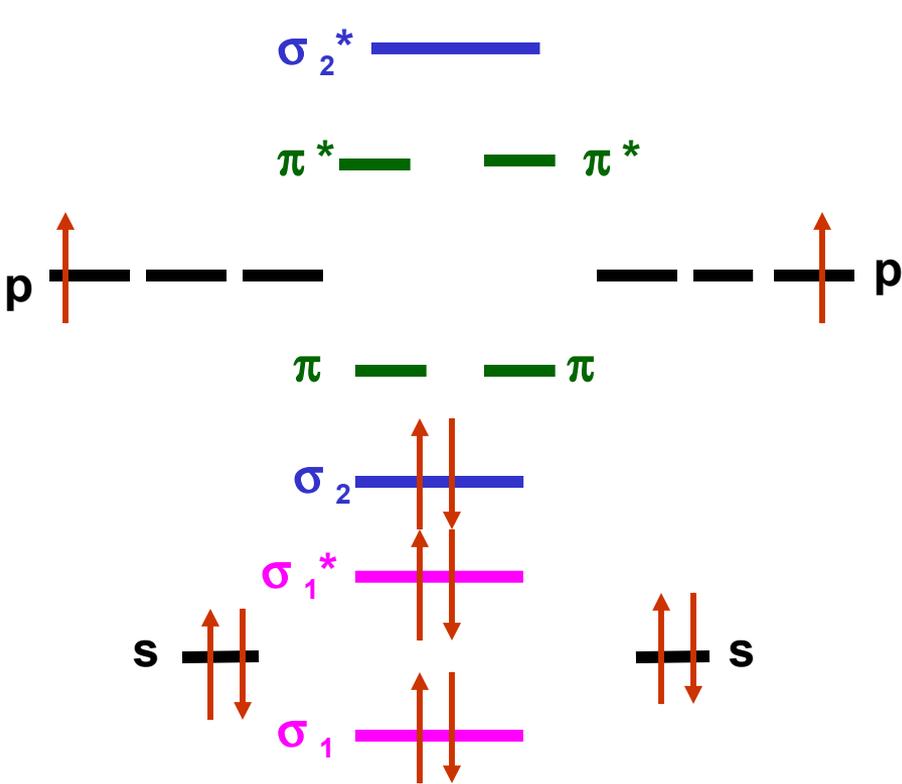
L'unité couramment employée pour exprimer le moment magnétique est le Magnéton de Bohr μ_B

On peut estimer le moment magnétique (en magnétons de Bohr) d'une molécule paramagnétique par la formule :

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

n : nombre d'électrons célibataires

MOLECULE B₂



Application à la Molécule B₂
(supposée sans interactions sp)

Application à la molécule B₂
(supposée avec interactions sp)

DIAMAGNETIQUE

PARAMAGNETIQUE

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

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

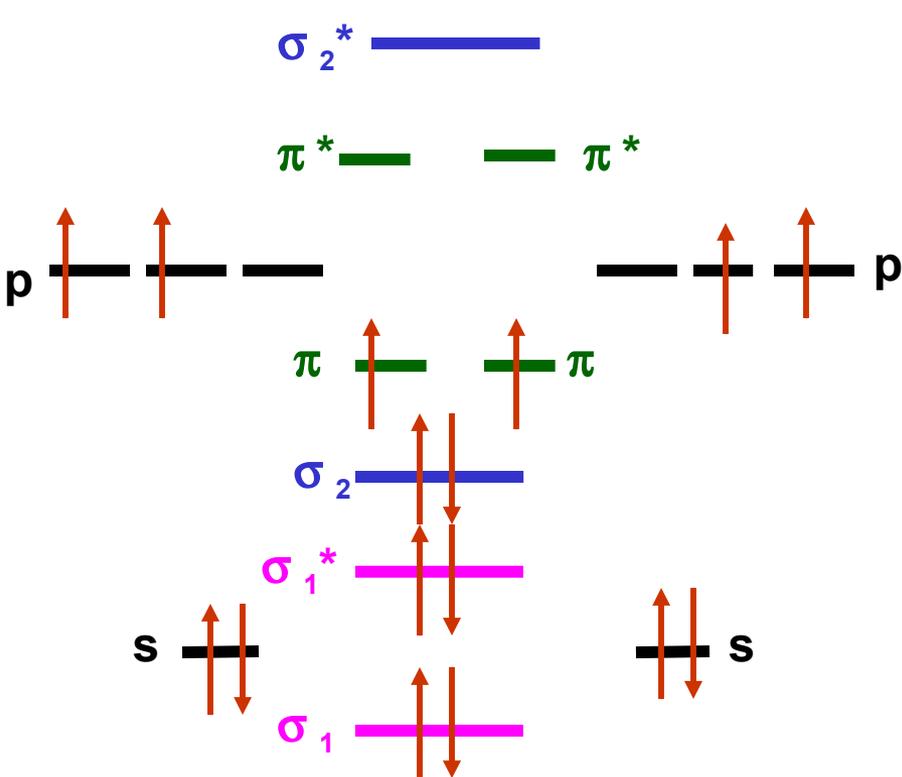
Indice de liaison : $n_l = 1 / 2 (4 - 2) = 1$

Expérimentalement, on constate que la molécule possède 2 électrons célibataires et est paramagnétique.

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

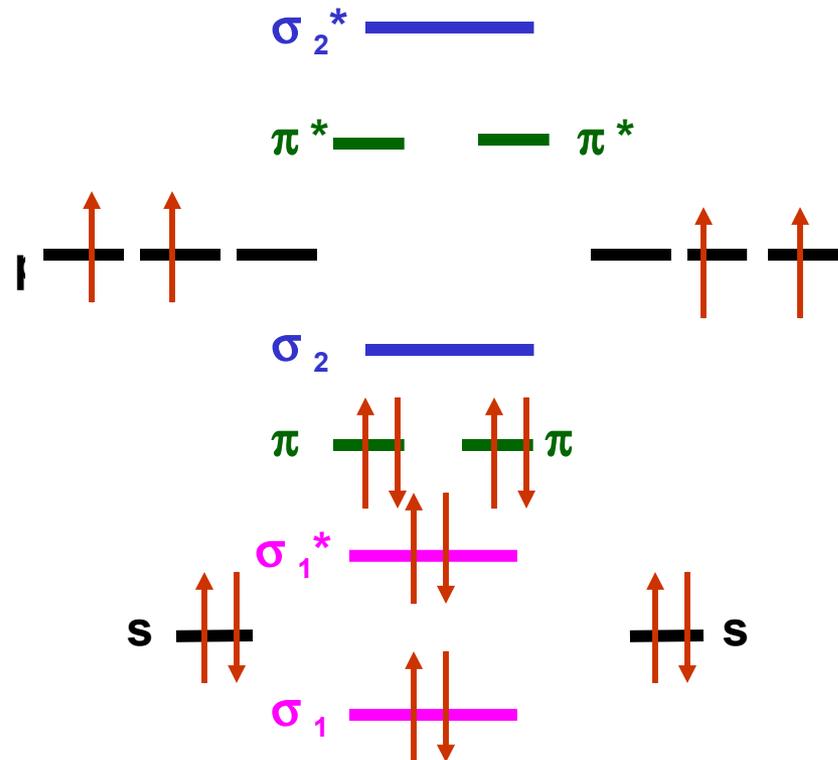
Si les interactions mixtes sp n'étaient pas présentes, la molécule aurait été diamagnétique (pas d'électrons célibataires).

MOLECULE C₂



Application à la Molécule C₂
(supposée sans interactions sp)

PARAGNETIQUE



Application à la molécule C₂
(supposée avec interactions sp)

DIAMAGNETIQUE

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

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

Indice de liaison : $n_l = 1 / 2 (6 - 2) = 2$

Expérimentalement, on constate que la molécule ne possède pas d'électrons célibataires et est diamagnétique.

Si les interactions mixtes sp n'étaient pas présentes, la molécule aurait été paramagnétique (2 électrons célibataires).

MOLECULE N₂

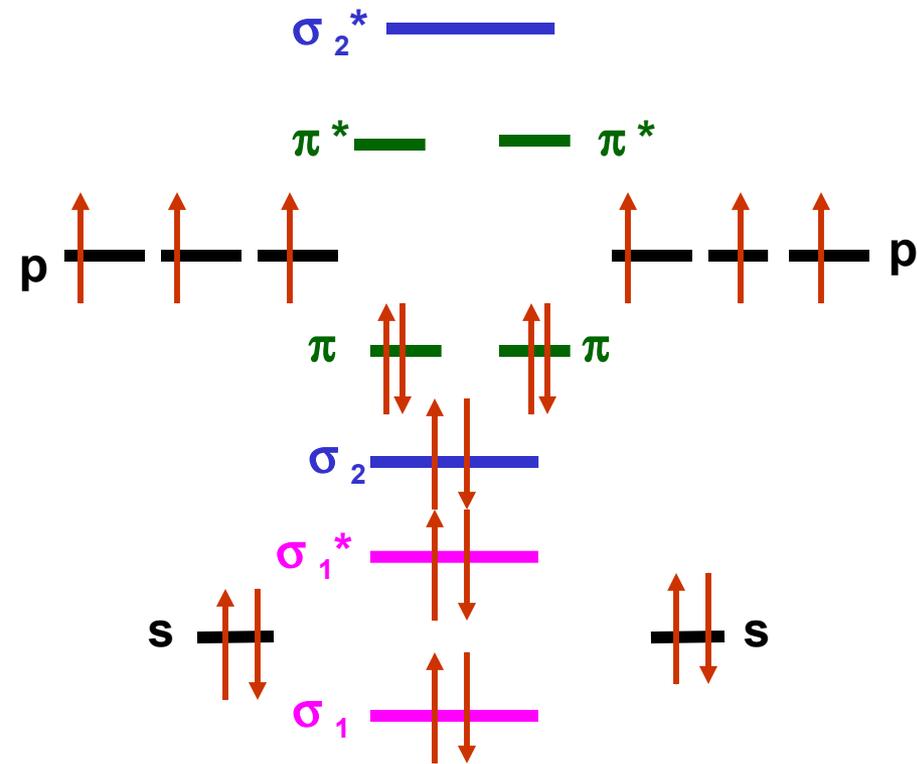
$$n_l = 1 / 2 (8 - 2) = 3$$

Grâce à ses 8 électrons liants la molécule N₂ est extrêmement stable.

Le diazote est un gaz pratiquement inerte

Application à la Molécule N₂
(supposée sans interactions sp)

DIAMAGNETIQUE



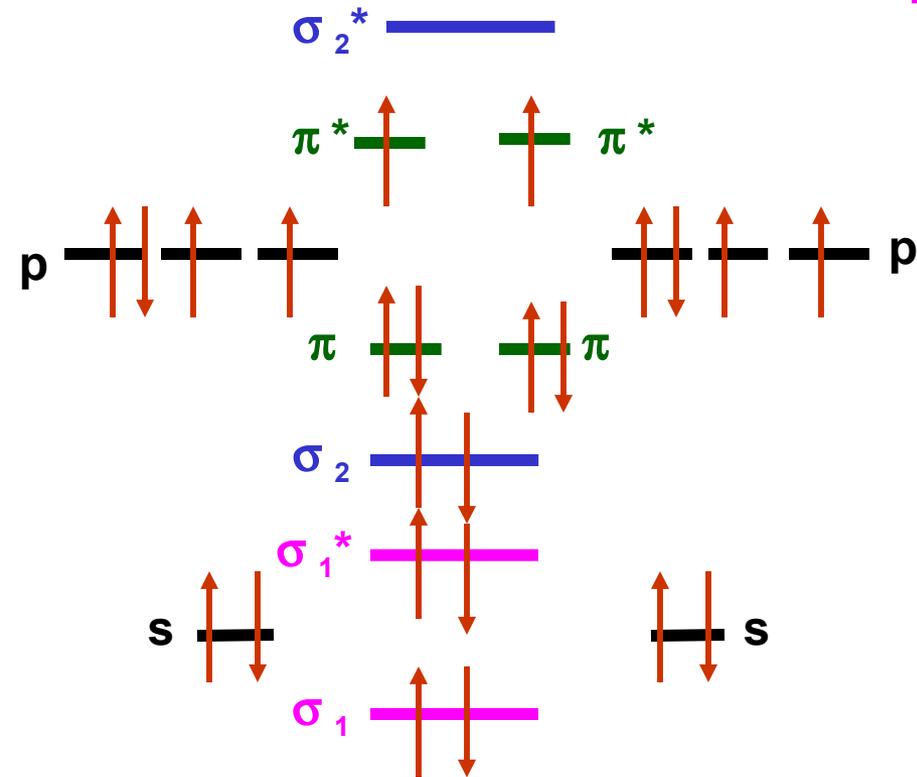
MOLECULE O₂

Sans interactions sp

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

2 électrons célibataires
PARAMAGNETIQUE

Cela est bien vérifié expérimentalement



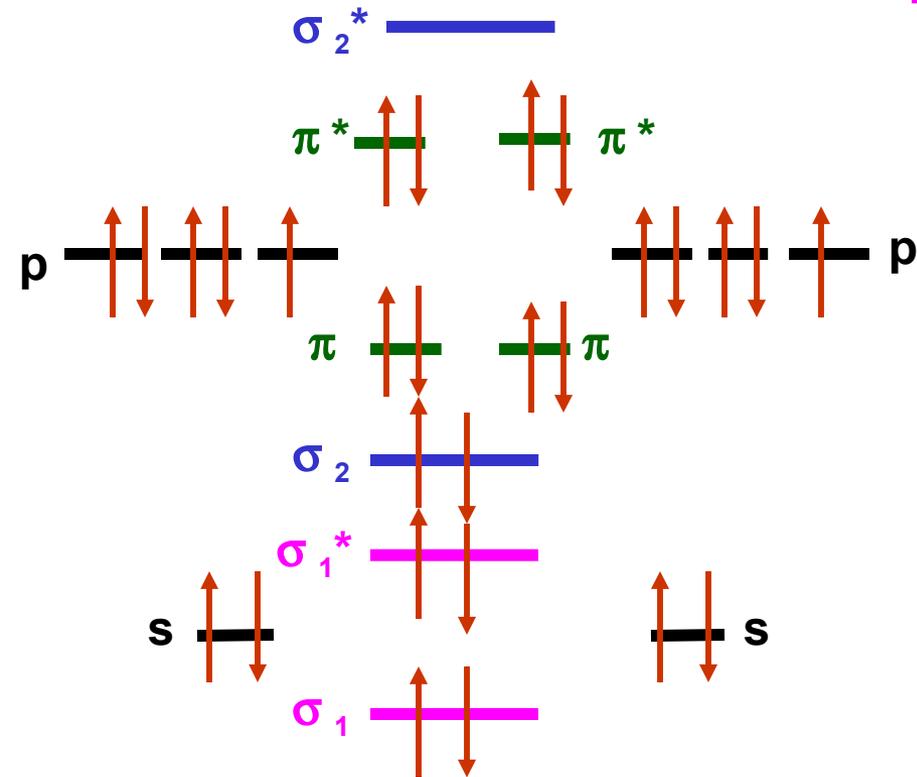
MOLECULE F_2

Sans interactions sp

$$n_i = 1 / 2 (8 - 6) = 1$$

pas d'électrons célibataires
DIAMAGNETIQUE

Cela est bien vérifié expérimentalement



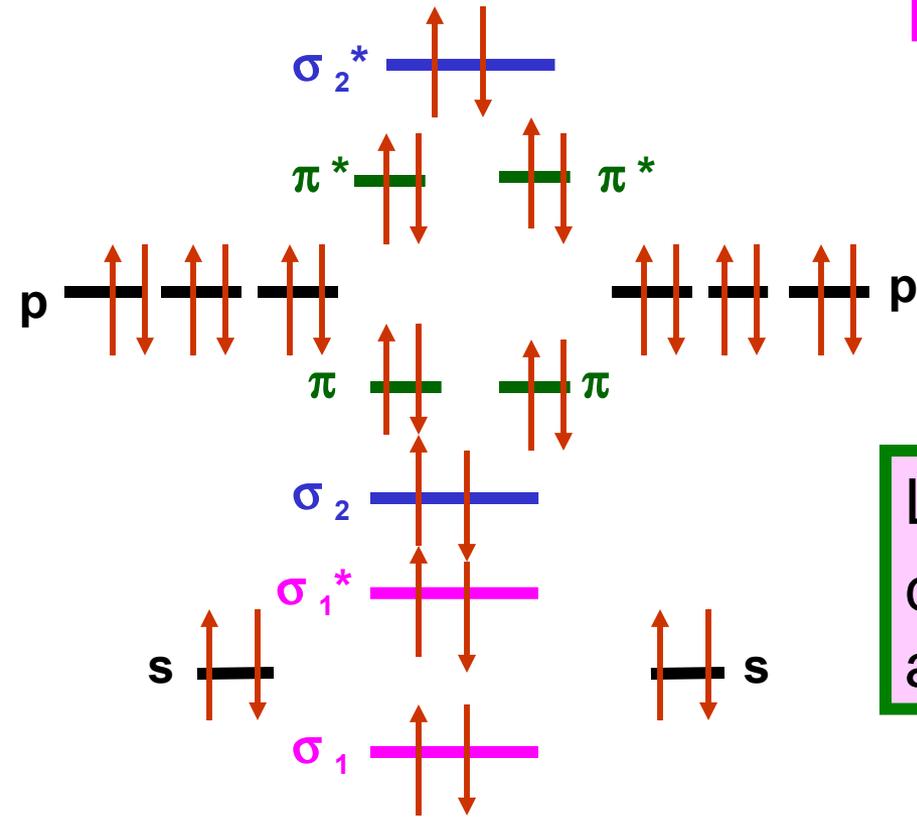
MOLECULE Ne₂

Sans interactions sp

$$n_l = 1 / 2 (8 - 8) = 0$$

La Molécule Ne₂ ne peut exister car elle est moins stable que les 2 atomes séparés.

Ne comme tous les gaz rares est bien monoatomique



Ionisation des molécules :

Comme pour les atomes isolés il est possible d'ioniser les molécules, c'est à dire de leur enlever ou ajouter des électrons.

Cette ionisation va entraîner des modifications pour l'énergie de la liaison et sa longueur.

C'est la nature liante ou non liante de l'électron enlevé ou ajouté qui va décider de l'effet de l'ionisation.

Ajout d'un électron :

si on ajoute un électron liant :

L'anion obtenu est plus stable que la molécule neutre initiale.

L'indice de liaison augmente d'une demi liaison

L'énergie de la liaison est augmentée.

La longueur de la liaison est diminuée.

si on ajoute un électron anti-liant :

L'anion obtenu est moins stable que la molécule neutre initiale.

L'indice de liaison diminue d'une demi liaison

L'énergie de la liaison est diminuée.

La longueur de la liaison est augmentée.

Enlèvement d'un électron :

si on enlève un électron liant :

Le cation obtenu est moins stable que la molécule neutre initiale.

L'indice de liaison diminue d'une demi liaison

L'énergie de la liaison est diminuée.

La longueur de la liaison est augmentée

si on enlève un électron anti- liant :

Le cation obtenu est plus stable que la molécule neutre initiale.

L'indice de liaison augmente d'une demi liaison

L'énergie de la liaison est augmentée.

La longueur de la liaison est diminuée.

Extension 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.

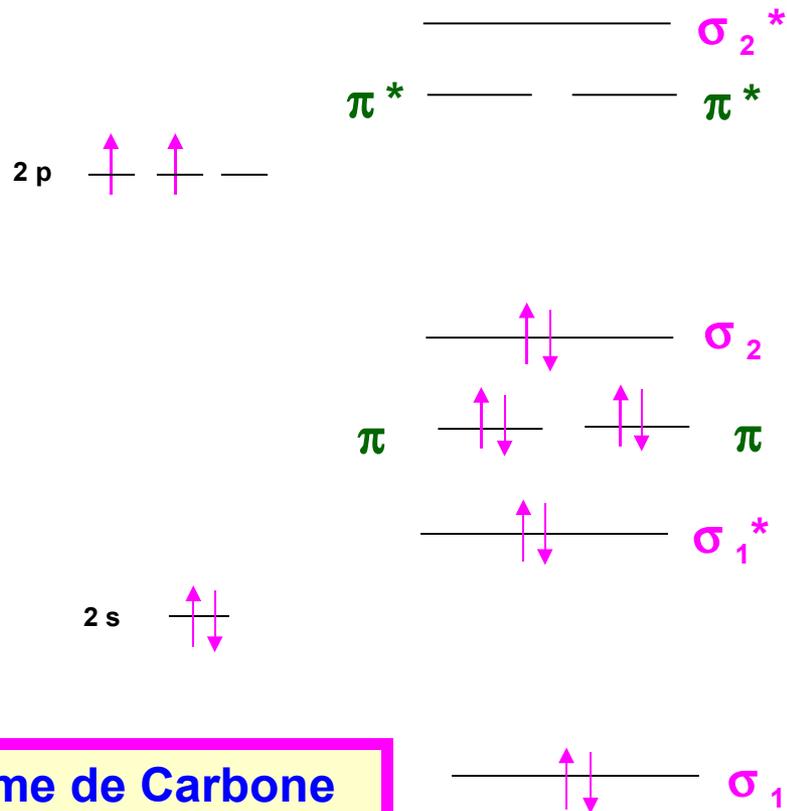
On peut toutefois se donner une idée correcte de la molécule quand les deux atomes concernés ont des électronégativités relativement proches.

Exemple de CO :

Nous supposons que les électronégativités de C et O sont suffisamment proches pour leurs niveaux respectifs 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 suivant :



Indice de liaison :
 $nl = 1/2 (8 - 2) = 3$

La molécule est isoélectronique de N_2
 (avec 10 électrons).

Atome de Carbone
 (moins électronégatif)
 Energie plus élevée

Atome d'Oxygène
 (plus électronégatif)
 Energie plus basse

Molécule CO
 (avec interaction sp)

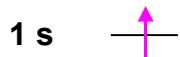
Exemple de HF:

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.

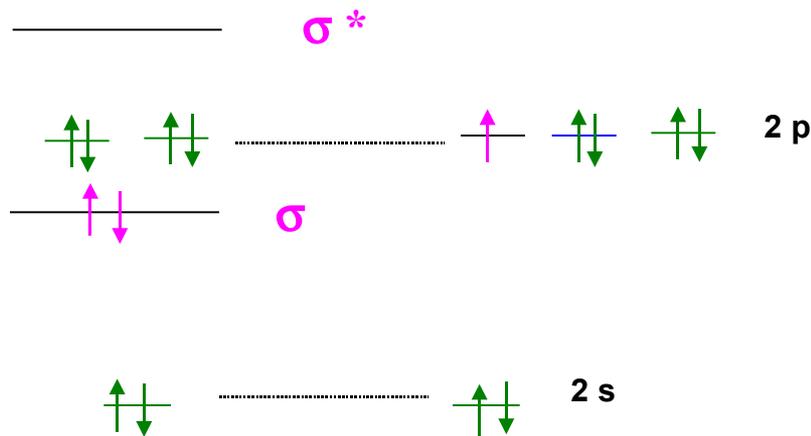
Un seul des trois niveaux p du Fluor intervient, l'interaction avec le niveau 1 s de H sera axiale et conduira à la formation de deux orbitales moléculaires de type σ .

Le schéma de corrélation des orbitales moléculaires est alors le suivant :

Atome d'Hydrogène



Molécule HF



Atome de Fluor

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.

Molécules poly-atomique (plus de deux atomes)

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'admettrons) 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).

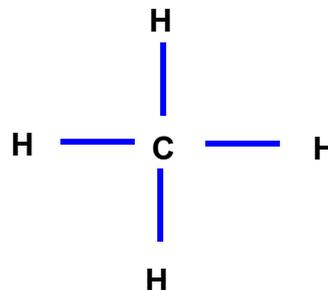
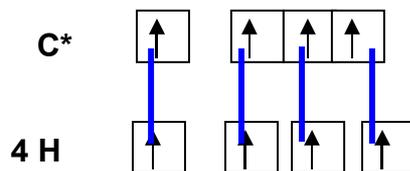
On détermine ensuite mathématiquement la combinaison linéaire des orbitales atomiques initiales qui conduiront à de nouvelles orbitales appelées orbitales hybrides dont la forme géométrique correspondra à la forme réelle de la molécule étudiée.

Ce tour de "passe-passe" mathématique permet ensuite d'expliquer la formation des orbitales moléculaires par recouvrement de ces orbitales atomiques hybrides.

Le Méthane



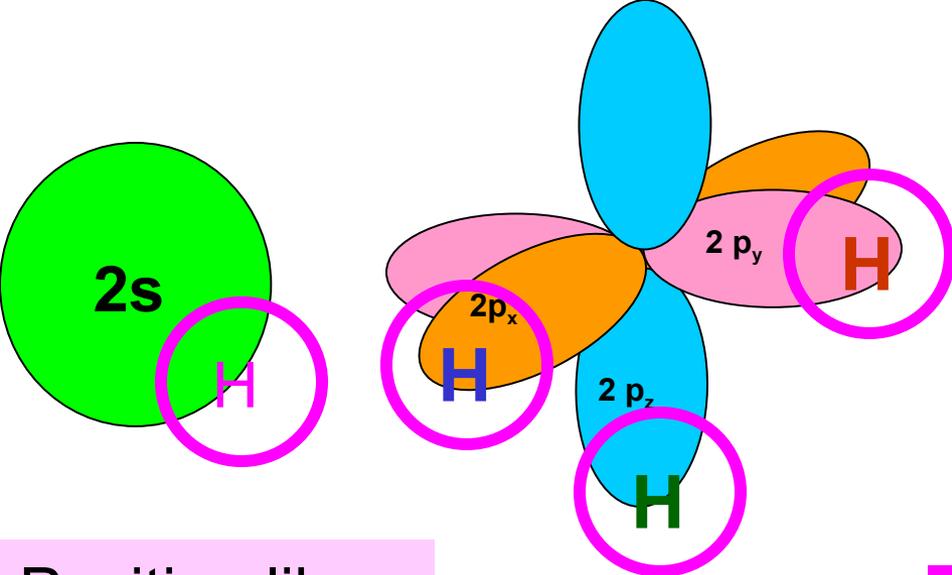
Cette molécule est tétraédrique, son schéma de Lewis est le suivant :



Type AX_4
Tétraèdre

Les orbitales atomiques intervenant dans sa formation sont les orbitales $2s$ et $2p$ de l'atome de Carbone qui vont se recouvrir avec les orbitales $1s$ de l'Hydrogène.

Les orbitales s étant sphériques et les orbitales p pointant selon les trois axes cartésiens on ne peut simplement expliquer l'obtention d'une molécule tétraédrique.



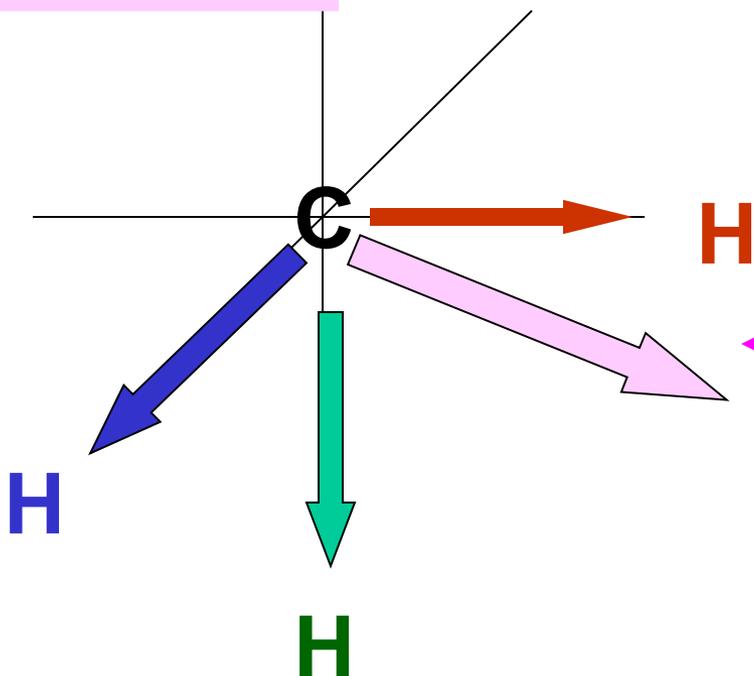
On devrait donc avoir

3 liaisons à angle droit

1 liaison non directionnelle

Position libre

Ce modèle simple ne rend donc pas compte de la géométrie tétraédrique réelle



Liaison non directionnelle

Prévision de la géométrie

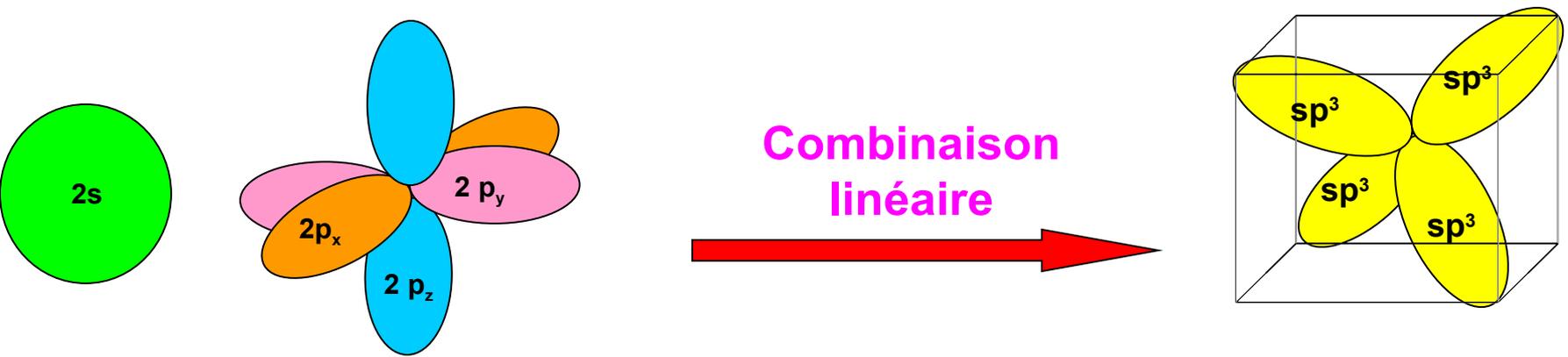
On va donc faire appel à des orbitales atomiques hybrides de l'atome de carbone possédant une géométrie tétraédrique, il en faudra quatre identiques.

Ces orbitales atomiques hybrides sont des combinaisons linéaires des 4 orbitales atomiques normales du carbone.

$$\Psi_{sp^3} = a \Psi_{2s} + b \Psi_{2p_x} + c \Psi_{2p_y} + d \Psi_{2p_z}$$

Ces quatre orbitales hybrides sont nommées orbitales hybride sp^3 , elles sont identiques entre elles et sont dirigées selon les directions d'un tétraèdre centré sur l'atome de Carbone.

On peut calculer les divers coefficients a , b , c et d pour obtenir une telle géométrie.



4 Orbitales atomiques
"normales"

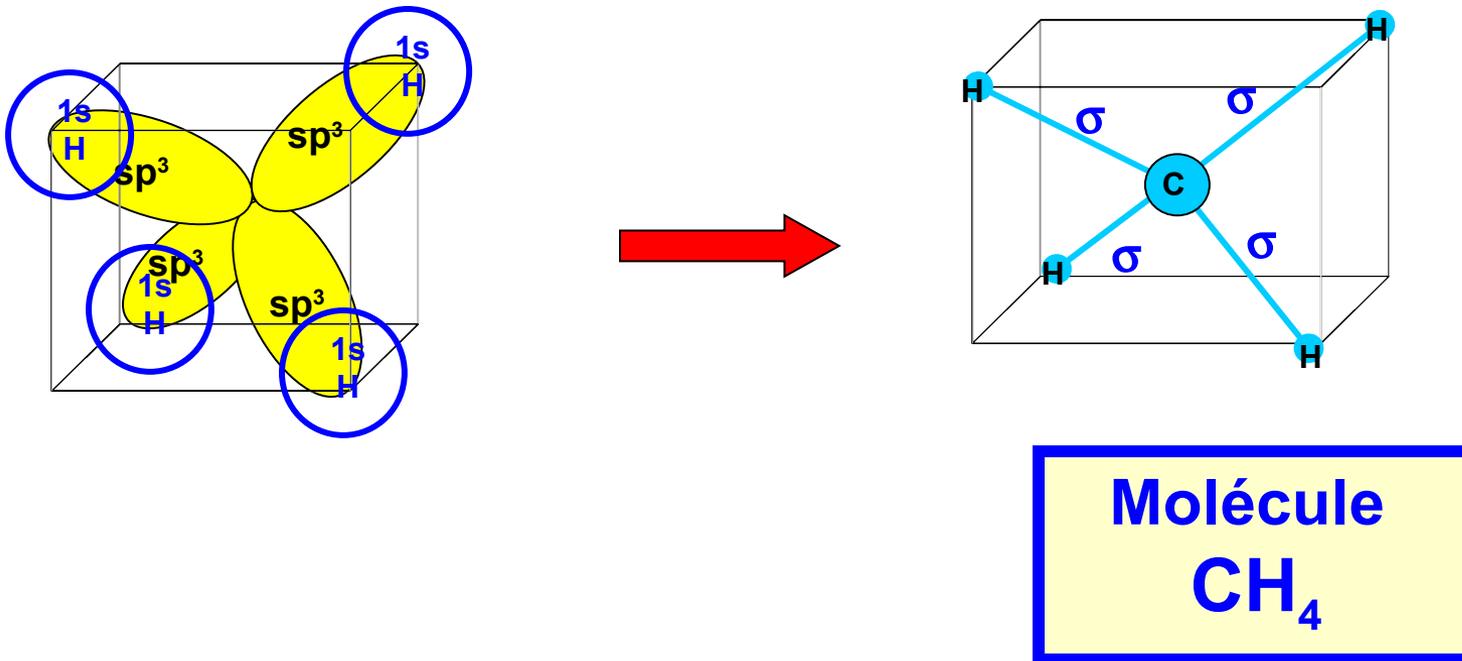
4 orbitales atomiques
hybrides sp³



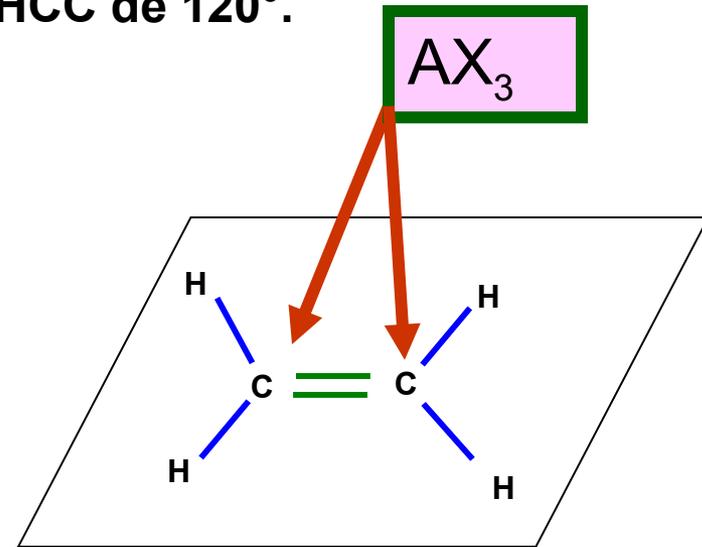
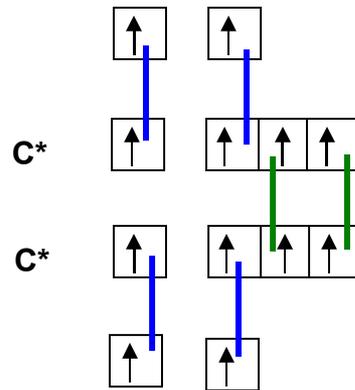
Une fois les orbitales atomiques hybridées obtenues on construira les orbitales moléculaires par recouvrement avec les 4 orbitales atomiques 1s des 4 atomes d'Hydrogène.

Le recouvrement ne peut être ici qu'axial et on obtiendra donc 4 liaisons de type σ .

Ces quatre liaisons pointeront évidemment dans les directions d'un tétraèdre centré sur l'atome de carbone.



Cette molécule est plane avec des HCH et HCC de 120° .



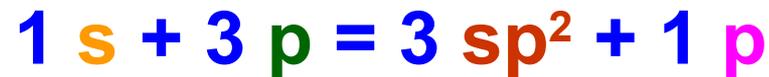
La méthode V.S.E.P.R permet de prévoir la valeur des angles de 120° par la géométrie de type AX_3 autour des deux atomes de carbone, mais elle n'explique pas pourquoi la molécule est plane.

En effet rien n'oblige à priori les deux triangles à être coplanaires.

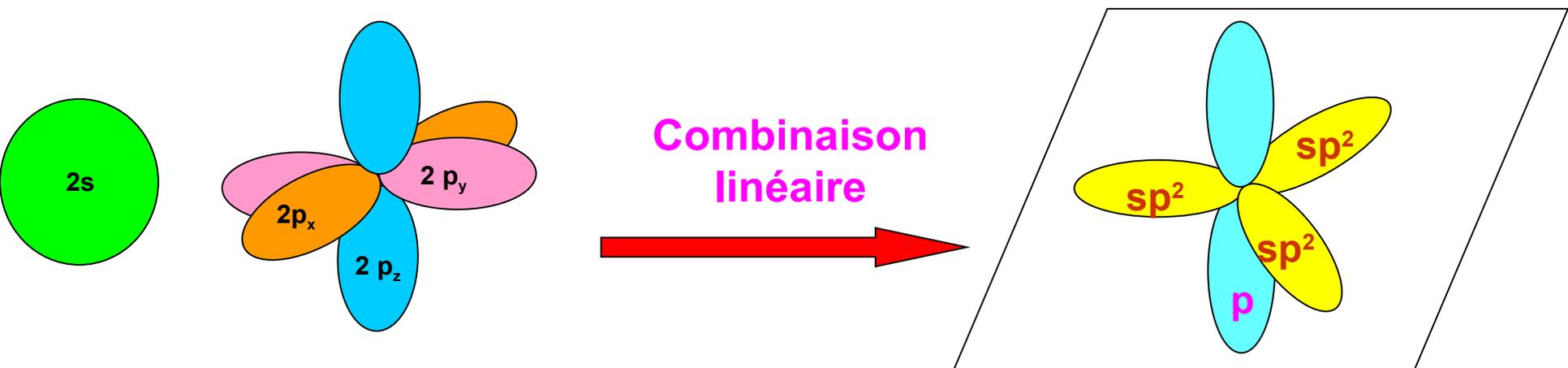
Pour décrire cette molécule l'hybridation, de type sp^3 ne convient pas, nous allons faire appel à une hybridation de type sp^2 .

L'exposant 2 indique ici que seules deux orbitales p seront combinées avec l'orbitale s pour obtenir ce type d'orbitales hybrides.

Il restera donc une orbitale p sur chaque atome de carbone.



Ces orbitales hybrides sp^2 pointeront dans les directions d'un triangle équilatéral centré sur l'atome de Carbone.



**4 Orbitales atomiques
"normales"**

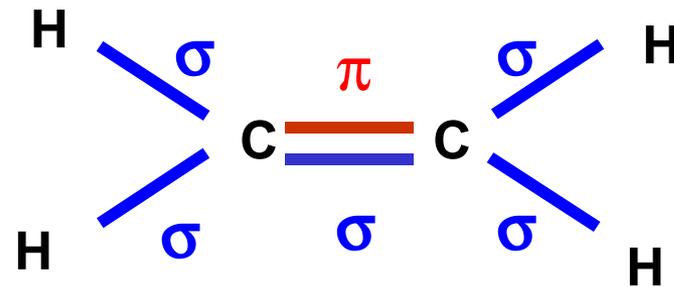
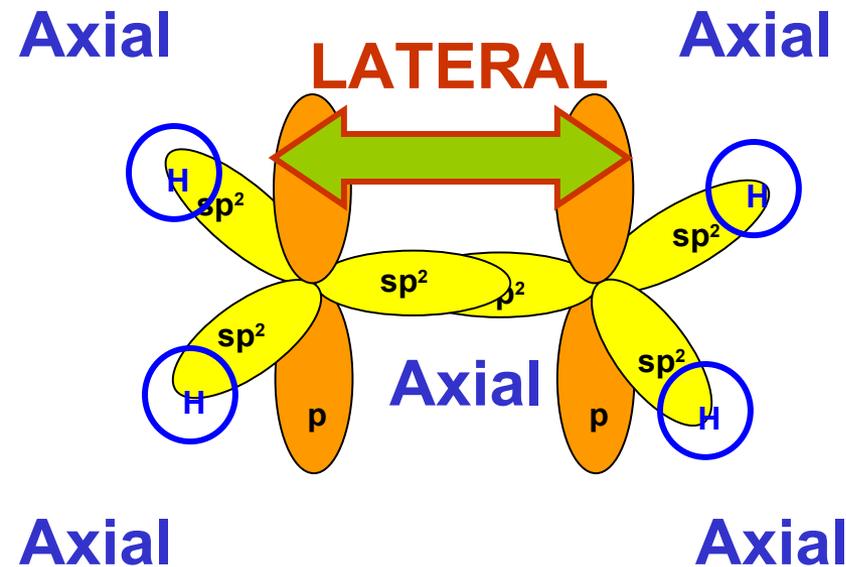
**3 orbitales atomiques
hybrides sp^2**

Il reste une Orbitale Atomique p non utilisée



Une fois les orbitales hybrides sp^2 obtenues on obtient la molécule par recouvrement des O.A qui vont donner des O.M.

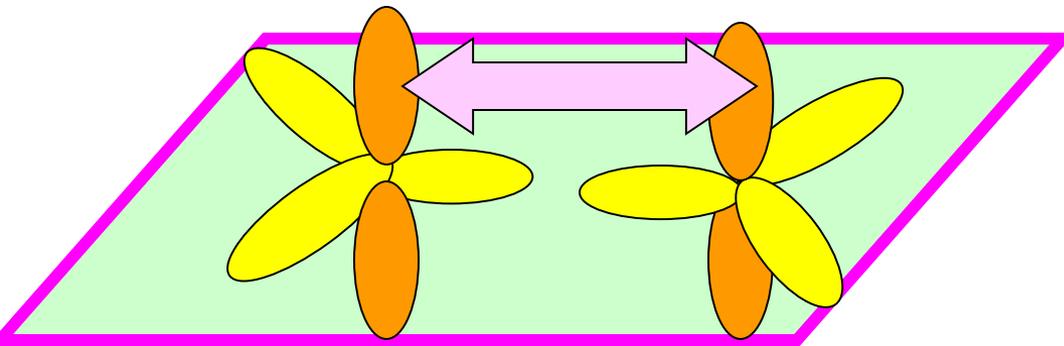
A cause de l'orbitale p inutilisée il va y avoir création d'une liaison π en plus des liaisons σ .



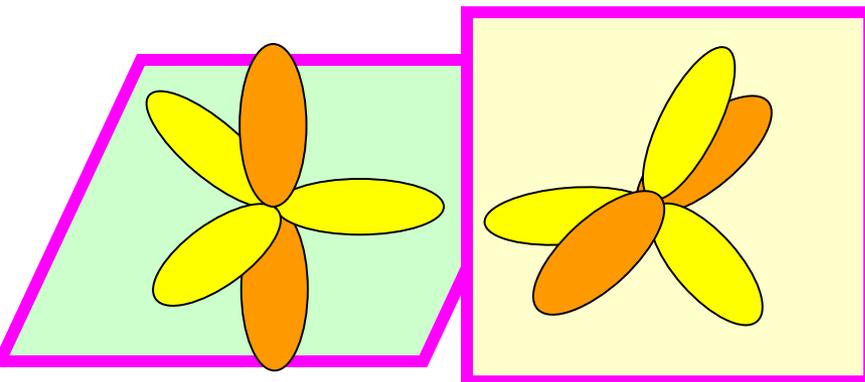
Molécule d'éthylène
 C_2H_4

C'est la présence de cette liaison π qui explique la planéité de la molécule.

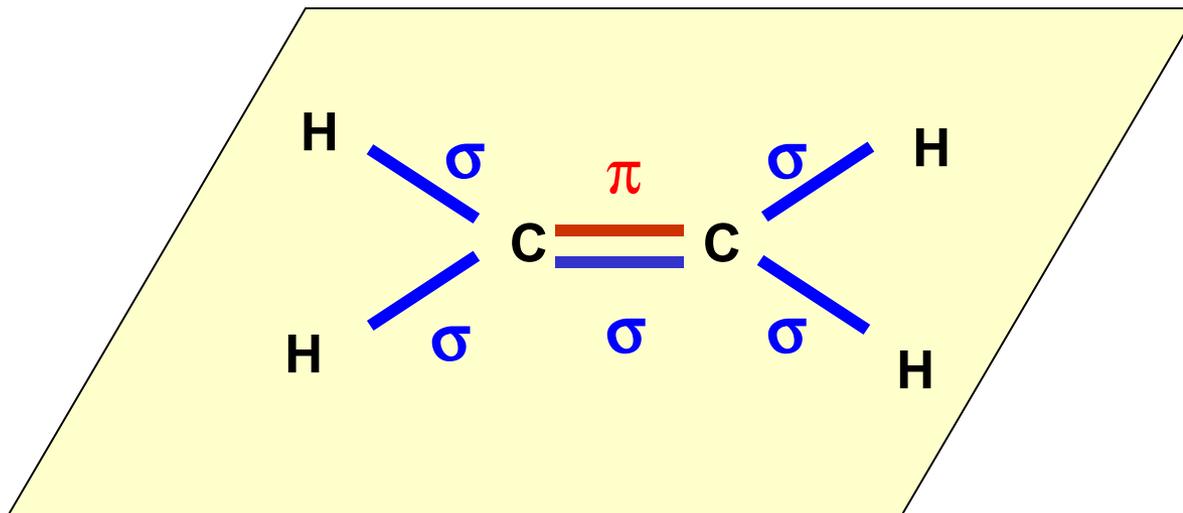
En effet, pour que le recouvrement latéral puisse avoir lieu, il faut impérativement que les deux orbitales p soient parallèles entre elles.



Orbitales sp^2 dans un même plan
Orbitale p parallèles
Liaison π possible



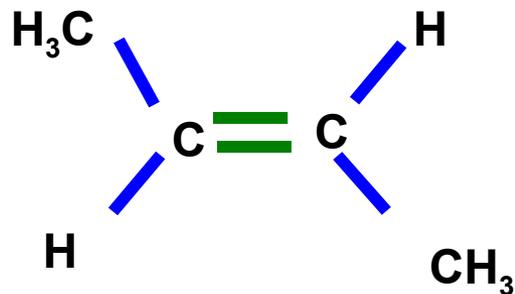
Orbitales sp^2 dans deux plans différents.
Orbitale p non-parallèles
Liaison π impossible



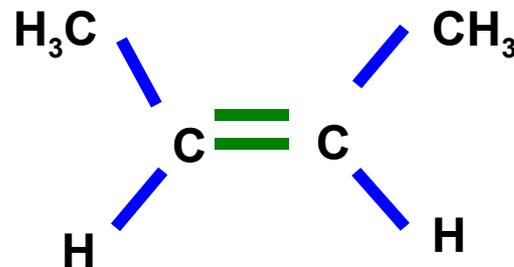
Les six orbitales sp^2 étant dans le même plan, toutes les liaisons sont coplanaires et la molécule est obligatoirement plane.

La libre rotation autour de l'axe de la liaison σ n'est pas possible sans rupture de cette liaison π et donc destruction de la molécule.

Cette absence de libre rotation autour de la double liaison est à l'origine de l'existence de l'isométrie E,Z des alcènes



E But-2-ène



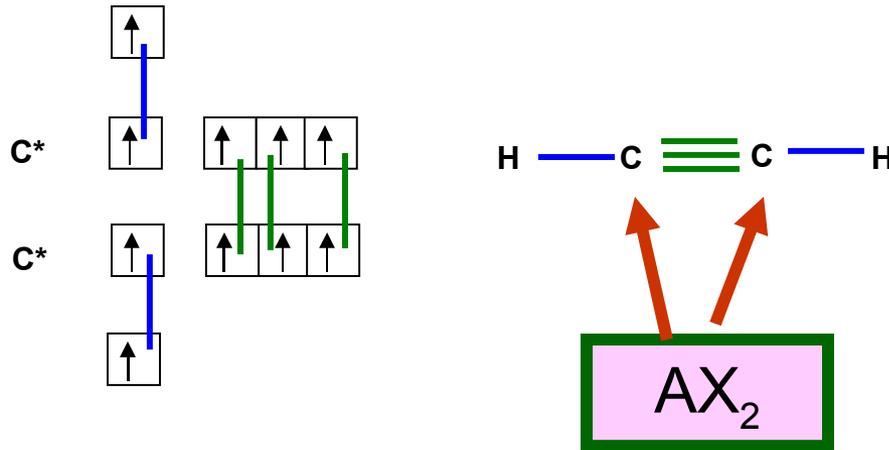
Z But-2-ène

Le passage d'un isomère à l'autre n'est possible que par rupture de la liaison π , sous l'action de la chaleur (**isomérisation thermique**) ou par des radiations lumineuses (**isomérisation photochimique**)

L'acétylène (éthyne) :



Cette molécule est linéaire.



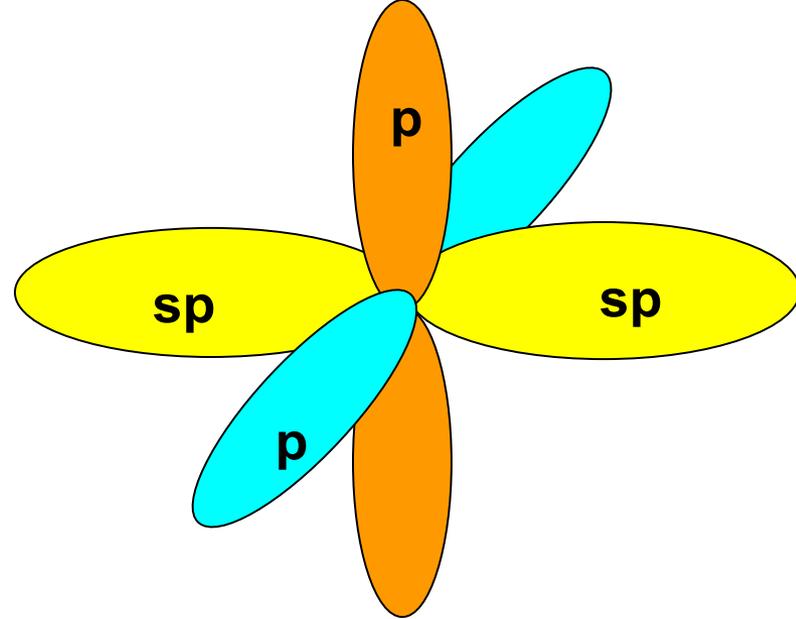
Pour décrire cette molécule nous allons utiliser des orbitales atomiques hybrides obtenues par combinaison linéaire de l'orbitales atomique 2s et d'une seule des orbitales atomiques 2p.

Ces orbitales hybrides sont notées sp et pointent à 180 ° l'une de l'autre.

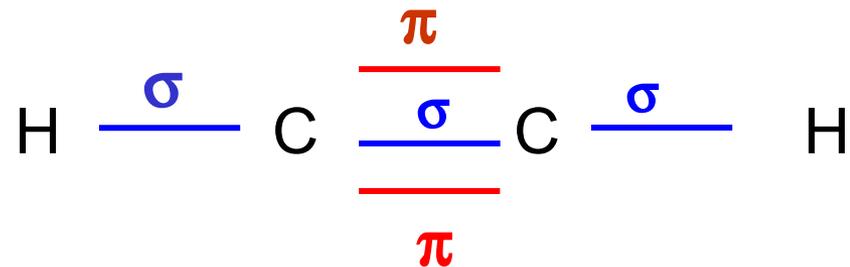
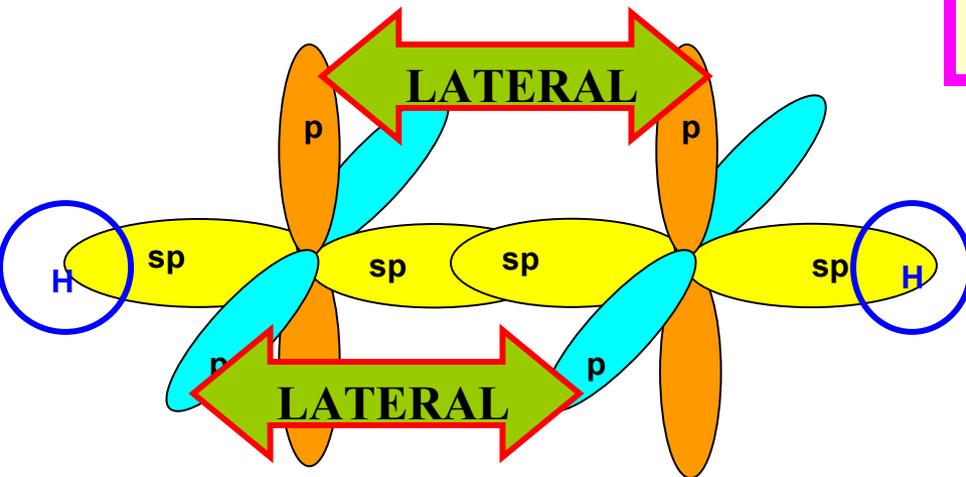


Comme précédemment la molécule sera obtenu par recouvrement des orbitales atomiques hybridées entre elles et avec les orbitales 1s de l'Hydrogène.

Ici deux recouvrement latéraux conduiront à la formation de deux liaisons π .



Les deux orbitales atomiques hybride sp



Molécule d'Acétylène

Autre types d'hybridations :

Pour obtenir les autres types de géométrie moléculaire AX_5 et AX_6 nous ferons appel à des orbitales hybrides faisant intervenir des orbitales atomiques de type d. sp^3d pour AX_5 et sp^3d^2 ou d^2sp^3 pour AX_6 .

Type moléculaire	Hybridation
AX_2 ; AXE	sp
AX_3 ; AX_2E ; AXE_2	sp^2
AX_4 ; AX_3E ; AX_2E_2 ; AXE_3	sp^3
AX_5 ; AX_4E ; AX_3E_2 ; AX_2E_3 ; AXE_4	sp^3d
AX_6 ; AX_5E ; AX_4E_2 ; AX_3E_3 ; AX_2E_4 ; AXE_5	sp^3d^2 ou d^2sp^3

Molécules conjuguées - Retour sur la notion de mésomérie

On appelle molécule conjuguée une molécule dans laquelle il y a une succession de simples et de doubles liaisons alternées

L'exemple le plus simple de telles molécules est le Butadiène dont la structure de Lewis "classique" est la suivante



Dans cette molécule, les 4 atomes de carbone présentent un environnement de type AX_3 , et la méthode V.S.E.P.R prévoit donc une géométrie basée sur le triangle équilatéral.

Il existe deux isomères de cette molécule.

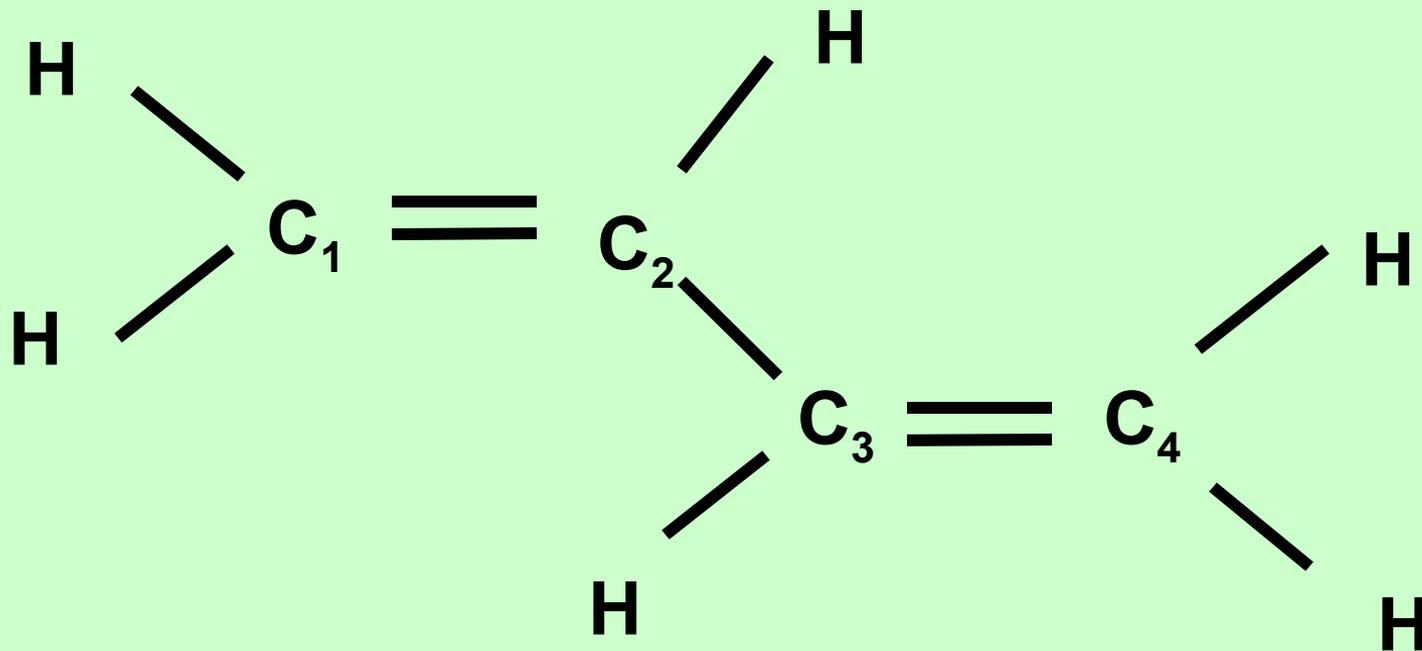
Ces deux isomères sont appelés s-cis et s-trans.

L'isomère s-trans est le plus stable des deux mais l'écart de stabilité est assez faible.

Ces deux isomères diffèrent l'un de l'autre par une rotation autour de la liaison simple $C_2 - C_3$

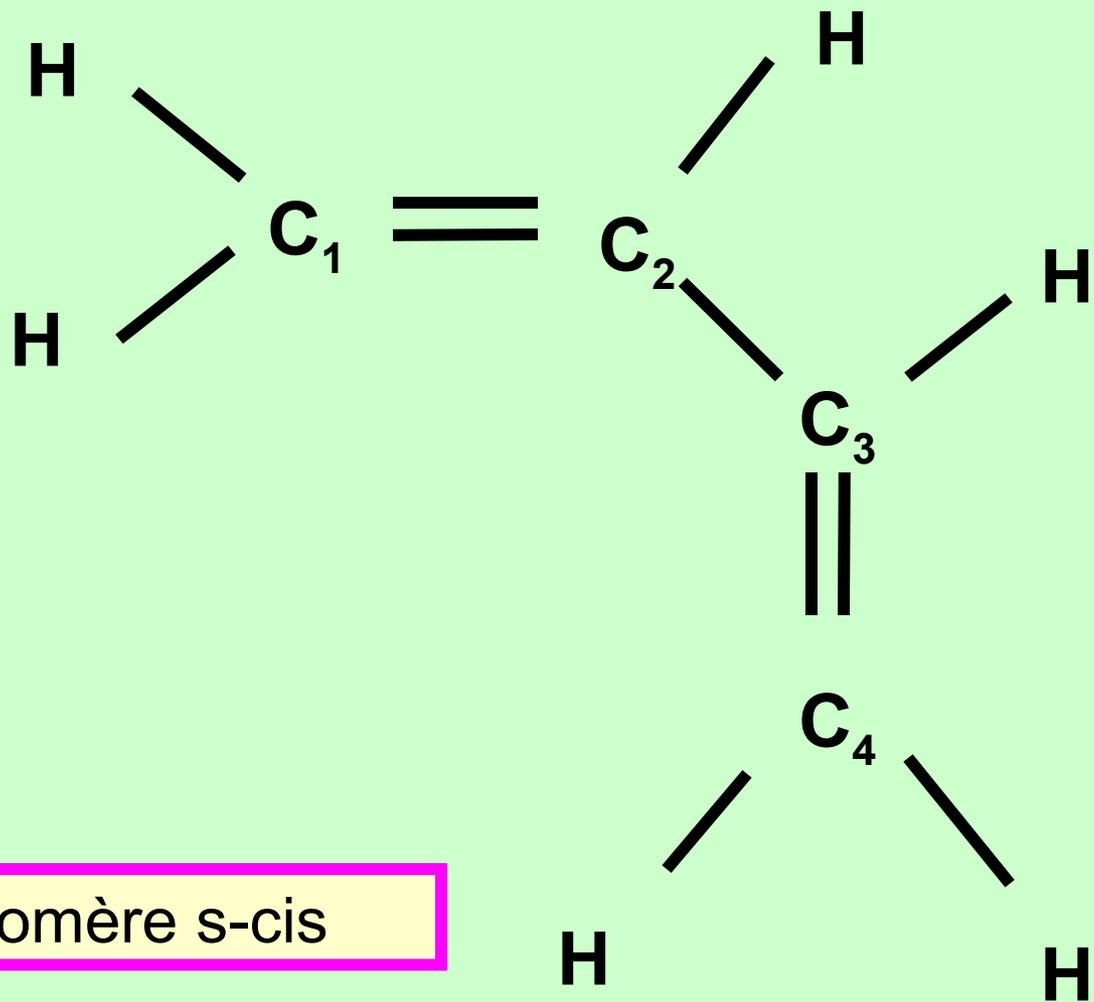
Les deux isomères sont totalement plans.

Remarque : il ne s'agit pas en réalité d'isomères vrai mais plutôt de conformères.



Isomère s-trans

On reconnaît deux fois le motif de l'éthylène étudié précédemment.



Isomère s-cis

Dans la suite nous ne considérerons que l'isomère s-trans le plus stable

Les données expérimentales concernant cette molécule montrent que les liaisons qui la composent ne sont en réalité ni simples, ni doubles mais intermédiaires entre les deux.

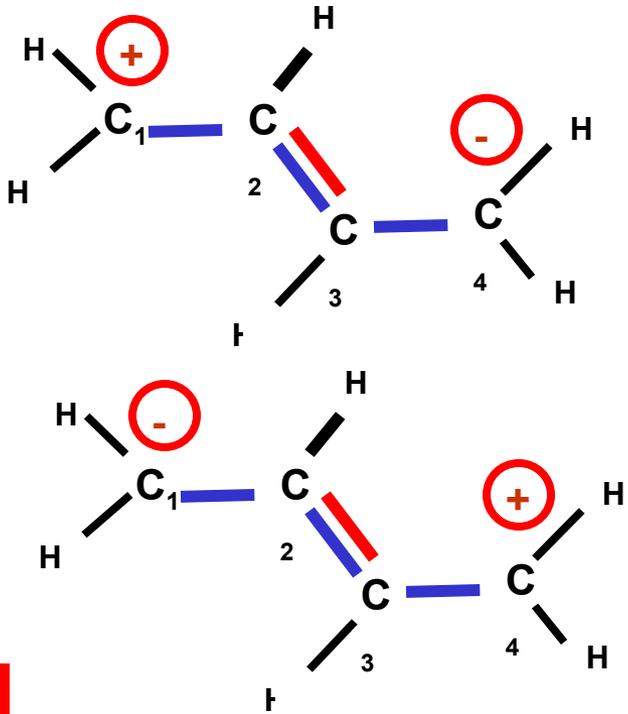
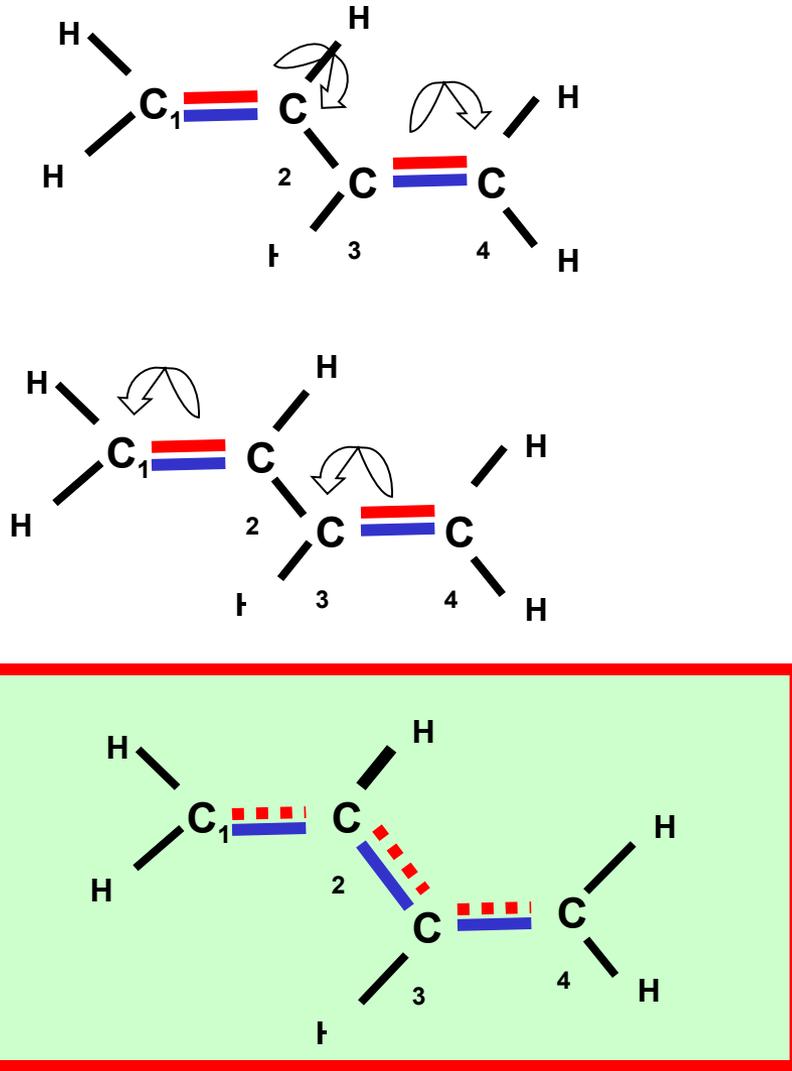
D'autre part cette molécule est entièrement plane

Cette planéité n'était à priori pas prévisible puisqu'il devrait y avoir libre rotation autour de la simple liaison σ entre C_2 et C_3

Si cette rotation était totalement libre on devrait du reste observer une infinité de conformères et non seulement deux.

Nous nous trouvons devant une situation déjà rencontrée : celle de formes mésomères avec une molécules réelle hybride de résonance intermédiaire entre plusieurs formes limites.

On peut en utilisant le symbolisme habituel utilisé lors de l'étude du modèle de Lewis essayer de représenter la molécule réelle de la manière suivante :

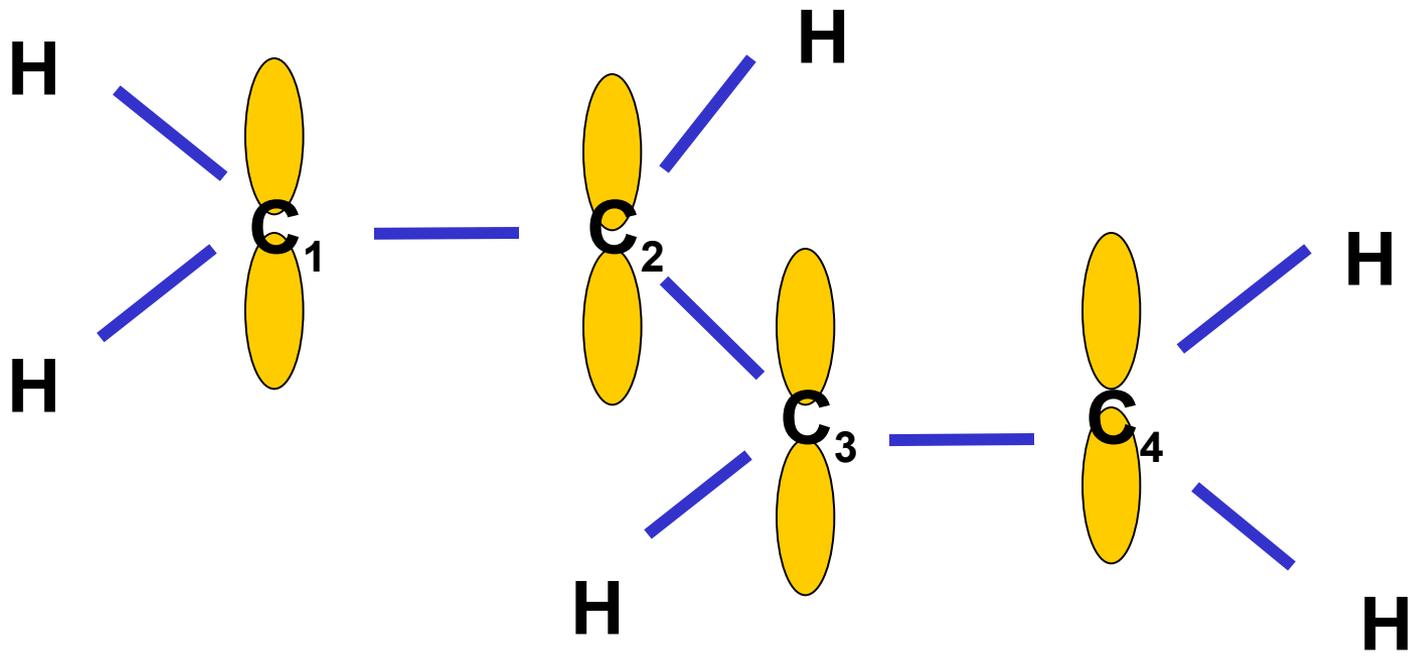


Molécule réelle

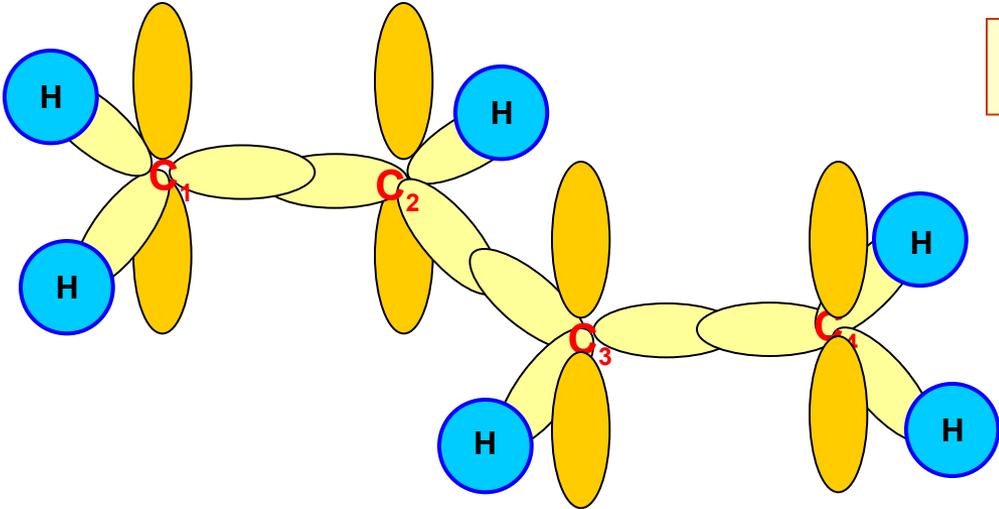
Nous allons maintenant utiliser le modèle quantique pour expliquer cette existence de formes mésomères.

L'hybridation des atomes de carbone permettant de décrire au mieux cette molécule est l'hybridation sp^2 qui conduit à la géométrie de type AX_2 .

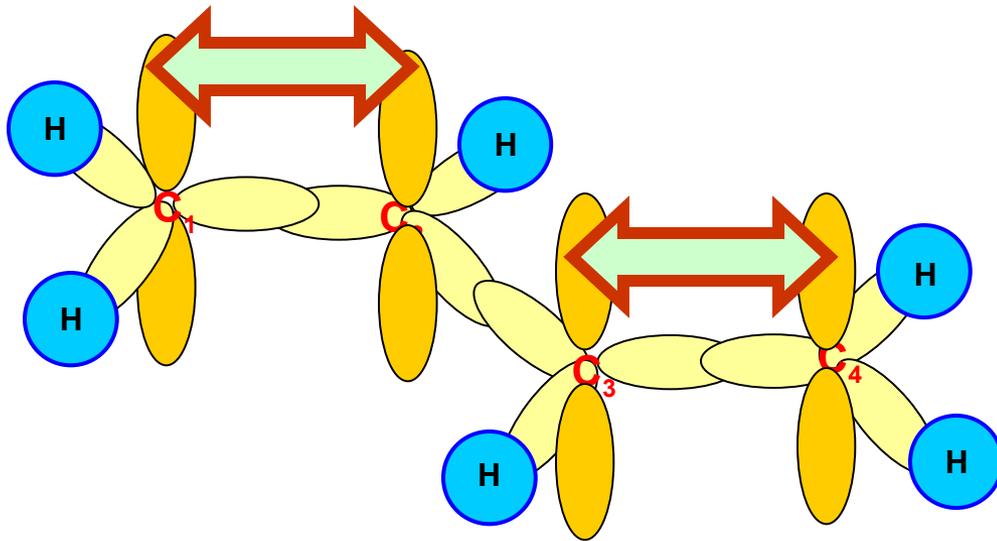
Les recouvrements axiaux conduiront à des liaisons de type σ et les recouvrement latéraux à des liaisons π .



Orbitales sp^2 de C et s de H

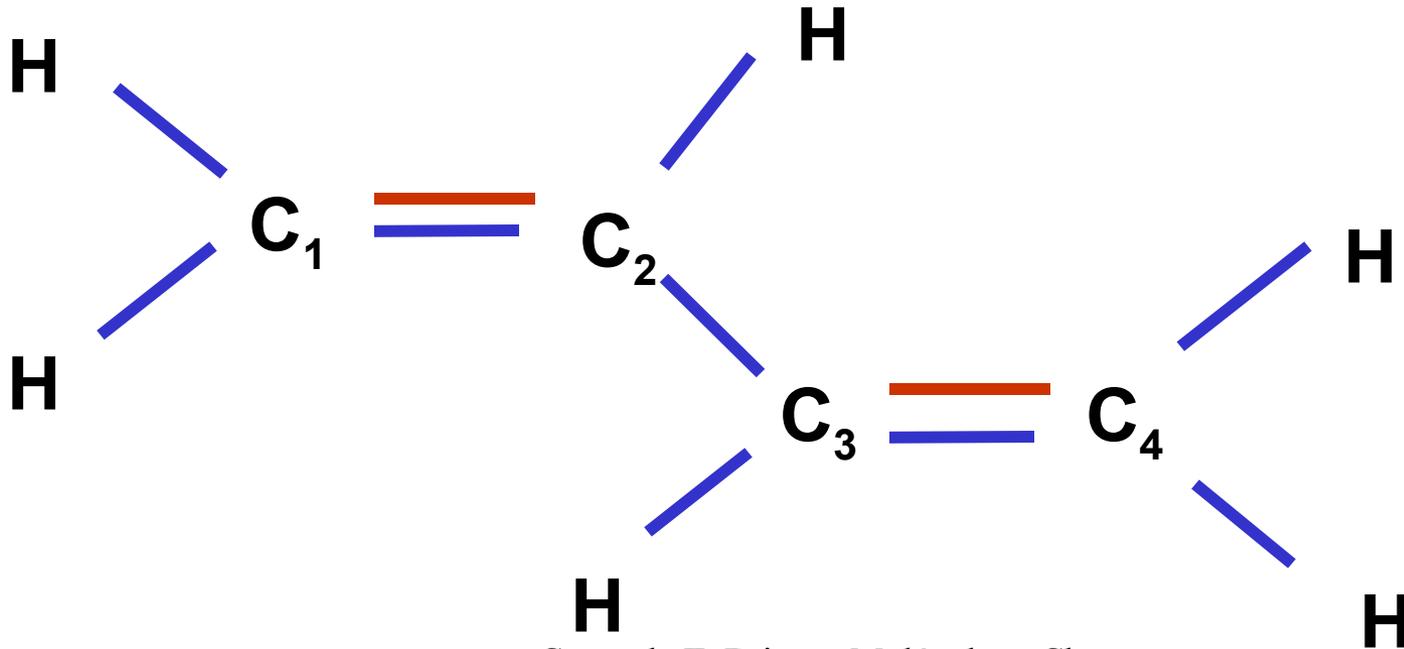


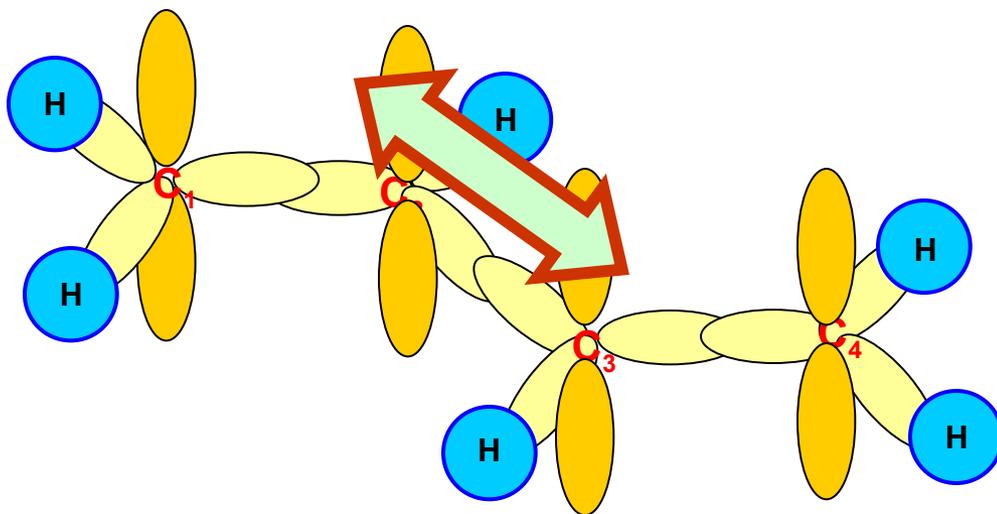
Construction du « squelette σ » de la molécule



Orbitales p - liaisons π
Recouvrement latéral

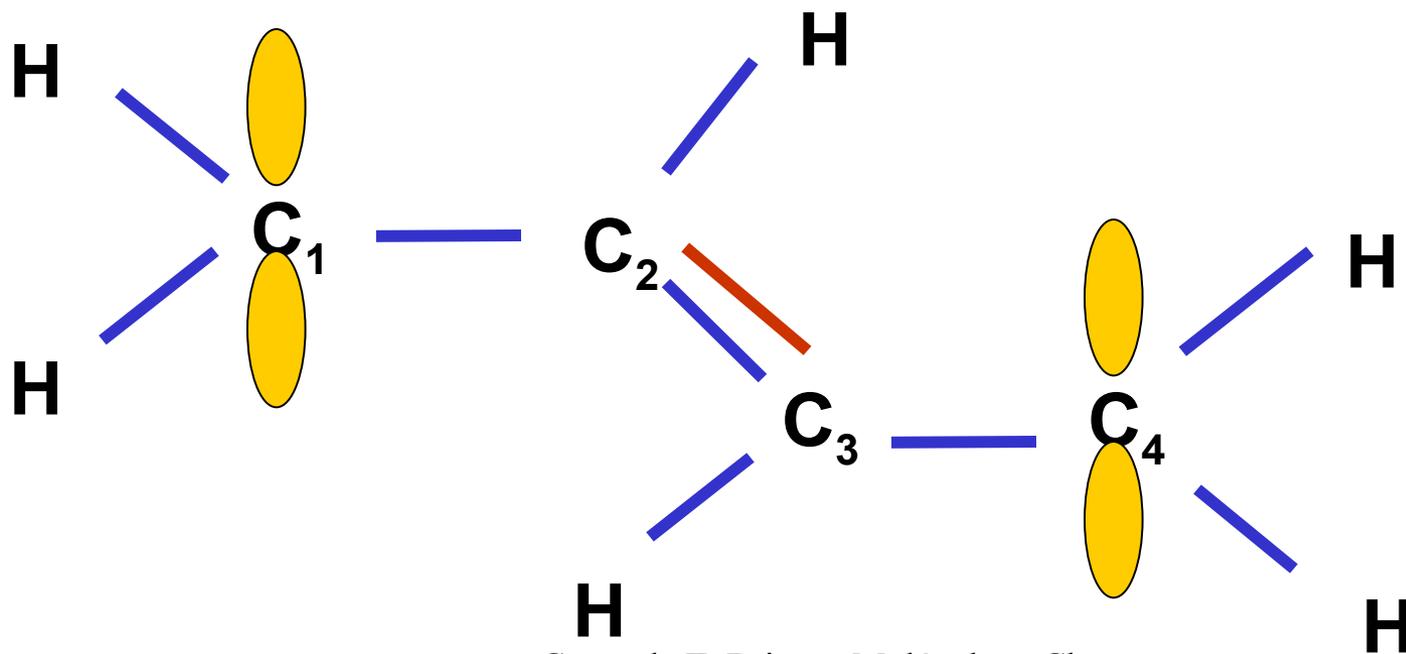
C₁-C₂ et C₃-C₄

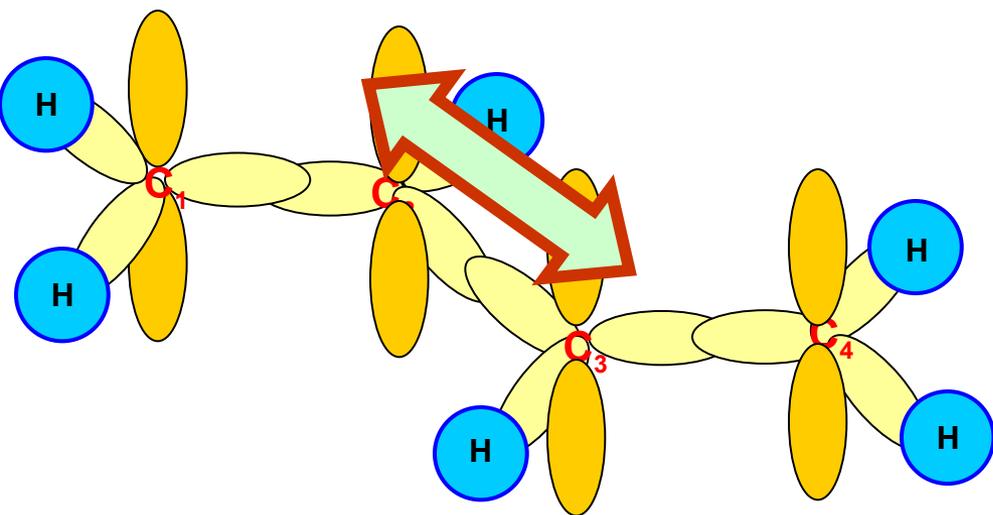
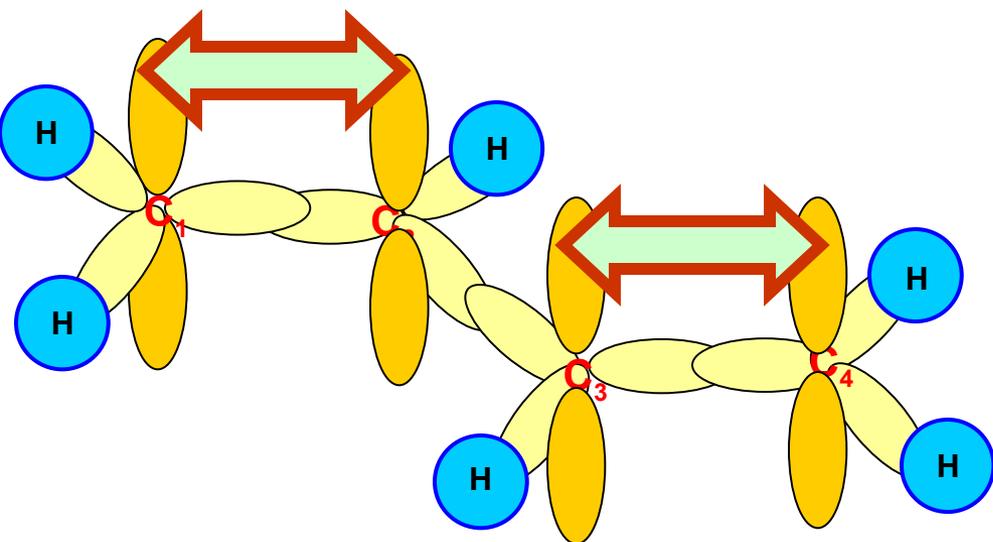




Orbitales p - liaisons π
Recouvrement latéral

C₂-C₃



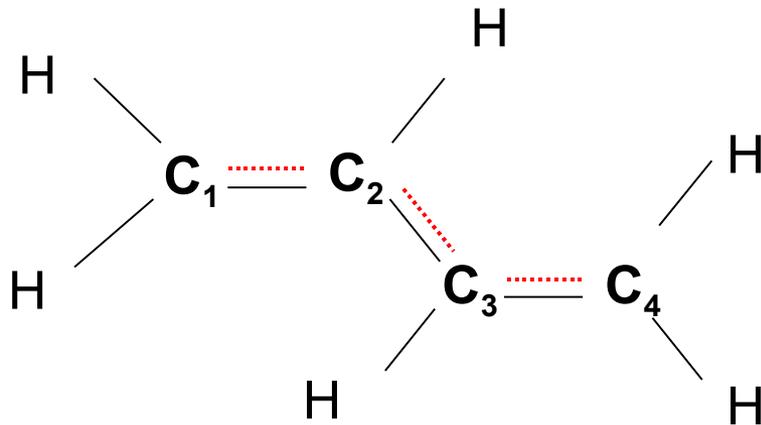
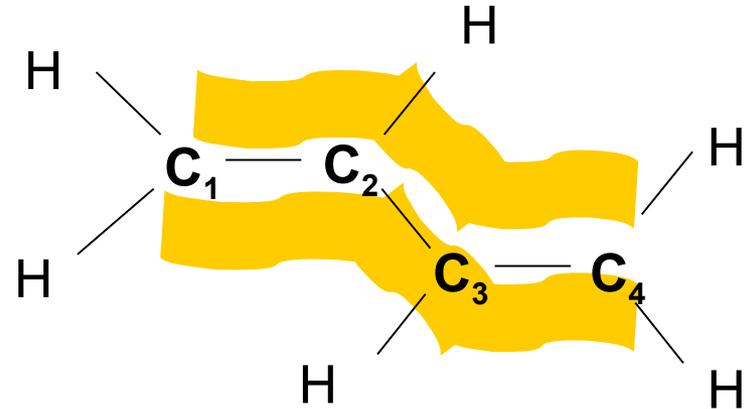
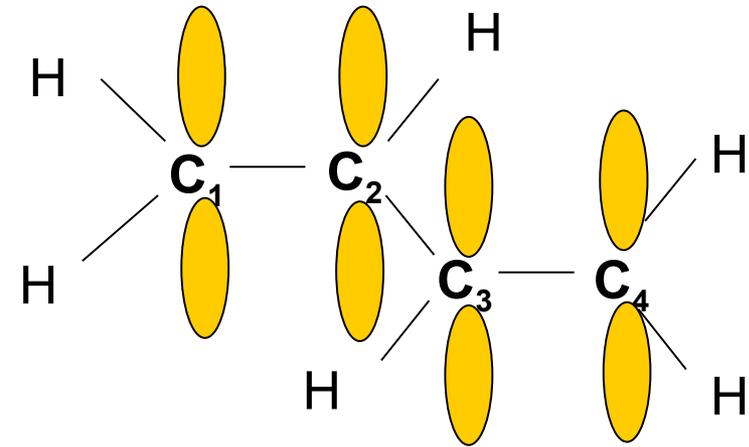


Pour cette molécule totalement plane, on peut concevoir les recouvrement des orbitales atomiques p pour obtenir les orbitales moléculaires π de deux manières différentes.

C'est cela qui conduit à l'existence des formes mésomères

En réalité l'ensemble des orbitales p se recouvrent simultanément, il y a délocalisation des électrons p, et l'orbitale moléculaire π englobe les 4 atomes de carbone.

On parle souvent de façon imagée d'un nuage π englobant les 4 atomes.



**Orbitale moléculaire
Nuage π**

Ce type de phénomène de conjugaison est très courant et présente diverses conséquences :

La délocalisation des électrons p (ou π) sur un ensemble d'atomes implique une planéité locale de la molécule dans la zone correspondante en raison de l'hybridation de type sp^2 .

La libre rotation autour des liaisons des liaisons « simples » est plus ou moins fortement gênée voire complètement empêchée selon l'importance de l'effet mésomère

La molécule est sensiblement stabilisée par ce phénomène de conjugaison. On parle d'énergie de résonance.

Les règles permettant d'identifier les formes mésomères de haut poids statistique ont été étudiée au premier chapitre (modèle de Lewis)

Dans le cas du butadiène, les deux formes chargées sont peu représentatives.

Cette molécule est peu conjuguée et l'effet mésomère se fait sentir faiblement.

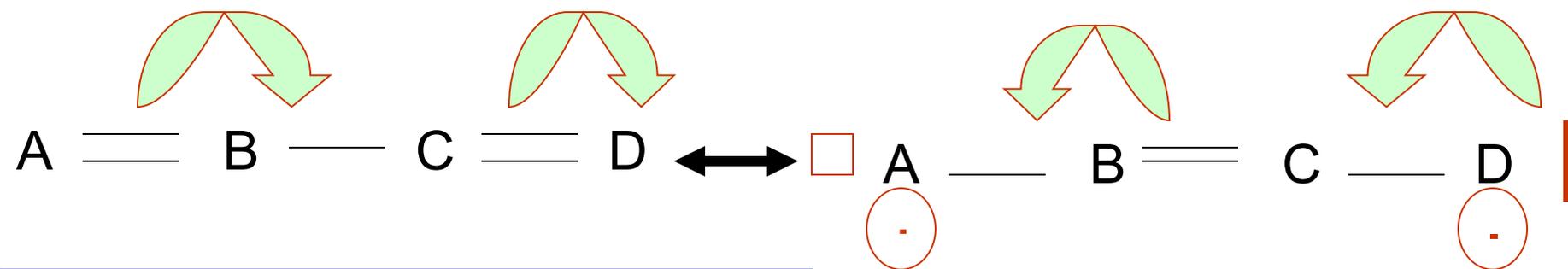
La délocalisation est peu importante et l'énergie de résonance sera faible.

La rotation autour de la liaison C_2-C_3 est gênée mais reste possible.

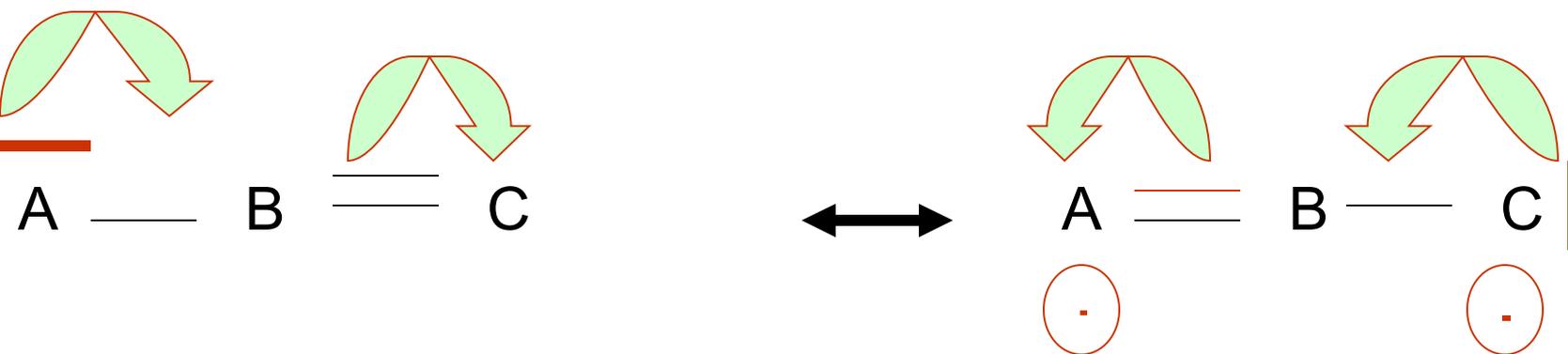
Cela explique l'existence de 2 conformères plans qui prennent presque le statut d'isomères.

Principaux cas de mésomérie

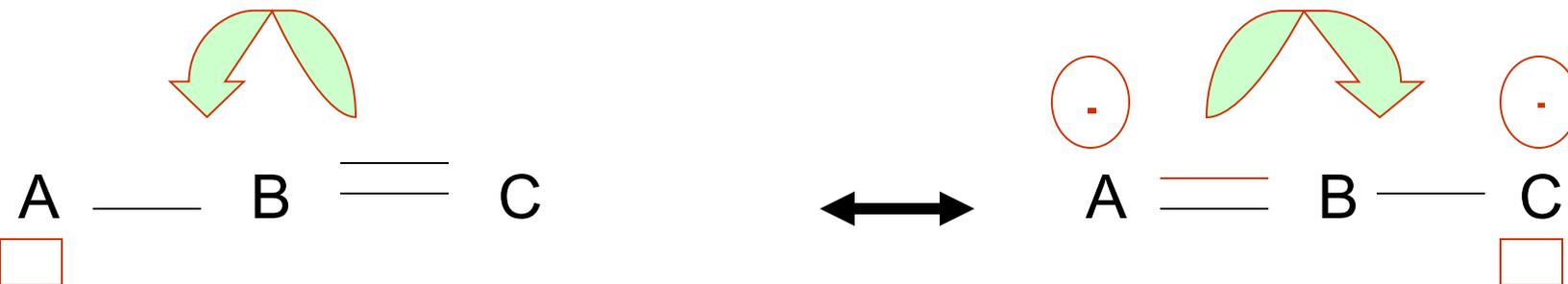
Alternance simple liaison - double liaison



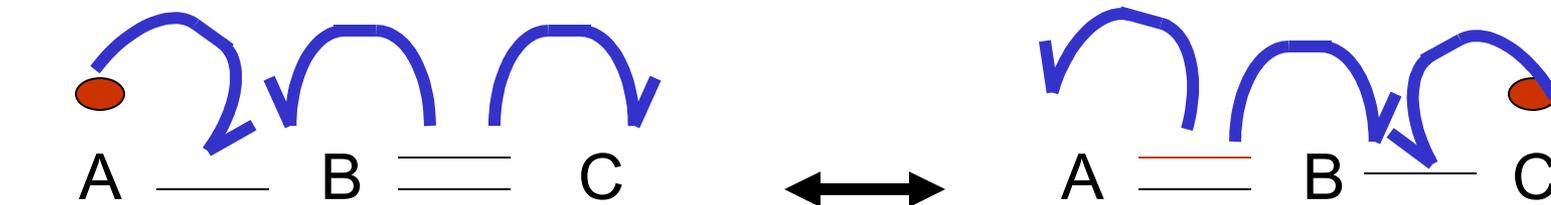
Participation d'un doublet libre



Participation d'une case quantique vide



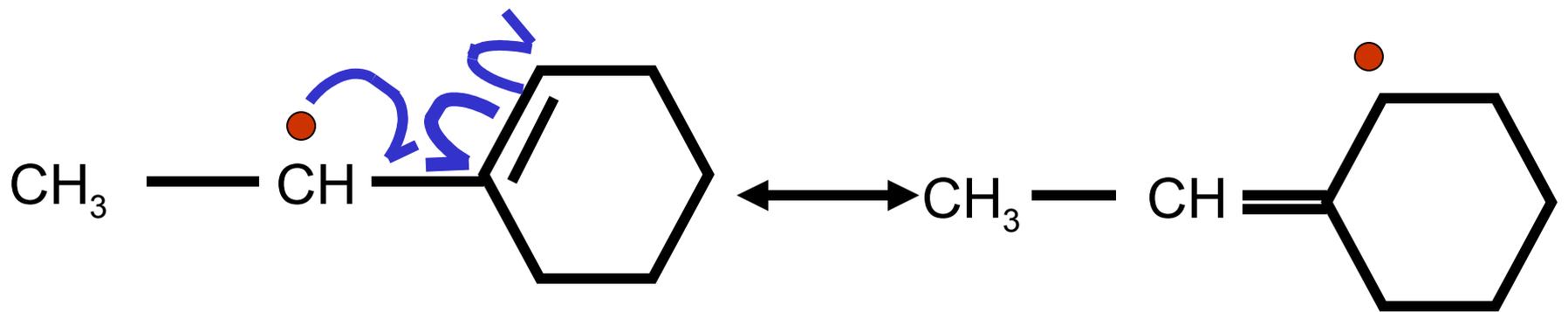
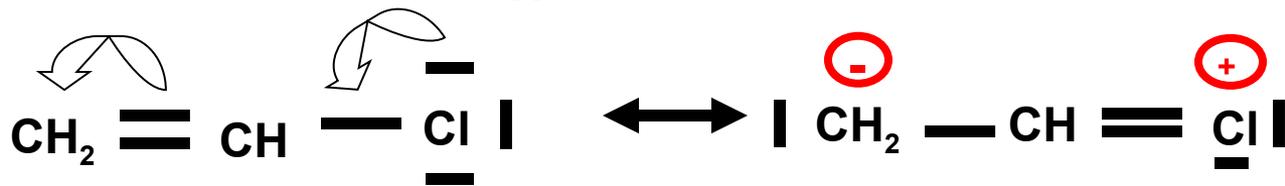
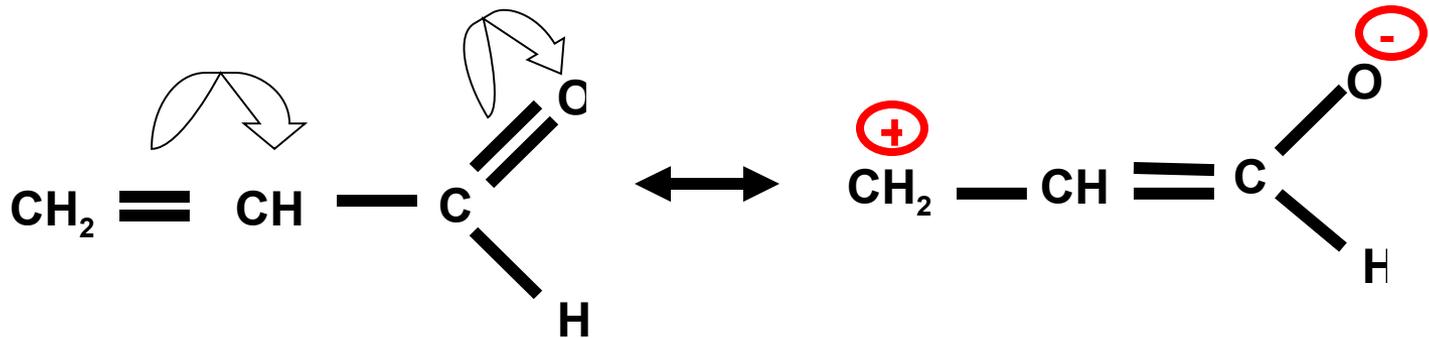
Cas des radicaux - électron célibataire

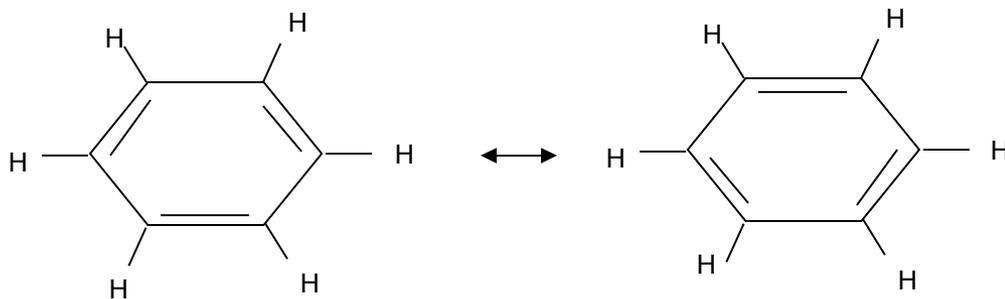


Simple flèche = déplacement d'un seul électron

double flèche = déplacement d'un doublet d'électrons

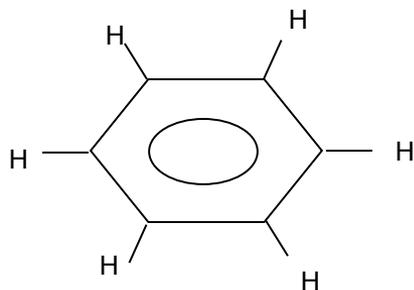
Exemples concrets





**Principales formes
mésomères
(formes de Kékulé)**

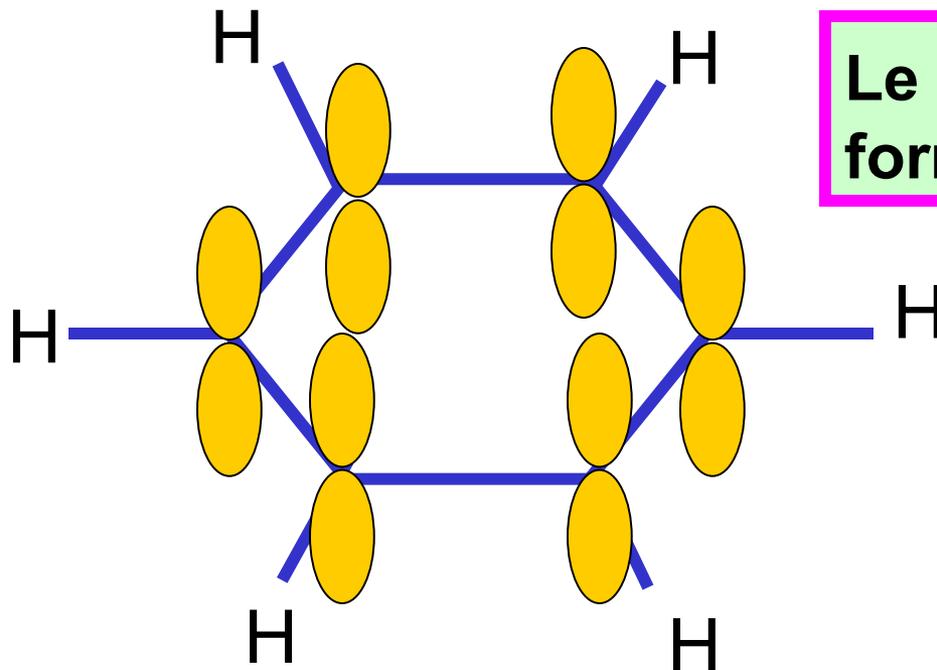
**Un cas typique le
BENZENE**



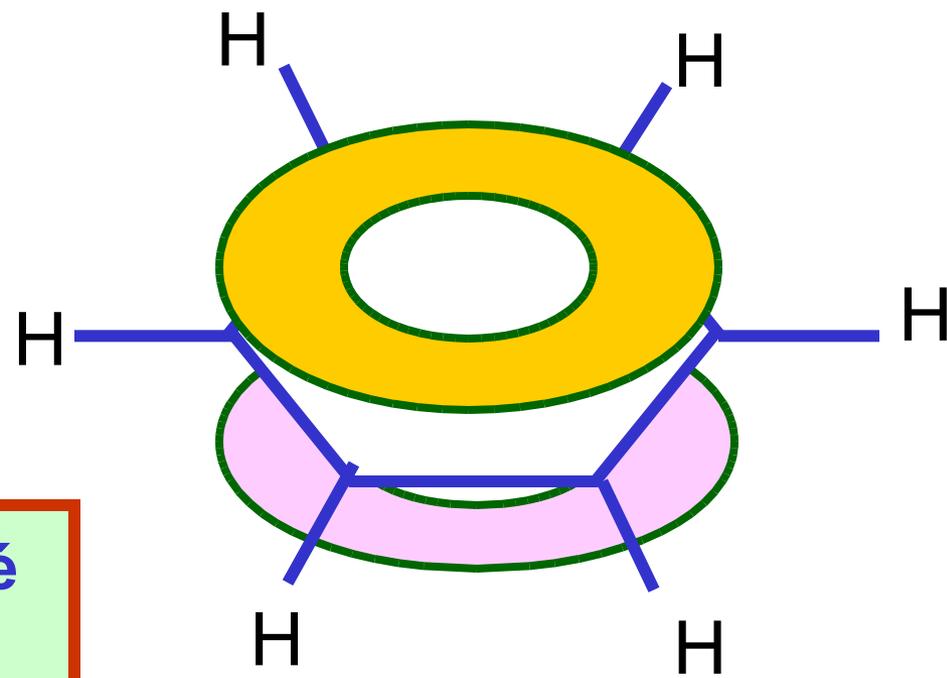
**Les atomes de carbone
sont hybridés sp^2**

**La molécule est plane et tous
les angles sont de 120°**

Représentation symbolique



Le « squelette σ » à la forme d'un hexagone



Il existe un nuage π délocalisé sur l'ensemble de la molécule

En raison de cette forte mésomérie (ou conjugaison) le benzène est extrêmement stable

L'énergie de résonance du benzène est très élevée (150 KJ. mol⁻¹)

Le motif Benzène a reçu le nom de noyau aromatique et ses propriétés font l'objet d'un important chapitre de la chimie organique.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons décrit de façon simpliste le modèle quantique de la liaison chimique.

Nous avons volontairement simplifié au maximum l'approche de ce domaine ardu à la frontière de la physique et de la chimie.

Nous avons jeté des bases qualitatives que vous pourrez approfondir plus tard en vous attaquant à l'aspect physique et mathématique des choses.

Les notions abordées qualitativement dans ce chapitre sont très importantes et vous serez amenés à les utiliser souvent dans tous les domaines de la chimie.